Cs 型 12 モリブドリン酸における Li イオンの電気化学的インターカレーション特性

Bustam M. AZUMI, 石原 達己*, 西口 宏泰, 滝田 祐作

大分大学工学部応用化学工学科 (〒870-1192 大分市旦野原 700)

Electrochemical Intercalation of Li into Heteropoly 12 Molybdophosphoric Acid Ion-exchanged with Cs

Bustam M. AZUMI, Tatsumi ISHIHARA,* Hiroyasu NISHIGUCHI, and Yusaku TAKITA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering Oita University (Dannoharu 700, Oita 870-1192, Japan)

Received May 2, 2002 ; Accepted August 9, 2002

Electrochemical Li intercalation properties in 12-molybdophosphoric and 12-tangstophosphoric acids were investigated. It was found that both 12-molybdophosphoric and 12-tangstophosphoric acids exhibit fairly large capacity for the Li intercalation. Flat potential of 12-tangstophosphoric acids was 0.5 V, which could be used for the anode of Li ion battery. 12-molybdophosphoric acid exhibits the flat potential of 1.5 V, although cycle stability is not high. XRD measurement shows the formation of Li_2MoO_4 after the intercalation of Li. Therefore electrochemical Li intercalation occurs by redox between Mo^{6+} and Mo^{4+} and so the theoretical Li intercalation capacity in 12-molybdophosphoric acid is 373 mAh/g. Ion-exchanging H^+ in 12-molybdophosphoric acid to Cs^+ is effective to improve the cycle stability and capacity of ca. 200 mAh/g is sustained after 10 cycles. De-intercalation potential of 4.0 V is newly appeared by substitution of Mo in 12-molybdophosphoric acid with V although the capacity is still not large. Therefore, substitution of V is effective for increasing the Li intercalation potential.

Key Words : Electrochemical Li Intercalation, 12-Molybdophosphoric Acid, 12-Tangstophosphoric Acid, Cathode, Li Ion Rechargeable Battery, Cs Ion Exchange

1 諸 言

リチウムイオン二次電池はエネルギー密度が高く、携帯機器の電源として広く使われている。現在の Li イオン二次電池には正極活物質として LiCoO_2 が用いられ、負極には炭素が用いられている。 LiCoO_2 は繰り返し特性に優れ、4.2 V という高い放電電位を有するものの、Co が高価で資源的な制約があるので、 LiCoO_2 に代わる、安価で高容量な正極材料の開発は重要な課題となっている¹⁾。 LiNiO_2 ²⁻³⁾、 LiMn_2O_4 ⁴⁾、 LiFePO_4 ⁵⁾などが代替可能な正極活物質として検討されている。現在、このような正極活物質の検討では、単純な酸化物からリン酸塩や硫酸塩などへ検討が展開されている¹⁻⁶⁾。このような複合化合物のなかで、現在までに、Mo 系の複合酸化物については検討が殆ど行われておらず、Mo 系化合物の Li イオンの電気化学的な挿入挙動の検討が望まれる。Mo 系化合物への Li イオンの電気化学的な挿入挙動としては $\text{Mo}_x\text{Sn}_x\text{O}_2$ への Li の挿入が検討されており、Mo を添加することで Sn 系負極の繰り返し特性が向上することが Martos 等により報告されている⁷⁾。一方、ゾルゲル法で合成した MoO_3 の Li 電気化学的な特性も報告されているが、いずれも Mo 系化合物への Li イオンの挿入電位は 2 V 程度である⁷⁻⁹⁾。一方、 $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ などのリン酸塩についても検討が行われており、電位は低いながらも比較的大

きな Li の挿入容量を示すことが報告された¹⁰⁾。リン酸モリブデンは Li の電気化学的な特異な挿入挙動が期待されるにもかかわらず、現在までに、モリブデン系リン酸塩については Li の電気化学的な挿入特性はほとんど検討が行われていない。

ヘテロポリ酸とは、無機酸が縮合してできるポリ酸を指し、2 種以上の金属によって構成されている化合物である。代表的な化合物として、12 モリブドリン酸 ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) がある。この 12 モリブドリン酸は Fig. 1 に示すように 12 個の MoO_3 からなる八面体を中心の P の周りを取り囲んだ構造をしており、8 個の非架橋元素の中心にリン (P^{5+}) が入る構造である。12 モリブドリン酸では Mo の一部へヘテロ原子とよばれる異種の原子の導入が可能であり、多様な元素の添加が可能であることが知られている¹¹⁻¹²⁾。また 12 モリ

Fig. 1 Structure of 12-Molybdophosphoric acid.

