

## ポリオキソバナデートクラスター関連材料の電池特性と反応解明

関西学院大理工

○吉川浩史, 清水剛志, 王恒

### Electrochemical Properties of Polyoxovanadate-based Materials

○Hirofumi Yoshikawa, Takeshi Shimizu, Heng Wang

*School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University, Japan*

**【Abstract】** Recently, we have developed a new type of rechargeable battery, the molecular cluster battery (MCB), which consists of a lithium metal as an anode and molecular clusters such as Mn<sub>12</sub> clusters and polyoxometalates as cathode active materials, and found that these MCBs exhibited a larger capacity compared with those of the usual lithium ion batteries due to super-reduction of molecular clusters during discharge process. Here, to develop these MCBs furthermore, we tried to use polyoxovanadate clusters such as Li<sub>7</sub>[V<sub>15</sub>O<sub>36</sub>(CO<sub>3</sub>)] as cathode active materials since it is expected that their battery capacities per the weight become higher due to lighter atomic mass of vanadium. Electrochemical performances of these polyoxovanadate cluster-based materials were investigated, and the reaction mechanism was studied using operando X-ray absorption fine structure analyses.

**【序】** 電気エネルギーを安定に貯蔵、供給できる二次電池の開発は、大容量や高速充放電などをキーワードに、資源や環境への配慮も含めて、今なお重要な研究課題となっている。現在幅広く利用されている二次電池として、層状化合物であるリチウムコバルト酸などの遷移金属酸化物を正極とするリチウムイオン電池があるが、その充放電反応は金属酸化物層間への Li<sup>+</sup>イオンの挿入と脱離を伴うことから、容量やサイクル特性、充電速度などの面で問題を抱えており、新しい正極材料の開拓が必要不可欠である。我々はこれまでに、新しい正極材料として多核金属錯体分子（分子クラスター）を用いることで、従来のリチウムイオン電池よりも大きな容量を示す分子クラスター電池を報告してきた[1]。また、X線吸収微細構造（XAFS）分析などの各種物理化学計測法により、分子クラスターの一つである POM ([PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>) が、放電過程において、24電子もの超還元を示すため、従来のリチウムイオン電池よりも大きな放電容量を有することを分子科学的に明らかにした[2]。このことは、分子クラスターが高性能な二次電池の有望な正極材料であることを意味する。そこで本研究では、分子クラスター電池の更なる高性能化を目的に、より原子量が小さく資源的に豊富な V イオンを有する POM を用いた二次電池の検討を行った。具体的には、ごく最近報告された Li<sub>7</sub>V<sub>15</sub>O<sub>36</sub>(CO<sub>3</sub>)クラスター（V15 クラスター）を正極活物質とする二次電池[3]の追試実験を行うことにより、充放電特性と反応機構を詳細に解明したので報告する。

**【実験】** 文献[3]に従って、Li<sub>7</sub>V<sub>15</sub>O<sub>36</sub>(CO<sub>3</sub>)クラスター（V15 クラスター、Fig. 1 left）を作製し、Ar 雰囲気下 200°C で焼成した。焼成後の物質については、粉末 X 線回折（XRD）測定により同定した。V15 クラスターおよびその焼成

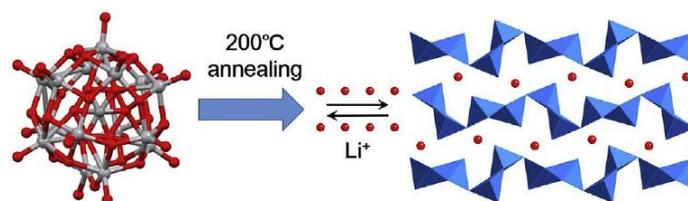


Figure 1. Preparation of  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> from V15 cluster

サンプルをそれぞれ正極活物質として 70 wt%含有する正極を用いて Li 電池を作製し、定電流法によりその充放電特性を計測した。次に、反応機構解明を行うため、SPring-8 BL01B1 を利用して、V15 クラスタおよびその焼成サンプルの電池の充放電中の operando V K-edge quick XAFS 測定を行った。

