

放射光粉末 X 線光回折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局所構造解析
A Structural Study of Prussian Blue Analogues for Lithium-Ion Battery
Electrodes by Synchrotron X-Ray Powder Diffraction

朝倉 大輔^a, 大久保 将史^a, 細野 英司^a, 周 豪慎^a
Daisuke Asakura^a, Masashi Okubo^a, Eiji Hosono^a, and Haoshen Zhou^a

^a(独)産業技術総合研究所

^aNational Institute for Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

新規リチウムイオン電池電極材料として有望な $K_{1.85}Mn_{1.08}[Mn(CN)_6]$ プルシアンブルー類似体や関連物質における、アルカリイオン脱挿入下における構造変化を放射光粉末 X 線回折によって調べた。その結果、ラボの X 線回折測定では観測されなかったピークが多数観測された。原因として、アルカリイオンの脱挿入に伴って生じた不純物相や、試料準備時の圧力効果等が考えられる。一方、 $K_2M_{2-y}Fe_y(CN)_6$ プルシアンブルー類似体の格子定数は Fe 濃度に比例して減少し、Fe が固溶していることが判明した。

キーワード： リートベルト解析、アルカリイオン脱挿入、構造相転移

背景と研究目的：

近年、自動車産業においてハイブリッド/電気自動車の普及が急激に進んでおり、さらなる高性能（出力、航続距離）を有し安価な Li イオン電池(Li-ion battery: LIB) 材料が求められている。車載用 LIB の正極材料は、高電位（出力）、高容量、高サイクル特性、低コストの全てを満たす必要があるが、現行の酸化物材料でそれらが達成されているとは言えず、酸化物系以外の新材料の開発が強く望まれている。その有力な候補のひとつとして、遷移金属と有機配位子からなる Metal Organic Framework に分類されるプルシアンブルー類似体(Prussian blue analogue: PBA、 $A_{2-x}M_yM'(CN)_6 \cdot nH_2O$ (A: アルカリ金属、M, M': 遷移金属))がある [1]。

PBA は $AB(CN)_3$ 型のペロブスカイト的な構造をとり、他の有機材料に比べて堅牢かつ比較的軽量といった特徴を持つ。中でも $K_{1.85}Mn_{1.08}[Mn(CN)_6] \cdot 0.7H_2O$ (KMM) [2] は他の PBA よりも軽量である上、他の PBA と異なり全ての遷移金属が酸化還元すると考えられるので、最も実用に適した材料と言える。我々は実際に KMM の電気化学測定 (K 脱離、Li 挿入・脱離) を行い、重量当たりの充放電容量が 190 mAh/g に達することが明らかになった。これは、車載用の現行材料である $LiCoO_2$ 等の酸化物系をも上回る。また、KMM は製造コスト面でも有利である。

一方、KMM の充放電サイクル特性は低い。Li の脱挿入を 50 サイクル行くと、容量が第一サイクルの 50% まで低下してしまう。K 脱離過程の試料に対し、Cu $K\alpha$ 線源($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)による *ex-situ* X 線回折測定(x-ray diffraction: XRD)を行った結果、K 脱離前では単斜晶、K 脱離初期過程では単斜晶と立方晶の 2 相共存状態、さらに K 脱離の後半からは立方晶のみの状態であることが明らかになった。この構造相転移によって 17% の体積膨張が生じる。Li 挿入過程ではこの逆をたどる。したがって、Li 脱挿入を行うごとに大きな体積変化が生じるため、サイクルを重ねるにつれて、粒子が機械的に損傷して充放電容量が低下すると考えられる。

また、光電子、および軟 X 線吸収分光によって、K 脱離過程において Mn は 2 価→3 価と酸化することが確認された。KMM には Mn の位置するサイトとして C 配位(MnC_6 八面体)、N 配位(MnN_6 八面体)の 2 種類がある。一般的に Mn^{3+} の八面体はヤン・テラー歪を起こしやすいが、K 脱離後の XRD パターンは立方晶のみだったので、それぞれの八面体が K 脱離に伴って複雑に歪み、それらが相殺されて高対称性が維持されていると予想される。