ブドリ酸は電荷のバランスから分子中にイオン交換可能なサイトが3つあり、また中心金属としてFe, CoやMnなどの置換も可能である¹¹⁾。一方、1分子中には12個のMoが含まれているので、これらのMo原子が全て酸化還元すると極めて高容量な正極活物質になることが期待される。しかし、現在までに12モリブドリ酸のLiインターカレーション特性については報告がない。そこで、本研究ではこのような縮合ヘテロポリ酸におけるLiの電気化学的なインターカレーション特性を検討した。

2 実験方法

用いたイオン交換ヘテロポリ酸は、市販されている12モリブドリ酸（和光純薬）を用いて、金属硝酸塩で、イオン交換して得た。12タングストリン酸は日本新金属製の市販品をそのまま用いた。イオン交換は飽和溶液を用いて353 Kで行った。イオン交換を行った後、試料は遠心分離、ろ過し、573~623 Kで酸素ガス気流中において15時間焼成した。また、Cs₃PXMo₁₁O₄₀ (X=Nb, W, V)の合成はリン酸、MoO₃, Nb₂O₃, WO₃, V₂O₅をイオン交換水に溶解した後80℃の温度で3時間混合した。その後85℃で乾燥した。得られた粉末とCs₂NO₃を所定量秤量し、水溶液中で攪拌することで、Cs⁺型へのイオン交換を行った。イオン交換した後の試料は、遠心分離した。得られた粉体は300℃で酸素気流中、15時間焼成した。結晶構造はCu K α 線を用いる粉末X線回折法(XRD, リガク製, Rint 2500)により検討した。得られた試料の化学組成は誘導結合プラズマ発光分析(ICP, Perkin Elmer Optima 3000)及び蛍光X線分析(島津製作所, XRF 1800型)を用いて決定した。

電気化学的Liのインターカレーション特性は合成した試料にアセチレンブラック及びポリ4フッ化エチレンを6:3:1の重量比で混合し、ステンレスメッシュに圧着して試験電極とした。電解液として1 M LiPF₆/EC:DMC (1:2) (宇部興産製)を用い、対極としてLi金属(厚さ1 mm)を用いて、報告に従い半開放型のセルを組み立てた¹³⁾。セパレータとしてはポリプロピレン(PP)を用いた。充放電測定は直流定電源(ナガノ BTS-2004 W型)を用いて試料に0.4 mA/cm²の直流定電流を印加し、5~1 Vの電位範囲で測定を行った。またサイクリックボルタモメトリー測定は同じ電位範囲で3極式セルを用いて10 mV/minの掃引速度で測定した。測定にはソーラートロン製ガルバノスタット/ポテンシ

ヨスタット SI 1287を用い、計測ソフトとしてCorr Ware 2.0を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 種々のヘテロポリ酸の電気化学的Liインターカレーション特性

