

アルミニウム含有金属酸化物ナノ粒子へのリチウム脱挿入反応機構解明 その2

Local structure analysis of the charge-discharge process for conversion reaction of the binary metal oxide containing aluminum ion by XAFS measurement part 2

園山範之^a, 吉田怜史^a, 塚田哲也^a, 稲葉 嵩^b, 中藪淳^b,
Noriyuki Sonoyama, Tetuya Tukada, Satoshi Yoshida, Takashi Inaba, Atsushi Nakayabu

^a名古屋工業大学院工学研究科, ^b名古屋工業大学 工学部

^aGraduate School of Engineering Science, Nagoya Institute of Technology, ^bNagoya Institute of Technology

層状複水酸化物 (LDH) の低温焼成体は二価と多価 (三価～五価) の陽イオンと電荷補償のために導入された陽イオン欠損が岩塩型構造の陽イオンサイトにランダムに分布した固溶体微粒子を形成する。M-Al 系酸化物固溶体 (M: Ni, Co, Mn, Fe, Zn) はコンバージョン型リチウムイオン電池負極として用いた際に、酸化ニッケルと比べて高い容量と優れた電圧特性を示すが Zn 系は可逆容量が低く、サイクル特性も悪い。本研究では Zn-Al 系酸化物固溶体固溶系において、XANES 測定によりその反応機構の追跡を行った。

In order to investigate fine structure of conversion anode materials, binary metal oxides model system was constructed. Binary metal oxide nanoparticles were obtained by utilizing layered double hydroxides as a precursor. Fine structure change of Zn-Al binary metal oxides was investigated by using XAFS measurement at each voltage. It was found that the reduced Al was not oxidized reversibly for Zn-Al binary metal oxides, whereas aluminum ion are reversibly reduced and oxidized during charge-discharge processes for Ni-, Mn- and Co-Al binary metal oxides.

Keywords: layered hydroxides, Al K-XANES, anode material of lithium ion battery

背景と研究目的: NiO などの金属酸化物ナノ微粒子は、低電位領域において Li との可逆的な電極反応 (コンバージョン反応) により大容量が得られることが報告されている。しかし、代表的なコンバージョン負極材料の多くは、低電位領域における容量が乏しく、サイクル性が悪いなどといった課題が存在する。これらの問題を解決するためには、活物質のナノ微粒子化や異種金属の導入等が有効であることから、本研究では活物質となる金属酸化物固溶体の前駆体として、層状複水酸化物(LDH)に注目している。

これまでに当研究グループでは、本来反応不活性である Al や Ti などの軽金属を固溶させた LDH 低温焼成体が良好なコンバージョン負極特性を示すことを報告し、[1, 2] Al K 端 XAFS 測定により充放電中の Al 吸収端の可逆的シフトを確認することにより、改善された電気化学特性が Al の酸化還元起因する可能性を示した。我々は更なる容量改善のコストダウンを目指し、MnO, FeO, CoO, ZnO への Al イオンの固溶を試みた。その結果、MnO および FeO では岩塩型構造の母体に、ZnO ではウルツ鉱型母体中にそれぞれ Al が導入されたナノサイズの固溶体を得られた。これらの試料の電気化学特性を評価すると、Mn-Al 系と Co-Al 系においては可逆容量の大幅な改善が見られたにもかかわらず、Zn-Al 系、Fe-Al 系では可逆容量はむしろ低下した。本研究ではこれら軽金属の反応性や詳細な構造について詳細に調査するために、Zn-Al 系試料に対して充放電中の Al K 端の XANES 測定を詳細に行うことで複合金属酸化物の Al 周辺の微細構造に関する考察を行い、さらにコンバージョン反応過程における活物質の局所構造変化の追跡を行った。

実験: アルゴン雰囲気下で $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ と置換する金属塩 ($Al(NO_3)_3$) を所定の配合比で水に溶解し、NaOH, Na_2CO_3 混合水溶液を滴下することで Zn-Al 系 LDH を合成した。さらにアルゴン気流下での低温熱処理により、目的物である複合金属酸化物を得た。活物質, AB, PTFE を 33:66:1 の重量比で混合した合剤を XAFS 測定用の電極として用い、対極を Li 箔、電解液を $LiPF_6(EC/DEC, 3:7(v/v))$ として

各電位まで充放電を行い、アルゴン置換グローブボックス中で分解し、洗浄後トランスファービッセルへ移し、XANESスペクトルの測定を行った。

測定は立命館大学SRセンター BL-10にて、Ni-Al LDH焼成体の構成成分であるAlのK吸収端XANES測定をおこなった。分光結晶はKTP(011)を用い、測定モードは試料電流による全電子収量と蛍光法を併用して行った。

