

バルク敏感硬 X 線光電子分光によるリチウムイオン電池電極用
プルシアンブルー類似体材料の電子状態解析
Bulk-Sensitive Hard X-ray Photoemission Studies of Prussian Blue
Analogues for Lithium-Ion Battery Electrodes

朝倉 大輔^a, 大久保 将史^a, 工藤 徹一^a, 孫 珍永^b, 町田 雅武^b, 陰地 宏^b, 周 豪慎^a
Daisuke Asakura^a, Masashi Okubo^a, Tetsuichi Kudo^a, Jin-Young Son^b, Masatake Machida^b, Hiroshi Oji^b,
Haoshen Zhou^a

^a(独)産業技術総合研究所, ^b(財)高輝度光科学研究センター
^aAIST, ^bJASRI

新規リチウムイオン電池電極材料として有望なプルシアンブルー類似体 $K_2MnFe(CN)_6$ の、アルカリイオン脱挿入下における電子状態変化を、硬 X 線光電子分光によって調べた。K 脱離に伴い、Fe 2p 内殻スペクトルでは Fe^{2+} に加えて徐々に Fe^{3+} の構造が生じた。K 脱離後に Li 挿入を施した試料では、 Fe^{3+} の構造は完全に消失し Fe^{2+} のみが観測された。Fe は、アルカリイオンの脱挿入に対して可逆的に酸化還元している。一方で Mn 2p 内殻スペクトルに明瞭な変化は見られなかった。

キーワード： リチウムイオン電池電極材料、リチウム脱挿入反応、酸化還元準位

背景と研究目的：

車載用リチウムイオン電池の正極材料として $LiCoO_2$ 、 $LiFePO_4$ などの酸化物系材料が実用段階に入っているが、高電位、高充放電容量、高サイクル特性、低コストという要請の全てをクリアするには至っていないため、酸化物系の高性能化と並行して、新規な電極材料の開発が求められている。これまでにフランスのグループによって Metal Organic Framework (MOF) のひとつである MIL53 という物質が、リチウムイオン電池の正極材料として機能することが報告されている[1]。また、三重大学グループによって、MOF のプルシアンブルー類似体 (Prussian blue analogue: PBA、 $AMM'(CN)_6 \cdot nH_2O$ (A: アルカリ金属、M, M': 遷移金属)) の電気化学的な研究が報告されている[2, 3]。PBA は Li の脱挿入が可能な空孔を有し、かつレドックス活性な遷移金属を持つことから、MOF の中でも有望な材料として注目されている。しかし、充放電容量が数十 mAh/g であり[2, 3]、実用化(150 mAh/g 以上が求められている)には不十分である。

PBA の容量が不十分な原因のひとつは、相当量含まれる構造水にある[2, 3]。実際、我々はこれまでに $K_{0.14}Mn^{II}_{1.43}[Fe^{III}(CN)_6] \cdot 6H_2O$ を合成し、電気化学特性を調べたが、容量は 60 mAh/g であった[4]。この物質では、多くの K が欠損しており(0.14 までしか入らない)それに伴い $Fe^{III}(CN)_6$ もかなり欠損する。この欠陥に多量の構造水が入り込んでしまう。したがって、重量当たりの容量を増大させるためにはできるだけ構造水を減らし軽量にする必要がある。さらに、従来の PBA は 1 電子系のレドックス反応であり、 $MM'(CN)_6$ の遷移金属 M あるいは M' の片方しか酸化還元に参加しないと問題がある[4, 5]。

この問題を解決すべく、ごく最近、我々は構造水の少ない $K_2MnFe(CN)_6 \cdot 2.6H_2O$ を開発した。電気化学的に K を引き抜いた後、Li イオンの挿入/脱離を行うと、従来 PBA の 2 倍程度である 150 mAh/g の充放電容量が得られた。このことから、2 電子系のレドックス反応が起こっていると考えられるが、Mn と Fe がどのように酸化還元しているかは不明である。今後の電極材料のさらなる高容量化には、電気化学、イオニクス、および化学的な経験論や構造物性の観点に加え、電子物性の詳細な理解に基づくマテリアルデザインが必要である。以上の観点から、本材料の Mn と Fe のレドックス反応・電子状態の詳細な理解は、PBA 系はもちろん、他の物質に対しても電極性能の改善指針を与えると考えている。

Mn と Fe の電子状態を区別して観測する手段としては、K 端の吸収が起こる硬 X 線領域の X 線吸収分光や、L 端を調べる軟 X 線吸収分光が挙げられる。しかし、K 端の吸収は $1s \rightarrow 4p$ 遷移が圧倒的に優勢なため、遷移金属の 3d 軌道の直接観測には不向きである上、価数変化に伴うシフ

