

X線吸収分光測定法を用いた Na 電池正極材料

 $\text{Na}_{2/3}\text{Zn}_{1/9}\text{Mn}_{8/9}\text{O}_2$ の長寿命化機構の解明Studies on Cycle Improvement Mechanisms of Ti-doped $\text{Na}_{2/3}\text{Zn}_{1/9}\text{Mn}_{8/9}\text{O}_2$ Cathode Material for Sodium-Ion Batteries by X-ray Absorption Spectroscopy

時田祐輔, 久保田圭, 多々良涼一, 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

Yusuke Tokita, Kei Kubota, Ryoichi Tatara 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。低環境負荷電池のコンセプトのもと、ナトリウムイオン電池用正極材料として、MnベースのNa層状酸化物 $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ を研究対象とし、我々はMnの一部をZnで置換することで酸化物イオンによる酸化還元への関与を促進し、高容量化に繋がることを見出しており^[1]、海外からも注目されている^[2]。しかし、実用化には課題があり、 $\text{Na}_{2/3}\text{Zn}_{1/9}\text{Mn}_{8/9}\text{O}_2$ は225 mAh/gもの高容量を示すが、30 サイクル後には初期容量が75%にまで減少するため (Fig. 1)、長寿命化が求められる。そこで我々は、さらにMnの一部をTiで置換して $\text{Na}_{2/3}\text{Zn}_{1/9}\text{Ti}_{1/9}\text{Mn}_{7/9}\text{O}_2$ (Ti置換体)を合成し、Ti置換によって長寿命となることを見出した (Fig. 1)。しかし、その長寿命化機構はわかっていない。

本課題では、Ti置換による特性向上の要因を解明して更なる高性能化を目指すため、X線吸収分光法を用いて $\text{Na}_{2/3}\text{Zn}_{1/9}\text{Mn}_{8/9}\text{O}_2$ およびTi置換体の充放電過程におけるZn, Mn, Tiの電子状態を調べ、 $\text{Na}_{2/3}\text{Zn}_{1/9}\text{Mn}_{8/9}\text{O}_2$ とTi置換体の充放電機構の解明を目指した。本報告書では、初回充放電過程における実験結果について報告する。

2 実験

$\text{Na}_{2/3}\text{Zn}_{1/9}\text{Mn}_{8/9}\text{O}_2$ もしくは $\text{Na}_{2/3}\text{Zn}_{1/9}\text{Ti}_{1/9}\text{Mn}_{7/9}\text{O}_2$ 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、大気曝露を避けるためにAr雰囲気中でポリエチレン・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 $\text{Na}_{2/3}\text{Zn}_{1/9}\text{Mn}_{8/9}\text{O}_2$ (Non-sub.)および $\text{Na}_{2/3}\text{Zn}_{1/9}\text{Ti}_{1/9}\text{Mn}_{7/9}\text{O}_2$ (Ti-sub.)のMnおよびZn K

吸収端付近のXANESスペクトルをFig. 2に示す。XANESスペクトルから求めた吸収端エネルギーを充放電状態に対してプロットしたものをFig. 3に示す。どちらの試料においても、充放電前後でのZn K吸収端のエネルギー変化は非常に小さく、ほぼ Zn^{2+} の状態である一定であった。Mn K吸収端は、充電前のpristine状態から3.7 Vあるいは3.9 Vまでの充電過程では高エネルギー側に移動し、3.9 Vから4.5 Vの間はほぼ一定で4 価に相当する吸収端エネルギーにほぼ等しかった。放電ではMn K吸収端は低エネルギー側に移動して2.8 V付近でpristine状態近くまで戻り、最終的には1.5 Vで3 価により近いエネルギー位置に至った。また、Ti置換体のMnの吸収端エネルギーは、充放電過程全域にわたって無置換体と一致し、電圧に依存した同様な価数変化だと分かった。

以上の結果から、どちらの試料でも充放電に伴ってZnは酸化還元には関与せず、Mnは3.9 Vまでの充電過程で酸化し、放電過程で初期状態よりも還元することを明らかにした。ZnとMnのどちらも酸化還元に関与しない3.9 Vから4.5 Vへの充電過程では、酸化物イオンが酸化して電池の充電容量に寄与していると推測される。

4 まとめ

X線吸収分光を用いて、 $\text{Na}_{2/3}\text{Zn}_{1/9}\text{Mn}_{8/9}\text{O}_2$ およびそのTi置換体である $\text{Na}_{2/3}\text{Zn}_{1/9}\text{Ti}_{1/9}\text{Mn}_{7/9}\text{O}_2$ の初回充放電過程におけるMn, Znの電子状態の変化を調査した。どちらの試料も、Mnは3.9 Vまでの充電過程で酸化して放電過程で初期状態よりも還元し、Znは酸化還元に関与していないことを明らかにした。これら初回充放電過程における知見を基に、本課題での次期測定実験において、充放電サイクルに伴う変化を調査し、充放電機構の全貌を解明する予定である。

参考文献

[1] Komaba *et al.*, *Chem. Mater.*, **29**, 8958 (2017).[2] Bai, Tarascon, *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **8**, (2018).

