

層状複水酸化物を前駆体とする複合金属酸化物微粒子のリチウム電池負極としての充放電反応機構

Charge-discharge mechanism as a lithium ion battery anode of multiple metal oxide nano size particle synthesized using Layered double hydroxide

園山 範之*

名古屋工業大学, 〒466-8555 名古屋市 昭和区 御器所町

Noriyuki Sonoyama*

Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology

Gokiso-cyo, Showa-ku, Nagoya, 466-8555, Japan

1 はじめに

近年、次世代リチウム電池の開発に向け、高容量・高出力・サイクル性等に優れた新規負極材料の研究が盛んに行われている。CoO や NiO などの遷移金属酸化物は、低電位領域においてリチウムイオンと可逆的に反応し、酸化リチウムと遷移金属微粒子を生成するコンバージョン反応により大きな容量が得られることが報告されている^[1]。しかし、低電位領域における容量が小さいこと、大きな電圧ヒステリシスが存在すること、サイクル特性が悪いことなど多くの課題が存在する。これらの解決策として、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、当研究グループでは、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) に着目し、電気化学特性の向上を目指している。

LDH は二価金属と三価以上の金属が平面状の水酸化物シートを形成しており、層間に正電荷補償のためのアニオン、結晶水を含む層状化合物として知られている。本研究では LDH の低温焼成によって得られるナノ微粒子複合体に注目した。LDH を 500°C 未満の低温領域で焼成すると、母構造である二価金属酸化物中に三価以上の金属イオンが固溶した陽イオン欠損型ナノ微粒子を形成すると考えられており、これまでに当研究グループでは、酸化還元電位の低い Al や Ti などの軽金属を固溶させた LDH 焼成体が反応電位を低下させ、良好な負極特性を示すことを報告してきた^{[2]-[4]}。しかし、これら軽金属の充放電過程反応性や、詳細な構造については未だ明らかではない。

そこで本研究では、M-Al (M = Mn, Zn)LDH 焼成体を合成し、その電気化学的酸化還元過程で XAFS 測定を行うことにより、LDH 焼成体がリチウムイオン電池負極材料として価数変動や構造変化する過程を追跡した。さらに、LDH を焼成することにより得

られる金属酸化物へ固溶させた Al の反応性が電池特性に与える影響について考察した。

2 実験

Mn²⁺ 及び Zn²⁺のいずれかと Al³⁺を含む水溶液に、NaOH・Na₂CO₃ 混合溶液を滴下する共沈法により LDH を合成した。得られた LDH を 400°C で焼成し、X 線回折測定により試料を同定した。得られた焼成体をアセチレンブラック及び PTFE と混合して電極合剤を作成した後、ペレットで表面を平滑化した後、電気化学測定及び XAFS 測定を行った。電気化学特性は対極に金属リチウム、電解液に LiPF₆ を含む EC/DEC (v/v = 3/7) 混合溶液を用いてハーフセルにて評価を行った。特定の電位まで充放電を行った電極をグローブボックス内で取り出し、測定用セルへ移した後、Ar 雰囲気下で母体金属及び導入金属の K 端における ex-situ XANES 及び EXAFS 測定を行った。遷移金属 K 端の測定は、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-9C において Si(111) 結晶モノクロメーターを用いて行った。

3 結果および考察

Fig.1 に予想される低温焼成後の Zn-Al-LDH 焼成体の構造を示す。LDH の加熱により、180~300°C の温度範囲で層間の水の脱離が起り、300~450°C の温度範囲で水酸基の脱水縮合及び層間アニオンの分解脱離が生じる。この温度領域においては置換金属が母体である遷移金属に固溶した酸化物が生成すると考えられる。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。三価の置換金属 2 原子につき、1 原子の陽イオン欠損サイトが生じると推定される。

焼成体の XRD パターンからウルツ鉱型構造を有する ZnO の反射が観測されたが、Al 酸化物の反射が確認されないことから、Al が固溶した Zn 酸化物が得られたと考えられる。

Zn-Al-LDH 焼成体の各充放電過程における Zn K 端の XANES スペクトル変化を Fig.3 に示す。充放電過程で可逆的な吸収端のシフトとピーク強度の変化が確認された。Al K 端のスペクトルでも酸化還元

反応が確認されたが、充電過程では Al の反応性が低下していることが示唆された。また、本来 Al_2O_3 はコンバージョン活性を示さないが、本研究のように母体金属に固溶させることで電子とリチウムイオンが供給されるため、充放電反応において固溶した軽金属も反応活性を示すと考えられる。

- [2] Z.Quan, *et al.*, *J. Mater.Chem.A.*, **1**, pp8848-8856 (2013).
 [3] Z. Quan, *et al.*, *Solid State Ionics.*, **62**, pp128-132 (2014).
 [4] Z. Quan, *et al.*, *Solid State Ionics.*, **268**, pp268-272 (2014).

*sonoyama@nitech.ac.jp

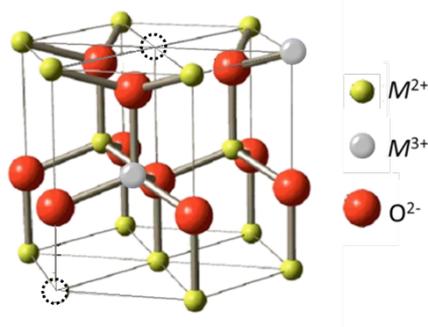


Fig.1 The structure model for Zn-Al multiple metal oxide.

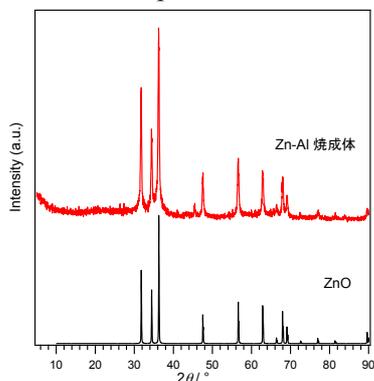


Fig.2 XRD patterns for multiple metal oxides obtained by calcination of $\text{Zn}_2\text{-Al-LDH}$ at 400°C .

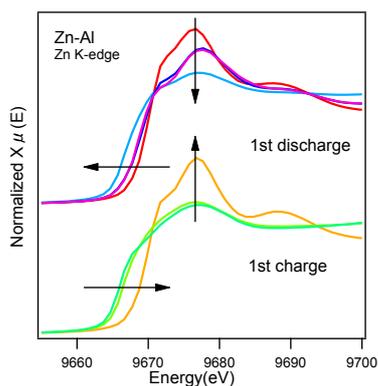


Fig.3 Normalized Zn K-edge XANES spectra during discharge and charge process for $\text{Zn}_2\text{-Al}$ oxides.

参考文献

- [1] P. Poizot, *et al.*, *Nature*, **407 6803**, pp496-499 (2000).