

R1509

空孔欠陥を有する新奇な Ni, Co, Mn 酸化物ナノシート群中の 遷移金属の電子状態評価

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

鈴木 真也, 宮山 勝
Shinya Suzuki, Masaru Miyayama

東京大学大学院工学系研究科
School of Engineering, The University of Tokyo

Ni-Co-Mn 酸化物ナノシートの酸処理によってホスト層中のニッケル及びコバルトを溶出させることで得た、空孔欠陥を有する Ni-Mn 酸化物ナノシート及び Co-Mn 酸化物ナノシートを対象として、Ni、Co、Mn の $L_{2,3}$ 吸収端において X 線吸収分光測定を行った。その結果から各構成元素の価数を決定し、その結果からナノシートの組成をそれぞれ、 $H_{0.66}Mn_{0.81}Ni_{0.13}O_2$ 及び $H_{0.73}Mn_{0.67}Co_{0.23}O_2$ と決定した。

Mn, Co and Ni $L_{2,3}$ -edge X-ray absorption near-edge structure (XANES) measurements were performed on Ni-Mn oxide nanosheets and Co-Mn oxide nanosheets with vacancy defects, which are prepared by the restacking reaction of Ni-Co-Mn oxide nanosheets with acid solution. The valence states of the constituent elements were determined using the results, and thus the chemical compositions of Ni-Mn oxide nanosheets and Co-Mn oxide nanosheets with vacancy defects were determined as $H_{0.66}Mn_{0.81}Ni_{0.13}O_2$ and $H_{0.73}Mn_{0.67}Co_{0.23}O_2$, respectively.

Keywords: nanosheets, Ni-Co-Mn oxide, Mn $L_{2,3}$ -XANES, Co $L_{2,3}$ -XANES, Ni $L_{2,3}$ -XANES

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いるが、用途の拡大に伴って安価な材料への需要がより高まっている。現行の正極材料である $LiNi_xCo_{1-x}O_2$ の代替材料として Li-Ni-Co-Mn 酸化物が注目され、その組成が電極材料に与える影響が精力的に研究されている。また二次電池の用途として、フレキシブルデバイスの電源となる薄膜型電池が注目されている。このような薄膜型フレキシブル電池の電極材料の強力な候補に酸化物ナノシートが挙げられる。Ni-Co-Mn 酸化物ナノシートは以上のような理由から薄膜型蓄電素子用の電極材料の有力候補であるが、その合成例や評価報告例はごく僅かである。
[1,2,3]

我々は Ni-Co-Mn 酸化物ナノシートを合成し種々の特性を評価したところ、その過程に

において Ni-Co-Mn 酸化物ナノシートを酸中で再積層させると、ナノシートから構成元素であるニッケルとコバルトが一部溶出するという現象を見いだした。欠陥を利用したナノシート物性などの制御により電極特性が向上できる可能性がある。本研究では、このような空孔欠陥が存在する酸化物ナノシートの組成を明らかにするため、X-ray absorption near-edge structure (XANES)測定により構成元素の価数評価を行った。

実験: 通常の固相法によってP2型層状構造を有する $Na_{0.55}Mn_{0.81}Ni_{0.19}O_2$ 及び $Na_{0.52}Mn_{0.67}Co_{0.26}Ni_{0.07}O_2$ を合成した。これらのイオン交換及び層剥離によって、 $H_{0.55}Mn_{0.81}Ni_{0.19}O_2$ ナノシートと $H_{0.47}Mn_{0.67}Co_{0.26}Ni_{0.07}O_2$ ナノシートを得た。これらナノシートを 1 mol/L の硝酸中で再積層させることで、一部ニッケルとコバルトが溶出した欠陥入りナノシート再積層体を得、XANES試験に供した。

XANES試験は立命館大学SRセンター

BL-11において、Mn, Co, NiそれぞれのL_{2,3}吸収端の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(a)(b)にH_{0.55}Mn_{0.81}Ni_{0.19}O₂ ナノシートを出発物質とするMn-Ni 酸化物ナノシートのMn, Ni L_{2,3} 吸収端 XANES 測定の結果を示す。得られたナノシート積層体中のMn, Niの平均価数はそれぞれ3.8、2.0であった。組成分析の結果と併せて、得られた試料の組成をH_{0.66}Mn_{0.81}Ni_{0.13}O₂と決定した。

Fig. 2(a)(b)にH_{0.47}Mn_{0.67}Co_{0.26}Ni_{0.07}O₂ ナノシートを出発物質とするMn-Co 酸化物ナノシートのMn, Co L_{2,3} 吸収端 XANES 測定の結果を示す。得られたナノシート積層体中のMn, Coの平均価数はそれぞれ3.9、3.0であった。組成分析の結果と併せて、得られた試料の組成をH_{0.73}Mn_{0.67}Co_{0.23}O₂と決定した。

以上のように構成元素L端XANES測定と組成分析との組み合わせによって、ナノシート組成の決定手順を確立した。3d遷移金属を主要な構成元素とする酸化物ナノシートの組成は詳細には決定されていない場合が多く、これまでに得られているナノシートにも適応することで新たな知見が得られる可能性がある。

文献

- [1] M. Osada and T. Sasaki, *J. Mater. Chem.*, **19** (2009) 2503.
- [2] E.-J. Oh, T. Kim, K. Lee, M.-S. Song, A.-Y. Jee, S. Lim, H.-W. Ha, M. Lee, J.-H. Choy and S.-J. Hwang, *ACS Nano*, **4** (2010) 4437.
- [3] K. Kai, M. Cuisinier, Y. Yoshida, G. Saito, Y. Kobayashi and H. Kageyama. *Mater. Res. Bull.*, **47** (2012) 3855.

