

R1524-R1564

XAFS 測定による元素添加 2L-フェリハイドライトの添加成分の存在状態と Li イオン充放電機構の解明

XAFS analysis of 2-line ferrihydrite electrode for studying charging and discharging mechanism of Li-ion battery

松本 修治^a, 高田 潤^a, 光原 圭^b, 太田 俊明^b
Syuji Matsumoto^a, Jun Takada^a, Kei Mitsuhashi^b, Toshiaki Ohta^b

^a岡山大学大学院自然科学研究科, ^b立命館大学 SR センター
^aGraduate School of Natural Science and Technology, Okayama University,
^bThe SR Center, Ritsumeikan University

Al 添加 2 ラインフェリハイドライトの Al-K XAFS 測定を行い、XANES スペクトルの吸収端エネルギー値のシフトから Al が酸素 4 配位の状態と 6 配位の状態が混在していることを確認した。また、Al 量が多いほど 4 配位が優勢になることも分かった。

It was confirmed that aluminum ions of 2-line ferrihydrite are mixed in the state of oxygen 4 coordination of state and 6 coordination by XAFS analysis. In addition, the proportion of four-coordinate Al increases as the ratio of Al₂O₃ increases.

Keywords: 2-line ferrihydrite, electrode, Li-ion battery, amorphous, XAFS

背景と研究目的: 鉄酸化細菌によって作られた約 3 nm のナノサイズ非晶質酸化鉄から成るチューブ状の構造体であるバイオジナス酸化鉄(L-BIOX)が、Li イオン電池負極材料として良好な充放電特性を有することが見出されている^[1]。この L-BIOX 電極の充放電機構は、L-BIOX への Li 挿入によって鉄が金属状態まで還元され、Li 脱離によって酸化物に戻る、いわゆるコンバージョン反応であることが示されている^[1]。さらに、Si-K および P-K 軟 X 線 XAFS 実験で、SiO₄ 四面体が孤立しており、Li が侵入することで Li₄SiO₄ 類似になることなど、局所構造の解析で充放電機構の解明が進んでいる^[2]。

我々は、上記の BIOX における天然のバクテリアの生命活動に学び、新たな材料創生を目指している。特に LIB 負極材料として、L-BIOX と同様に低結晶性酸化鉄である 2 ライン-フェリハイドライト(2L-Fh)が負極に好適な材料ではないかと考え、元素添加 2L-Fh を合成し、現在充放電特性の評価を進めている。

本報告では、Al を添加した 2L-Fh 中での Al の酸素配位数を Al K-XAFS 測定で評価した結果を報告する。

実験: Al 添加 2L-Fh は以下の手順で合成した。

- (1) 硝酸鉄9水和物と硝酸アルミニウム9水和物を Al/(Al+Fe): 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 になるように秤量し、乳鉢で混合
- (2) 硝酸鉄9水和物の12倍モル量の炭酸水素アンモニウムを加え、乳鉢でペースト状になるまで混練
- (3) ペーストを約12時間静置
- (4) ペーストを蒸留水に懸濁し、吸引濾過して粉末を回収し、2日間減圧乾燥
- (5) 120°C の真空雰囲気中で約12時間乾燥

XAFS 測定においてチャージアップを緩和するために導電性カーボンと混合し、銅箔に塗布し、立命館大学 SR センター BL-13 にて、Al の K 吸収端 XANES 測定をおこなった。分光結晶は KTP(011) を使い、測定モードは試料電流による全電子収量法にて行われた。

参照物質として、Al 金属箔、 α -アルミナ、40Li₂O · 15Al₂O₃ · 45SiO₂ ガラス(LAS-glass)、47Li₂O · 2Al₂O₃ · 51P₂O₅ ガラス(LAP-glass) を用いた。ガラス中の Al の酸素配位数は ²⁷Al 核磁気分光スペクトル(NMR) で定量した。

結果、および、考察： Fig. 1 に参照物質の Al K 吸収端 XANES スペクトルを示す。Al 金属と代表的な酸化物である α -アルミナの吸収端エネルギーはそれぞれ約 1558eV と 1565eV であり、ピーク形状も全く異なっており、明確に区別できる。

