

R1367

軟 X 線吸収分光法を用いたリチウム含有ナトリウムマンガン酸化物正極の 充放電反応機構の解析

Analysis of Na de-intercalation mechanism in Li containing Na_xMnO_2 by soft X-ray absorption spectroscopy

久保田 圭^a, 原 諒^a, 田原 禎之^a, 藪内 直明^a,
小川 雅裕^b, 山中 恵介^b, 太田 俊明^b, 駒場 慎一^a

Kei Kubota^a, Ryo Hara^a, Yuichiro Hiorota^a, Korekazu Ueyama^a, Koji Nakanishi^b, Toshiaki Ohta^b

^a東京理科大学, ^b立命館大学 SR センター

^aTokyo University of Science, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

P2 型 $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$ は、ナトリウム電池用正極材料として高容量を示すマグネシウム含有層状化合物である。当該材料の充放電機構を解明するため、主な構成成分である Na、Mg、O の K 吸収端および Mn の L 吸収端の XANES 測定を行った。部分電子収量法の酸素スペクトルから、粒子表面で堆積物の分解および再生成といった表面反応が関与していること、部分蛍光収量法のスペクトルからは満充電時の酸化物イオンの電子状態が Mg 置換によって異なることがわかった。

P2-type $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$ exhibits high capacity as a positive electrode material for Na batteries. To study the charge/discharge reaction mechanism, soft X-ray absorption spectroscopy is conducted. Change in O K-edge XANES spectra in partial electron yield mode suggested the decomposition and formation of oxygen containing species on the particle surface during a cycle. On the other hand, O K-edge XANES spectra for samples charged to 4.4 V in partial fluorescence yield mode were clearly changed by Mg-substitution. More oxide ions would participate in the charge compensation during charge.

Keywords: Sodium battery, Na K-XANES, Mg K-XANES, O K-XANES, Mn L-XANES

背景と研究目的: 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」の実用化に向けた研究が元素戦略の観点から注目されている。

近年、我々はナトリウム電池用正極材料としては、P2 型に分類される層状材料が高容量を示すことが報告している[1]。更なる充放電容量の向上を目指し、マンガンをベースとしたマグネシウムを含有する新規高容量層状材料 P2 型 $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$ を見出した[2]。本材料は初回充電過程で不可逆的に特徴的な電位平坦部を示す。このような現象は、リチウム電池系において次世代高容量正極材料とされる Li_2MnO_3 系材料においても観測されており、酸化物イオンの酸化還元反応が高容量発現に関与するとされている。本研究では、P2 型 $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$ の充放電反応機構を明らかにするために軟 X 線 XAFS 測定によって、各種元素の充放電過程中的電子状態の変化を調べた。

実験: P2-type $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$ は Na_2CO_3 , MnCO_3 , $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2$ を混合・ペレット成型した後、空気中で 900 °C、12 時間焼成することで合成した。比較材料として $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ は Na_2CO_3 , Mn_2O_3 を原料とし、空気中で 1000 °C、12 時間焼成して合成した。電気化学測定は合剤電極を用い、対極には金属ナトリウム箔、電解液には $1.0 \text{ mol dm}^{-1} \text{ NaPF}_6 / \text{PC}:\text{EC}:\text{DEC}$ (= 1:1:3) を用いてコインセルを製作し、充放電前後および電位平坦部前後の試料を調製した。電極試料はグローブボックス内でコインセルを解体して取り出し、試料の輸送はトランスファーベッセルを用いて行い、試料は大気暴露を行なうことなく、立命館大学 SR センター BL-10 にてナトリウム、マグネシウム K 吸収端および BL-02 にて酸素 K 吸収端、マンガン L 吸収端 XANES 測定を行った。測定モードは全電子収量 (TEY)、部分電子収量法 (PEY)、部分蛍光 X 線収量法 (PFY)、逆蛍光 X 線収量法 (IPFY) を用いた。

結果、および、考察: Fig. 1 に充電深度の異

なる $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$ 電極のPEY法により得られた酸素K吸収端XANESスペクトルを示す。充放電前の電極では三つのピークが528.8, 531.6, 533 eV付近にそれぞれ観測された。不可逆的な電位平坦部前の3.8 Vまで充電すると533 eV付近のピーク強度が増加し、電位平坦部を越えた4.4 Vまで充電するとこのピークは消失し、初回充放電後には再び観測された。このことから、充放電前および3.8 Vまで充電した試料の粒子表面には堆積物が存在し、電位平坦部を経た4.4 Vでは堆積物の一部が消失し、充放電サイクル後には再びその堆積物が表面に存在していると考えられる。このような表面堆積物が高電位で分解、低電位で再析出する反応は、酸化物イオンが充放電に関与する Li_2MnO_3 系材料において確認している[3]。

