

欠陥含有複合金属酸化物ナノ粒子へのリチウム脱挿入反応機構解明 Study of Intercalation Mechanism into Nano-sized Multiple Metal Oxide with Metal Ion Vacancy

園山 範之*

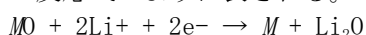
名古屋工業大学, 〒466-8555 名古屋市 昭和区 御器所町

Noriyuki Sonoyama*

Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology
Gokiso-cyo, Showa-ku, Nagoya, 466-8555, Japan

1 はじめに

遷移金属酸化物ナノサイズ微粒子とリチウムイオンとのコンバージョン反応は 2000 年に Tarascon らの研究グループにより発見された。¹⁾ その反応は以下の反応式のように表される。



ここで M はニッケル、コバルト、銅、鉄などの遷移金属を表す。コンバージョン反応は金属酸化物が解離し、酸化リチウムと金属微粒子を生じるものであり、反応は多段階の酸化還元反応を経るため黒鉛や $Li_4Ti_5O_{12}$ のようなインターカレーション系材料に比べて大きな容量を示し、出力特性にも優れる。また、鉄やニッケルなど比較的安価で資源埋蔵量も豊富な原料を用いることができるため、次世代材料として非常に期待された材料である。しかし、この金属酸化物微粒子系のコンバージョン負極材料には大きな欠点がある。酸化コバルトの充放電では、還元時には金属リチウムに対し、1.5 V 程度の電位にプラトーを示すのに対し、酸化曲線では 2.3 V 程度の電位にプラトーを示す。この酸化/還元時の電位差は充放電時のエネルギー損失を引き起こす。容量に関しては、酸化曲線は反応開始後、急峻な電位上昇を示し、酸化ニッケル系では容量は、268 mAh/g まで低下し、酸化コバルト系でも 1.5 V までの酸化容量は全酸化容量の 15% 程度の 100 mAh/g となる。

¹⁾ 二次電池では電池の放電時の電圧は、正極の還元電位と負極の酸化電位の差として与えられるため、酸化曲線の高電位領域は用いることが出来ない。1.5 V を酸化電位の上限とすると、コンバージョン負極材料 酸化コバルトの全容量のうち 20% 程度しか負極容量として使うことしかできない。この電圧特性を改善するためには、異種金属の導入が有効であると考えられるが、以下のような条件を満たすことが望ましいであろう。1. 粒成長を抑制するため低温において複合体の合成が可能である、2. 複合体の電子導電性が高い、3. 多様な固溶体形成が可能であり高い酸化数の金属を含有できる、4. リチウムイオンが拡散可能な構造を有する。

これらの条件を満たすことが出来る複合酸化物合成のために、我々の研究グループでは層状復水酸化

物 (layered double hydroxide : LDH) を前駆体として注目し、研究を行って来た。²⁾⁻³⁾ $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{1+x}[A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$ の組成の LDH を低温 (300~500°C 程度) することにより、層間に存在する陰イオンと層間の結晶水が脱離するとともに、水酸基間で脱水縮合し $M^I M^{II}$ を含む複合酸化物が生成する。この際、母体は二価イオン酸化物と同じ構造を有する固溶体となる。すなわち、 M^I がニッケルであれば、岩塩型構造となる。 M^{III} は三価だけでなく、 Ti^{4+} などの多価のイオンでも合成出来ることが知られている。金属イオン中の 25~33% を M^{II} が占めるため正電荷が負電荷に比べて過剰となり、この複合酸化物は電気中性条件のために構造内に陽イオン欠損が導入されると考えられるがその構造は詳細には報告者な知る限り明らかにされていない。本実験では、LDH 焼成生成物の XAFS 測定と解析により微細構造の特定を試みた。

2 実験

前駆体となる LDH は 2 価、3 価金属 (M^{II} : Mg, Ni 等、 M^{III} : Fe, V 等) の硝酸塩もしくは塩化物の混合溶液 ($M^{II}:M^{III}=2:1$) に水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合溶液を滴下し、共沈法で合成した。得られた LDH を 300°C から 500°C で焼結することにより目的物である複合金属酸化物を得た。各試料の同定は粉末 X 線回折により行い、ICP 測定により試料の組成を決定した。電気化学特性の評価にはコインセルと HS セルを用い、負極にリチウム金属、電解液には 1M $LiPF_6$ -EC:DEC (3:7 v/v%) を使用した。電気化学特性評価は定電流充放電とインピーダンス測定により行った。試料の電荷変化、構造変化は *ex-situ* XANES 及び EXAFS 測定により行った。XAFS 測定はビームライン BL-7C または 9A において、Si(111) 結晶モノクロメーターを用い、必要に応じて 3 倍波の影響を除くために、80 %デチューン条件で行った。X 線の検出には、参照、試料側共に N_2 30 %, Ne 70 % 雰囲気電離箱を用いた。充放電後の試料をグローブボックス内で取り出し、マイラーフィルムの窓を有するセル中に試料を入れ、 He 雰囲気中に密閉して行った。

