

空孔欠陥を有する新奇なナノシート中における Co, Mn の電子状態評価

Electronic state of Ni, Co, Mn in the Ni-Co-Mn-oxide nanosheets with vacancy defects

鈴木 真也^a, 松岡 裕太^a, 野口 祐二^a, 宮山 勝^{a,b}
Shinya Suzuki^a, Yuta Matsuoka^a, Yuji Noguchi^a, Masaru Miyayama^{a,b}^a 東京大学大学院工学系研究科, ^b 科学技術振興機構 CREST^aSchool of Engineering, The University of Tokyo, ^bCREST, JST

層状構造の酸化物である $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ のナノシート化収率の向上を目的として、ナノシート化直前の中間体の Ni、Co、Mn の $L_{2,3}$ 吸収端において XANES 測定を行い、それぞれの電子状態の評価を行った。この結果、出発物質と比べて Mn、Co の価数に変化は見られなかったが、Ni は 2 価から 3 価に酸化されていることが明らかになった。Ni の酸化によって、酸化物層である $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ の単位面積あたりの負電荷密度が小さくなる。それによって剥離ナノシート化の効率が向上した。

In order to improve the efficiency of exfoliation of layer-structured $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ into nanosheets, Mn, Co and Ni $L_{2,3}$ -edge XANES measurements were performed on the intermediate product prepared by the reaction of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ and sodium peroxodisulfate. As a result, it is revealed that Ni has been oxidized by the reaction with sodium peroxodisulfate. Ni oxidation causes the decrease in the electrical charge density of $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, results in the improvement of exfoliation efficiency.

Keywords: $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, Mn $L_{2,3}$ -XANES, Co $L_{2,3}$ -XANES, Ni $L_{2,3}$ -XANES, nanosheets

背景と研究目的: エネルギーの効率的利用の観点から大型の蓄電デバイスへの社会的需要が高まっている。種々の蓄電デバイスの中でリチウムイオン二次電池はエネルギー密度が高いことから携帯用電子機器の電源として広く用いられてきており、近年では大型電源への応用が検討されている。一方でリチウムイオン二次電池は安全性に課題があり、大型化によってそれはより顕著になる。そのため、大型蓄電用途としてニッケル水素電池など水系の電解液を用いることで安全性が高い蓄電システムが再度注目されている。

我々は層状構造の酸化物である Ni-Co-Mn 系酸化物[1]およびそのナノシート積層体[2]の塩基性水溶液中での電極特性についてこれまでに評価を行ってきており、ナノシート化することで大きな容量を示すことを報告している[2]。一方で Ni-Co-Mn 系酸化物のナノシート化は収率が 5%未満と小さく、合成効率が課題となっていた。本研究に先立ち、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ を原料として 10%以上のナノシート化収率を得るプロセスを開発した

が、収率改善の原因は不明であった。本研究では剥離プロセス中の Ni,Co,Mn の価数を評価することで、剥離効率の向上の原因を明らかにすることを目的とした。

実験: Ni-Co-Mn系酸化物ナノシートは層状構造の $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ を原料として以下のように合成した。10当量のペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液との反応(70°C, 24時間)によって酸化処理体を得た。酸化処理体を 0.1M硝酸中で3日間イオン交換することでイオン交換体を得た。イオン交換体と水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液との反応によって層間を剥離させナノシートを得た。なお、この剥離と同時にナノシートから構成元素であるNiが脱離し空孔欠陥をつくることがわかっている。

立命館大学SRセンター BL-2において、原料である $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ とその酸化処理体のMn, Co, Niそれぞれの $L_{2,3}$ 吸収端においてX線吸収分光測定を行った。測定モードは試料電流による全電子収量(TEY)にて行った。

結果、および、考察: Fig. 1、2、3 に出発

物質である $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ およびその酸化処理体の Mn、Co、Ni $L_{2,3}$ 吸収端 XANES 測定の結果を示す。酸化処理の前後で Co、Mn の価数はそれぞれ 3 価、4 価で変化しなかったが、Ni は 2 価から 3 価に酸化された。ペルオキソ二硫酸との反応で実際に酸化が起きていることが明らかになった。Ni の酸化によって、酸化層である $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ の単位面積あたりの負電荷密度が小さくなる。それによって剥離ナノシート化の効率が向上した。

