

X線吸収分光測定法を用いたナトリウムイオン蓄電池用
高容量 O3 型層状 $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ の充放電反応機構の解明
Studies on Charge/Discharge Mechanisms of O3-Type Layered $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$
Positive Electrode Material for High-Capacity Sodium-Ion Batteries
by X-ray Absorption Spectroscopy

藤谷尚也, 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

Naoya Fujitani, Kei Kubota and Shinichi Komaba*

Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Science

1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo, 162-8601, Japan

1 はじめに

低コストかつ豊富な材料資源を有効活用した電力貯蔵システムの実現に向けて、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」の研究に取り組んでいる。ナトリウムイオン電池用正極材料として、 $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ は 200 mAh g^{-1} を超える放電容量を示すことから注目されているが、充放電サイクルに伴う容量の急激な減少が課題となっている^[1]。これまでに我々はオペランド X 線回折測定によって $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ の充放電中の構造変化を調査し、充電末端付近の高電位で起こる相転移が著しい体積収縮を伴うことを明らかにし、容量劣化に繋がる可能性が高いことを見出した。このような相転移は遷移金属を異種金属で置換することによって変化することが知られており、我々は Ni^{2+} と Mn^{4+} の一部をそれぞれ Mg^{2+} と Ti^{4+} で置換することで、体積収縮が抑制され、充放電サイクル寿命が向上することを見出した^[2]。

また、 $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ と Mg-Ti 置換体の充放電中の構造変化を比較し、Na 脱離に伴って $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ でのみ対称性の低い C2/m 相を經由して結晶構造が変化することを明らかにした。しかし、体積収縮の減少や C2/m 相出現の要因は分かっていない。結晶構造は電子構造と密接に関連しているため、本課題ではその反応メカニズムの解明を目指して、 $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ およびその Mg-Ti 置換体である $\text{NaNi}_{4/9}\text{Mn}_{1/3}\text{Mg}_{1/18}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ の初回充放電過程における Ni, Mn, Ti 周囲の電子状態を X 線吸収分光測定によって調査した。

2 実験

$\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ もしくは $\text{NaNi}_{4/9}\text{Mn}_{1/3}\text{Mg}_{1/18}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ を炭素導電剤および結着剤と混合した合剤電極を正極とし、金属 Na を負極としたコインセルを作製した。充放電後にセルを解体し、正極を電解液溶媒で洗浄

し、Al 集電体から剥離して粉末状の測定試料を調製した。この粉末試料をペレット成型した後、ポリエチレン・ポリビニルアルコール製フィルムに封入して測定した。

3 結果および考察

初回充放電過程での $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ および $\text{NaNi}_{4/9}\text{Mn}_{1/3}\text{Mg}_{1/18}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ の Ni および Mn K 吸収端付近の XANES スペクトルを Fig. 1 と 2 に示す。どちらの試料においても、Mn K 吸収端のエネルギーは充放電前後でも変化が非常に少なく、Ni K 吸収端は充電では高エネルギー側に移動し、放電では低エネルギー側に移動して最終的には充放電前のエネルギー位置まで戻った。したがって、充放電に伴って Mn は酸化還元には関与せず、Ni が可逆的に酸化還元することを確認した。Mg-Ti 置換体の Ti K 吸収端付近では、充放電に伴ってホワイトラインは可逆的に移動したが、K 吸収端のエネルギーに変化はなかった。これは Ti の原子価は変化せず、Ti 周辺の局所構造が変化していることを示唆しており、Ti は酸化還元に伴う電荷補償に関与していないと考えられる。

4 まとめ

X 線吸収分光を用いて、 $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ およびその Mg-Ti 置換体である $\text{NaNi}_{4/9}\text{Mn}_{1/3}\text{Mg}_{1/18}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ の初回充放電過程における Ni, Mn, Ti の電子状態の変化を調査した。どちらの試料も、充放電に伴って、Ni が可逆的に酸化還元し、Mn と Ti は酸化還元に関与していないことを明らかにした。

参考文献

- [1] S. Komaba *et al.*, *Inorg. Chem.*, **51**, 6211 (2012).
[2] N. Fujitani, K. Kubota, S. Komaba, *et al.*, *5th ICNaB*, 16, Saint-Marco (2018).

