

R1220

プロトン挿入脱離反応における層状(Ni, Co, Mn)酸化物中の
Ni, Co, Mn の電子状態解析
Electronic state analyses on Ni, Co, and Mn in layer-structured (Ni, Co, Mn)
oxides during proton insertion/extraction reactions

矢野雅人^a、鈴木真也^a、宮山 勝^{a,b}
Masato Yano, Shinya Suzuki, Masaru Miyayama

^a 先端科学技術研究センター、東京大学、^b 戦略的創造研究推進事業、科学技術振興機構

^a RCAST, The University of Tokyo, ^b JST-CREST

層状 MnO₂ は塩基性電解液中での還元反応においてスピネル構造を持つ Mn₃O₄ への不可逆的な相変化を生じ、急激な容量低下を示す。層状 H_x(Ni, Co, Mn)酸化物(HNCM)は同条件下で、大容量、優れたサイクル安定性、レート特性を示すことを明らかにしてきたが、反応の詳細は明らかでなかった。XANES 測定により、HNCM のプロトンの挿入脱離反応において、Ni²⁺/Ni⁴⁺、Co²⁺/Co³⁺、Mn²⁺/Mn⁴⁺の酸化還元反応が確認された。

During a reduction reaction in an alkaline electrolyte solution, layer-structured MnO₂ shows the irreversible phase transformation into spinel-structured Mn₃O₄ phase with a large decrease in a capacity. Layer-structured H_x(Ni, Co, Mn) oxides, HNCM, showed large capacities, good cycle stabilities, and high rate capabilities in the alkaline condition, although the details of the reactions had not been clarified. It was confirmed by XANES measurements that the redox reactions of Ni²⁺/Ni⁴⁺, Co²⁺/Co³⁺, Mn²⁺/Mn⁴⁺ occurred during the proton insertion/extraction reaction of HNCM..

Keywords: Electrochemical capacitors, H_x(Ni, Co, Mn)O₂, Aqueous systems

背景と研究目的: 電気化学キャパシタは大容量、高出力、高安全性の両立が可能なエネルギー貯蔵デバイスとして注目を集めている。MnO₂はMnが2価4価間の酸化還元反応による大容量化が期待されている。しかし、塩基性電解液中での還元反応におけるMn₃O₄への不可逆な相変化に伴う急激な容量低下が課題となっている[1]。そこで我々はLi-ion電池用電極として研究されている層状(Ni, Co, Mn)酸化物に注目した。これまでの研究で、層状H_x(Ni, Co, Mn)酸化物が塩基性水溶液において、大容量、優れたサイクル安定性、レート特性を示すことを明らかにしてきた。一方、電極における酸化還元反応の詳細は明らかになっていなかった。本研究では、様々な充放電状態での層状(Ni, Co, Mn)酸化物の各構成元素の電子状態を評価することにより、(Ni, Co, Mn)酸化物の反応の詳細を明らかにすることを目的とした。

実験: 層状Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂(LNCM)を共沈法により作製した[2]。1 M HCl水溶液により層間Liイオンをプロトンに交換し、プロトン交換体H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂(HNCM)を得た。得られたHNCM、アセチレンブラック、PTFEを重量比5:5:1

で混合し、HNCM電極を作製した。対極にPtメッシュ、参照極にHg/HgO、電解液に8 M KOHを用いた三電極セルを組み充放電試験を行った。酸化状態の異なるHNCMのNi, Co, MnのL吸収端について立命館大学SRセンター BL-2においてXANES測定を行った。測定モードは試料電流による全電子収量(TEY)にて行われた。

結果と考察: Fig.1にHNCMのサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。CVにおける反応電位からNi²⁺/Ni³⁺、Co²⁺/Co³⁺、Mn²⁺/Mn⁴⁺の反応が示唆された[1,3,4]。CVにおいて、Co²⁺/Co³⁺の還元電流はほとんど観察されなかった。LNCMの有機電解液系におけるリチウムイオンの脱挿入反応ではNi²⁺/Ni⁴⁺、Co³⁺/Co⁴⁺の反応のみが起こるとされており[5]、Co²⁺/Co³⁺、Mn²⁺/Mn⁴⁺の反応は有機電解液中では観察されない反応であり、水溶液系に独特の反応である。Fig.2に種々の酸化状態のHNCM中の(a) Ni, (b) Co, (c) MnのXANES L-吸収端スペクトルを示す。HNCMが充電されると、Niの吸収端は高エネルギー側にシフトし、Co, Mnの吸収端もわずかに高エネルギー側にシフトした。充電時のNiのスペクトルはNi³⁺の標

準試料よりも高エネルギー側へシフトした。これは、充電によりNiが、Ni⁴⁺まで酸化されたことを示唆している。その後HNCMを200 mAh g⁻¹放電すると、Ni、Co、Mn全ての吸収端が低エネルギー側へシフトした。これらのピークシフトは、Ni、Co、Mn全ての元素がHNCMにおける酸化還元反応に関与していることを示している。Fig.3 にXANESスペクトルのカーブフィッティングにより求めた種々の酸化状態のHNCM中のNi、Co、Mnの価数を示す。正確な価数が不明であるため、充電状態のNiの価数を3価から4価とした。As-preparedのHNCMの価数は、LNCMにおいて報告されている価数(Ni²⁺、Co³⁺、Mn⁴⁺)[6]とほぼ一致した。充電によりNiの価数は2価から3~4価に増加し、その後の放電の初期段階で再び2価に減少した。その後、CoとMnの価数が放電の進行に伴い連動して減少した。CVにおいてCoの反応電位に還元電流は観察されなかったがCoの価数減少が見られた。還元反応においてMnとCoの間の電荷移動が起きていることが示唆された。以上の結果から、可逆的なプロトンの挿入脱離によるH_{1/3}(Ni⁴⁺_{1/3}Co³⁺_{1/3}Mn⁴⁺_{1/3})O₂と(Ni²⁺_{1/3}Co²⁺_{1/3}Mn²⁺_{1/3})(OH)₂間の酸化還元反応(理論最大容量500 mAh g⁻¹)が考えられる。HNCMが最大で500 mAh g⁻¹という大容量を示す有望なプロトン型電気化学キャパシタ電極材料であることが明らかとなった。

