

オペランド XAFS 測定を用いた リチウム空気電池正極触媒の構造変化の追跡と解析 Tracking Structural Changes of MnO₂ Catalyst for Lithium–Air Battery by *Operando* XAFS Measurement and Analysis

内藤遥, 島山義清*, 白石壮志
群馬大学大学院理工学府

〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

Haruka NAITO, Yoshikiyo HATAKEYAMA and Soshi SIRAIISHI
Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan

1 はじめに

リチウム空気電池(Lithium–Air Battery: LAB)は、負極に金属リチウム、正極に多孔質炭素を用いる蓄電池である。リチウムイオン電池を凌駕する容量を有し、次世代の蓄電池として注目されている。LABの放充電反応の模式図を図1に示した。

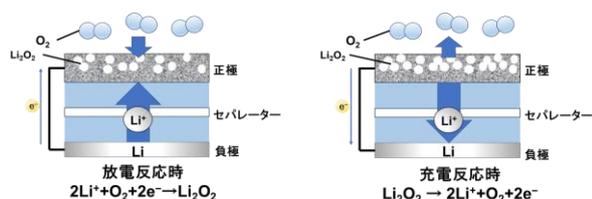


図1 LABの放充電反応模式図

放電時に金属リチウムが溶解し、空気極上で酸素とリチウムイオンが反応することで、Li₂O₂が析出する。このLi₂O₂が絶縁性かつ電解液に不溶であり、酸素の拡散障害が生じる。また4 V以上に達する高い充電電圧が電解液の分解を引き起こし、蓄電池としての機能を失ってしまう。このような問題からLABは実用化に至っていない。

実用化に向け、様々な触媒を用いた研究が報告されている。特に金属酸化物触媒では、MnO₂を担持させた単層カーボンナノチューブ(SWCNT)が正極として優れた性能を示すことが確認されている[1]。しかし、放充電反応においてMnO₂がどのように機能しているか明らかではない。また電気化学キャパシタの分野ではFeドーピングによるMnO₂の導電性改善が報告されている[2]。そこで本研究ではMnO₂およびFeドーピングMnO₂を担持したSWCNT電極を調製して機能評価を行い、放充電中のMnの電子状態と構造変化をXAFSにより追跡した。

2 実験

水に超音波分散したSWCNT溶液にKMnO₄とFeSO₄・7H₂Oを添加しよく混ぜた。この混合溶液を反応容器に入れ165 °Cで2時間30分水熱合成させた。合成できたMnO₂、FeドーピングMnO₂が担持されたSWCNT溶液を吸引ろ過してシート状にした。こ

のシートを直径15.5 mmの円盤状に打ち抜き電極とした。

作製した電極をアルゴングローブボックス内でガラス繊維セパレータと共に電解液に10分含浸させた。電解液は1 MのLiTFSA/TG溶液を用いた。オペランド測定用二極式セル内に金属Li、セパレータ、空気極、拡散紙の順に積層させて、セルを組み立てた(図2)。セルには中心に孔が空いており、この孔にはポリエーテルイミドフィルム、スペリオ UT-Fを窓として貼り付けた。また、セパレータの中心に直径5 mm、金属リチウム及び拡散紙の中心に直径6 mmの穴を開けたものを使用し、窓材と空気極のみにX線が当たるようにした。

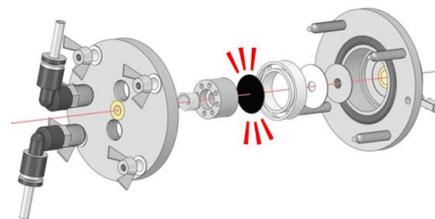


図2 オペランド測定用二極式空気電池用セル

放電測定は定電流法(0.5 mA)で電圧2.0–4.0 V、制限容量500 mAh/gで4サイクル行った。測定温度は40 °Cとした。XAFS測定は放電測定と同時にセル中の電極にX線を照射し、Mn K-edgeの測定をBL-9Cにて行った。測定は透過法、Quick modeで行った。エネルギー範囲を6100–7200 eVに設定し、放電開始と同時に測定を開始し、データを90秒毎に保存した。また、同放電測定条件で120サイクルをしてサイクル不可能になった電極をStep scan modeで測定した。