* komaba@rs.kagu.tus.ac.jp

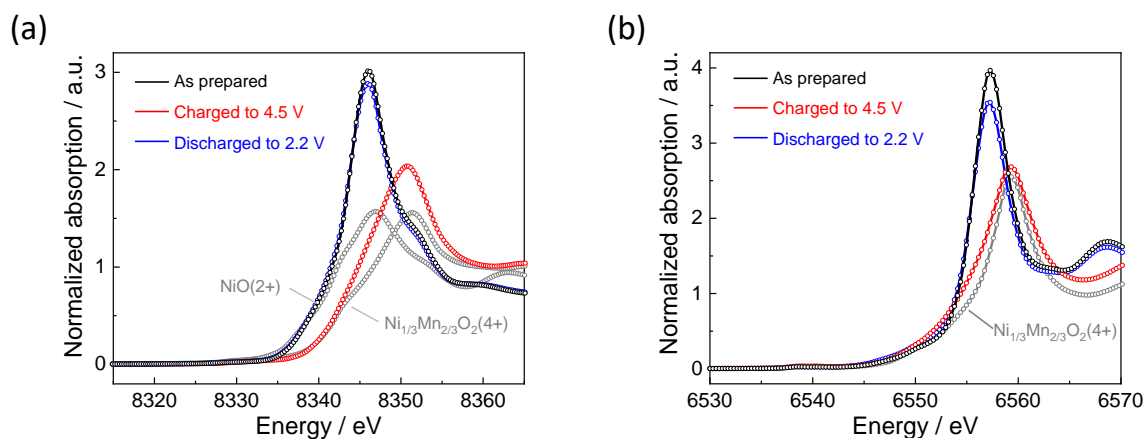


Fig. 1 XANES spectra at (a)Ni K-edge and (b)Mn K-edge for NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂ before and after charge/discharge in Na cells.

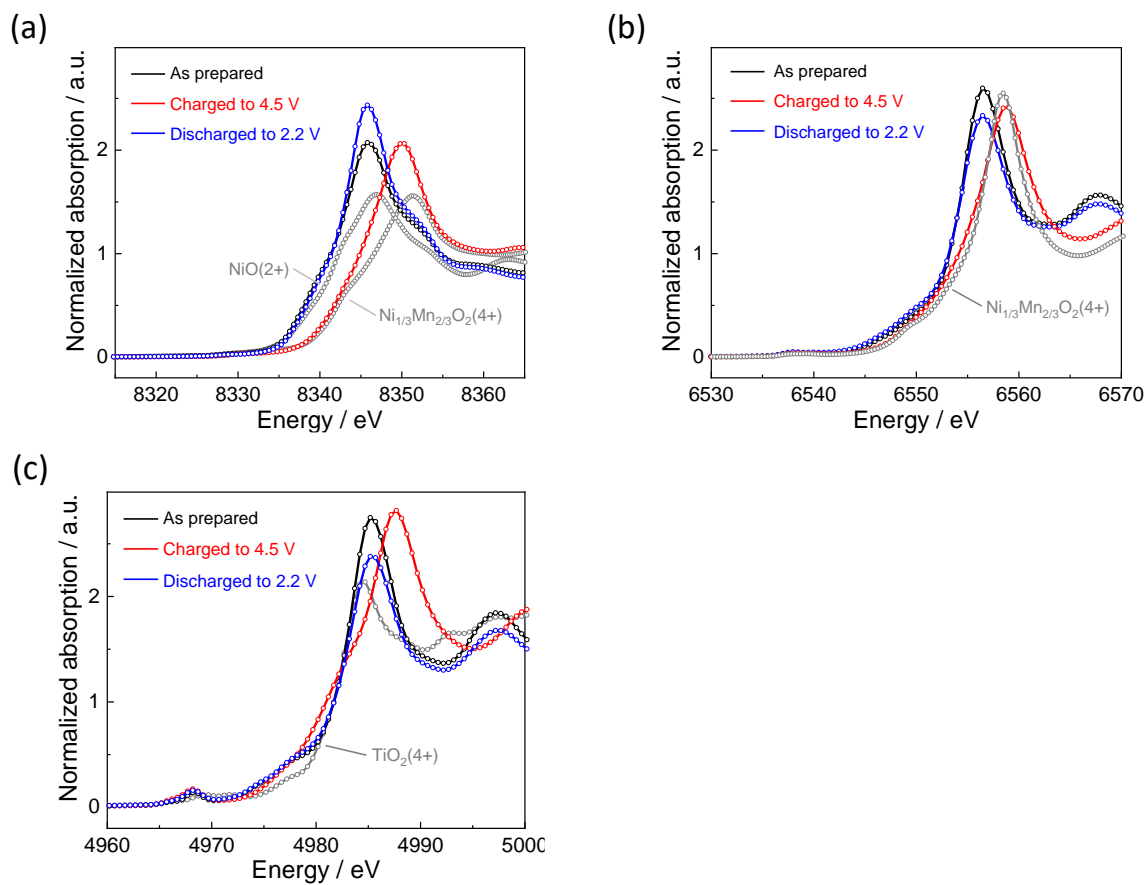


Fig. 2 XANES spectra at (a)Ni K-edge, (b)Mn K-edge, and (c)Ti K-edge for NaNi_{4/9}Mn_{1/3}Mg_{1/18}Ti_{1/6}O₂ before and after charge/discharge in Na cells.