トが観測されても相対的な変化であるために価数の絶対値を決定するのは難しい。また、軟 X 線吸収分光測定により $2p \rightarrow 3d$ 遷移を直接観測できるが、シアノ基に結合した Fe L 端の吸収スペクトルは非常に複雑な多重項構造を示し[6]、単純に価数変化を議論するのには向いていない。実際、我々は上述の $K_{0.14}Mn_{1.43}[Fe(CN)_6] \cdot 6H_2O$ に対し軟 X 線吸収分光測定を行ったが、Fe L 端の吸収スペクトルは特異な形状を示し、Fe $3d$ 電子状態の同定が困難であった[5]。以上の観点から、アルカリイオンの脱挿入に伴う価数変化を同定するには、むしろ光電子分光 (X-ray Photoemission Spectroscopy: XPS) によって遷移金属 $2p$ 内殻の化学シフトを測定する方が適切と考えられる。しかし、通常の軟 X 線領域の XPS は表面敏感であるため、本研究のような清浄表面が得られない試料には不適切である。そこで、今回は検出深さが ~ 20 nm の硬 X 線領域の XPS を行うに至った。

実験：

$K_2MnFe(CN)_6 \cdot 2.6H_2O$ 試料は産総研で合成し、電気化学測定に際し、 $K_2MnFe(CN)_6 \cdot 2.6H_2O$ 粉末、導電材のアセチレンブラック、結着材のテフロンを 75 wt% : 20 wt% : 5 wt% の割合で混合し、ペースト化させた[4, 5]。このペーストをリチウムイオン電池用 3 極セルの正極に取り付け、電気化学的に K 脱離(充電)および Li 挿入(放電)を行った。充電および放電後に試料をセルから取り出し、エタノールで電解液を洗浄した後に真空乾燥を行った。今回は、K 量が 2.0(脱離前)、1.6、1.2、0.7、0.3(充電しきった状態)の試料と、K 脱離後に Li を挿入した(放電しきった状態)試料を SPring-8 に持ち込み、産業利用ビームライン BL46XU にて Mn $2p$, Fe $2p$, K $2s$ 内殻 XPS の *ex-situ* 測定を行った。励起光エネルギーは 7939 eV を用いた。

結果および考察：

図 1 に示すように、Mn $2p$ XPS は K 脱離過程および Li 挿入後いずれの状態でもブロードな構造を持ち、Mn の価数変化を明確に判定することはできなかった。このブロードな構造は、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 成分およびそれらのサテライトから成ると考えられる。 $K_2MnFe(CN)_6 \cdot 2.6H_2O$ は 2 価の Mn 化合物、2 価の Fe 化合物から合成しているため、少なくとも K 脱離前のスペクトルに関しては Mn^{2+} 成分のみが観測されると予想していた。一般的に Mn は酸化しやすいので、K 脱離前の Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 成分の一部は大気曝露による酸化・汚染等の外的要因による可能性があるが、 ~ 20 nm の検出深さであるので、試料内部にも本質的に Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 成分が存在していると言える。さらに、K 脱離および Li 挿入状態にも Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 成分があり、なおかつそれぞれにサテライト構造がある可能性も考えられる。本試料では Mn の一部が、シアノ基の C 側に配位していると考えられる。C 配位の Mn にも $Fe^{III}(CN)_6$ [6] や $K_{0.14}Mn_{1.43}[Fe(CN)_6] \cdot 6H_2O$ [5] の Fe L 端 XAS で観測されたような複雑な電荷移動が生じている可能性があるため、複数の価数や複雑なサテライト構造が常に共存していると思われる。これまでの電気化学測定より、本材料においては 150 mAh/g の高容量が得られ、K 脱離および Li 挿入に伴って Mn、Fe のいずれも酸化還元されると考えられるが、上記のような理由で、Mn の酸化還元反応が観測できなかったと推察される。

