

## Li の脱挿入に伴う鉄酸化細菌由来酸化鉄中の Si および P の局所構造変化の追跡

## Local structure analysis for Si and P in biogenous iron oxide during discharge/charge measurement of Li ions

橋本 英樹<sup>a</sup>, 佐久間 諒<sup>a</sup>, 中西 真<sup>a</sup>, 藤井 達生<sup>a</sup>, 高田 潤<sup>a,b</sup>  
Hideki Hashimoto<sup>a</sup>, Ryo Sakuma<sup>a</sup>, Makoto Nakanishi<sup>a</sup>, Tatsuo Fujii<sup>a</sup>, Jun Takada<sup>a,b</sup><sup>a</sup>岡山大学大学院自然科学研究科, <sup>b</sup>JST, CREST<sup>a</sup>Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, <sup>b</sup>JST, CREST

鉄酸化細菌由来の酸化鉄 (BIOX) を活物質として電極を作製し Li イオンの充放電試験を行った。BIOX には Si や P が含まれているため (Fe:Si:P = 73:22:5) これらの元素が Li と反応していると考えられる。そこで充放電後の電極の Si と P の状態を解析するために軟 X 線 XAFS 測定を行った。その結果、BIOX 中の P と Si は Li の挿入によってリン酸リチウムやケイ酸リチウムに変化し、充電で Li を脱離させようとしても強く Li と結合しており元の状態に戻らないことを見出した。

We prepared electrodes using biogenous iron oxide (BIOX) as an active material and measured lithium insertion/deinsertion properties. The possibility that silicon and phosphorous in BIOX (Fe:Si:P = 73:22:5) could react with lithium ions was suggested. Here we measured soft X-ray absorption fine structure spectra to reveal the local structural change of Si and P in BIOX after charge/discharge measurements. We revealed that P and Si reacted with lithium ions to form lithium phosphate and lithium silicate and the products did not return to initial state.

**Keywords:** iron-oxidizing bacteria, biogenous iron oxide, lithium ion battery, anode

**背景と研究目的:** 自然界には鉄酸化細菌が作る酸化鉄が存在し、これらは側溝や水路などに汚い茶色の沈殿物として見られることからこれまでは不要なものとして扱われてきた<sup>1</sup>。しかしこの茶色の沈殿物を顕微鏡で観察してみると、直径 1 μm のチューブ状構造体が多数確認され、元素分析から主構成相は鉄酸化物であることが判る。本研究ではこのように特異な構造体となっている鉄酸化細菌由来酸化鉄 (バイオジナス酸化鉄, BIOX) を新規機能性材料と位置づけ、様々な基礎・応用研究を展開している<sup>2-4</sup>。その中で我々はごく最近、BIOX が Li イオン電池の負極材料として優秀な特性 (高容量, 優れたサイクル特性, 優れたレート特性) を示すことを明らかとした。BIOX は主成分が Fe, O, H で微量に Si と P を含むことがこれまでの研究で明らかとなっている。この材料の充放電メカニズムを解明するために、*ex-situ* Mössbauer 分光測定により Fe の化学状態を解析したところ、Fe<sup>3+</sup> と Fe<sup>0</sup> のレドックスにより高い可逆容量が得られていることが明らかとなった。しかし、BIOX の理論容量と実験容量には大きな差があり、僅かに

含まれている Si や P がレドックスに関与していることが示唆された。そこで、充放電に伴う Si や P の価数変化を立命館大学 SR センターの軟 X 線を用いた XAFS 測定により明らかにすることを目的とした。

**実験:** 京都府城陽市に設置した鉄酸化細菌の集積培養槽から BIOX を採取し、精製処理を施した後に 100°C で乾燥させた。十分に乾燥させた粉末を活物質とし、導電助剤と結着剤と混合し銅箔上に塗布電極を作製した。作製した電極を作用極、金属 Li 箔を対極としてコインセルを組み立て、充放電測定を行った。電解液には 3:7 v/v エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート (EC/DEC) 混合溶媒に溶解した 1 M の LiPF<sub>6</sub> を用いた。作製した直後の電極 (as prepared), 充放電を行わずにセルを分解して溶媒で洗浄した電極 (initial), 充放電測定を行った後に分解して溶媒で洗浄した電極 (放電を D, 充電を C と表示する) について SR センターの BL10 にて P と Si の K 吸収端 XAFS 測定を行った。充放電後のセルの分解は、電極が大気中の水分や酸素などと反応するのを防ぐためにグローブボックス内で行っ

た. 取り出した電極は大気非曝露用のトランスファーベッセルを用いて測定室に移動した.