$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ の構造中において金属イオンはすべて 6 配位である。そのため Ni^{3+} は d^7 の電子配置を有するヤンテラーイオンである。この場合 3 価のニッケルは 2 価と 4 価に不均化することが多いが、酸化処理体においては 3 価のニッケルが安定的に存在した。この原因を明らかにするために、DFT 計算を行った。その結果 Ni^{3+} と Co^{3+} とが酸化物イオンを介して相互作用していることが示唆された。即ち Ni^{3+} は Co^{3+} によって安定化されている。

以上の結果から、Ni-Co-Mn 系酸化物の層剥離によるナノシート化において、Co と共存した Ni の酸化による層電荷密度の低下がナノシート化効率の向上をもたらしたことを明らかにした。

文献

- [1] M. Yano, S. Suzuki, M. Miyayama, and M. Ohgaki, *J. Asian Ceram. Soc.*, **1** (2013) 71.
 [2] M. Yano, S. Suzuki, M. Miyayama, and M. Ohgaki, *Nanomaterials*, **3** (2013) 204.

論文・学会等発表 (予定)

- [1] 鈴木、宮山、日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム、3D06、2014.9(鹿児島).
 [2] 松岡、鈴木、野口、宮山、日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム、2P031(ポスター発表)、2014.9(鹿児島).

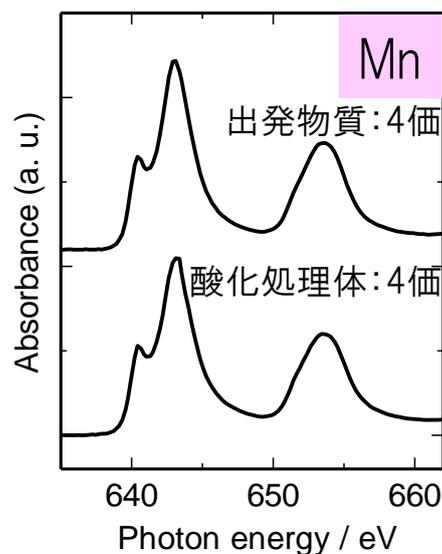


Fig. 1. Observed Mn $L_{2,3}$ -edge XANES spectra

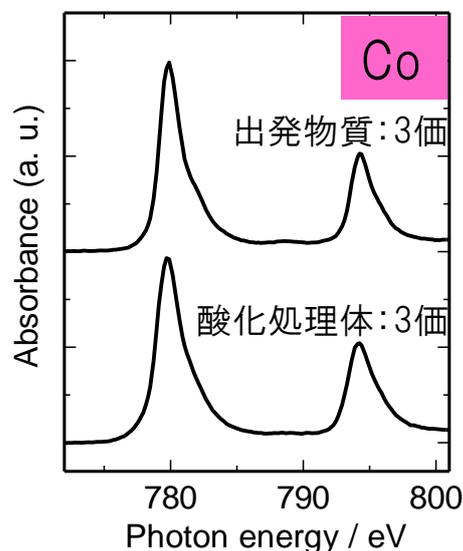


Fig. 2. Observed Co $L_{2,3}$ -edge XANES Spectra

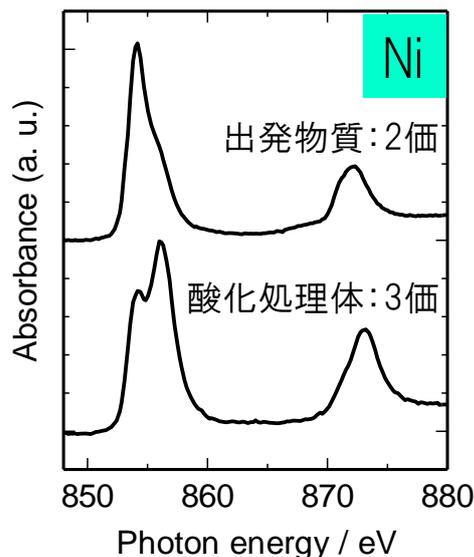


Fig. 3. Observed Ni $L_{2,3}$ -edge XANES Spectra