論文・学会等発表

- [1] 鈴木真也、宮山 勝、2015年電気化学秋季大会、2C18、2015.9
- [2] 鈴木真也、宮山 勝、第76回応用物理学会秋季学術講演会、14a-1A-5、2015.9
- [3] 鈴木真也、宮山 勝、日本セラミックス協会第28回秋季シンポジウム、2J02、2015.9
- [4] S. Suzuki, M. Miyayama, 66th annual meeting of the International Society of Electrochemistry, 2015.10
- [5] 鈴木真也、宮山勝、第41回固体イオニクス討論会、1B-02、2015.11
- [6] 鈴木真也、宮山 勝、第54回セラミックス基

礎科学討論会、1A10、2016.1

[7] S. Suzuki, M. Miyayama, 13th International Conference on Ceramic Processing Science, 3-B07-OR, 2016.5(予定)

[8] S. Suzuki, M. Miyayama, *Chem. Mater.* submitted.

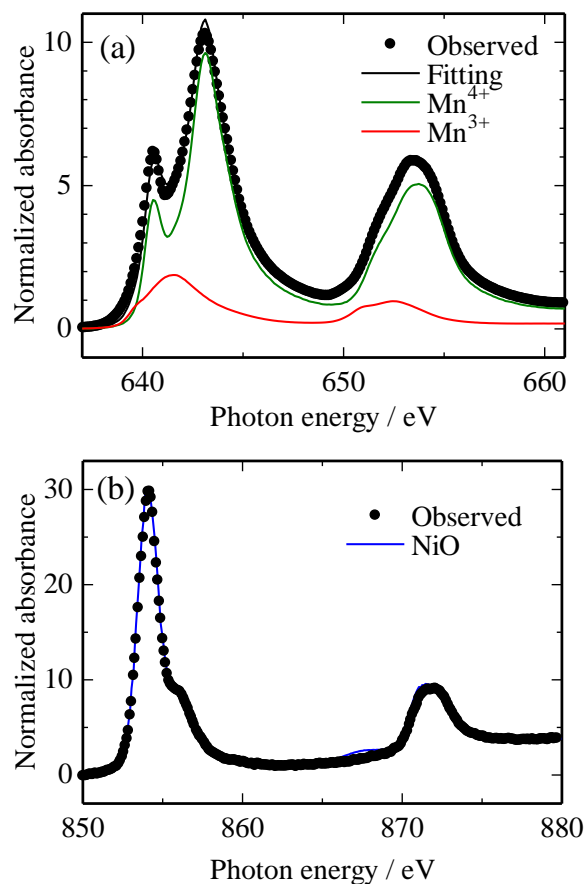
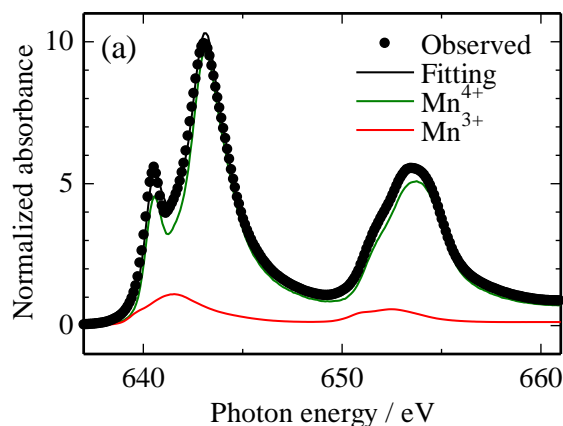


Fig. 1. XANES spectra of H_{0.66}Mn_{0.81}Ni_{0.13}O₂ measured in the total electron yield mode of at (a) Mn L_{2,3}-edge and (b) Ni L_{2,3}-edge. The black lines show the results of linear combination fitting using Mn₂O₃ (red lines) and Li(Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.34})O₂ (green lines) as reference spectra. The blue line shows the XANES spectrum of NiO.



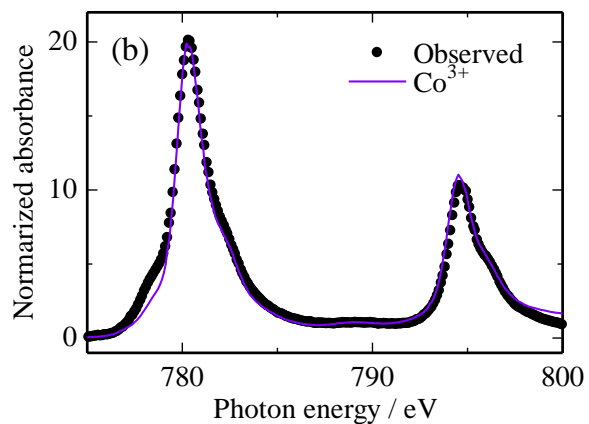


Fig. 2. XANES spectra of $\text{H}_{0.73}\text{Mn}_{0.67}\text{Co}_{0.23}\text{O}_2$ measured in the total electron yield mode of at (a) Mn $L_{2,3}$ -edge and (b) Co $L_{2,3}$ -edge. The black lines show the results of linear combination fitting using Mn_2O_3 (red lines) and $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34})\text{O}_2$ (green lines) as reference spectra. The purple line shows the XANES spectrum of LiCoO_2 .