

## ポリオキシメタレート電極のリチウム充放電機構の解明

## Study of electrochemical reaction mechanism of Polyoxometalates and lithium ion as a cathode material of lithium battery

園山範之\*

名古屋工業大学, 〒466-8555 名古屋市 昭和区 御器所町

Noriyuki Sonoyama\*

Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology

Gokiso-cyo, Showa-ku, Nagoya, 466-8555, Japan

## 1 はじめに

リチウム二次電池は電極内へのリチウムイオン脱挿入反応によってエネルギーを貯蔵・放出する電池デバイスである。これまでに錯化合物である正極材料としてヘキサシアノ鉄酸塩[1]などが報告されている。

Keggin 型ポリオキシメタレートは、構造式が  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  と表され、 $X$  はリンやケイ素等のヘテロイオン、 $M$  はタン

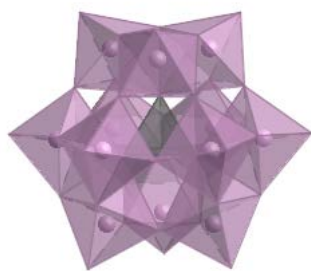


図1 ケギン型ポリオキシメタレートの構造

グステンやモリブデン等の主に 6 価のイオンが占めるクラスターイオンである。図 1 にその構造を示す。ケイ素やリンのヘテロイオン酸化物正四面体の周りに 12 個の  $MO_6$  八面体が頂点あるいは稜を共有してクラスターを形成している。また、視点を変えると 4 つの  $[M_3O_9]$  ユニットが、ヘテロイオン酸化物に配位していることが出来る。これらの中でも  $K_3[PMo_{12}O_{40}]$  (KMP) は、固体状態での熱的安定性が高く、6 価のモリブデンの酸化力を利用して酸化触媒として研究されて来た。溶液に溶解した状態ではクラスターイオンは分子として独立に存在するため、クラスターイオンをリチウム電池電極材料として用いれば、分子単位でのリチウムイオンの脱挿入を行うことが出来る可能性がある。[2] また、ポリオキシメタレートの長であるモリブデンの高い酸化数を利用すれば、高容量材料材料としても期待が持てる。筆者達の当研究グループではこれまでに Keggin 型ポリオキシメタレートである  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (KPM) のリチウムインターカレーション反応を報告してきたが、電圧向上やサイクル安定性の向上などの課題を有している。また、これまでの

ところ、ポリオキシメタレートのリチウム電池正極としての充放電機構は明らかではない。そこで本研究では 5, 6 族の中でも分子量が小さく酸化還元電位の高いバナジウムを含む bi-capped Keggin 型ポリオキシメタレート  $K_9PV_{14}O_{42}$  (KPV)[3] に着目し、その電池特性の評価と反応機構の研究を行なった。

## 2 実験

Keggin 型ポリ酸  $K_3[PMo_{12}O_{40}]$  は  $H_3[PMo_{12}O_{40}]$  を常法で合成後、イオン交換を行って得た。その後、 $120^\circ\text{C}$  で乾燥した。  $K_9[PV_{14}O_{42}]$  の合成は既に報告のある合成法を改良して行った。同定は XRD または  $^{51}\text{V}$ -NMR、可視紫外吸収スペクトル、IR 吸収スペクトルで行った。得られた試料をアセチレンブラックと 1:1 の比で混合して正極合材として用いた。対極に金属リチウムを、電解液に 1M  $\text{LiPF}_6$  を含む EC-DEC 1:1 混合溶媒を用いセルを作成した。粉末 X 線回折測定により、充放電前後の構造変化を調べた。電気化学特性は充放電試験と交流インピーダンス測定により行った。反応機構の研究は、充放電中の結晶構造の変化は ex-situ XRD により、分子性クラスターイオンの構造変化は ex-situ ex-situ EXAFS 測定により行った。XAFS 測定はビームライン BL-7C の測定装置、Si(111)結晶モノクロメーターを用い、3 倍波の影響を除くために、80 %デチューン条件で行った。X 線の検出には、参照、試料側共に  $\text{N}_2$  30 %,  $\text{Ne}$  70 % 雰囲気電離箱を用いた。充放電後の試料をグローブボックス内で取り出し、マイラーフィルムの窓を有するセル中に試料を入れ、 $\text{Ar}$  雰囲気中に密閉して行った。

## 3 結果および考察

電圧範囲 1.5-4.0 V で KPV の充放電試験を行ったところ、2.5-3.5 V にかけてプラトーが見られ、初期容量は 172 mAh/g を示した。また、サイクル特性は、50 サイクル後に最大放電容量に対して 72%(145 mAh/g) と比較的高い容量維持率を示した。