結果、および、考察

ウルツ鉱型構造中の予想される LDH 低温焼成後の構造を Fig. 1 に示す。LDH を加熱すると 300~450° C の温度領域で水酸基の脱水縮合及び層間アニオンの分解脱離が起こる。この温度領域においては置換金属が六方晶系ウルツ鉱型の母体酸化物中に固溶した酸化物が生成する。この固溶体は、電荷補償により陽イオン欠損を有していると予想される。

Zn-Al 固溶体の Al-K 端の XANES スペクトルを Fig. 2 示す。比較のために岩塩型の Co-Al, Mn-Al, Fe-Al 系複合酸化物の Al K 端の Fe, Mn, Co 系の XANES スペクトルを示す。岩塩型のスペクトルは類似していたが、Zn-Al 系では、他の系と異なる形状のスペクトルを示したが、これは 4 配位のウルツ鉱型構造中に存在するためと考えられる。Fig. 3 に Zn-Al 系試料における充放電過程での XANES スペクトルを示す。放電に従い、低エネルギー側へのシフトを示し、アルミニウムイオンの還元を示唆した。充電過程においてはスペクトルは高エネルギー側へシフトしたが完全には元の位置までは戻らず、Al は完全に酸化されていないと思われる。サイクルを重ねると充

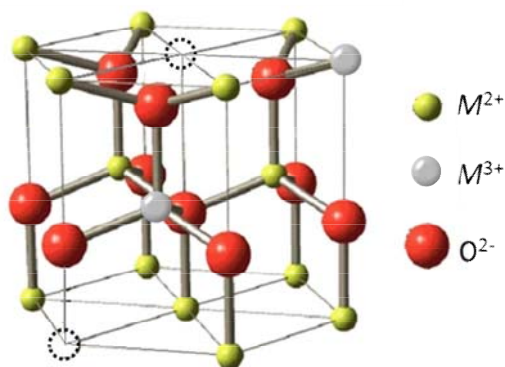


Fig. 1 The structure model for binary metal oxides with wurtzite structure.

電時における高エネルギー側へのシフトは更に小さくなり、アルミニウムが充電過程において失活している様子が見て取れる。このアルミニウムイオンの不可逆な酸化還元は、Zn-Al 系試料の充放電における低い可逆容量、充放電に伴う容量低下と一致しており、Al イオンの不可逆な還元・酸化が、電極特性低下の原因となっていると考えられる。

文献

- [1] Z. Quan, S. Hayashi, H. Tanimura, N. Sonoyama, *J. Mater. Chem. A* (2013) 1, 8848.
- [2] Z. Quan, E. Ni, Y. Ogasawara, N. Sonoyama, *Solid State Ionics*, (2014) 62, 128.

論文・学会等発表 (予定)

- [1] 塚田哲也、青井智克、吉田怜史、園山範之 第 19 回 XAFS 討論会、講演番号 3-10.

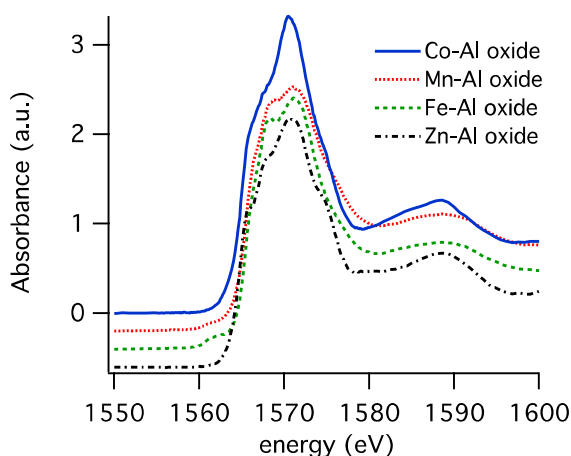


Fig. 2 Al K-edge-XANES spectra of Co-, Mn-, Fe- and Zn-Al oxides.

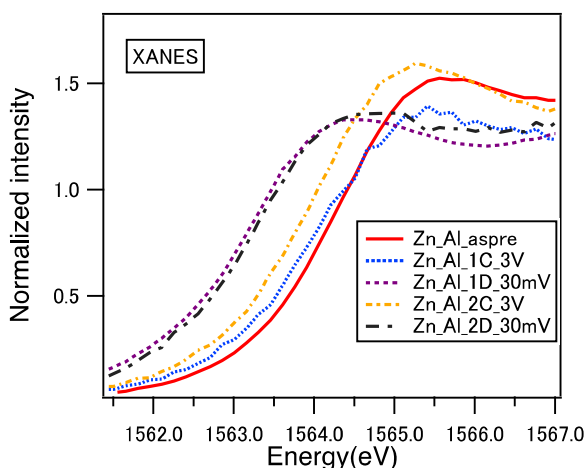


Fig. 3. Al K-edge XANES spectra of Zn-Al oxide during discharge and charge processes.