3 結果および考察

図3に各電極を100サイクルした時の放電曲線、図4に充電容量変化の比較を示した。まず触媒担持による電極の性能向上が明らかである。さらに図3より、Fe-MnO₂電極がMnO₂電極よりサイクル性能が高いことが分かる。また、図4の充電容量の比較

から、 MnO_2 電極に比べて Fe-MnO_2 電極がより安定して充電されていることがわかった。

オペランド XAFS 測定時の放電曲線 (Fe-MnO_2 電極) を図 5 に示した。 MnO_2 電極も同様の曲線を示している。また、図 6 に各電極のオペランド XAFS 測定時の生データを並べた 3D グラフを示した。放電サイクルに合わせてスペクトルが上下に変化していた。サイクル初期の大きな変化は不可逆膨張によるものと推察される。

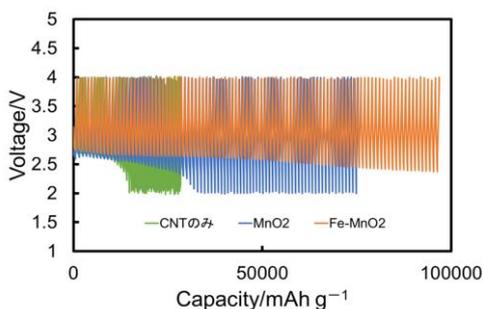


図 3 放電サイクル曲線比較

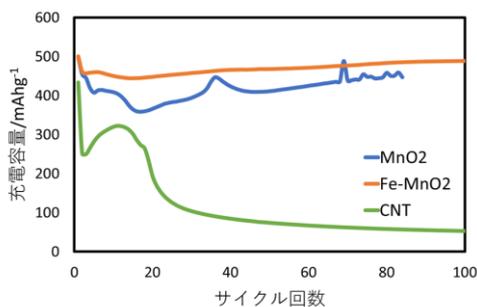


図 4 充電容量比較

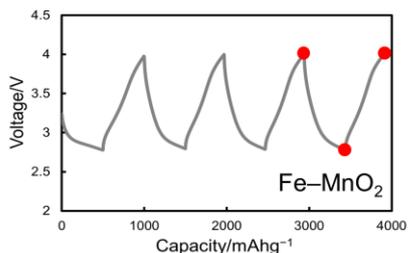


図 5 オペランド測定時の放電プロファイル

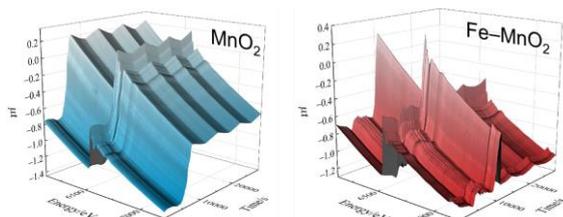


図 6 オペランド XAFS スペクトルの変化

図 5 の赤点で示した 4 サイクル目の放電前、放電後、充電後のスペクトルの比較を行った。 Fe-MnO_2 電極の Mn-K-edge の規格化 XANES スペクトルを図 7 に示した。放電中に低エネルギー側、充電中に高エネルギー側に吸収端がシフトした。これは放電中に Li^+ が挿入され電荷補償により Mn が酸化、充電中に挿入された Li^+ が脱離して Mn が還元されたことを示すと考えられる。 MnO_2 電極も同様の挙動を示した。

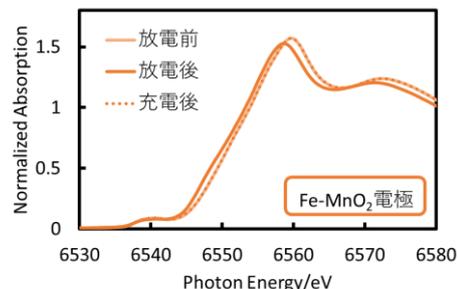


図 7 Mn K-edge の XANES スペクトル

図 8 に 4 サイクル目の XANES スペクトルの半吸収点の変化を示す。 MnO_2 電極と比較して Fe-MnO_2 電極が全体的に高エネルギー側にシフトしており、 Fe ドープにより Mn の価数が大きくなっていると考えられる。