LAS-glass 中の Al 配位数は 4 配位が 97%、LAP-glass 中の Al 配位数は 6 配位が 90%であることを NMR で確認した。共に Al が 6 配位で存在する α -アルミナと LAP-glass の吸収端エネルギー(E_0)とピークのおおよその形状は類似していた。一方、LAS-glass 中の Al は 4 配位で存在し、 α -アルミナと比べると E_0 は低エネルギー側シフトし、吸収端から数えて 2 番目のピークが小さいなど、 α -アルミナとは明確に異なっていた。

上記の結果から、酸化物ガラスの E_0 が Al の酸素配位数に相関すると判断し、価数評価の指標になると考えている。本研究の対象である 2L-Fh は非晶質の酸化鉄であり、2L-Fh 中の Al は上記のガラスに類似した環境に存在すると考えられる。

Fig.2 に Al 添加 2L-Fh の E_0 と Al_2O_3 含有量の関係を示す。 E_0 は規格化した時のピーク強度が 0.5 を示すところのエネルギー値、 Al_2O_3 含有量はモル比で $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ の分析値をそれぞれ表した。

Al 添加 2L-Fh の E_0 は全て LAS-glass と LAP-glass の間の値であり、Al は酸素 4 配位と 6 配位の状態が混在していることが伺えた。 Al_2O_3 量が多いほど、LAS-glass の値に近い傾向があり、4 配位が優勢になる傾向であった。

今回の測定では、充放電前後の電極サンプルの測定、添加物を Si, P などに変えた 2L-Fh なども測定し、現在解析を進め有用な知見が出つつある。今後、解析結果をまとめて報告させていただきたい。

文 献

[1] H. Hashimoto, G. Kobayashi, R. Sakuma, T. Fujii, N. Hayashi, T. Suzuki, R. Kanno, M. Takano, J. Takada, ACS Applied Materials & Interfaces **6** (2014) 5374.

[2] R. Sakuma, H. Hashimoto, G. Kobayashi, T. Fujii, M. Nakanishi, R. Kanno, M. Takano, J. Takada, Materials Lett. **139** (2015) 414.

論文・学会等発表 (予定)

2016 年度中に XAFS 解析中心の論文等を投稿する

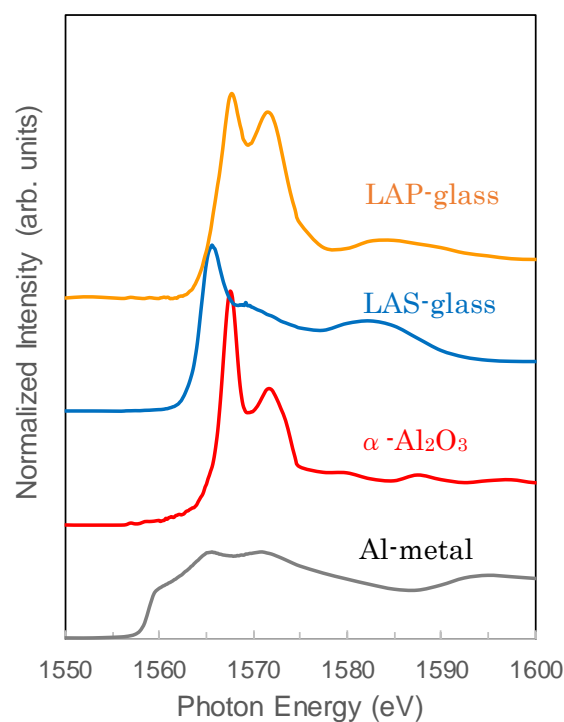


Fig. 1. Observed Al K-edge XANES spectra of Al-reference samples.

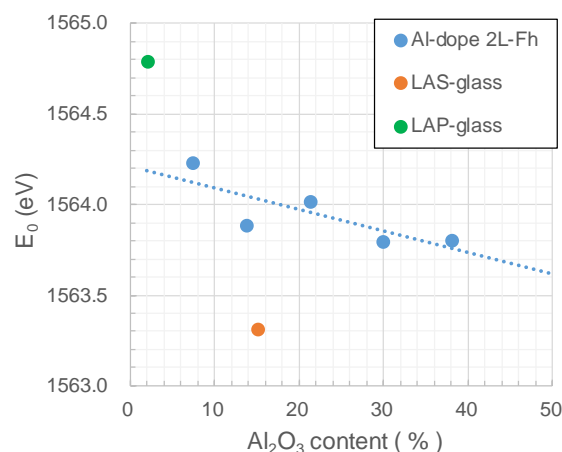


Fig. 2. Correlation of E_0 value and Al_2O_3 amount