**結果、および、考察：** Fig. 1 に P K 吸収端 XANES スペクトルを示す. 放電前の XANES スペクトルはリン酸鉄のスペクトルとほぼ一致したことから BIOX 中の P は酸素を介して鉄と結合を形成しており, 5 価で四配位ということが明らかとなった (Fig. 1a). また充放電測定前の電極は電解液に浸されたため  $\text{LiPF}_6$  が吸着し 2158 eV に  $\text{LiPF}_6$  に帰属される吸収端が出現した (Fig. 1b). 放電において XANES スペクトルの  $\text{FePO}_4$  に相当する P の吸収端位置 (2153 eV) が低エネルギー側にシフトし  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の吸収端位置とほぼ同じ位置 (2152.6 eV) になると共に吸収端の強度も低下し  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  に近づいた (Fig. 1b). このことから放電においてリン酸リチウムが生成したと考えられる. 充電してもホワイトラインの位置と強度が元の状態に戻らないことから, 放電で生成したリン酸リチウムは比較的安定に存在し, 充電しても脱離しないリチウムが多く存在すると考えられる. 元の状態には戻らないもののピーク強度は変化していた. 2 回目の放電と充電ではそれぞれ 1 回目と同じスペクトル形状となったことから, この系においてはリンとリチウムの反応の可逆性は高いことが明らかとなった. また, BIOX 中のリンの変化ではなく電解液中の  $\text{LiPF}_6$  の変化をクリアに捉えることもできた.  $\text{LiPF}_6$  に相当する 2158 eV のピーク強度が放電 ( $\text{Li}^+$  の挿入) で増加し充電 ( $\text{Li}^+$  の脱離) で減少した. この変化は  $\text{Li}^+$  に溶媒和した  $\text{PF}_6^-$  が  $\text{Li}^+$  の電極への挿入と同時に電極表面に残ったものと電極内に入った  $\text{Li}^+$  が電極から出ていき再度  $\text{Li}^+$  に  $\text{PF}_6^-$  が溶媒和する様子を捉えたものと考えられる.

Fig. 2 に Si K 吸収端 XANES スペクトルを示す. 電極作製直後の XANES スペクトルは  $\text{SiO}_2$  (quartz) のスペクトルとほぼ一致したことから BIOX 中の Si は酸素を介して鉄と結合を形成しており, 4 価で四配位ということが明らかとなった. Si を含む鉱物においてシリケートイオンの重合が発達していない場合に  $\text{SiO}_2$  よりもピーク位置がやや低エネルギー側にシフトすることが知られていることから<sup>5</sup>, BIOX のピーク位置が quartz よりもやや低エネルギー側に出ているのはシリケートイオンの重合が BIOX では不十分であったためと考えられる. この結果は BIOX 中の Si は  $\text{SiO}_4$  四面体の単量体や二量体として  $\text{FeO}_6$  八面体のネットワーク構造中に孤立して存在すると

いう我々の過去の報告<sup>2</sup>とも良く一致している. 充放電前のスペクトルは電極作製直後と全く同じで, 電解液に浸すだけでは Si の状態は変化しないことが明らかとなった. 1 回目の放電ではスペクトル形状が大きく変化すると共にピーク位置が低エネルギー側にシフトし  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  のスペクトル形状と位置に近づいた. 続く充電では元の状態に戻らずややピーク強度が増加した. 2 回目の放電では更に  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  のスペクトル形状に近づき 2 回目の充電では 1 回目の充電とほぼ同じスペクトルとなった. 3 回目以降の放電では更に  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  のスペクトル形状に近づきピーク位置が  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  よりも低エネルギー側にシフトした. 3 回目以降の充電では 1 回目の放電とほぼ同じスペクトルとなった. 以上の結果から, 放電によってリチウムシリケートが生成し, 充電しても大部分のリチウムは脱離しないと考えられる. 3 回以上の放電によって深くリチウムを挿入するとスペクトルの位置が  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  よりも低エネルギー側にシフトしたことから僅かに Si の還元反応が起こっている可能性が示唆された. 3 回目以降の充放電ではリチウムとシリコンの反応の可逆性が高いことも明らかとなった.

以上の軟 X 線 XAFS の実験結果から BIOX 中に含まれる P や Si が Li の充放電に対して以下の挙動を示すことが明らかとなった. P と Si は Li の挿入によってリン酸リチウムやケイ酸リチウムに変化し, 充電で Li を脱離させようとしても強く Li を加え込んでおり元の状態に戻らない. しかし充放電で僅かな変化を示しており, この変化の可逆性は非常に高い. つまり, BIOX 中に含まれる P や Si は Li と反応すると Li と強く結合することから, 初回不可逆容量を大きくしている要因であり可逆容量の増加にはほとんど寄与していないことが明らかとなった. これらの知見から BIOX の充放電特性を改善するには, BIOX に前処理を施し予め Fe と Si や P を相分離させ Si や P を Li に対して不活性な相に変化させれば良く, 初回不可逆容量を低減させることが出来ると考えられる.