Table 1には本研究で検討したプロトン(H⁺)をイオン交換したH⁺型ヘテロポリ12モリブデート及び12タングステートの正極特性を示した。XRD測定では全ての系で、単相のX線回折ピークのみ認められたので、不純物のない単相の試料であることを確認した。Table 1に示すように全ての試料で1回目のLi挿入では比較的大きな容量が認められた。とくにモリブデート系は比較的大きなLiイオン挿入容量を示した。一方、放電電位については12タングステートではいずれもLiの電気化学的な挿入に伴う電位は1.5 Vから0 V程度までなだらかに観測された。そこで、平均の電位をとって、Table 1中では放電電位として0.5 Vと標記した。電位から考えると、この電位は12タングステートではW⁶⁺/W⁵⁺及びW⁵⁺/W⁴⁺の還元電位に主に相当しており、タングステン系は正極よりむしろ負極に適した低い電位しか示さないことがわかった。しかし、Liの挿入容量はH₄SiW₁₂O₄₀では460 mAh/gにも到達し、比較的大きな容量を示したので、これらのタングステン系ヘテロポリ酸はむしろ不燃性の負極活物質として興味ある特性を有することがわかる。これに対し、モリブデート系ではMo⁶⁺/Mo⁵⁺およびMo⁵⁺/Mo³⁺の還元に対応して、Liのインターカレーションによる電位の緩やかな低下が3.0 Vから1.0 Vまで観察された^{9,10)}。電位は1.0 V以下でもなだらかに低下したが、正極への応用を考えると1 Vでカットオフしたので、平均電位を求め、1.5 Vを放電電位としてTable 1には表した。このように12モリブデートでは比較的电位が高いので、正極活物質として使用できる可能性がある。Table 1に示すようにモリブデン系でも中心金属がSiよりもPの方がLiの電気化学的な挿入容量は大きく、中心金属としてはPが適すると考えられる。一方、後に詳細に議論するがH⁺型では、12個のMoの1個をVで置換すると挿入容量、脱離容量ともに大きく向上したので、周囲のMoO₆ユニットの置換は容量の向上に有効であると期待できる。これはヘテロ原子を導入することで、モリブデート中のMoが酸化還元しやすくなることを示唆している。ところで、Table 1に示したすべてのヘテロポリ酸では挿入

Table 1 Electrochemical Li intercalation in various heteropoly acids.

Sample*	1 st Cycle		5 th Cycle		Discharge potential** (V)
	Li de-intercalation (mAh/g)	Li intercalation (mAh/g)	Li de-intercalation (mAh/g)	Li intercalation (mAh/g)	
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	112.2	463.6	40.2	171.9	0.4
H ₄ PVW ₁₁ O ₄₀	82.2	380.4	26.3	92.5	0.5
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	111.89	146.02	48.00	49.77	1.5
H ₄ PV _{1.3} Mo _{10.7} O ₄₀	213.1	298.6	114.3	192.1	1.5
H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀	97.2	110.3	64.5	73.8	1.4

*Chemical formula based on ICP and XRF analysis.

**Discharge potential for Li intercalation.

(Current density: 0.4 mA/cm², Potential window: 0~5.0 V for tungstosilicate acid group and 1.0~5.0 V for molybdophosphoric acid group.)

容量は比較的に大きいものの、脱離容量が小さく、繰り返し特性が悪い。この結果、5 サイクル後には充放電容量は比較的小さい値となった。これはこれらのヘテロポリ酸は H^+ 型であり、水溶性なので結晶中に H_2O を含むとともに、試料作成時に水を吸着しやすく、この結晶中の H_2O が電池中で Li_2O を生成し、繰り返し特性の低下を導くものと推定される。このように、モリブドリン酸が比較的高い放電電位を示したことから、本研究では縮合ヘテロポリ酸の中でも 12 モリブドリン酸に着目して、Li の電気化学的な挿入特性をさらに詳細に検討した。

