



水和酸化モリブデン電極の結晶構造解析

西村真一^{1,2}, 大久保将史^{1,2}, 山田淳夫^{1,2}

1 東京大学, 2 京都大学 ESICB

キーワード：蓄電池, プロトン, 酸化モリブデン, 粉末回折

1. 背景と研究目的

電力の効率的な運用や電気自動車への転換が求められる中、蓄電池への要求は日々高まっている。リチウムイオン電池を中心とした高エネルギー密度を誇る電池についても、更に大きな容量を実現する試みが継続的に行われている。電池の容量は電極活物質の特性によって規定されてしまうため、既存の材料とはことなる電極系を開拓し、その反応機構を調べることで基礎的知見を蓄積することは重要である。

我々は、酸化モリブデンを電極として、アルカリ金属水溶液あるいは酸性水溶液電解質中で非常に大きな可逆反応容量をしめす¹ことに着目し、とくにプロトンが電気化学的還元に伴って挿入された電極を作成してその結晶構造を解析することで、関連した構造変化を調べることを目的とした。

2. 実験内容

若干の積層不整を含む α - MoO_3 を導電助剤の炭素粉末とともに結着剤と混合して電極を作成した。これを、りん酸を含む酸性電解液中で電気化学的に還元することでプロトン処理を行った。電気化学処理した電極から酸化モリブデン合剤を機械的に剥離し、ほうけい酸ガラスキャピラリーに充填し、測定試料とした。測定時の波長は $0.7 \text{ \AA}$ とした。結晶構造解析は TOPAS-Academic を使用したプロファイルフィッティングで行った。

3. 結果および考察

電気化学処理前の MoO_3 粉末の回折図形には α - MoO_3 に由来する反射のみが観測されたが、プロファイルフィッティングの結果、ピークプロファイルの結晶方位依存性や非対称な広がりが見られた。このことから、Sławinski らの報告に見られるように積層不整が含まれていると考えられる。²この積層不整に関連したプロファイルの変形はプロトン挿入した試料では概ね無視できる程度であった。いくつかの試料は、おそらく調製過程あるいは

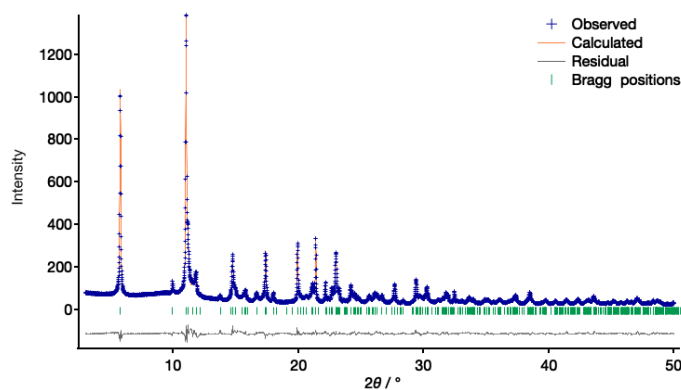


Fig.1 プロトンを電気化学的に挿入した MoO_3 電極の粉末回折図形とプロファイルフィットの結果

は運搬や測定過程の問題により、電気化学還元された状態が保持されていなかったが、プロトンを最も挿入した試料についてはそのような兆候は見られなかったため、結晶構造の解析を行った (Fig.1)。これまで議論されているような、層状構造の間隙への水分子の挿入は確認されず、プロトンの挿入にともなう Mo の還元、 $\text{O}-\text{H}$ 結合と水素結合の形成にともなう原子位置の変化が見られ、結晶格子も直方から単斜へと歪んでいることが確認された。

4. 参考文献

1. R. Schöllhorn, R. Khlmann, J.O. Beesenhard, Mater. Res. Bull. 11(1), 83—90 (1976).
2. W.A. Sławinski, Ø. S. Fjellvåg, A. Ruud, H. Fjellvåg, Acta. Crystallogr. B 72, 201—208 (2016).