

氏名	ニ エルフ NI ERFU
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博第917号
学位授与の日付	平成26年3月23日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	Polyoxometalates as Cathode Materials of Lithium Battery and Its Reaction Mechanism (ポリオキソメタレートを用いたリチウム電池特性とその反応機構)
論文審査委員	主査 准教授 園山 範之 教授 川崎 晋司 教授 青木 純 客員准教授 松井 雅樹 (三重大学)

論文内容の要旨

1. Introduction

The cathode materials widely used for lithium ion batteries are based on lithium intercalation compounds, such as lithium transition metal oxides LiCoO_2 and LiMn_2O_4 . However, these cathode materials show intrinsic limitations. Once lithium ion extracted over the ratio of recoverability of the crystal structure, these cathode materials would lose cycle stability and battery performance deteriorates seriously. On the other hand, these lithium intercalation materials, which allow to intercalate no more than one lithium ion per transition metal ion, can not meet the increasing energy demand for large-scale applications, such as hybrid electric vehicles, electric vehicles and grid-level energy storage. Polyoxometalates (POMs), as cathode materials of lithium ion battery, are more suitable alternatives for overcoming the intrinsic limitations of the conventional lithium intercalation materials. High capacity and stable cycle performance are expected to be obtained in POMs.

2. Results

I. Synthesis and Electrochemical Properties of Polyoxovanadate $K_7[NiV_{13}O_{38}]$ (KNV)

The nanosize particles were prepared by a simple re-precipitated method, which show significant improvement in initial discharge capacity and capacity retention compared to the as prepared microsize particles.

II. Synthesis and Electrochemical Properties of Polyoxovanadate $K_7[MnV_{13}O_{38}]$ (KMV)

The cathode consisting of the mixture of nanosize particles with microsize particles in the weight ratio of 1:1 as active material and ketjen black (KB) as conductive additive shows very stable cycle performance with high capacity retention over 97 % after 50 cycles.

III. Synthesis and Electrochemical Properties of Polyoxomolybdate $(NH_4)_6[NiMo_9O_{32}]$ (ANM)

Nanosize particles hand-ground with KB show high initial discharge capacity of 490 mAh g⁻¹ and capacity retention of 87.6% after 50 cycles at the low current density of 17 mA g⁻¹. ANM *in situ* re-precipitated in the micropores or mesopores of KB shows improved discharge capacity at the high rates.

IV. Synthesis and Electrochemical Properties of Anderson Type Polyoxomolybdate $Na_3[AlMo_6O_{24}H_6]$ (NAM)

The electrochemical properties of NAM were improved by ball-milling with acetylene black (AB) or KB conductive additive. NAM ball-milled with KB showed very high initial discharge capacity of 437 mAh g⁻¹ and the most stable cycle performance with high capacity retention of 91.2% after 50 cycles.

V. Synthesis and Electrochemical Properties of Keggin Type Polyoxomolybdate $K_4[SiMo_{12}O_{40}]$ (KSM)

KSM shows better electrochemical properties than that of the reported $K_3[PMo_{12}O_{40}]$ (KPM), which would be due to the re-oxidation of Mo⁵⁺ ion in KSM reduced during the preparation process.

3. Conclusion

Discharge capacity of POMs was significantly improved by decreasing the particle size to nanoscale. The discharge-charge process can continuously proceed in amorphous POMs, which is independent from the recoverability of crystal structure, and the lithium ion can react reversibly with the molecular cluster ion.

論文審査結果の要旨

本論文では分子性クラスターイオンであるポリオキシメタレートを用いることにより、従来材料でリチウム電池容量を制限していた結晶構造の再現性を不要とすることにより、高容量リチウム電池正極材料の開発を目指した。

第一章の緒言ではリチウム二次電池の原理、背景、現行材料について簡単に紹介した。その後、本研究で用いるポリオキシメタレートの特徴とその微粒子化及び炭素材料とのハイブリッド化法を提案した。

第二、三章ではバナジウム系ポリオキシメタレートである $K_7[NiV_{13}O_{38}]$ 及び $K_7[MnV_{13}O_{38}]$ を合成し、ナノサイズ化により特性の最適化を行った。粒径分布の調整により、容量 425 mAh/g 50 サイクル後の容量維持率 90% の高い特性を示すことが明らかになった。

第四～七章ではモリブデン系ポリオキシメタレートである $(NH_4)_6[NiMo_9O_{32}]$ (ANM)、 $Na_3[AlMo_6O_{24}H_6]$ (NAM) 等を合成し、ナノサイズ化及び導電助剤との混合法改善により特性の最適化を行った。その結果、最大容量で 490 mAh/g の容量が得られ、50 サイクル後の容量維持率は 88% という極めて高容量の材料を見出した。この容量は現行材料の三倍以上に相当する。

$K_7[NiV_{13}O_{38}]$ 等の電気化学特性を調査中、ナノ粒子化した材料はマイクロサイズ材料に比べて、サイクル特性が低いことが明らかになった。交流インピーダンススペクトルの解析とサイクル後の試料の TEM 測定結果より、ポリオキシメタレートが元来有する酸触媒活性がナノ粒子化により表面積が増大することにより高まり、有機電解液を分解して活物質表面に被膜を形成したためと推察される。

そこで本材料系の欠点である低電子導電性の改善と高表面反応性の抑制を目的として、表面の導電性高分子によるコーティングを試みた。導電性高分子は polypyrrole を使い、溶液中に分散させたポリオキシメタレートナノ粒子上に重合、コートした。その結果、活物質の導電性が改善され、出力特性が向上すると同時に 50 サイクル後の容量維持率が 95% 以上という安定なサイクル特性が得られた。

また、前述のそれぞれの章において、ポリオキシメタレートが分子として安定に充放電していることを、ex-situ X 線回折、ラマン分光、FT-IR 測定により明らかにした。

第八章ではまとめと総括を行い、本研究で開発した材料が革新型電池として期待されるリチウム-硫黄電池の現段階での性能に匹敵するエネルギー密度を有すると結論した。

実績については、現在まで審査付きのジャーナル論文 4 報を有し、現在 4 報の論文を投稿中である。また、投稿予定の論文が 3 報ある。

以上のことより本論文は博士(工学)の学位論文に値するという結論が得られた。