3. 2 12 モリブドリン酸における電気化学的 Li イオン挿入の繰り返し特性の向上

まず、対カチオンのプロトンのアルカリへの置換効果をさらに検討した。ヘテロポリ酸では 1 分子中に 3 分子のイオン交換サイトがあり、ここに種々の金属カチオンをイオン交換できることが知られている。とくに、交換サイトのイオンを H^+ からアルカリまたはアルカリ土類へイオン交換することで、難溶性になることが報告されている¹¹⁾。そこで、本研究では Table 1 で比較放電電位が高く、容量の大きかった市販の $H_3PMo_{12}O_{40}$ に着目して、アルカリイオンとの交換の影響を検討した。Table 2 には $H_3PMo_{12}O_{40}$ におけるアルカリイオン交換の影響をまとめた。Table 2 に示すようにアルカリ元素でイオン交換することにより、初回の挿入容量および脱離容量はともに大きく向上することがわかる。また Table 2 中には 5 サイクル後の容量についても示した。5 サイクル後においては容量の低下が依然として認められるものの、Cs 塩および Rb 塩では比較的大きな容量が維持されており、Table 1 に比べると Li イオンの挿入に対するサイクル特性が大きく向上することがわかる。とくに、初期の容量および 5 サイクル後の容量ともに Cs をイオン交換した系において最も大きな容量が得られた。現在までに充放電サイクルに伴う容量の低下する機構は不明であるが、アルカリにイオン交換することで、12 モリブドリン酸は疎水化するので、結晶中の H_2O が除去され、その結果、Li の可逆的なインターカレーションが行われるようになったためと現在のところ推定している。アルカリイオン交換に伴う容量の増加する機構は、さらに詳細に検討する必要があるが、 $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ が最も良好な性能を示したので、この系に着目して、さらに詳細な Li イオンの挿入脱離挙動を検討した。

Fig. 2 には Cs 塩の充放電曲線を示した。Li の挿入曲線では 2.0~1.5 V に放電電位が現れた。この放電電位は $LiCoO_2$

Fig. 2 Charge-discharge profile of Li intercalation and de-intercalation in $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ (Current density: 0.4 mA/cm^2 , Potential window: $1.0 \sim 5.0 \text{ V}$).

などに比べると低いが、6 価の Mo 還元電位にほぼ対応した電位である^{9, 10)}。そこで、 $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ では 6 価の Mo が酸化還元しながら Li の挿入・脱離が行われるものと思われる。また、電気化学的な Li の脱離は 2.0~3.0 V 付近で行われることがわかる。Li の挿入と脱離の電位の差が大きいのはこの $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ の電気伝導度が低いためであり、今後、 $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ の微粒子化等により、伝導度が向上できるならば、各粒子に均一な電流を流すことが可能となるので、放電電位が平坦になるとともに、放電と充電の電位差がある程度、小さくなると期待され、現在検討を行っている。

Fig. 3 には $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ における Li の挿入容量の繰り返し特性を示した。Fig. 3 に示すように放電電位は低いが、容量は比較的大きく、300 mAh/g 以上の初期容量が得られることがわかる。一方、Li の挿入脱離を繰り返すことで、容量は大きく低下したが、5 回目以降では容量の低下は顕著ではなくなり、10 サイクル後も 150 mAh/g と比較的大きな容量が維持されることがわかる。しかし、充放電の繰り返しにより、挿入容量は次第に低下した。このような充放電サイクルによる容量の低下する理由としては電解液成分の分解も考えられるが、Mo が酸化還元するにつれて、モリブドリン酸の結晶構造が徐々に崩壊するためと推定している。

Fig. 4 には $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ について Li の初期及び 5 回の挿入容量の電流密度依存性を示した。電流密度に依存して導電剤のアセチレンブラック量の最適値は異なる可能性はあるが、

Table 2 Effects of alkaline cation on the Li intercalation capacity of 12-molybdophosphoric acid.

Sample*	1 st Cycle		5 th Cycle		Discharge potential** (V)
	Li de-intercalation (mAh/g)	Li intercalation (mAh/g)	Li de-intercalation (mAh/g)	Li intercalation (mAh/g)	
$H_3PMo_{12}O_{40}$	111.89	146.02	48.00	49.77	1.5
$K_{3.0}PMo_{12}O_{40}$	355.87	362.37	74.27	80.54	1.5
$H_{0.7}Cs_{2.3}PMo_{12}O_{40}$	293.66	319.33	182.16	189.30	1.5
$H_{0.4}Rb_{2.6}PMo_{12}O_{40}$	297.32	330.97	155.78	156.43	1.5

*Chemical formula from ICP and XRF analysis.

