

**X線吸収分光法を用いたナトリウムイオン蓄電池用ナトリウム含有
Ni-Mn ベース層状酸化物の充放電反応機構の解明**
**Studies on Charge/Discharge Mechanisms of Na-containing Ni-Mn Based
Layered Oxides as Positive Electrode Materials for Rechargeable
Sodium-Ion Batteries by X-Ray Absorption Spectroscopy**

久保田 圭^a, 依田祐輔^a, 金 呈珉^b, 渡邊 展^b, 駒場 慎一^a
Kei Kubota^a, Yusuke Yoda^a, Jungmin Kim^b, Hiromu Watanabe^b, and Shinichi Komaba^a

^a東京理科大, ^b三菱化学(株)
^aTokyo University of Science, ^bMitsubishi Chemical Corporation

Na イオン電池用正極材料として Ni-Mn ベース層状酸化物は低電圧で作動する傾向のある層状酸化物の中でも最も作動電圧が高く魅力的な材料であるが、充放電サイクル寿命に課題を抱えている。これまでに我々は異種元素置換によって P2 型 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mn}_{2/3-y}\text{Me}_{x+y}\text{O}_2$ ($\text{Me} = \text{Al}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$) を合成し、充放電サイクル寿命の改善に成功した。本研究ではこれら正極活物質の充放電中の電子構造の変化を X 線吸収分光法を用いて追跡し、充放電反応と電子構造との関係を調査した。その結果、いずれの置換体でも Ni が充電に伴う酸化反応に寄与し、Mn はほぼ関与しないことが分かり、今後の材料設計に向けて重要となる知見が得られた。

キーワード : Na イオン電池用正極材料、層状酸化物、電子構造、相転移、X 線吸収分光法

背景と研究目的 :

電気エネルギーを効率的に利用するために、電力スマートグリッドシステムによる負荷平準化、自然エネルギーの大規模蓄電を目的とした蓄電技術開発が求められている。現在、大型リチウムイオン電池が電気自動車や電力貯蔵システムなどに使用され始めており、リチウムイオン電池の需要の高まりとともに、その必須元素であるリチウムの価格は上昇し続けている。しかし、リチウムは地殻の存在量が 20 ppm 程度に限られ、採取地域の多くが政情不安定な南米に偏在しているため、リチウム資源の供給が不安定になるリスクを抱えている[1]。そこで我々は、リチウムの代わりとして地殻中に豊富に存在するナトリウムを利用した「ナトリウムイオン電池」に関する研究に取り組んできた。負極材料としては難黒鉛化性炭素[2]が第一候補とされており、正極材料の実用化に向けた開発が求められている。

Na 電池用正極材料の中で P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ は高いエネルギー密度を有するが[3]、低寿命であることが課題である。我々はこれまでに P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ の Ni と Mn を Al, Mg, Cu, Ti で一部置換し、新規な P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mn}_{2/3-y}\text{Me}_{x+y}\text{O}_2$ ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Ti}$) の合成に成功し、高エネルギー密度を維持しつつ充放電サイクル寿命の改善に成功している。本課題では、置換体の電気化学特性が向上した要因を明らかにするため、X 線吸収分光法により、充電中の電子構造を追跡し充放電反応と電子構造との関係を調査した。

実験 :

$\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mn}_{2/3-y}\text{Me}_{x+y}\text{O}_2$ ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Ti}$) は Na_2CO_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Mn_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, CuO , MgO , TiO_2 を出発物質として、空気中で 24 時間 900 °C で焼成後、急冷することで得た。正極には合成した活物質、導電剤(AB)、結着剤(PVdF)を 8 : 1 : 1(重量比)で混合し、Al 箔上に塗布・乾燥させたものを電極とした。負極には Na 金属、電解液には $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaPF}_6 / \text{PC}$ を使用し、コインセルを作製して定電流充放電試験を行った。充電時の測定試料は充電後のセルを解体し、取り出した電極を洗浄・乾燥し、粉碎した。このようにして得られた粉末試料を所定の BN と混合し、ペレット成型して($\phi = 0.7 \text{ mm}$)、産業用ビームライン BL14B2 にて透過法により X 線吸収分光測定を行った。検出器には電離箱を用いた。P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mn}_{2/3-y}\text{Me}_{x+y}\text{O}_2$ ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Ti}$) の Ni および Mn の各 K 吸収端近傍を測定し、得られたデータは Athena[4]により解析した。