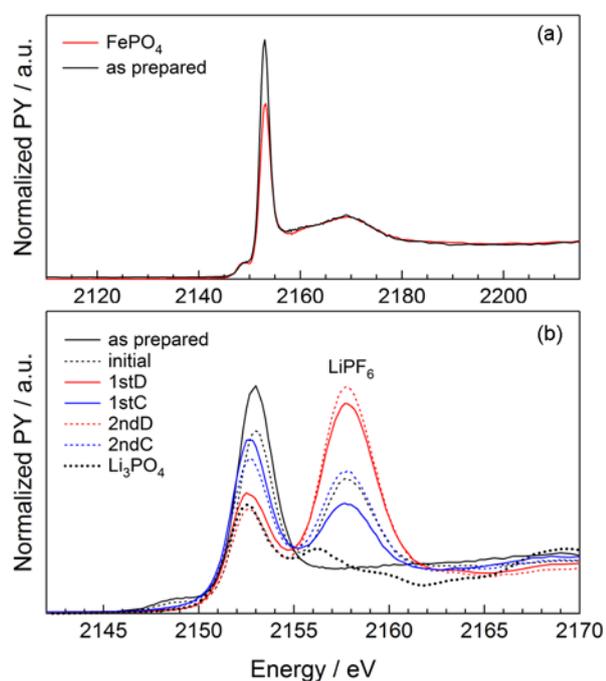
## 文 献

- [1] Emerson, D.; Fleming, E. J.; McBeth, J. M. Iron-oxidizing bacteria: an environmental and genomic perspective. *Annu. Rev. Microbiol.* **64**, 561–583 (2010).
- [2] Hashimoto, H. *et al.* Amorphous structure of iron oxide of bacterial origin. *Mater. Chem. Phys.* **137** 571–575 (2012).

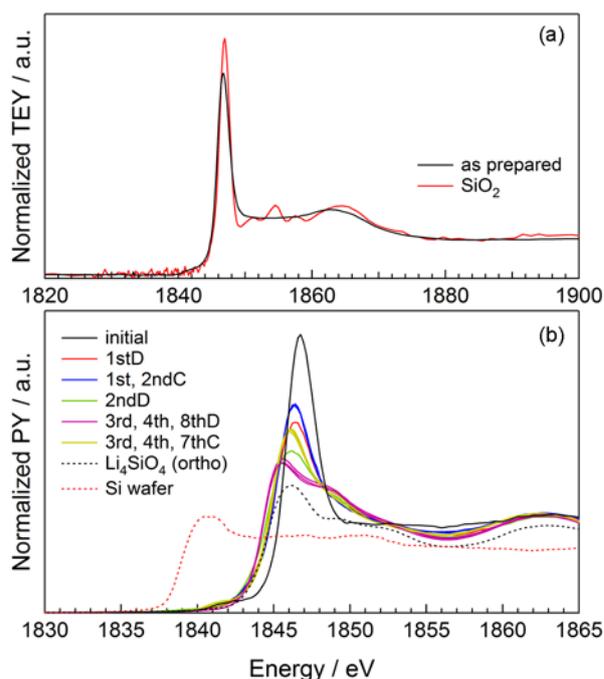
[3] Hashimoto, H. *et al.* Preparation, microstructure, and colour tone of microtubule material composed of hematite/amorphous-silicate nanocomposite from iron oxide of bacterial origin. *Dyes Pigm.* **95**, 639–643 (2012).

[4] Hashimoto, H. *et al.* Nano-micro-architectural composites with acid properties: Magnetic iron oxides/amorphous silicate prepared from iron oxide produced by iron-oxidizing bacterium, *Leptothrix ochracea*. *Mater. Res. Bull.* **48**, 1174–1177 (2013).

[5] Li, D.; Bancroft, G.M.; Fleet, M.E.; Feng, X.H. Silicon K-edge XANES Spectra of Silicate Minerals. *Phys. Chem. Miner.* **22** 115–122 (1995).



**Fig. 1.** P K-edge XANES spectra of BIOX electrode and reference samples. (a) P K-edge XANES spectra of  $\text{FePO}_4$  powder and BIOX electrode before making half-cell. (b) P K-edge XANES spectra of  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  powder and BIOX electrode before and after 1st and 2nd discharge/charge measurements.



**Fig. 2** Si K-edge XANES spectra of BIOX electrode and reference samples. (a) Si K-edge XANES spectra of  $\text{SiO}_2$  (quartz) powder and BIOX electrode before making half-cell. (b) Si K-edge XANES spectra of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  powder, Si wafer, and BIOX electrode before and after 1st to 8th discharge/charge measurements.