

電池正極反応生成物の軟 X 線分光評価 XANES analysis of reaction product on the cathode of Li-air battery

伊藤 仁彦^a, 久保 佳実^a, 与儀 千尋^b, 太田 俊明^b
Kimihiko Ito^a, Yoshimi Kubo^a, Chihiro Yogi^b, Toshiaki Ohta^b

^a物質・材料研究機構, ^b立命館大学 SR センター
^aNational Institute of Material Science, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

リチウム空気電池の正極反応において、過酸化物和超酸化物の寄与が議論されている。過酸化物和超酸化物の代表的な物質について、O K-edge の吸収スペクトルを試験的に測定した。その結果、トランスファーベッセルで試料搬送すれば材料劣化がほとんどないことを確認するとともに、結晶中の酸素の状態をよく反映したスペクトルが得られることがわかった。

O K-edge XANES of typical substances of peroxide and superoxide were measured on a trial basis. As a result, we found no material deterioration by using the transfer-vessel to avoid air exposure, and that the spectra reflect well the state of the oxygen in the crystal.

Keywords: Li-air battery, cathode, superoxide, peroxide

背景と研究目的: リチウム空気電池の理想的な反応生成物としてリチウム過酸化物 (O_2^{2-}) が考えられている。その反応経路には、超酸化物 (O_2^-) の寄与の有無が議論されている。O K-edgeのX線吸収スペクトル測定からは、これらを厳密に識別できる可能性がある。一方、アルカリ金属の過酸化物や超酸化物は大気成分との反応しやすいものが多く、大気暴露せずにSR設備まで試料をいかに搬送するかという課題がある。そこで、今回は典型的な過酸化物として BaO_2 を、超酸化物として KO_2 を選択し、立命館 SR センターのトランスファーベッセルを借用して搬送試験を行うとともに、O K-edge の XANES スペクトルを測定した。

実験: 試験するにあたって、超酸化物として KO_2 、過酸化物として BaO_2 を準備した。選択の第1の理由は、Fig.1に示すように両者とも正方晶 (I4/mmm)、 CaC_2 型の結晶構造を有し、酸素の状態の違い、すなわち O_2^{2-} と O_2^- の違いが純粋にO K-edgeの吸収スペクトルに反映されやすいのではないかと考えたからである (Fig.1の赤丸が酸素で、酸素分子軌道を維持した状態で固体結晶となっている)。 KO_2 は大気中の CO_2 と反応し酸素を発生する酸素源として知られており、大気との暴露は極力回避しなければならない。試料は物質材料研究機構内のグローブボックス (露点 -70°C 以下で管理) 内で試料粉をIn板に軽く打ち込

んだ後、余剰の粉体を除去し、立命館大学SRセンターから貸与されたトランスファーベッセルに乾燥Arとともに封じ、大気暴露させることなく立命館大学SRセンターBL-2まで搬送した。封止からBL-2における真空排気までの時間は約10時間であった。BL-2にて、測定チャンバに試料を真空中搬送し、OのK吸収端 XANES測定をおこなった。測定モードは全電子収量 (TEY)、部分電子収量 (PEY) および蛍光収率 (FY) の3モードについて行ったが、本報告ではTEYとFYの結果について報告する。

結果、および、考察: Fig. 2 に KO_2 の O K-edge 吸収スペクトルを示す。FYとTEYはほぼ一致している。528eVに超酸化物に特徴的な $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移に起因するプリエッジピークが顕著である。531eVのショルダが $1s \rightarrow \sigma^*$ に対応していると考えられる。531eVよりも高エネルギー側の構造もKangらが第一原理計算から求めた $\text{O}2p$ のPDOSの特徴¹⁾をよく反映しているように見える。

これまでに KO_2 の XANES は Kang ら¹⁾ と Pedio ら²⁾ から報告されている。Pedio は真空中で金属 K を蒸着で形成した後、酸素ガスをリークした上熱処理することで純粋な KO_2 を作製し *in-situ* で X 線吸収測定している。一方、Kang らは KO_2 粉体を一端大気暴露して真空容器に導入しておりを実施している。本研究で得られた XANES スペクトルは、Pedio らの報告とよく一致している。つまり、今回物質