結果および考察：

Fig.1 (a)に $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mn}_{2/3-y}\text{Me}_{x+y}\text{O}_2$ ($\text{Me} = \text{Al, Mg, Cu, Ti}$)の充電前と4.5 Vまで充電した後のNiのK吸収端付近のXANESスペクトルを示す。充電前のスペクトルではいずれの置換体の吸収端エネルギーがほぼ同一位置であり、NiOともほぼ一致しており、充放電前のNiの原子価は2価であることを確認した。4.5 Vまで充電した後ではいずれの置換体も同程度だけ吸収端が高エネルギー側にシフトしており、充電に伴ってNi²⁺から酸化していることが判明した。一方、Fig.1 (b)のMn-K吸収端付近のXANESスペクトルでは、充電前後でいずれの置換体も吸収端エネルギーにあまり変化はなく、MnO₂の吸収端エネルギーとほぼ同一であったことから、Mnは充電前後でMn⁴⁺のまま酸化還元に寄与しないことが分かった。Fig.2 (a)に $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mn}_{2/3-y}\text{Me}_{x+y}\text{O}_2$ ($\text{Me} = \text{Al, Mg, Cu, Ti}$)の充電前と4.5 Vまで充電した後のNi-K吸収端の動径構造関数を示す。充電前ではいずれの置換体もほぼ同一プロファイルを示し、1.5 – 1.6 Åに見られるピークはNi-O結合に帰属され、2.5 – 2.55 Åに見られるピークはNi-Me結合に帰属される。4.5 Vまで充電した後では、いずれの置換体もピークはそれぞれ1.44 – 1.48 Å、2.42 – 2.45 Åとなり、充電前と比較して1 Åほど減少した。これはNiが2価から酸化したことを示唆しており、XANESスペクトルの結果と一致する。一方、Fig.2 (b)のMnの動径構造関数では、Mn-O結合に相当するピークはいずれの置換体も充電前後でca.1.47 Åとなり変化がなかった。また、いずれの置換体のMn-Me結合のピークも充電前後では0.03 Å程度のわずかな収縮であった。以上の結果から、いずれの置換体でもNiが充電に伴う酸化反応に寄与し、Mnはほぼ関与しないことが分かり、今後の材料設計に向けて重要となる知見が得られた。

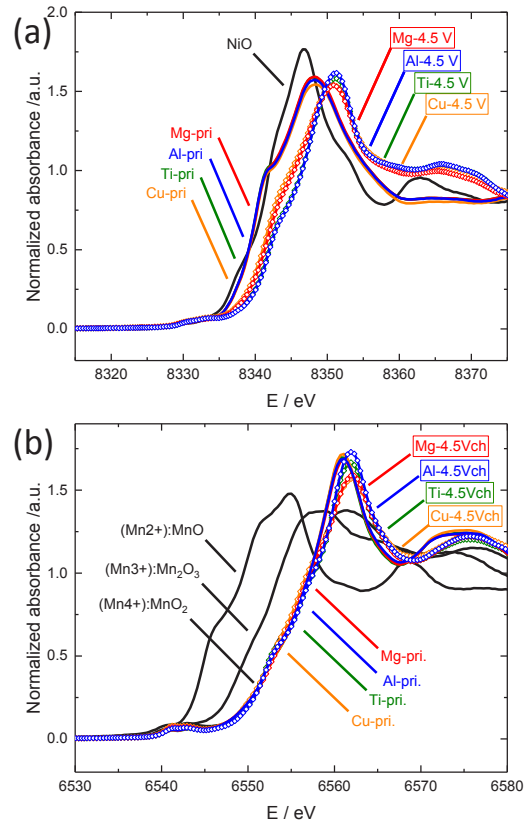


Fig.1. 初期状態と4.5 V充電時の $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mn}_{2/3-y}\text{Me}_{x+y}\text{O}_2$ ($\text{Me} = \text{Ti, Al, Mg, Cu}$)のXANESスペクトル。(a) Ni K吸収端XANESスペクトル。(b) Mn K吸収端XANESスペクトル。

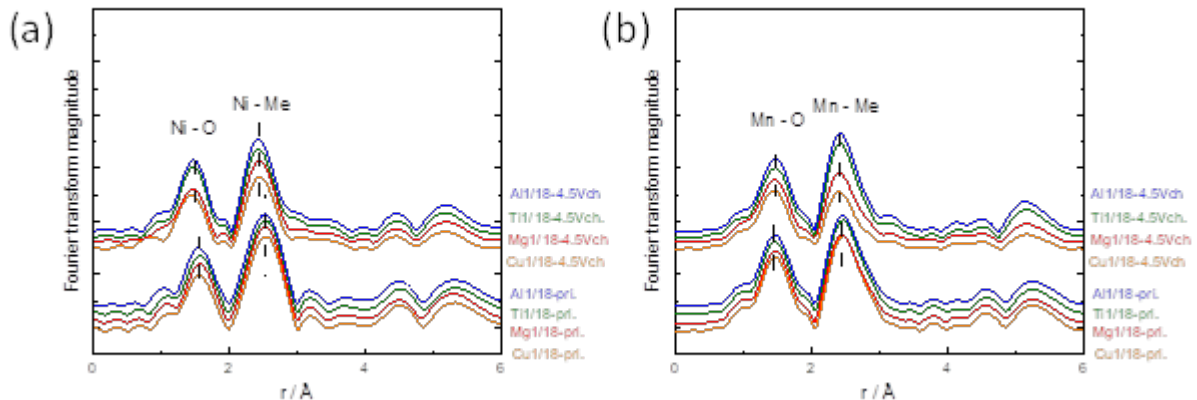


Fig.2. 初期状態と4.5 Vまで充電した $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mn}_{2/3-y}\text{Me}_{x+y}\text{O}_2$ ($\text{Me} = \text{Ti, Al, Mg, Cu}$)の動径構造関数。(a) Ni K吸収端の動径構造関数。(b) Mn K吸収端の動径構造関数。

参考文献：

- [1] R. S. Carmichael, *CRC Press: Boca Raton, FL* (1989).
- [2] S. Komaba, K. Fujiwara, *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3859 (2011)
- [3] Z. Lu and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1225 (2001).
- [4] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, **12**, 537 (2005).