

## 過酸化物、超酸化物の軟 X 線分光評価 (2) XANES analysis of peroxide and superoxide materials (2)

伊藤 仁彦<sup>a</sup>, 久保 佳実<sup>a</sup>, 山中 恵介<sup>b</sup>, 小川 雅裕<sup>b</sup> 与儀 千尋<sup>b</sup>, 太田 俊明<sup>b</sup>  
Kimihiko Ito<sup>a</sup>, Yoshimi Kubo<sup>a</sup>, Keisuke Yamanaka<sup>b</sup>, Masahiro Ogawa<sup>b</sup>, Chihiro Yogi<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup>

<sup>a</sup>物質・材料研究機構, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>National Institute for Material Science, <sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

アルカリ金属の過酸化物の物性を調べるため、安定な過酸化物である  $\text{Na}_2\text{O}_2$  と  $\text{Li}_2\text{O}_2$  の XANES を測定した。その結果、特に O K-edge の XANES には共通した特徴があることがわかった。

XANES of alkali metal peroxides were measured in order to understand the electronic structure peroxides. As a result, we found characteristic structure in the O K-edge XANES, on the other hand no similarity in K-edge XANES of alkali metals probably due to large energy difference between Li K-edge and Na K-edge.

**Keywords:**  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , peroxide

**背景と研究目的:** XANESをリチウム空気電池の理想的な反応生成物解析に適用するにあたって、ほぼ分子状に結晶中に存在する酸素の荷電状態や周辺のアリカリ金属との相互作用を明らかにしてゆく必要がある。そこでLi、Na、の過酸化物 ( $\text{O}_2^{2-}$ ) のO K-edgeおよびそれぞれのアリカリ金属のK-edgeのX線吸収スペクトルを測定した。

**実験:**  $\text{Na}_2\text{O}_2$ と $\text{Li}_2\text{O}_2$ の粉末は物質材料研究機構内のグローブボックス(露点 $-70^\circ\text{C}$ DP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、大気非曝露の状態です立命館大学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。O K-edgeおよびLi K-edgeのXANESはBL-2にて測定し、その後NaのK-edgeのXANESを同じベッセルでBL-10に搬送して実施した。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、PFY)の3モードについて行ったが、本報告ではTEYとFY(PFY)の結果について報告する。

**結果、および、考察:** Fig. 1 に $\text{Li}_2\text{O}_2$ のO K-edge吸収スペクトルを、Fig. 2 に $\text{Na}_2\text{O}_2$ のO K-edgeの吸収スペクトルを示す。試料準備過程で $\text{Na}_2\text{O}_2$ は顆粒状の粉体を砕く必要があるなど準備過程の問題が残っており、かなりS/N比が悪い。しかし、527eV付近に吸収端が

あり、530eVにピークを有すブロードなピークがあることは共通である。昨年度報告した典型的な超過酸化物である $\text{KO}_2$ のように528eVに鋭いピークはないが $\text{Na}_2\text{O}_2$ の方が数100meV低エネルギー側に吸収端があるようにも見える。また、アリカリ土類金属の過酸化物に比べ、吸収端1eVあまり低エネルギー側にあることも共通である。 $\text{Li}_2\text{O}_2$ は安定な過酸化物で、 $\text{KO}_2$ は安定な超酸化物であり、周期律表上LiとKの間にあるNaの過酸化物 $\text{Na}_2\text{O}_2$ には10mol%程度超酸化物 $\text{NaO}_2$ が含まれると言われる。実際顆粒状の試薬表面は超過酸化物である $\text{KO}_2$ と同様の橙色だが、その内部は白色で $\text{Li}_2\text{O}_2$ と同じである。これらの事実からTEYに特に顕著な528eV付近のショルダーが超酸化物に特徴的な $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移に起因する構造に対応していると推測することも可能だと思われる。今後、試料準備法を改善し、S/N比の高い測定をすべく準備を進めている。

Fig.3 には $\text{Li}_2\text{O}_2$ のLi K-edgeの吸収スペクトルを、Fig. 4 には $\text{Na}_2\text{O}_2$ のNa K-edgeの吸収スペクトルを示す。Fig. 3 からわかるように、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ のLi K-edgeのXANESには、吸収端直上のエネルギー領域に1~2eV周期の振動構造が現れる<sup>1)</sup>。これがX線励起された電子と内核正孔との励起子的なクーロン相互作用などLi特有の構造なのか、あるいはLi上への酸素軌道混成によるものなのか、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 自体の電子物性に関わる極めて重要な問題である。その観点から、結晶の対称性が若干異なるが、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ のNa K-edgeのXANES