したがって、本材料の低サイクル特性を理解するためには、K 脱離、および Li 挿入・脱離過程における詳細な構造解析が必要である。電気化学的にアルカリイオンの組成を振って KMM の基

本骨格である $\text{Mn-C}\equiv\text{N-Mn}$ の各ボンド長とボンド角の変化を調べ、電子状態との比較検討を行うことにより、体積変化の少ない PBA 材料の開発指針を得ることが本研究の目的である。上述の通り、これまで $\text{Cu K}\alpha$ 線源の XRD を行ってきたが、試料が少量であることなどから、弱い反射を十分に積算できないので、リートベルト解析が非常に困難であることが判明している。大強度、低発散、波長可変の放射光 XRD を用いれば、この問題を容易にクリアできると考えられる。短波長 X 線によって d 値の分解能が向上し、 $\text{Mn-C}\equiv\text{N-Mn}$ ボンドの精密な構造解析ができると期待される。

一方、我々は KMM のサイクル特性の改善を目指して、部分的に Mn を Fe で置換した $\text{K}_2\text{Mn}_{2-y}\text{Fe}_y(\text{CN})_6 \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ (KMF) を開発した。Fe は CN と強固に結合する傾向が強いため、構造の安定化を期待して Fe 置換を行った。Fe 導入量 y を 0~1 の範囲で変えた試料を合成し、KMM との差異を調べた結果、サイクル特性に大きな差は無かった。KMF については、Mn、Fe の両方が C 配位、N 配位を取り得るため、KMM 同様に詳細な構造解析を行って構造物性的な観点から Fe 置換の有効性を探る必要がある。

実験：

上述の試料は産総研で合成し、電気化学測定を行う試料については、試料と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。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) を行った。充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。その後、ペースト試料を粉砕し内径 0.3 mm のガラスキャピラリーに装填した。以上の試料について、産業利用ビームライン BL19B2 付設の大型デバイセラーカメラ・自動測定システムを用いて室温、常圧、X 線波長 0.501 Å という条件のもと X 線回折測定を行った。

結果および考察：

図 1 は、今回 BL19B2 で測定した KMM の K 脱離過程における XRD の結果である。試料合成後の $x = 1.85$ については、ラボの XRD の測定結果と一致する単斜晶の回折パターンが得られた。現在、リートベルト解析を進めている段階である。これまでのラボでの XRD で、 $x = 1.1$ は単斜晶と立方晶の 2 相共存状態を示すことが判明していたが、今回の結果では単斜晶の回折パターンは見られず、固溶反応状態にある $x = 1$ 、および $x = 0$ と同様のピークが観測された。 $x = 1.1$ 付近は 2 相共存状態と固溶反応状態の境界にあることから、今回の $x = 1.1$ 試料は K 脱離量のわずかなずれによって固溶反応状態にあると考えられる。 $x = 1.1$ 、および確実に固溶反応状態にある $x = 1$ 、 $x = 0$ では、立方晶のピークパターンに加えて、帰属できないピークが多く観測された。この理由として、①ペースト化した $x = 1.1$ 、 1 、および 0 の試料に含まれるアセチレンブラックとテフロンの影響、②ペースト試料を細かくした際に加わった圧力効果、③試料の劣化、あるいは④電気化学測定に伴う本質的な不純物相などが挙げられる。いずれにしても、リートベルト解析は困難である。

図 2 は、電気化学測定を行っていない KMF 粉末試料における Fe 濃度依存性である。いずれも単斜晶の単相であり、格子定数が Fe 濃度に比例して減少することから、Fe と Mn は相分離せずに固溶していると考えられる。過去に行ったメスバウアー分光の結果は、Fe は C 配位、N 配位それぞれのサイトに分布することを示唆している ($(\text{Mn or Fe})\text{-C}\equiv\text{N}\text{-(Mn or Fe)}$ という結合)。つまり、結合の組み合わせとして 4 通りが考えられる。もし、それぞれの組み合わせで結合長や結合角が大きく異なる場合、単斜晶の対称性を維持していても回折ピークがブロードになると予想される。今回の XRD のピークパターンは、Fe 量が少ない KMF は KMM とほぼ同じ線幅であったが、Fe を 50% 導入した試料ではピーク幅が若干広がっている。特に、 $2\theta \sim 8^\circ$ 付近の (002), (211), (002) の 3 つのピークで顕著である。一方で、これまでの捜査電子顕微鏡 (SEM) の結果から、Fe を少量でも導入すると KMM で 1 μm の粒径だった粒子が数十 nm まで微細化することが判明している。しかし、Fe が 10% の試料と 50% の試料で粒径に大きな差は無いことから、Fe が 50% の試料の回折パターンがブロードであることは微粒化によるものではなく、Fe 濃度が Fe : Mn = 1:1 まで増大したことによって、上記の 4 通りの結合が同じ割合で存在している可能性を示唆すると考えられる。今後、リートベルト解析を進め、より詳細に $(\text{Mn or Fe})\text{-C}\equiv\text{N}\text{-(Mn or Fe)}$ 結合の各組み合わせについて結合長や結合角を評価し、それぞれの妥当性について検討したい。