Fig. 2 に PFY 法により得られた酸素 K 吸収端 XANES の充放電前と 4.4 V まで充電後電極の差分スペクトルを、 $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$ と $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ で比較して示す。どちらの試料においても PEY 法でピークが観測された 533 eV 付近に負のピークが観測され、4.4 V まで充電すると充放電前に粒子表面に存在した堆積物が消失することが PFY 法からもわかる。 $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ の差分スペクトルでは他に顕著な差分ピークは観測されなかった。一方、 $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$ の差分スペクトルには、527.7, 530.2 eV に新たなピークが観測され、Mg 置換体では4.4 V 充電時にはバルクの酸化物イオンの電子状態が無添加のものとは異なることがわかった。本材料においても酸化物イオンが高容量発現に関与していると考えられる。

今後、光電子分光(XPS)測定などの表面分析手法と組み合わせて、詳細な表面およびバルク反応機構を調べ、高容量発現機構を明らかにする。

文献

- [1] N. Yabuuchi and S. Komaba *et al.*, *Nat. Mater.*, **11**, 512 (2012), and *Adv. Energy Mater.*, in press.
 [2] N. Yabuuchi, R. Ryo, K. Kubota and S. Komaba, *et al.*, submitted.
 [3] N. Yabuuchi and S. Komaba, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 4404 (2011).

論文・学会等発表 (予定)

- [1] 田原禎之、久保田圭、原諒、藪内直明、小川雅裕、山中恵介、太田俊明、駒場慎一、2014 年電池討論会 (口頭発表)。

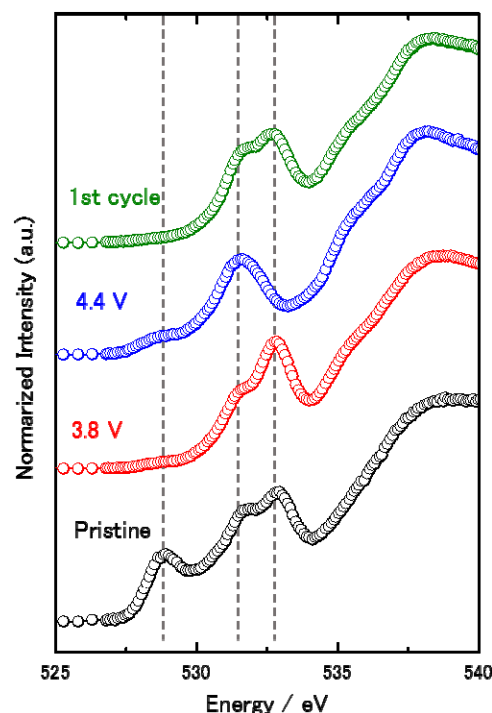


Fig. 1. Observed O K-edge XANES spectra of $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$ electrodes at different state of charge and discharge collected with a partial electron yield (PEY) mode.

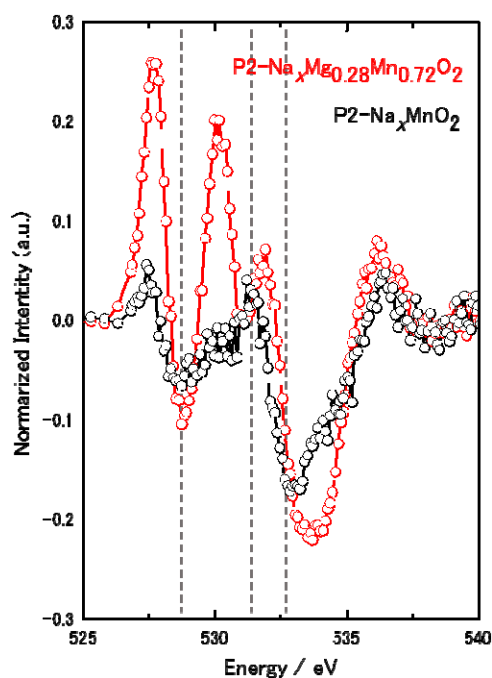


Fig. 2. Comparison of O K-edge XANES difference spectra between pristine and charged samples to 4.4 V for $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$ and $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ electrodes collected with a partial fluorescence yield (PFY) mode.