

## 酸化物イオンの固相酸化還元反応を利用した ナトリウム過剰型酸化物の充放電反応機構

### Study of Reaction Mechanisms of Na-Excess Oxides with Solid-State Redox Reaction of Oxide Ions

藪内 直明<sup>a</sup>, 佐藤 慧<sup>a</sup>, 山中 恵介<sup>b</sup>, 太田 俊明<sup>b</sup>  
Naoaki Yabuuchi<sup>a</sup>, Kei Sato<sup>a</sup>, Keisuke Yamanaka<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup>

<sup>1</sup> 東京電機大学工学部環境化学科, <sup>b</sup> 立命館大学 SR センター  
<sup>a</sup>Department of Green and Sustainable Chemistry, Tokyo Denki University,  
<sup>b</sup>SR Center, Ritsumeikan University

ナトリウムイオン電池用正極材料の電極材料として、酸化物イオンの固相酸化還元反応を用いる Na-Nb-Mn 系酸化物の充放電反応機構を調べた。軟 X 線吸収分光法を用いて測定を行った結果、メカニカルミリングを用いて合成した準安定相試料は、充電時に酸素が脱離し、放電時にはマンガンが 2 価まで還元されることが明らかとなった。これらの測定結果は次世代正極材料の設計・開発を行う上で重要な知見になると考えられる。

Reaction mechanisms of Na<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>-based new high-capacity positive electrode materials for rechargeable Na batteries are examined by soft X-ray absorption spectroscopy. It is revealed that oxygen loss occurs for the Na<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>-based sample obtained by mechanical milling on charge. Thus, manganese ions in the sample are electrochemically reduced on discharge to the nearly divalent state. These findings will contribute further development of sodium insertion materials with higher energy density in the future.

**Keywords:** Rechargeable Na Batteries, Anion Redox, Mn L-edge XANES, and O K-edge XANES

**背景と研究目的:** 電気自動車の実用化や電子端末機器の高性能化に伴い、リチウムイオン蓄電池の高性能化も求められている。我々の研究グループではこれまでに酸化物イオンの固相酸化還元反応を利用した Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>-LiMnO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>-LiMnO<sub>2</sub> 系正極材料を報告している。[1] これらの材料はこれまでに SR センターにおける軟 X 線吸収分光法を用いた測定の結果から、遷移金属イオンの酸化還元反応に加え、上記の反応機構が可逆的に進行していることが明らかになっている。[1] これまでに得られた知見を元に、将来の大型電力貯蔵蓄電システムの実現に向け、海水中に豊富に含まれるナトリウムイオンに着目し、上述した酸化物イオンの固相酸化還元反応を利用するようなナトリウムインサージョン材料の探索を行った。その結果、Mn 系 Na 過剰酸化物は通常の焼成法では熱力学的な観点から安定相の合成が困難であるものの、メカニカルミリングを用いることで準安定相試料の合成に成功した。本申請課題では Na<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>-NaMnO<sub>2</sub> 系新規電極材料の充放電反応機構について、軟 X 線吸収分光法を用いて明らかにすることを目的とする。

**実験:** Na<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> - (1-x) NaMnO<sub>2</sub>系酸化物は、原料に焼成法を用いて得られたNa<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>とNaMnO<sub>2</sub>を、組成を  $x = 0.43$  として化学量論比で秤量後、ZrO<sub>2</sub>製のポットとボールを用いてメカニカルミリングを行い、その後、活物質とアセチレンブラックを質量比で 9:1 の割合で炭素複合化処理を行った。

立命館大学SRセンター BL-11にてMnのL吸収端、OのK吸収端、BL-13を用いてNbのL吸収端の測定を行った。電極試料はナトリウムセルを作製後、定電流充放電法により充電深度の異なる試料を調整した。セルを解体後、グローブボックス内で電極を取り出し、プロピレンカーボネートを用いて洗浄し、グローブボックス内で乾燥後、トランスファーベッセルを用いて装置へと導入し、大気暴露を避けて測定を行った。

**結果及び考察：** Figure 1に充電過程におけるMnのL吸収端におけるX線吸収スペクトルの測定結果を示す。充電前の試料のスペクトルよりMnの酸化数は3価の状態であることが確認された。充電初期 (95 mAh g<sup>-1</sup>) においてMnは4価まで酸化されることが確認され、更に充電深度を上げててもスペクトルに変化は見られず、Mnは4価のまま存在していることが確認された。これは、Li-(Nb or Ti)-Mn系の試料の測定結果と一致している。[1]

Figure 2には放電過程におけるMnのL吸収端におけるX線吸収スペクトルを示す。放電初期 (70 mAh g<sup>-1</sup>) においてマンガンは3価へ還元され、更に放電深度を上げると、マンガン、一部2価まで還元されていることが確認された。