3 結果および考察

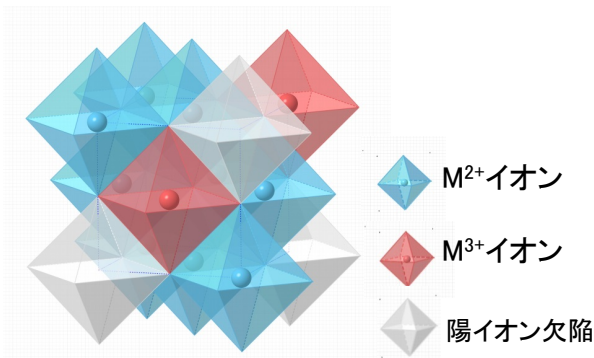


Fig. 1 LDH 焼成生成物の構造モデル

二価イオンとして Mg^{2+} を三価イオンとして Fe^{3+} を 2 : 1 の割合で含む Mg_2-Fe LDH を合成した。得られた LDH を低温 (300~500°C 程度) で焼成することにより、層間に存在する陰イオンと層間の結晶水が脱離するとともに、水酸基間で脱水縮合し $M^I M^{II}$ を含む複合酸化物が生成する。上述した様に、この母体は二価イオン酸化物と同じ構造を有する固溶体となる。現在の系の場合、 M^I が Mg^{2+} であるため、岩塩型構造が得られる。また、金属イオン中の 33% を M^{II} が占めるため正電荷が負電荷に比べて過剰となり、電気中性条件のために構造内に陽イオン欠損が導入されると考えられる。Fig. 1 に固溶体の構造モデルを示す。²⁾

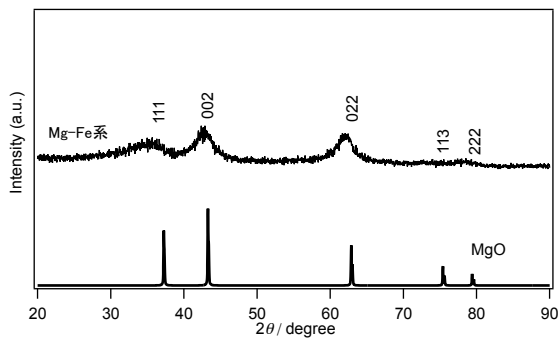


Fig. 2 Mg_2 -LDH 焼成生成物の X 線回折図形

表 LDH 焼成により得られた複合酸化物の特性

試料	Mg-Fe系
組成	$Mg_{0.57}Fe_{0.20}Va_{0.14}O$
粒径 (nm)	9.0
BET 表面積 (m^2g^{-1})	120.5
脱挿入理論容量 ($mAhg^{-1}$)	81.5
全還元理論容量 ($mAhg^{-1}$)	1169
酸化容量 (0.02~1.5 V)	477

母体である MgO 中に Al^{3+} イオンと陽イオン欠陥が二価イオン、三価イオンと電荷補償のための生じる陽イオン欠陥がランダムに分布している構造モデルを想定した。この相は準安定相と思われる、焼結温度を上げるとスピネルなどのより安定な相へ転位する。この相の詳細な構造を調べるために、 Mg_2-Fe LDH を 300°C で熱処理した試料の X 線回折測定と EXAFS 測定を行い、構造解析を行った。²⁾ X 線回折図形の回折パターンは、酸化マグネシウムと同様の岩塩型のもとの一致した。(Fig. 2) 表に ICP 発光分析から決定したこの試料の組成比とその他の特性を示す。EXAFS スペクトルのフーリエ変換図形を、組成比をもとにして構築した Fig. 1 の構造モデルを用いてフィッティングを行ったところ、Fig. 3 に示した様に実測と良い一致を示したことから、推定した様な陽イオン欠損を含む $M^I M^{II}$ 酸化物固溶体得られていることが明らかになった。

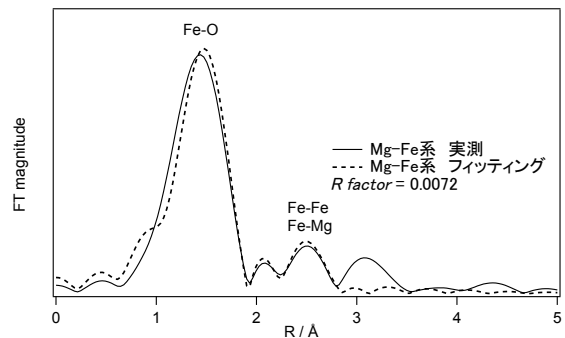


Fig. 3 Mg_2-Fe 系複合酸化物の EXAFS スペクトルとフィッティング結果

4 まとめ

本研究により LDH 焼成により得られた固溶体の微細構造を明らかにすることが出来た。軽金属や多価金属を固溶させることにより低電圧領域の容量を従来品の 270 mAh/g から 821 mAh/g まで大幅に改善することが出来た。

参考文献

[1] P. Poizot, et al., *Nature*, **407**, 496-499 (2000).
 [2] Z. Quan et al., *J. Mater. Chem. A*, **1**, 8848-8856 (2013).
 [3] Z. Quan et al., *Solid State Ionics*, **62**, 128-132 (2014).