

XAS 測定を用いた Na イオン二次電池用チタン系酸化物の 充放電機構の解明

A study on Charge/Discharge Mechanism of Titanium Oxides for Sodium-Ion Battery by X-ray Absorption Spectroscopy

加藤木晶大, 久保田圭, 駒場慎一*

東京理科大学理学部第一部応用化学科, 〒162-8601 新宿区神楽坂 1-3

Akihiro Katogi, Kei Kubota and Shinichi Komaba*

Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Science,
1-3 Kagurazaka, Shinjuku, Tokyo 162-8601 Japan

1 はじめに

電力の平準化やエネルギーの高効率利用に向けて、蓄電システムは欠かせないものになっており、リチウムイオン二次電池の需要はますます増加している。しかし、必須となるリチウムの資源は地殻中に 20ppm ほどしか存在しておらず、また南米に偏在しているため、リチウム資源の価格は上昇し続けている。そこで、我々はリチウムの代わりに、資源が豊富なナトリウムを利用したナトリウムイオン二次電池の研究を行っている^[1]。その負極材料として、リチウムイオン二次電池の実用材料である $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に類似し、資源が豊富なチタンを用いた $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ が 178 mAh/g と高容量を示すことから注目されている。しかし、25 サイクル後の容量が初回の 71% まで低下し、乏しいサイクル寿命が大きな課題となっている^[2]。本研究では、レピドクロサイト型チタン酸化物 $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{O}_4$ に着目し、合成方法を見直すことで 151 mAh/g の高容量かつ優れたサイクル寿命を有する材料を創製した^[3]。その優れた電極特性の発現機構を明らかにするため、充放電中の電子状態の変化を X 線吸収分光を用いて調査した。

2 実験

合成した $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{O}_4$ にアセチレンブラック (AB) とポリアクリロニトリルを 80:10:5 の重量比で混合し、Al 箔上に塗布して合剤電極を作製した。作用極には $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{O}_4$ 合剤電極、対極にナトリウム金属、電解液には $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaPF}_6/\text{PC}$ を用いて、Ar ガスを充填したグローブボックス内でコインセルを作製した。電流密度 10 mA g^{-1} 、電圧範囲 0.1–2.0

V、25 °C の条件で定電流充放電試験を行った。

3 結果および考察

充放電過程での $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{O}_4$ の Ti K 吸収端における XANES スペクトルを Fig. 1 に示す。充電に伴い、Ti の K 吸収端が低エネルギー側にシフトした (Fig. 1a)。これは充電に伴って Ti が 4 価から還元されたためであると考えられる。また放電過程では、Ti の K 吸収端が高エネルギー側にシフトした (Fig. 1b)。これは Ti が充電に伴って酸化されたためであると考えられ、Ti が電荷補償に関与していることを明らかにした。しかし、2.0 V まで放電した後でも、K 吸収端は元のエネルギー位置に戻っていない。これは初回充放電での不可逆容量に関連した不可逆的な構造変化が原因であると考えられる。

4 まとめ

X 線吸収分光を用いて、 $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{O}_4$ の充放電過程における Ti の電子状態の変化を調査した。充放電に伴って Ti が酸化還元することを見出し、さらに初回充放電過程での不可逆的な Ti の電子状態の変化を明らかにした。

参考文献

- [1] N. Yabuuchi, K. Kubota, S. Komaba, *et al.*, *Chem. Rev.*, **114**, 11636 (2014).
[2] P. Senguttuvan *et al.*, *Chem. Mater.*, **1**, 2653 (2013).
[3] A. Katogi, K. Kubota, S. Komaba, *et al.*, *18th IMLB*, 723, June 21, Chicago (2016).

* komaba@rs.tus.ac.jp

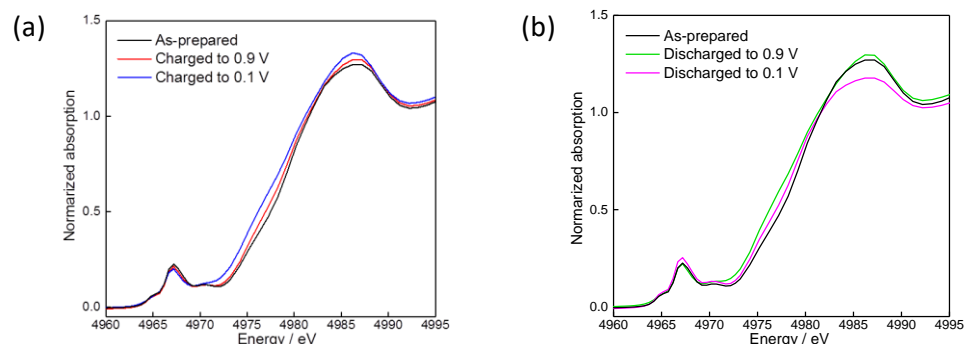


Fig. 1 XANES spectra at Ti K-edge for $\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{O}_4$ electrodes during (a) charge and (b) discharge.