**Discharge potential for Li intercalation.

(Current density: 0.4 mA/cm^2 , Potential window: $0.1 \sim 5.0 \text{ V}$.)

Fig. 3 Cycle stability of Li intercalation and de-intercalation in $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (Current density: 0.4 mA/cm^2 , Potential window: $1.0 \sim 5.0 \text{ V}$).

Fig. 4 Effect of current density on the capacity of Li de-intercalation in $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (Current density: $0.05 \sim 0.8 \text{ mA/cm}^2$, Potential window: $1.0 \sim 5.0 \text{ V}$).

検討したアセチレンブラック添加量 30 wt%では、明らかに電流密度が向上しても Li 挿入容量の低下は顕著ではなく、1 サイクルおよび 5 サイクル後も高電流密度下まで比較的大きな容量が維持されることがわかった。そこで、Cs を対カチオンとするモリブデートは高電流密度下でも良好な Li の挿入・脱離が可能であり、電位は低いながら 1.5 V 級の正極材料として応用が期待できる。

次に導電剤としてのアセチレンブラック量が $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ の Li 挿入容量に及ぼす影響を検討した (Fig. 5). $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ は電気伝導度が低く、導電剤としてのアセチレンブラック量を最適化することで、Li 挿入容量の増加が期待される。Fig. 5 に示すように一定量の $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ に対する測定では、混合するアセチレンブラック量の増加とともに Li 挿入容量は向上し、30~50 wt% 添加時には初期挿入容量は約 350 mAh/g という比較的良好な容量が得られることがわかった。そこで、アセチレンブラックの添加量としては 30~50 wt% が適することがわかる。これはアセチレンブラックを添加することで、試料の伝導度が向上するが、アセチ

Fig. 5 Effect of acetylene black content on the capacity of Li intercalation and de-intercalation in $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (Current density: 0.4 mA/cm^2 , Potential window: $1.0 \sim 5.0 \text{ V}$).

Fig. 6 Cyclic voltammogram curve of $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ in $1 \text{ M LiPF}_6\text{-EC/DMC}$. (Scan rate: 10 mV/min , Potential range: $0 \sim 5.0 \text{ V}$).

レンブラックが過剰になると $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 中への Li の拡散が十分行われず、容量が逆に低下するものと思われる。

Fig. 6 には $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 初期のサイクリックボルタンメトリーの測定結果を示した。充放電特性に見られるなどかな充放電特性から予想されるように 1~2.5 V にわたって、ブロードな酸化および還元ピークが認められた。そこで、1.5 V 付近の放電電位は Mo の酸化還元によるものであることは明らかである。一方、この 12 モリブドリン酸では興味あることに充電時に 4.7 V にピークが認められた。現在まで、このピークを生じる酸化種については帰属できていないが、この酸化ピークに対する還元波は、3.0 V 付近から始まる還元ピークと考えられる。2 回目以降のサイクリックボルタンメトリーにもこのピークは認められること、および電解液のみのサイクリックボルタンメトリーではこの電位にピークがなく、電解液の分解は 5.3 V から始まるので、この 4.7 V は $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ の酸化ピークであることは明らかである。この 3.0 V 付近のピーク容量が大きくできるなら 12 モリブドリン酸は新しい高電位な正極材料として、さらに興味ある材料になるとと思われる。

Cs 塩の Li イオン挿入脱離に伴う結晶構造の変化を検討するために、充放電前後の $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ の XRD 測定を行っ

Fig. 7 XRD patterns of $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ after Li intercalation and de-intercalation.