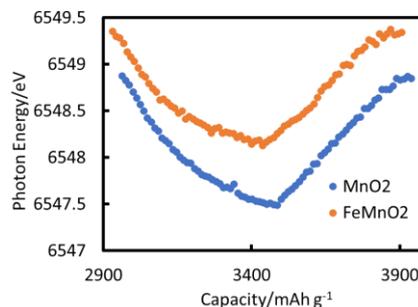


図 8 4 サイクル目のスペクトルの半吸収点の変化

図 9 に試験前の電極と 120 サイクル後の各電極のスペクトルの比較を示した。さらに、図 10 に Fe-MnO_2 電極は 300 サイクル後の電極のスペクトルと標準試料の Mn のスペクトルの比較を示した。120 サイクル後では吸収端はどちらの電極も高エネルギー側にシフトした。これは Mn の酸化が進行していることを示す。 Fe-MnO_2 電極では 300 サイクルまで成功した。この 300 サイクル後の電極は低エネルギー側に大きくシフトし、 Mn のスペクトルの形状に近づいた。これは電極中の Mn が還元され、 MnO_2 ユニットが崩壊していることを示すと考えられる。

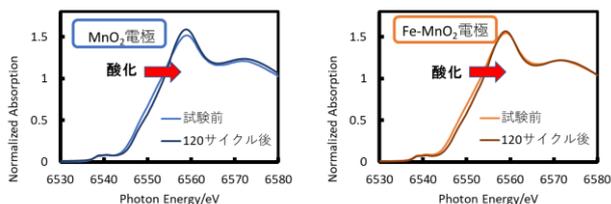


図9 120サイクル後の電極のスペクトル

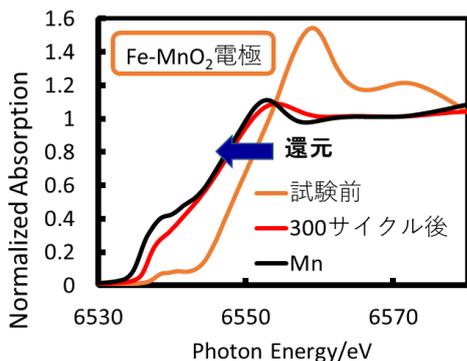


図10 300サイクル後の電極のスペクトル

価数が判明している標準試料の吸収端の位置の比較からサイクル中の3点（放電前、後、充電後）でのMnの価数を推測した。図11に標準試料の半吸収エネルギーと価数の関係、図12に各電極の推察した平均価数を示す。電極に担持されたMnO₂は平均価数が全体的に大きい事が分かった。これは結晶のナノサイズ化や電解液の影響によるものと推察している。

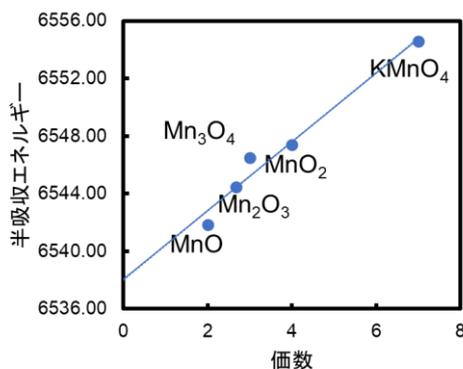


図11 標準試料の半吸収エネルギーと価数の関係

図13に4サイクル目の放電前後と充電後のEXAFSのフーリエ変換を示した。フーリエ変換のピークは2つであり、第1ピークはMn-O、第2ピークはMn-Mnの結合に対応している。放電中に第2ピーク強度が小さくなっていることがわかる。これはMn-Mnの結合の減少に対応しており、MnO₂ユニット間の結合が開裂していると考えられる。MnO₂電極と比