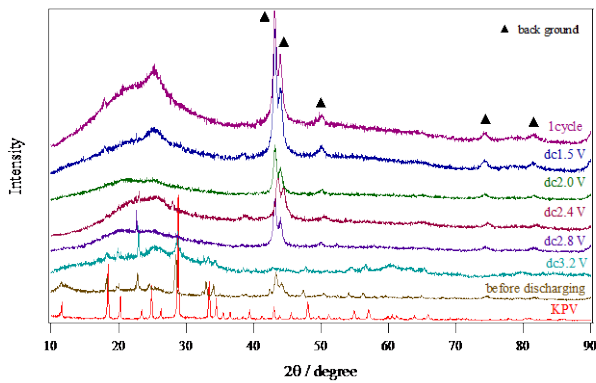


図2 KPVの充放電中のX線回折図形

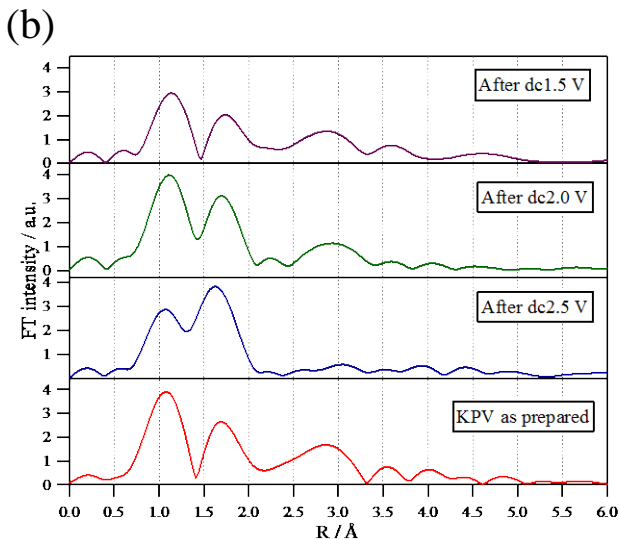
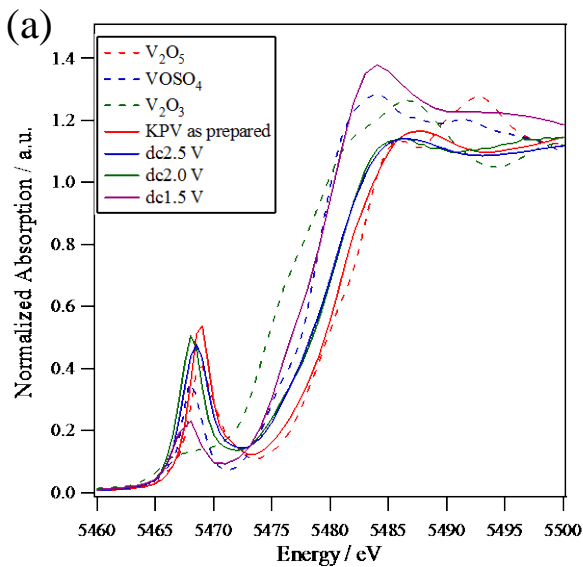


図3 充放電過程のKPV(a)XANES スペクトル、(b) EXAFS 動径分布関数

Ex-situ XRD 測定により、充放電後の KPV の結晶

構造変化を調べた X 線回折図形を図 2 に示す。放電深度 3.2 V では放電前の結晶構造による反射が見られるが全体的に強度が弱くなっている。放電深度が 2.8 V に達すると、反射ピークが見られなくなり、結晶は完全にアモルファス化している。これ以降の放電深度 (~1.5 V) では、新たな相が現れることなく、試料はアモルファス状態のままであった。1 サイクル後も、新たな相による反射は見られず、アモルファス構造を維持していた。

充放電過程の KPV のクラスターイオンの安定性を評価するために、XAFS 測定を行った。放電過程のバナジウム K-edge の XANES スペクトルの変化を図 3 (a) に示す。放電前の KPV の吸収端の立ち上がりは  $V_2O_5$  と重なっており、5 価であることがわかる。2.0~2.5 V まで放電させると、KPV の吸収端は低エネルギー側へシフトしており、バナジウムが還元されていることがわかる。KPV の吸収端は  $V_2O_5$  と  $VOSO_4$  との間に立ち上がりが見られ、5 価と 4 価の間の電荷状態を有している。このことは、還元状態の KPV では、電子は特定のバナジウムに局在化せず、非局在化していることを示している。1.5 V まで放電を行うと、 $VOSO_4$  の吸収端と重なり、バナジウムが 4 価まで還元されており、この結果は放電容量から計算される電荷数とほぼ一致している。図 3 (b) に EXAFS 領域から得られた、動径分布関数を示す。放電過程において、動径分布関数はほとんど変化おらず、充放電中もクラスターイオンが安定に存在していることが判る。以上のことより、ポリオキソメタレート KPV は、結晶のアモルファス化後もクラスターイオンが安定に存在し、リチウムと反応していることが明らかになった。

#### 4 まとめ

本研究によりポリオキソメタレートの充放電特性は、結晶構造に依存せずクラスターイオンが分子として反応していることが明らかになった。

#### 謝辞

本研究の一部は独立法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託研究として行われた。

#### 参考文献

- [1] 1) N. Imanishi et al. *J. Power Sources*, **81-82**, 530 (1999).
- [2] N. Sonoyama et al., *J. Power Sources*, **196**, 6822 (2011).
- [3] S. Uematsu et al. *J. Power Sources*, **217**, 13 (2012).