

過酸化物、超酸化物の軟 X 線分光評価 (1) XANES analysis of peroxide and superoxide materials (1)

伊藤 仁彦^a, 久保 佳実^a, 山中 恵介^b, 与儀 千尋^b, 太田 俊明^b
Kimihiro Ito^a, Yoshimi Kubo^a, Keisuke Yamanaka^b, 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 for 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および超酸化物の寄与が議論されている。そこでアルカリ金属、アルカリ土類金属の過酸化物と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測定した。その結果、O K-edge 吸収端エネルギーが酸素 1 つ当たりの電荷量に応じたシフトしていることが確認できた。

O K-edge XANES of typical substances of peroxide and superoxide were measured. As a result, we found the absorption edge shifts to higher energy according to the amount of negative charge on an oxygen atom.

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^-) の寄与が議論されている。O K-edge の X 線吸収スペクトルは、酸素周囲の結合状態や荷電状態がわかるため、この議論に大きなヒントを与える可能性がある。そこで、昨年度測定した BaO_2 、超 KO_2 に加え、数多くの過酸化物の、O K-edge の XANES スペクトルを測定した。

実験: 超酸化物として KO_2 を、過酸化物として CaO_2 、 BaO_2 、 Li_2O_2 、および Na_2O_2 を、酸化物として CaO 、 BaO 、および Li_2O を準備した。

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。BL-2 にて、測定チャンバに試料を真空中搬送し、O K-edge の XANES 測定を行った。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 (PFY) の 3 モードについて行ったが、本報告では PFY の結果について報告する。

結果、および、考察: Fig. 1 に超酸化物 Li_2O_2 の Na_2O_2 、 KO_2 、 BaO_2 の O K-edge XANES を示す。PFY のみ示したが基本的に TEY も同型

である。 Li_2O_2 と Na_2O_2 の吸収端は近く、 KO_2 には 528eV に特徴的な幅の狭いピークがある。一方、アルカリ土類金属の過酸化物の代表として示した BaO_2 では、吸収端がアルカリ金属の過酸化物よりさらに 1eV 程度高エネルギーにあることがわかる。図示していないが CaO_2 についても同型であった。また、酸化物の吸収端は過酸化物よりさらに 2eV ほど高エネルギーにあることを確認した。

これらスペクトルの特徴を示すため、測定した各化合物の吸収端以上の最初のメインピークエネルギーを Fig. 2 にプロットした。本来吸収端エネルギーを示すべきだとも考えられるが、ベースラインからの立ちあがりの定義に大きく依存するため、まずは第 1 のピークエネルギーで比較した。基本的には吸収端と相関しているように見える。Fig. 2 から超酸化物である KO_2 が最も低いエネルギーにあり、次に過酸化物の一群が 530eV 程度にピークを有す。酸化物はすべてそれより 2eV ほど高いエネルギーにピークをもつ。単純に結晶に含まれる酸素の電荷を考えると、超酸化物では O_2^- の状態であるから、O 1 個あたり -0.5 の電荷量、過酸化物では O_2^{2-} の状態であるから、O 1 個あたり -1 価、酸化物では O^{2-} であり、O 1 個当たりが担う負の電荷量に依存した吸収端のエネルギーシフトだと言える。この結果は XANES の定性的な解釈としては自然だと考えられる。

さらに詳しく見ると、最初のメインピーク

の半値幅は、アルカリ金属の過酸化物では 4 ~ 5eV と太く、アルカリ土類金属の過酸化物で細い。アルカリ土類金属は+2 価イオンが安定で、対応して酸素は O_2^{2-} の状態となりやすく（超酸化物状態にするためには BaO_4 とならなければならない）、一方、アルカリ金属は+1 価が安定で例えば化学量論比からずれることも可能で、特に超酸化物状態と過酸化物状態が混合している可能性がある。例えば金属欠損などがある場合材料自体に（イオン伝導を伴う）電気伝導性が生じることになり、空気電池の正極反応を考察する上で極めて重要で、吸収端付近の構造を精密に解釈できれば、高性能化に極めて有効な評価手法となる可能性を示していると考えられる。

以上、過酸化物と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測定した。その結果、O K-edge 吸収端エネルギーが酸素 1 つ当たりの電荷量に応じシフトしていることが確認できた。XANES の特徴をさらに踏み込んで解釈するためには、電子構造計算を援用が必要と考えられる。現在、他の分析手法とともに理論計算を用いて XANES を解析できるよう準備を進めている。

文 献
なし

論文・学会等発表（予定）
準備中

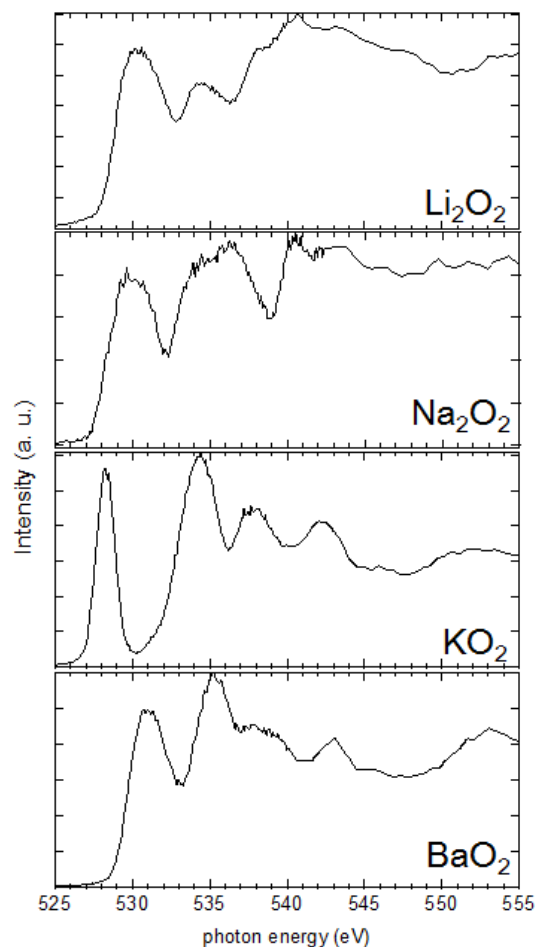


Fig. 1. FY spectra of Li_2O_2 , Na_2O_2 , KO_2 , and BaO_2

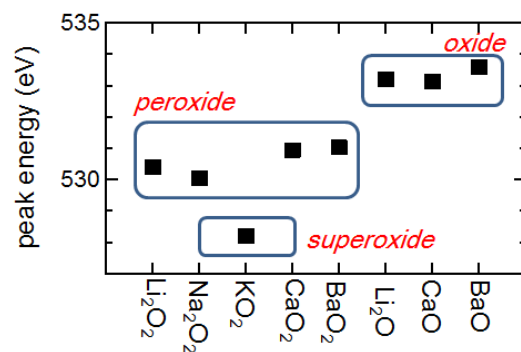


Fig. 2. 1st peak energies in the observed XANES