* komaba@rs.tus.ac.jp

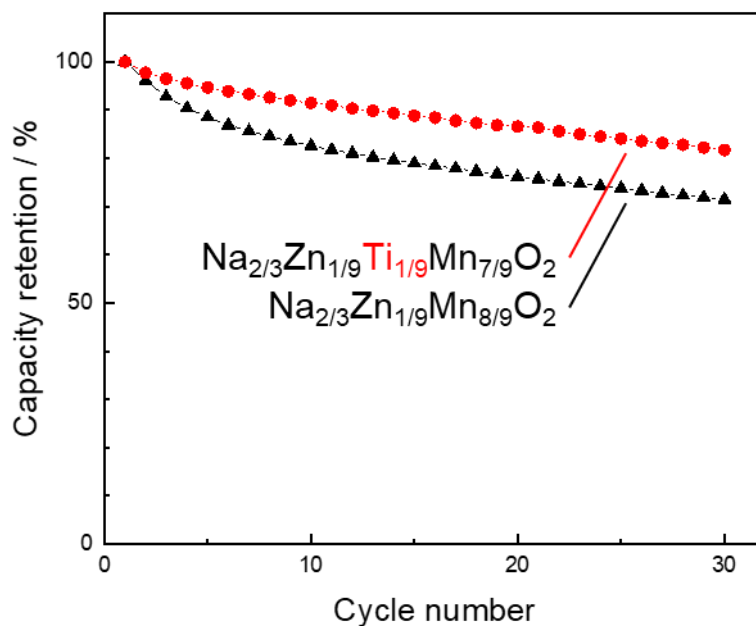


Fig. 1 Capacity retentions upon cycling of $\text{Na}_{2/3}\text{Zn}_{1/9}\text{Mn}_{8/9}\text{O}_2$ and $\text{Na}_{2/3}\text{Zn}_{1/9}\text{Ti}_{1/9}\text{Mn}_{7/9}\text{O}_2$.