一方、Fe $2p$ XPS では K 引き抜きの後半の過程で元々の Fe^{2+} に加え、徐々に Fe^{3+} 成分が生じ、Fe が酸化されることが明らかになった(図 2)。充電しきった試料でも Fe^{2+} 成分が無くならない(一部の Fe が酸化されない)ことは、K を完全には引き抜かず 0.3 程度残ってしまうことと対応している。なお、K 脱離前のスペクトルで、 $2p_{3/2}$ 、 $1/2$ とともに高結合エネルギー側に裾が観測されたが、これは Fe^{3+} 成分ではなく試料の部分的な帯電によるものと考えられる。Li 挿入後の Fe $2p$ XPS は Fe^{2+} のみのピーク構造を示し、Fe の酸化還元反応がアルカリイオンの出入りに対し可逆であることが確認できた。本材料においては、Fe および Mn が入るサイトとして、(Fe, Mn) C_6 八面体および (Fe, Mn) N_6 八面体の 2 サイトが考えられる。Fe と Mn がこの 2 サイトにどのように分布しているかは不明である。結晶場分裂がより大きい C 配位のサイトは、 t_{2g} 軌道がフェルミ準位より比較的深い準位にあり低スピン状態をとると予想されるので、高スピン状態をとると予想される N 配位サイトの e_g (up-spin) 軌道 (Mn $3d^5$ の場合) および t_{2g} (down-spin) 軌道 (Fe $3d^6$ の場合) が K 脱離によって先に酸化され、C 配位サイトは後半で酸化されると考えられる。したがって、K 脱離過程の後半のみ酸化が起こっている Fe の多くは C 配位である可能性がある。また、Fe では $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ の酸化還元反応が観測できたのに対し、Mn $2p$ XPS は常に複数の価数・サテライトに起因すると思われるブロードな形状であったので、(おそらく一部の) C 配位サイトの Mn-CN 間の電荷移動は、Fe の場合もさらに複雑であると考えられる。

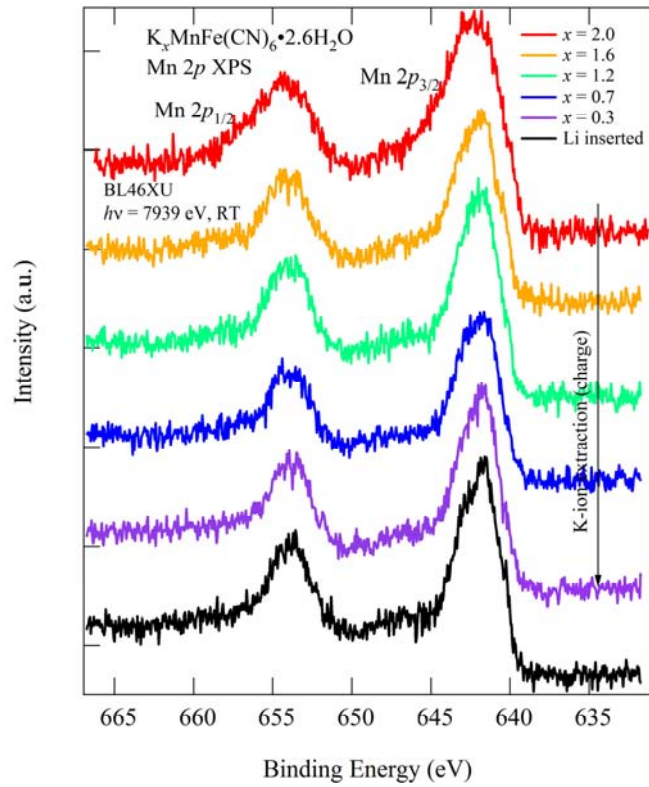


図 1. Mn 2p XPS。全てのスペクトルの $2p_{1/2}$ 、 $2p_{3/2}$ それぞれにおいて、低結合エネルギー側から Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} の順に、少なくとも 3 つの構造があると考えられる。

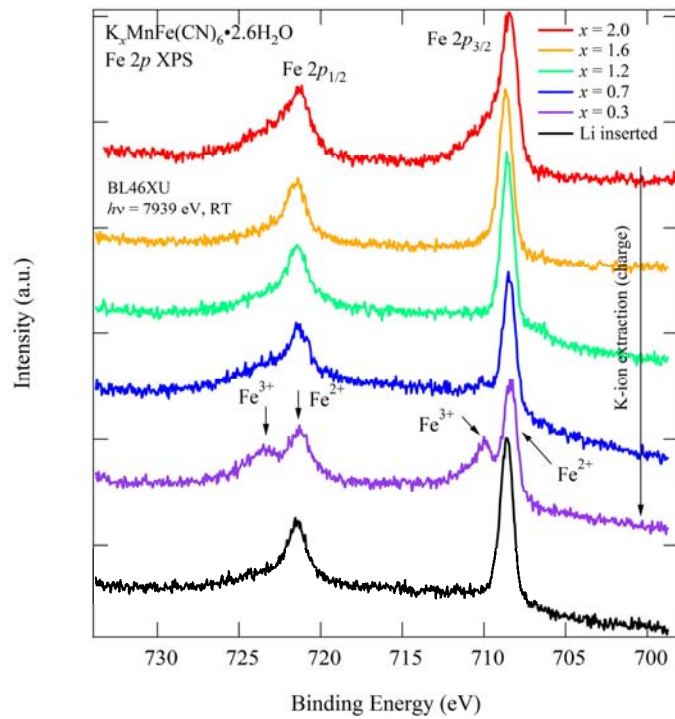


図 2. Fe 2p XPS。 Fe^{3+} 成分が $x = 0.7$ から生じ、 $x = 0.3$ では明瞭になる。

また、K 2s XPS は K 引き抜きに伴って次第に減少し、充電しきった K 量 0.3 の試料で有意な強度が残った(図 3)。電気化学的に引き抜いている量と、K 2s XPS 強度の変化量は概ね一致してい