較してFe-MnO₂電極のピーク強度減少は小さい。また充電中にピーク強度が完全に回復していることから、再結合していると考えられる。この開裂と再結合は放充電に対応していることからMnO₂のトンネル構造へのLi⁺の挿入脱離に起因すると推察する。

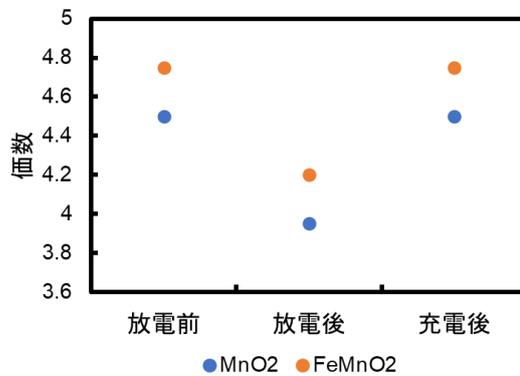


図12 各電極状態の推察した平均価数

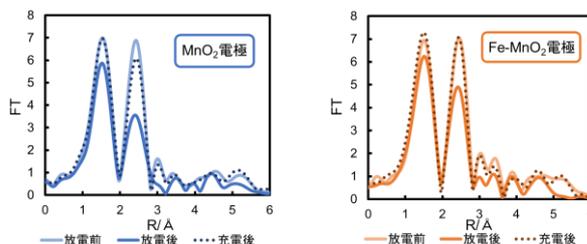


図13 各状態のフーリエ変換スペクトル

図14に試験前の電極と120サイクル後の電極のフーリエ変換スペクトルを示した。MnO₂電極のサイクル後の電極でMnO₂の構造が大きく変化したことが示唆された。一方、Fe-MnO₂電極は構造が維持されている。120サイクル後の電極ではMnO₂電極はサイクルが不可能になっていましたが、Fe-MnO₂電極はまだサイクル可能な状態であった。このことから、FeドーピングがMnO₂の再結合を促進し、サイクル性能を上昇させていると考えられる。

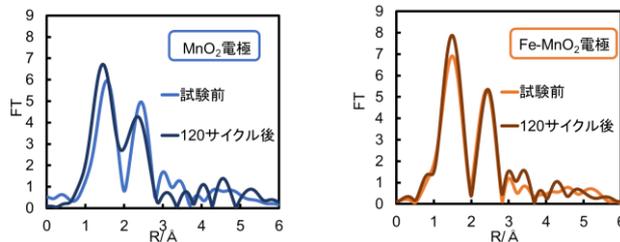


図14 120サイクル後のフーリエ変換スペクトル

4 まとめ

本研究ではSWCNTにMnO₂およびFeドーピングMnO₂を担持した電極の機能評価とMnの構造変化追跡を行った。機能評価の結果、触媒担持電極のサイクル

特性が向上している事を確認出来た。また、Fe ドープが触媒効果を高めていることも確認出来た。

XAFS 測定では、放充電に対応した Mn の価数変化や構造変化が確認出来た。この結果から MnO₂ のユニットが放充電と共に開裂と再結合していると考えた。またサイクル不可能となった電極の XAFS 結果から、サイクルを重ねる毎に放電時の MnO₂ の構造変化が充電時に戻りきらなくなり、MnO₂ の構造が崩壊していると考えられる。Fe-MnO₂ 電極の放充電中の価数変化や構造変化が MnO₂ 電極と比較して小さく、さらに比較的可逆的にみえることから、Fe ドープが MnO₂ の構造維持に寄与していると考えられる。

謝辞

本研究は近藤記念財団 (2019-01)、科研費基盤 C (19K04998)、科研費基盤 B (21K05255) の支援を受けて行われた。また本研究で用いた SWCNT、SG101 はゼオンナノテクノロジー株式会社にご提供いただいた。関係各位に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] F. Wang, et al., *ChemistrySelect*, 1, 6749–6754 (2016).
- [2] H. Usui, et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 8, 9165–9173 (2020).

成果

第 50 回炭素材料学会年会にて学生優秀発表賞受賞

* y-htkym@gunma-u.ac.jp