材料研究機構からトランスファーベッセルに Ar ガスとともに封止して搬送した KO_2 はほとんど劣化していなかったと考えることができる。この結果は、空気電池のみならず他のアルカリ金属を用いる電池材料分析を SR センターで実施する際トランスファーベッセルが有用であることを示す重要な結果であると考えられる。

Fig. 3 に、 BaO_2 の O K-edge の吸収スペクトルを示す。Fig.2 にみられた π^* 起因のプリエッジピークが消失し、531eV にある 1s から σ^* への遷移が最も低エネルギーの構造となっている。 O_2^{2-} の状態は、 π^* までは占有された状態であり、その特徴とうまく対応している。高エネルギー側の構造も基本的には Fig.2 と同型で、つまりは $\text{O}2p$ の DOS の構造をよく反映していると考えられる。違いとしてあげると、例えば 538eV 付近には KO_2 では見られない構造がある。 $2\text{BaO}_2 \rightarrow 2\text{BaO} + \text{O}_2$ の反応は可逆的に進行することが知られており、真空中での測定であるため一部が BaO に組成変化したことも考慮すべきかもしれない。あるいは Ba 起因の電子軌道への遷移が原因として考えられる。現時点では確定的なことが述べにくい、吸収スペクトルと少なくとも伝導帯の DOS 比較など理論的な検討と、XPS による内核電子状態による単相であること確認が必要であると考えられる。

以上のように、アルカリ（アルカリ土類）金属の過酸化、超酸化物のトランスファーベッセルでの移送と、O K-edge の XANES 測定を実施し、ほとんど劣化なく酸素の状態をよく反映したスペクトルを得られることがわかった。今後、リチウム系にも適用し、実際の空気電池反応解析に応用してゆく予定である。

文 献

- [1] J. -S. Kang, D. H. Kim, J. H. Hwang, J. Baik, H. J. Shin, M. Kim, Y. H. Jeong, and B. I. Min, *Phys. Rev. B* **82**, 193102 (2010).
 [2] M. Pedio, Z. Y. Wu, M. Benfatto, A. Mascaraague, E. Michel, C. Ottaviani, c.Crotti, M. Peloi, M. Zacchigna, and C. Comincioli *Phys. Rev. B* **66**, 144109 (2002).

論文・学会等発表（予定）

未定

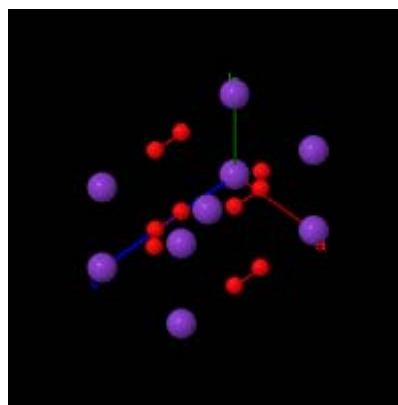


Fig. 1. Crystal structure (unit cell) of KO_2 and BaO_2

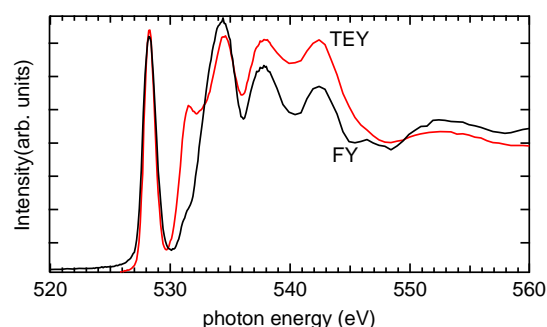


Fig. 2. Observed O K-edge XANES Spectra of KO_2

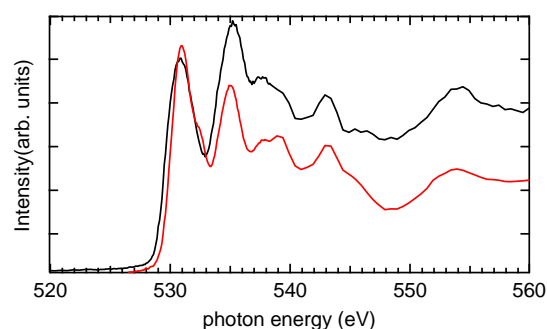


Fig. 3. Observed O K-edge XANES Spectra of BaO_2