ることから、試料の表面から～20 nm の内部にかけて正しく K 脱離が起こっていることが確認できた。一方、Li 挿入後の K 2s では再度 K の強度が増大したことから、Li を挿入したつもりが、電解液中に引き抜かれた K イオンが放電時に再度試料内に侵入している、あるいは試料を電解液から引き上げた後の洗浄が不十分だった可能性が示唆される。しかし、脱離した K の量は電解液中の Li⁺量に比べ圧倒的に少ない上、K⁺は Li⁺に比べて大きく重たいイオンであるので、常識的に考えて、K イオンの再挿入は考えにくい。

これまで、表面敏感な通常の XPS では、試料の表面の残留電解液などの影響で有意な結果が得られないことがあったが、今回の実験で、バルク敏感な硬 X 線 XPS は清浄表面を持たない電極試料に対して有効であることが分かった。また、Fe 2p XPS が Fe(CN)₆系特有の結合状態を反映した複雑な X 線吸収スペクトル[5,6]よりも価数の同定に適していることが証明された。

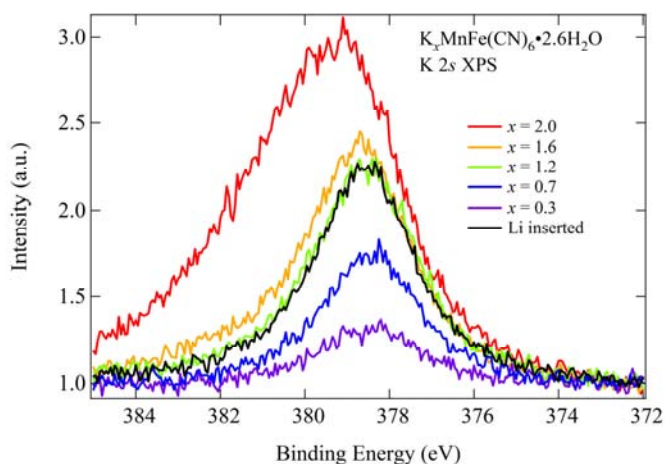


図 3. K 2s XPS。 $x = 2.0$ の高結合エネルギー側の構造は部分的な帯電によるものである。

今後の課題：

今回は、K 引き抜きの後半の過程で Fe が酸化されること、Li 挿入後に Fe が還元されることが明らかになった。上述の通り、K₂MnFe(CN)₆·2.6H₂O PBA では遷移金属が入るサイトが C 配位、N 配位の 2 種類あり、Fe の多くが C 配位側にあると予想されるが、正確に配位状態を同定するには放射光構造解析やメスバウアー分光、赤外分光など、さらなる実験が必要である。Mn 2p XPS に関しては、いずれの試料でも有意な形状変化が見られなかったことから、X 線吸収分光なども組み合わせて、Mn の酸化還元反応を議論する必要がある。また、今後、モデル計算等によって Fe 2p XPS を解析し、電子状態の理解を進めたいと考えている。K 2s XPS について、Li 挿入後の試料でも大きな K 2s ピークが観測された理由は現状で不明であるが、今後は K 引き抜き後に電解液(電池セル)を交換するなどといった対策により、K 再挿入の可能性を排除できると考えている。なお、今回の結果を受け、すでに Fe と Mn の組成比を 1:1 からずらした試料を作成し、電気化学特性が最良になる組成の探索を始めている。今後、これらの試料に対しても、Fe と Mn 2p 内殻の硬 X 線 XPS を行って電子状態を調べたいと考えている。

参考文献：

- [1] G. Férey *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 3259 (2007).
- [2] N. Imanishi *et al.*, *J. Power Sources* **79**, 215 (1999).
- [3] N. Imanishi *et al.*, *J. Power Sources* **81**, 530 (1999).
- [4] M. Okubo *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2063 (2010).
- [5] D. Asakura *et al.*, in preparation.
- [6] J.-K. Hocking *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10442 (2006).