

R1574

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時の酸素イオンの電子状態

Electronic state analysis of the binary metal oxide conversion material containing aluminum ion by XAFS measurement

園山 範之^a, 吉田 怜史^a, 塚田 哲也^a, 水野 晃爾^a, 青井 智克^b,

Noriyuki Sonoyama, Tetuya Tukada, Teruchika Mizuno, Satoshi Yoshida, Tomokatsu Aoi

^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すが、反応機構については未知な点が多い。本研究では Ni-Al 系酸化物固溶体において、酸素 K 端 XANES 測定によりその反応の追跡を行い、その反応機構を考察した。

In order to investigate structure change 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. Structure change of Ni-Al binary metal oxides was investigated by using XANES measurement at oxygen absorption edge during charge-discharge process. It was found that absorption of oxide ion for solid solution anode material showed pseudo-reversible shift during charge-discharge for Ni-Al binary metal oxides, whereas the absorption edge of the oxide ion did not show reversible shift for NiO system.

Keywords: layered hydroxides, oxygen K edge XANES, anode material of lithium ion battery
を焼成することにより、Ni-Al

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 [1, 2]、Al K 端 XAFS 測定により充放電中の Al 吸収端の可逆的シフトを確認し、改善された電気化学特性が Al の酸化還元起因する可能性を示した。しかし、この反応機構は複雑で、特に反応中に金属の酸化・還元とともに結合している酸素は、一度解離し、リチウムイオンとイオン結合を形成すると言われているが、その過程については研究例も少なく、不明な点が多い。そこで Ni-AILDH を前駆体として用い、それ

複合金属酸化物のナノ微粒子を作成し、電気化学特性を評価するとともに、充放電過程の酸素 K 端の XANES 測定を行い反応機構に関する考察を行った。

実験: 大気下で $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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 300°C において低温熱処理することにより、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 $\text{LiPF}_6(\text{EC}/\text{DEC}, 3:7(\text{v}/\text{v}))$ として、各電位まで充放電を行い、アルゴン置換グローブボックス中で分解し、洗浄後トランスファーピッセルへ移し、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-11 にて、Ni-Al LDH 焼成体と標準試料の酸化ニッケルの酸素の K 吸収端 XANES 測定をおこなった。分光には 600 line/mm の回折格子を用い、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：岩塩型構造中の予想される 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。

酸素 K 端における NiO 試料の充放電前、放電後、初回サイクル後の XANES スペクトルを Fig. 2 に示す。酸素の XANES の厳密な帰属は、電解液や電極表面に形成される固体電解質界面 (SEI) に酸素が含まれるため困難であるが、530 eV 付近の吸収は酸化ニッケルの酸化物イオンに、また 540 eV 付近の吸収は放電生成物の酸化リチウムへ帰属されると思われる。NiO では含有酸素の吸収は 530 eV に現れ、還元により 531 eV へシフトしている。この還元後の吸収が酸化ニッケルのものか表面に生成する SEI の影響によるものかは不明である。以降の酸化過程において、酸素の吸収端は低エネルギー側へのシフトを見せるものの元の位置まで戻らなかった。Ni-Al 固溶酸化物の放電 (還元) 過程、充電 (酸化) 過程の XANES スペクトルを Fig. 3(a), (b) に示す。還元過程で 530 eV 付近の吸収は還元と共に高エネルギー側へシフトし、539 eV 付近のピークの増加は還元に伴う酸化リチウムの生成を示唆している。一方、酸化過程では 530 eV 付近の吸収は酸化に伴い、完全に元の位置に戻らなかったが低エネルギー側へシフトした。このことは NiO に比べ、酸素が反応前の電子状態に近い状態へ回復していることを意味している。我々はこれまでに Ni 及び Al K 端の XANES 測定にから、コンバージョンした Ni-Al 二元系酸化物固溶体が酸化過程で元の固溶体構造を再生することを示すデータを報告している。[2, 3] 今回のデータと併せて考えると、Ni-Al 系固溶体はコンバージョン後に、固溶体構造を再現するため、酸素の電子状態もある程度反応前に近い状態に回復すると思われる。また、酸化に伴い 540 eV 付近の吸収強度が減少しているが、これは酸化による酸化リチウムの分解に起因すると考えられる。

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.
 [3] 園山、小笠原、 田、2014 年度 立命館大

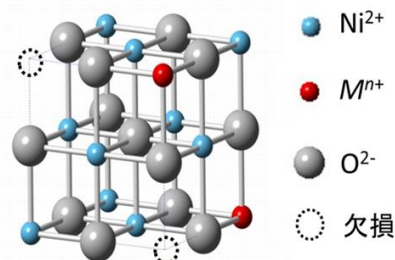


Fig. 1 The structure model for binary metal oxides.

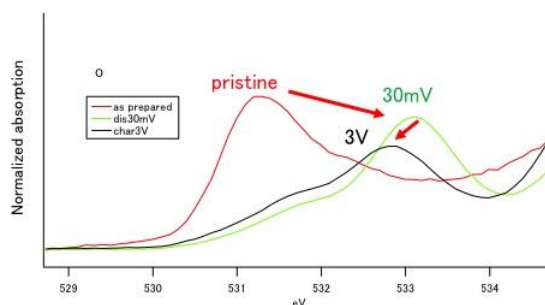


Fig. 2 oxygen K-edge-XANES spectra of NiO.

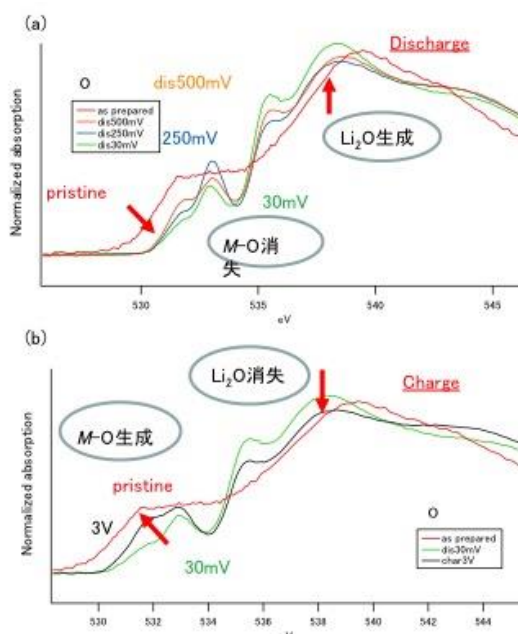


Fig. 3. oxygen K-edge-XANES spectra of Ni-AlO system during (a) discharge and (b) charge processes.