から、解決につながるヒントが得られるのではないと考えた。しかし、Fig.4 に示したように、エネルギー領域が Li K-edge と大きく異なり、測定可能なエネルギー分解能も異なるため細かい振動構造の有無を判定するには至らなかった。今後、実験的には Na L<sub>1</sub>-edge (2s 軌道からの吸収端) を BL-2 で Li K-edge と同じ光学系を用いて分光し、直接比較する予定である (Na L<sub>1</sub>-edge は 63.5eV 程度である)。また、各材料のスペクトルの特徴を電子構造と対応づけることが重要であり、理論的検証の準備も進めている。

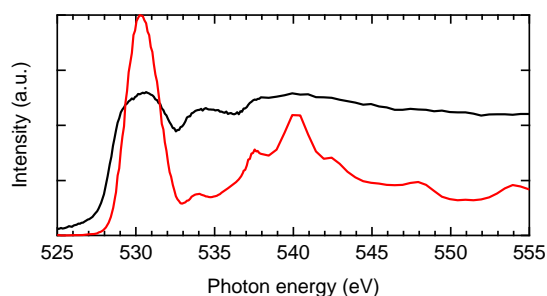
以上のように、アルカリ金属の過酸化物として Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> および Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の XANES 測定を実施した。O K-edge の XANES は過酸化物特有の構造を共通にもっていると考えられるが、金属と酸素の組成比によって吸収端付近の構造が変化している可能性も検討の価値があることがわかった。今後、より試料準備工程など実験条件を最適化するとともに、電子構造計算による検証を進め、実際の空気電池反応解析に応用可能にしてゆく予定である。

## 文献

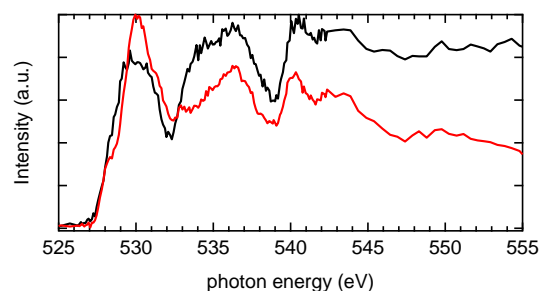
[1] Yi-Chun Lu, David G. Kwabi, Koffi P. C. Yao, Jonathon R. Harding, Jigang Zhou, Lucia Zuind and Yang Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.* **4**, 2999 (2011).

## 論文・学会等発表 (予定)

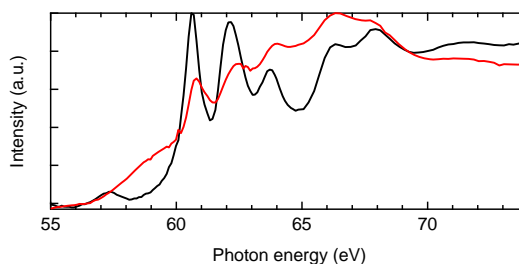
準備中。



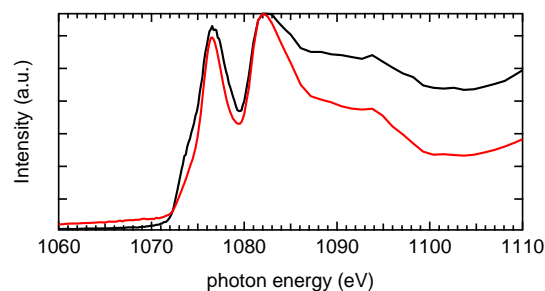
**Fig. 1.** Observed O K-edge XANES Spectra of Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (red line:TEY, black line:PFY)



**Fig. 2.** Observed O K-edge XANES Spectra of Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (red line:TEY, black line:PFY)



**Fig. 3.** Observed Li K-edge XANES Spectra of Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (red line:TEY, black line:FY)



**Fig. 4.** Observed Na K-edge XANES Spectra of Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at BL-10 (red line:TEY, black line:PFY)