た、3サイクル目の放電後（Intercalationと表記）および充電後（de-intercalationと表記）の試料をグローブボックス中でセルから取り出し、ポリエチレンフィルム中に封入して、XRD測定を行った（Fig. 7）。Fig. 7に明かなようにLiイオン挿入後の試料のXRDパターンにはポリエチレンの回折ピークに加え、強度は弱いながらも Li_2MoO_3 に帰属される回折ピークが認められる。そこで、Liの充電後には試料は Li_2MoO_3 へと変化しているものと思われる。一方、Fig. 7に示すように2サイクル目の充電後に、Liを脱離させると、再び $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ に帰属されるヘテロモリブデートの高い強度のXRDパターンが認められたので、ヘテロモリブデートではMoイオンが6価と5価、さらに4価までを酸化還元しながらLiの電気化学的な挿入脱離をしていると思われる。そこで、Moが4価と6価の間を酸化還元するとすると、理論容量は373 mAh/gと求まる。これは現在、検討されている多くの正極材料の理論容量と比べても大きな値であり、電位は低いながらもこの12モリブドリン酸がLiイオン二次電池の電極活物質として興味ある材料であることを示している。実際にアセチレンブラック量を最適化して観測された初回のLiの挿入容量はFig. 5に示すように350 mAh/gであるので、このモリブデートの初期サイクルのLiイオンの理論挿入量に対する実際の挿入量の割合は93%であり、これは放電深度として $\text{Li}_{1.86}\text{MoO}_3$ に相当する。

さらに容量の向上と放電電位の向上を目的に、 $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 中のMoの置換を検討した。すでに、Table 1中で示したように、 H^+ 型の12モリブドリン酸ではMoを1個Vで置換するとLiの挿入容量が向上することがわかっている。そこで、Cs型においてMoの置換効果の検討を行った。

3.3 $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ への異原子置換効果

12モリブドリン酸では1個以上MoをW及びVなどのカチオンで置換できることが知られている^{12, 14-16}。とくに近年周辺のMoを数個置換したヘテロポリ酸はユニークな酸化還元挙動を示し、酸化触媒として興味ある反応を進行できることが報告され注目されている¹⁷。そこで、比較的良好なLiの電気化学的挿入脱離が可能であった $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ についてMoの置換効果を検討した。現在までに、種々のカチオンを導入したヘテロポリ酸の合成を検討した。その結果、Nb, W, Vでの置換体の合成が可能であった。Table 3に化学分析して求めた試料の組成を示した。一方、Fig. 8には得られ

Table 3 Chemical analysis result of metal substituted $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Sample	Analyzed result
$\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{K}_{3.0}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
$\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{H}_{0.7}\text{Cs}_{2.3}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
$\text{Rb}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{H}_{0.4}\text{Rb}_{2.6}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
$\text{Cs}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	$\text{H}_{1.0}\text{Cs}_{3.0}\text{PV}_{1.3}\text{Mo}_{10.7}\text{O}_{40}$
$\text{Cs}_3\text{PWMo}_{11}\text{O}_{40}$	$\text{H}_{0.2}\text{Cs}_{2.8}\text{PW}_{1.0}\text{Mo}_{11.0}\text{O}_{40}$
$\text{Cs}_4\text{PNbMo}_{11}\text{O}_{40}$	$\text{H}_{1.8}\text{Cs}_{2.2}\text{PNb}_{1.2}\text{Mo}_{10.8}\text{O}_{40}$

Fig. 8 XRD pattern of various metal ions substituted to $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Fig. 9 Charge-discharge curves for Li intercalation in $\text{Cs}_3\text{PXMo}_{11}\text{O}_{40}$ type (X: Mo, V, W, Nb) (Current density: 0.4 mA/cm², Potential window: 1.0~5.0 V).

た置換体のXRDパターンを示した。明かなようにいずれの系も12モリブドリン酸のXRDパターンを示し、Table 3に表すようにICPによる組成分析から、ほぼMo 1個が欠損し、代わりにNb, W, またはVが含有されているので、Nb, W, またはVでの置換が行われたことがわかる。

Fig. 9には、V, W又はNbの部分置換としたヘテロポリ酸の充放電特性を示した。明かなようにNb及びWを導入するとLiの挿入容量は大きく減少した、これはNb又はWの導入により格子が不安定になったためと考えられる。一方、Vを導入すると、 H^+ 型の場合と同様に Cs^+ 型においても大きな容量が得られることがわかった。またVを置換することで脱離曲線の4 V付近にVの4価、5価の酸化に起因すると思われる電位の平端部が新たに出現した。そこでMoをVで置換することは充放電電位の向上に有効であると考えられる。以上のように、格子中への異原子の添加については充放電電位の向上から有効であり、Moを置換する元素