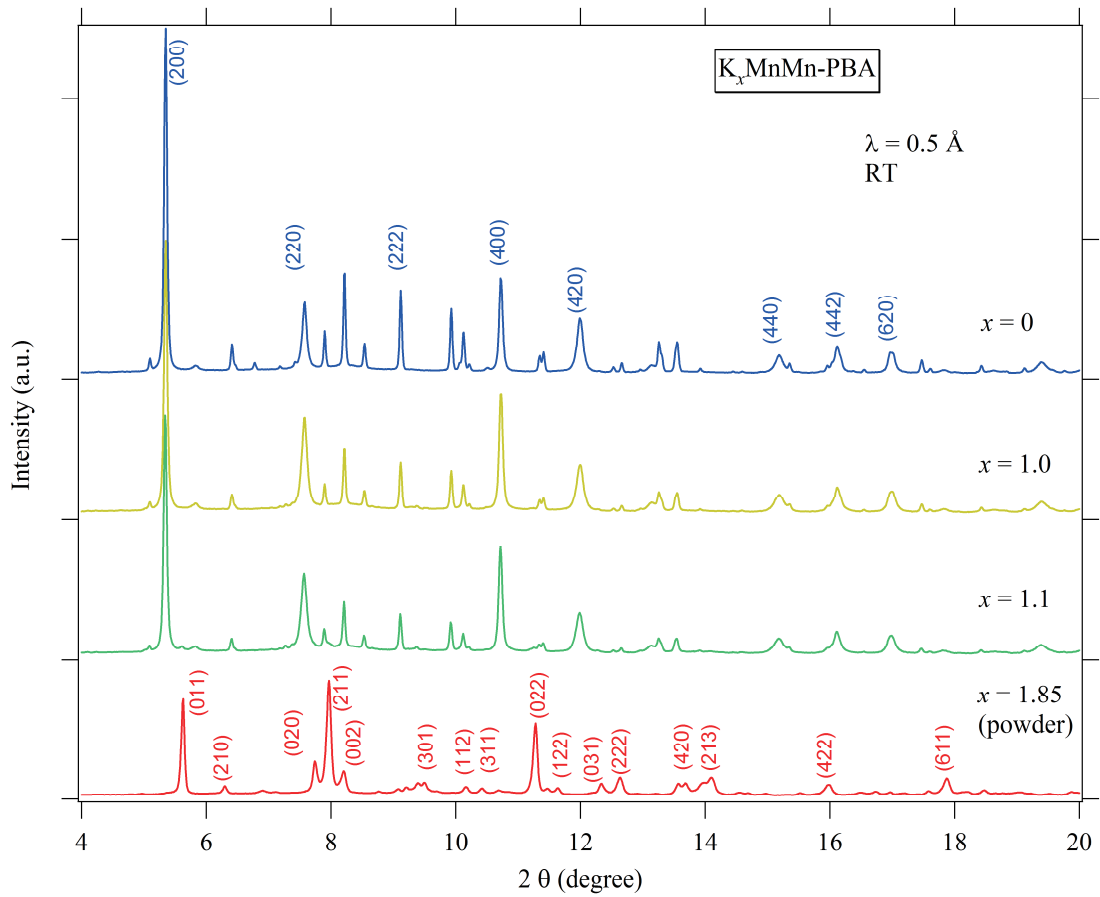


図 1. KMM の K 脱離過程における XRD パターン。赤字は単斜晶、青字は立方晶の指数を示す。

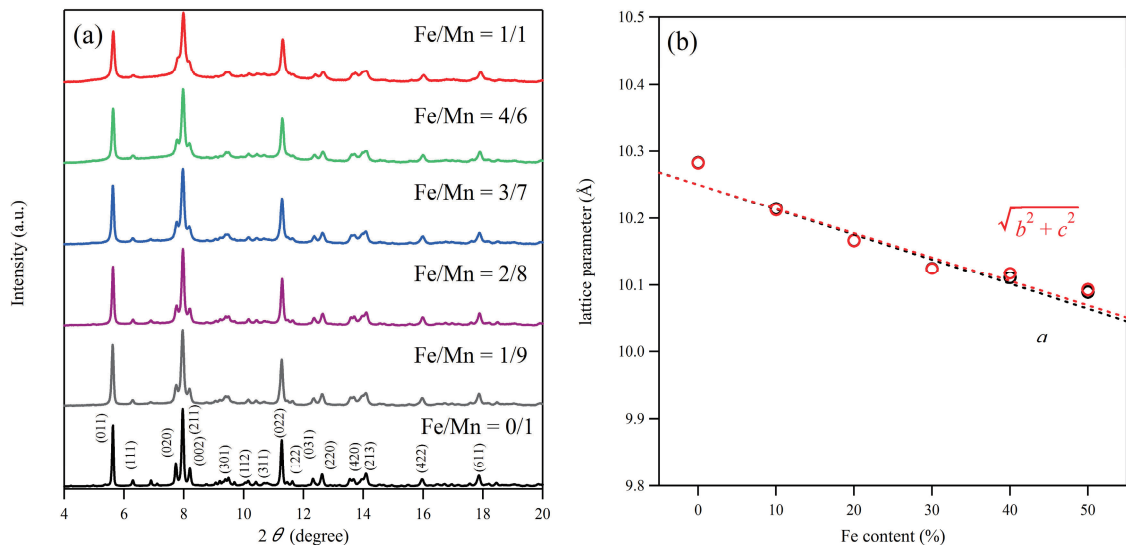


図 2. KMF における (a) XRD パターン、および (b) 格子定数の Fe 濃度依存性。

今後の課題：

今回、上述の PBA 以外のいくつかの試料についても XRD 測定を行ったが、やはり電気化学測定を行ったペースト試料の測定は非常に困難であることが判明した。①ペースト化した試料に含まれるアセチレンブラックとテフロンの影響、②キャピラリへの封入のためにペースト試料を細かくした際に加わった圧力効果、③試料の劣化、あるいは④電気化学測定に伴う本質的な不純物相などに由来する多くのピークが観測されてしまい、現状、リートベルト解析が困難な状況である。もし、その原因が④であれば有意義な結果であるが、今後同様の XRD 測定を行う際は、①-③の可能性を排除する必要がある。③は SPring-8 で電気化学測定を行えるような環境を構築するという対策が考えられる。②については、試料をペースト化せずにスラリー状にして乾燥させ、電気化学測定後に微細化しやすくするという方策が考えられる。今回、ペースト試料を破断し細かくした際にかかった圧力の影響は排除できる。一方で、当該ビームラインの自動測定装置では 0.3 mm のガラスキャピラリを使用する必要があるため、キャピラリへの封入時に加わる圧力については不可避であると考えられる。①については、電気化学測定に必須な手順であるため、不可避である。

一方で、KMF の Fe 濃度依存性のよう、ペースト化前の粉末試料については有意義な結果が得られた。ペースト試料の測定については上述のような課題があり解決には長い時間を要するため、今後当該ビームラインへ課題申請する際は、電気化学測定前の粉末試料の材料評価を主な目的としたい。当グループは多種多様な電池材料の開発を行っているので、大量の粉末試料に対し効率良く XRD の自動測定を行える BL19B2 は、今後も非常に魅力的なビームラインと言える。

参考文献：

- [1] M. Okubo et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2063 (2010).
- [2] J.-H. Her et al., *Inorg. Chem.* **49**, 1524 (2010).