

R1434

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

Local structure analysis of the charge-discharge process for conversion reaction of the binary metal oxide containing aluminum ion by XAFS measurement園山範之^a, 小笠原佳孝^a, 水野晃爾^a, 塚田哲也^b, 吉田怜史^b**Norivuki Sonoyama^a, Yoshitaka Ogasawara^a, Teruchika Mizuno^a, Tetuya Tukada^b, Satoshi Yoshida^b**^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。Ni-Al 系酸化物固溶体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し、固溶したアルミニウムイオンの酸化還元が示唆される。本研究では放電した試料の XAFS 測定により、アルミニウムイオンが還元していることを初めて確認した。

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 these oxides was investigated by using XAFS measurement at each voltage. It was found that aluminum ion are activated by inserting to NiO structure and electrochemically reacts with lithium ion during charge-discharge processes.

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。

これまでに当研究室では、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てきた [1, 2] が、これら軽金属の反応性や詳細な構造については関しては未だ明らかではない。本研究では XAFS 解析により、LDH の低温焼成によって得られる複合金属酸化物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: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と置換する金属塩 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) 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 Ni-Al 系 LDH を合成した。さらに低温熱処理により、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 $\text{LiPF}_6(\text{EC}/\text{DEC}, 3:7(\text{v}/\text{v}))$ とし、各充放電電位における 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: 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立方晶系岩塩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。例えば 3 価の Al を置換金属とすれば、Al 二原子につき、一ヶ所の陽イオン欠損サイトが生じると推定される。

反応前の同試料の Al-K 端の XANES スペクトルを他の Al 含有試料と比較して Fig. 2 に示す。参照試料である Al 箔, Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ の XANES スペクトルと比較すると、試料のスペクトルの吸収端は $\text{Al}(\text{OH})_3$ や Al_2O_3 と等しく、固溶体中に含まれる Al は 3 価であることが分かる。一方で、white-line と呼ばれるピークトップのエネルギー位置に注目すると、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ のピークトップとほぼ等しい。これから、電極表面は大気中の水分と反応して生じた $\text{Al}(\text{OH})_3$ が存在していることが示唆される。初回充放電過程における Al-K 端の XANES スペクトル変化を Fig. 3 (a) に示す。放電過程の XANES スペクトルにおいては、スペクトルの形状は放電が進むにつれ、図中の矢印方向へと変化していくことが確認され、また吸収端位置が徐々に低エネルギー位置にシフトしていることから、Al が部分的に還元されていることがわかる。また、white-line に注目すると、放電電圧 500 mV 以下において white-line のピーク高さが徐々に減少していることから、この電圧領域において Al の還元反応が行われると考えられる。エネルギーシフトは Al 箔の吸収端までは至らないが、これは未反応の Al または表面に吸着された $\text{Al}(\text{OH})_3$ の影響であると考えられる。

充電過程の XANES スペクトル (Fig. 3b) においては、充電が進むにつれ、吸収端位置の高エネルギー側へのシフトが確認された。white-line は充電電圧 0.01 ~ 1 V の領域で主に変化していることから、この電圧領域で Al の酸化反応が起こっていると考えられる。

以上の結果から、固溶させた Al はコンバージョン反応において可逆的な酸化還元性を示すことが明らかになった。

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] 小笠原佳孝、水野晃爾、園山範之
 第 40 回固体イオニクス討論会講演予稿集,
 p.141 (2014).

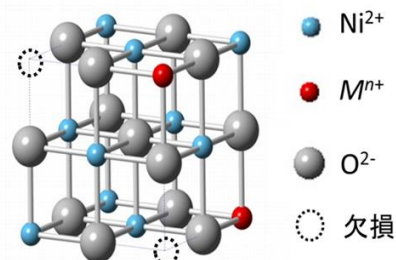


Fig. 1 The structure model for binary metal oxides.

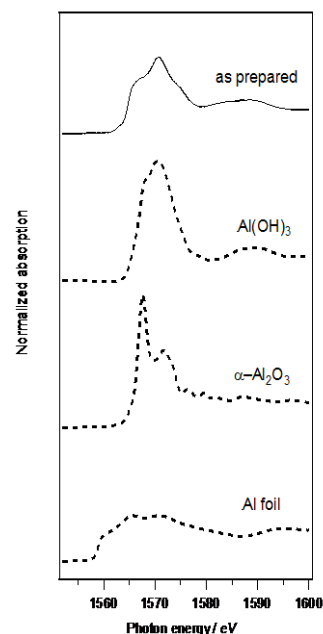


Fig. 2 Al K-edge-XANES spectra of Ni-Al oxides and reference compounds.

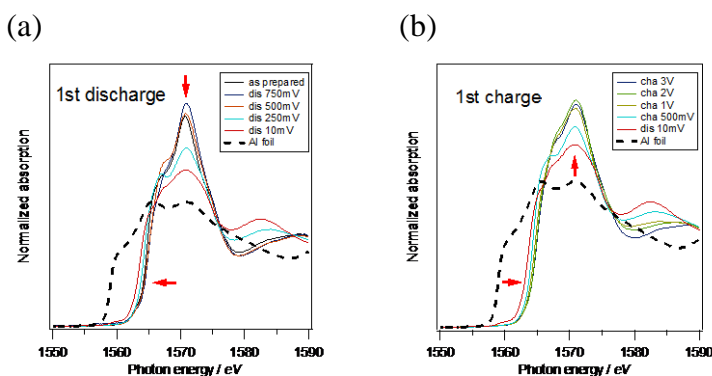


Fig. 3. Al K-edge XANES spectra of the Ni-Al oxides during (a) discharge and (b) charge processes.