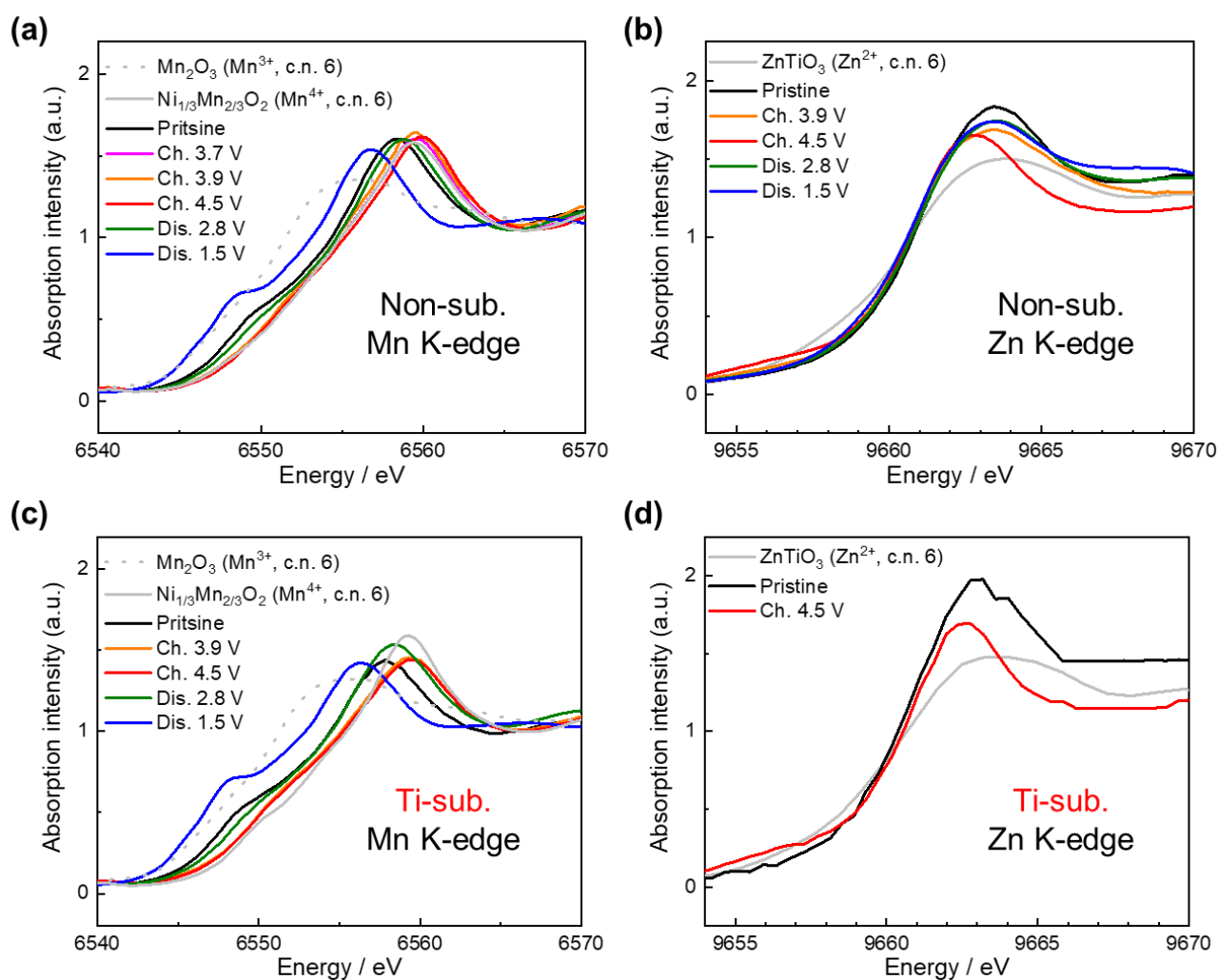


Fig. 2 XANES spectra at (a) Mn K-edge and (b) Zn K-edge for $\text{Na}_{2/3}\text{Zn}_{1/9}\text{Mn}_{8/9}\text{O}_2$, and (c) Mn K-edge and (d) Zn K-edge for $\text{Na}_{2/3}\text{Zn}_{1/9}\text{Ti}_{1/9}\text{Mn}_{7/9}\text{O}_2$ before and after charge/discharge in Na cells.

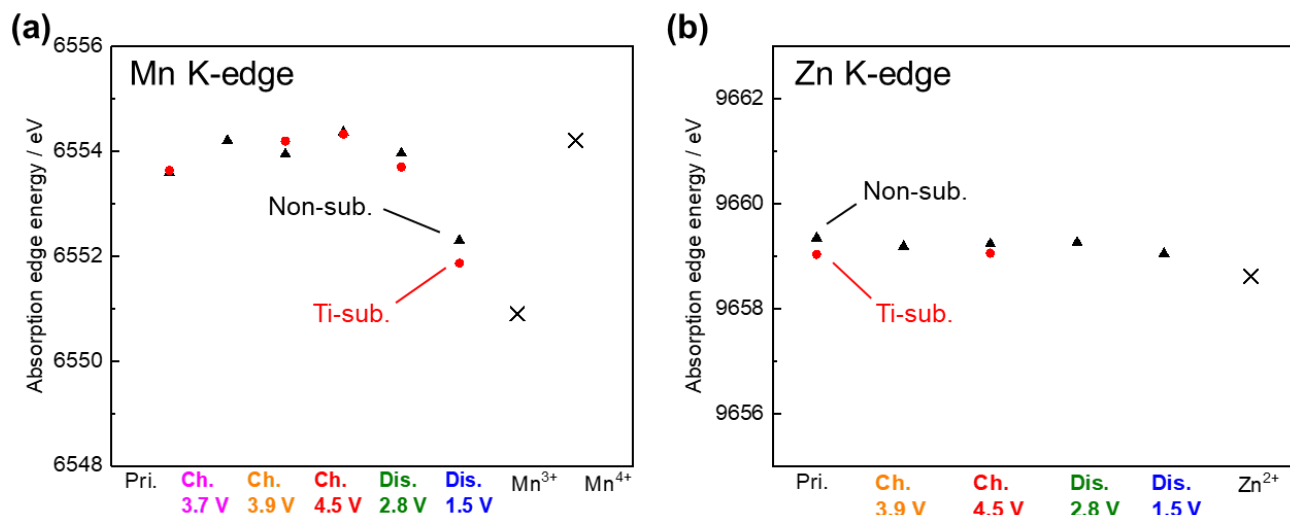


Fig. 3 Absorption edge energies of (a) Mn K-edge and (b) Zn K-edge for $\text{Na}_{2/3}\text{Zn}_{1/9}\text{Mn}_{8/9}\text{O}_2$ and $\text{Na}_{2/3}\text{Zn}_{1/9}\text{Ti}_{1/9}\text{Mn}_{7/9}\text{O}_2$ before and after charge/discharge in Na cells.