

次世代ナトリウム二次電池用 Mn 系層状正極材料の構造解析 Local structure analysis of layered manganese oxide material for sodium ion batteries by XAFS

片岡 理樹, 清林 哲
Riki Kataoka, Tetsu Kiyobayashi

産業技術総合研究所ユビキタスエネルギー研究部門
Research Institute for Ubiquitous Energy Devices, AIST

リチウム二次電池用正極材料として知られる Li_2MnO_3 は高い可逆容量を示すことが知られている。これまでの我々の研究で、この材料から Li を引き抜いた $\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_3$ は Li だけでなく Na も可逆的に挿入脱離可能であることを発見している。そこで、酸化還元反応機構を明らかにするため、主な酸化還元種と考えられる Mn の K 吸収端 XANES 測定を行い、初期のその局所構造解析を行った。この結果、Na の挿入脱離において Mn の価数が 3+ から 4+ の間で酸化還元していることがわかった。

Sodium insertion and extraction mechanism of $\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_3$ was investigated using XAFS measurements. The Mn K-edge XANES spectra showed that the sodium insertion process proceeded by the valence state change between 3+ and 4+. This valence state change was comparable to that of lithium insertion and extraction.

Keywords: Li_2MnO_3 , Mn K-XANES, sodium ion battery

背景と研究目的: 資源が偏在しており、将来的な安定供給に不安がある Li に代わり豊富な Na を用いた Na 二次電池が、近年注目されている。我々はこれまでに、高容量 Li 正極材料として知られる Li_2MnO_3 から Li を引き抜いた $\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_3$ が高容量 Na 正極材料となりうることを見出している。 $\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_3$ への Li の挿入脱離に伴う構造変化やレドックス反応など、充放電反応機構に関して報告されている[1]が、Na の挿入脱離挙動については、明らかになっていない。そこで、本研究では、 $\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_3$ への Na の挿入脱離に伴う挙動について調べるため、主な酸化還元種と考えられる Mn-K 吸収端 XANES 測定を行った。

実験: Li_2MnO_3 は Li_2CO_3 と Mn_2O_3 を原料とし、大気中にて 1073 K、10 h で焼成し作製した。得られた試料を作用極に用いて、対極を Li としたコイン電池を構成し、4.95V まで定電流・定電位充放電試験を行い、 $\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_3$ を得た。 $\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_3$ 電極を作用極とし、対極を Na 及び、Li としたコインセルを作製し、所定電位まで放電・充電を行うことにより、測定試料を得た。

得られた試料は、立命館大学 SR センター BL-3 にて、Mn の K 吸収端 XANES 測定を行った。測定は、試料をコインセルから取り出して行った。

結果および考察: Fig. 1 に Na 挿入・脱離後の $\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_3$ の Mn の K 吸収端 XANES スペクトルを示す。標準試料として、 MnO 、 Mn_2O_3 および Li_2MnO_3 の XANES 測定結果もあわせて示す。Na 挿入後の $\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_3$ の吸収端の位置は標準試料である $\text{Mn}_2\text{O}_3(3+)$ 付近に位置しており、3 価近くまで還元されていることが示唆された。さらに、Na 脱離時の吸収端は、Na 挿入時と比べて、高エネルギー側にシフトしており、Na 脱離(充電反応)時に Mn の酸化反応を伴うことが示唆された。また、Fig. 2 には $\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_3$ への Na および Li の挿入脱離前後の Mn の K 吸収端 XANES スペクトルを示す。それぞれの挿入状態と脱離状態の XANES スペクトルがほとんど重なっており、 $\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_3$ への Li 及び Na 挿入脱離時の Mn の酸化還元挙動はほぼ同じであると考えられる。

今後は、Mn の K 吸収端 EXAFS 領域の解析による Mn 原子周辺の原子間距離の解析や Li 系で報告されている O の酸化還元の寄与についても調査を進め、Na 挿入脱離にともなう充放電機構を明らかにしていく。

文献

[1] P. Yan, L. Xiao, J. Zheng, Y. Zhou, Y. He, X. Zu, S. X. Mao, J. Xiao, F. Gao, Ji-Guang, Zhang, C.-M. Wang, Chem. Mater. **27** (2015) 975

論文・学会等発表

[1] 片岡理樹、清林哲、第 82 回電気化学会、横浜国立大学、2015 年 3 月 17 日

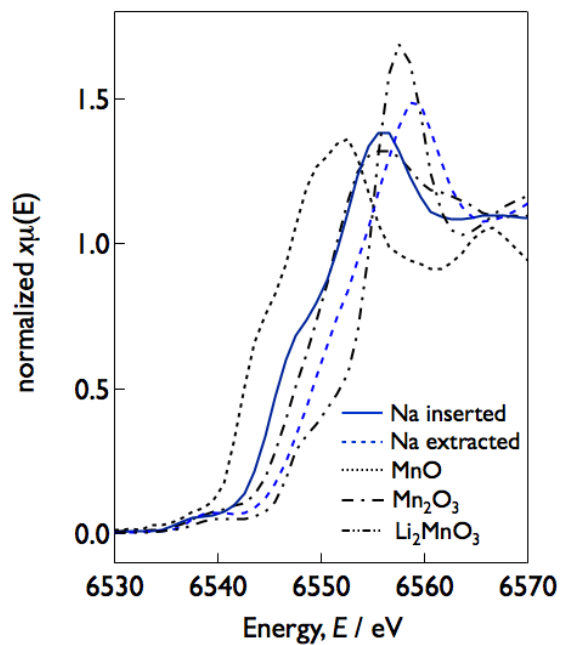


Fig. 1. Observed Mn K-edge XANES spectra of sodium inserted/extracted $\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_3$

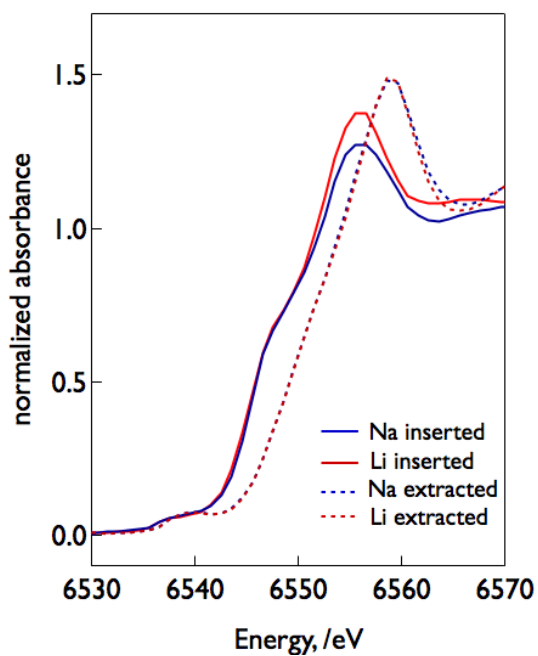


Fig. 2. Observed Mn K-edge XANES Spectra of Na/Li inserted and extracted $\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_3$