参考文献 [1] J. McBreen, *Electrochim. Acta*, **20**, 221 (1975). [2] H.-M. Lee, Y.-J. Kang, S.-T. Myung, and Y.-K. Sung, *Electrochim. Acta*, **50**, 939 (2004). [3] Y. Zhang, Z. Zhou, and J. Yan, *J. Power Sources*, **75**, 283 (1998). [4] V. Gupta, T. Kushahara, H. Toyoma, S. Gupta, and N. Miura, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2315 (2007).[5] K. M. Shaju, G. V. Subba Rao, and B. V. R. Chowdari, *Electrochim. Acta*, **48**, 145 (2002).

論文・学会等発表 [1] M. Yano, S. Suzuki, M. Miyayama, and M. Ohgaki. *J. Asian Ceram. Soc.*, accepted.

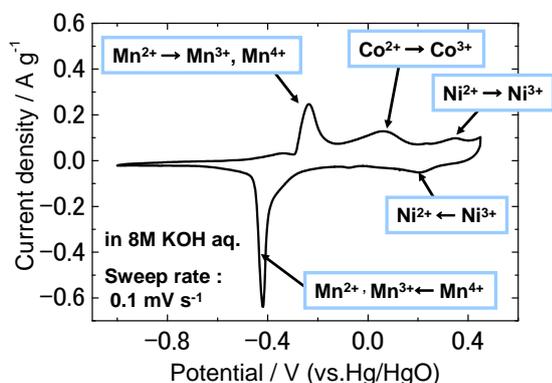


Fig. 1 Cyclic voltammograms HNCM in 8 M KOH aqueous solution. The sweep rate was 0.1 mV s⁻¹.

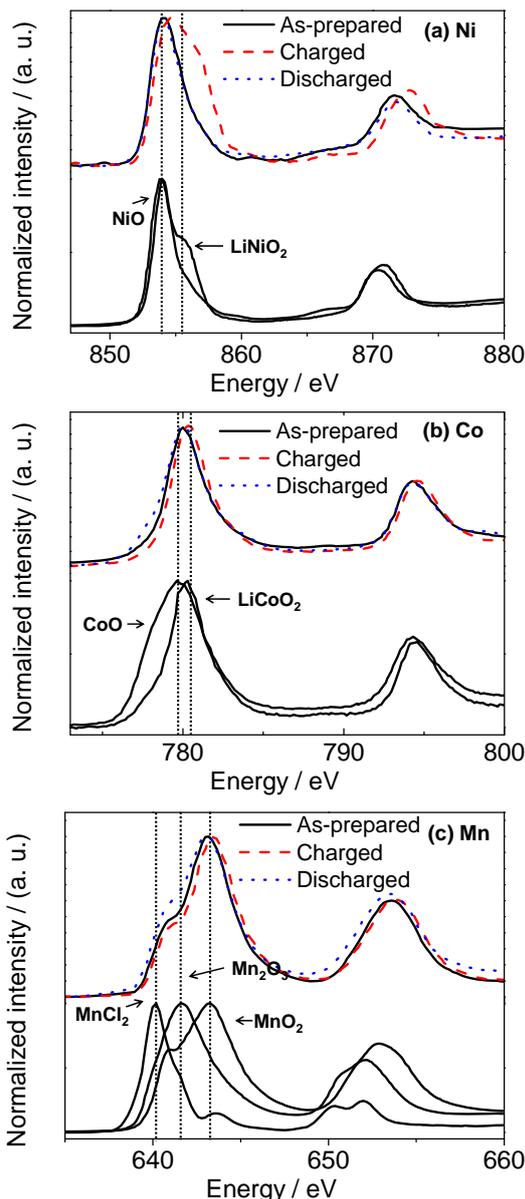


Fig. 2 Valences of metal ions in HNCM with various oxidation states. Each sample was prepared by charging it at 0.45 V for 1 h then discharging 70, 140, and 200 mAh g⁻¹, respectively.

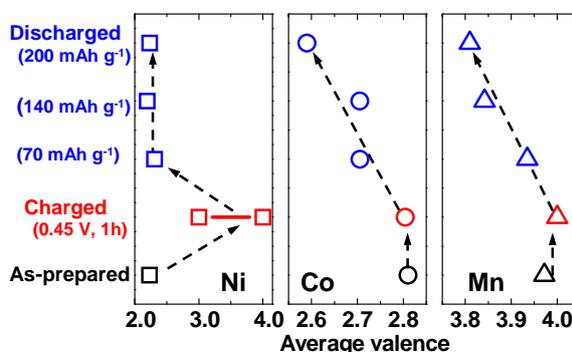


Fig. 3 Valences of metal ions in HNCM with various oxidation states. Each sample was prepared by charging it at 0.45 V for 1 h then discharging 70, 140, and 200 mAh g⁻¹, respectively.