【結果・考察】粉末 X 線回折パターンより、200°Cで焼成したサンプルの回折パターンは V15 クラスタとは大きく異なり、 $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  のものと完全に一致した。これより、文献[1]で正極活物質として用いられていた物質は V15 クラスタではなく、 $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  であることが明らかとなった。通常、 $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  の合成には、より高温での焼成と複数のステップが必要なことから、本研究のように、V クラスタを低温で焼成することによって  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  が得られることの発見は画期的なものであると考えている。

次に、このようにして得られた  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  を正極とする Li 電池の充放電曲線を Fig. 2 に示す。これより、ほぼ 2 段階のプラトーを示しながら約 260Ah/kg の容量を示すことが明らかとなり、文献[1]の結果と一致した。なお、V15 クラスタそのものを正極とする Li 電池はほぼ容量を示さず、これは Li イオンの脱離挿入が起きにくいためと考えられる。

最後に、 $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  を正極とする Li 電池の充放電中の operando V K-edge XAFS 測定の結果を示す。Fig. 3 は、V K-edge XANES スペクトルの吸収端から見積もられた V 価数の充放電電位による変化である。これより、V イオンは充放電で 5+と 4+間の可逆な酸化還元を示すことが分かった。この電子数変化より計算される理論電池容量は実測の電池容量とほぼ一致し、V イオンの酸化還元によりこの電池は駆動していることが証明された。さらに、充放電中の  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  の構造変化を検討するため、V K-edge EXAFS スペクトルの解析も行っており、詳細は当日報告する予定である。

なお、V15 クラスタ以外の V-POM の電池特性についても検討を行っており、合わせて報告を行う。

#### 【参考文献】

- [1] H. Yoshikawa, C. Kazama, K. Awaga, M. Satoh, and J. Wada *Chem. Commun.* 3169 (2007)
- [2] H. Yoshikawa, K. Awaga et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 4918 (2012)
- [3] L. Cronin et al., *Adv. Mater.* **27**, 4649 (2015)
- [4] H. Wang, J. Isobe, T. Shimizu, D. Matsumura, T. Ina, H. Yoshikawa, *J. Power Sources*, **360**, 150 (2017)

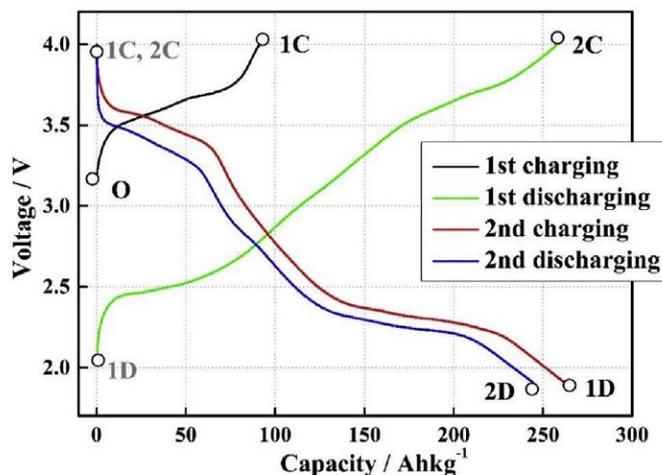


Figure 2. Charge/discharge curves of  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$

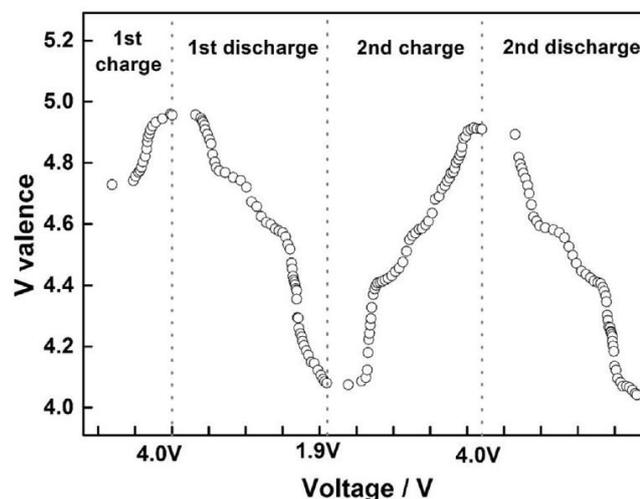


Figure 3. Averaged V valence change during charge/discharge