を選択することで、さらに、高い放電電位でのLiの電気化学的な挿入、脱離が可能になる可能性が示唆される。Moの部分置換効果については現在、さらに詳細な検討を行っており、結果については今後報告する予定である。

4 結 論

本研究で12モリブドリン酸および12タングストリン酸におけるLiイオンの電気化学的な挿入、脱離を検討し、以下のことを明らかにした。

1. $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ は1.5 Vの放電電位と比較的大きな容量を有するので、Liイオン電池の正極としての応用が期待される。一方、 $\text{H}_4\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}$ などのタングステートは0.5 V程度の電位を有するので、むしろ負極材料としての応用の可能性がある。
2. $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ では交換するイオンにより、容量および繰返し特性が向上し、 $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ は1.5 Vと電位は低いながら約300 mAh/gという大きな可逆容量を有することがわかった。
3. $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ では10サイクル後も170 mAh/g程度の比較的大きな容量を有し、 0.8 mA/cm^2 という比較的大きな電流密度でも大きな容量が維持されることがわかった。
4. XRD測定からMoは6価から4価までを酸化還元しながらLiの電気化学的な挿入、脱離が行われており、理論挿入容量は373 mAh/gとなることがわかった。実際に最適化された条件での $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ へのLiの電気化学的な挿入容量は350 mAh/gであり、挿入効率は約93%であった。
5. Moを1原子Vで置換した $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ では4 V付近にVの酸化が起因する放電電位が新たに出現した。そこで、添加元素を選択することで、 $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 中のMoの酸化・還元挙動を変化させ、放電電位をさらに、向上できる可能性があるかと推定される。

文 献

- 1) M. Yoshio and A. Ozawa, *Lithium Ion Niji Den-chi, Zairyo to Oyou, Nikkan Kogyo Shuppan, Tokyo*, Chap. 3, p. 36 (2000) (in Japanese).
- 2) C. Delmas, J. P. Peres, A. Rongier, A. Demourgues, F. Weill, A. Chadwicc, M. Broussely, F. Pertont, P. Biensan, and P. Willmann, *J. Power Sources*, **68**, 120 (1997).
- 3) J. R. Dahn, U. V. Sacken, M. R. Jukow, and H. Al-Janaby, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2207 (1991).
- 4) V. Maner, B. Banov, A. Momchiler, and A. Nassalevska, *J. Power Sources*, **57**, 99 (1995).
- 5) A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188 (1997).
- 6) M. S. Wittingham, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 315 (1976).
- 7) M. Martos, J. Morales, and L. Sanchez, *Electrochim. Acta*, **46**, 83 (2000).
- 8) A. Manthiram and J. Kim, *Chem. Mater.*, **10**, 2895 (1998).
- 9) G. Guzman, B. Yebka, J. Livage, and C. Julien, *Solid State Ionics*, **86-88**, 407 (1996).
- 10) Y. Uebou, S. Okada, and J. Yamaki, *69th Annual Meeting of the Electrochemical Society of Japan, Abstr.*, p.222, (2002) (in Japanese).
- 11) M. Shibata, *Kagaku to Kogyo*, **11**, 322 (1958) (in Japanese).
- 12) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, p.78 (1983).
- 13) Y. Xia, Y. Zhou, and M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2593 (1997).
- 14) F. Kern, S. Ruf, and G. Emig, *Applied Catalysis A. General*, **150**, 143 (1997).
- 15) G.A. Tsigdinos and C.J. Hallada, *Inorg. Chem.*, **7**, 437 (1968).
- 16) J. Peng, Y. Zhou, E. Wang, Y. Xing, and H.Q. Jin, *J. Molecular Structure*, **444**, 213 (1998).
- 17) J.S. Min and N. Mizuno, *Catal. Today*, **71**, 89 (2001).