Figure 3には酸素のK吸収端においてX線吸収スペクトルを測定した結果を示す。マンガンのスペクトルに変化の見られなかった領域について着目すると、複雑なスペクトル変化が観測され、満充電状態では533 eV付近に新たなピークが観測された。これは炭酸イオンに由来するピークであり、満充電状態の試料では化学的な活性が非常に高く、電解液と反応や酸素脱離が進行した結果であると考えられる。また、得られた準安定相試料はメカニカルリングを用いて合成していることから、比表面積が非常に大きく通常の試料と比較すると、このような反応が起こり易いことを示唆する結果でもある。

以上の結果から初回充電時に酸素脱離や電解液との反応が進行してしまうものの、ナトリウムイオン挿入材料としては2電子酸化還元反応を利用した報告例は無く、寄与は少ないものの一部のアニオンが反応に寄与していることが確認された。今後、試料の化学組成と粒子サイズの最適化を行うことで、酸素脱離の抑制と将来のナトリウムイオン電池の更なる高エネルギー密度化につながることを期待できる。

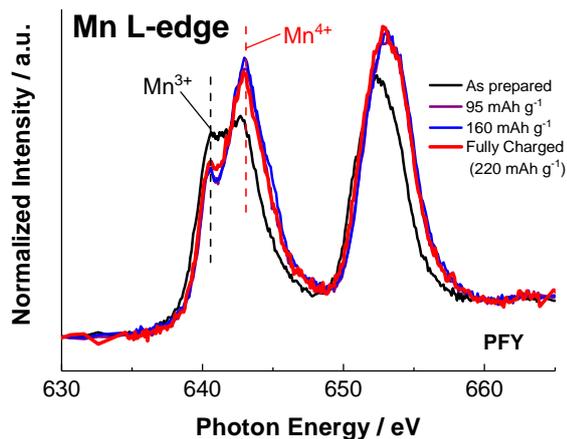


Fig. 1. Mn L-edge XAS spectra of Na<sub>1.3</sub>Nb<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> on charge in Na cells.

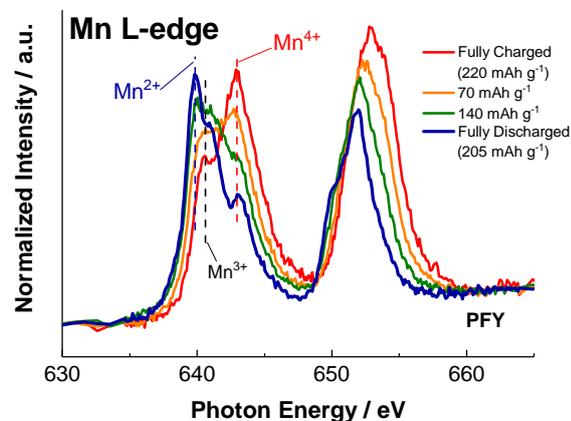
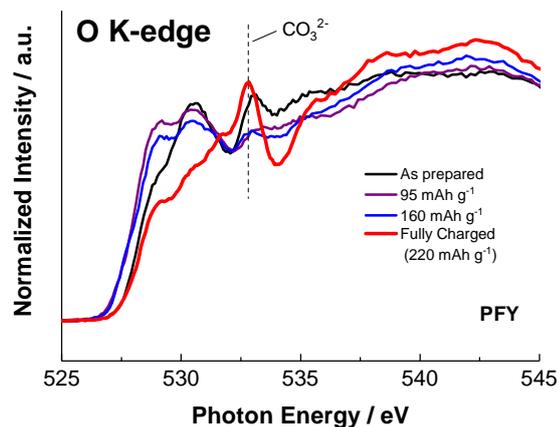


Fig. 2. Mn L-edge XAS spectra of Na<sub>1.3</sub>Nb<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> on discharge in Na cells.



**Fig. 3.** O K-edge XAS spectra of  $\text{Na}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  on charge in Na cells. New peak at 533 eV is assigned as a carbonate species.

### 文献

[1] N. Yabuuchi, M. Nakayama, M. Takeuchi, S. Komaba, Y. Hashimoto, T. Mukai, H. Shiiba, K. Sato, Y. Kobayashi, A. Nakao, M. Yonemura, K. Yamanaka, K. Mitsuhashi, and T. Ohta, *Nature Communications*, **7**, 13814 (2016).

### 論文・学会等発表（予定）

[1] K. Sato, M. Nakayama, A. M. Glushenkov, T. Mukai, Y. Hashimoto, K. Yamanaka, M. Yoshimura, T. Ohta, and N. Yabuuchi, (submitted).