

S17001

ナノシート化に誘起された構造歪みを有する (Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ の電子状態評価

Electronic state analysis of (Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ nanosheets with exfoliation-induced structural distortion by soft X-ray absorption fine structure

鈴木 真也^a, 宮山 勝^a
Shinya Suzuki^a, Masaru Miyayama^a

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

e-mail: sin@fmat.t.u-tokyo.ac.jp

Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ の剥離によって得られるナノシートは新しい電極設計を可能にするナノ粒子であるがその詳細については明らかになっていなかった。そこで主な構成成分である Mn, Co, Ni の L_{2,3} 吸収端 XANES 測定を行い、それぞれの価数を評価した。ナノシート中での Mn, Co, Ni それぞれの価数は 3.6, 2.7, 2.0 であった。そのためナノシートは酸化物(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ というよりはオキシ水酸化物(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})OOH と理解すべきであることが明らかになった。

(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ nanosheets are supposed to be nanoparticles which enable novel electrode materials designing. Mn, Co, Ni L_{2,3}-XANES measurements were performed in order to investigate the details of the nanoparticles. The average valence numbers of Mn, Co, Ni in the restacked nanosheets were 3.6, 2.7, 2.0, respectively. Thus, the nanosheets should be understood as oxyhydroxide (Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})OOH, not as oxide (Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂.

Keywords: nanosheets, Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂, Mn L_{2,3}-XANES, Co L_{2,3}-XANES, Ni L_{2,3}-XANES

背景と研究目的

運輸部門の二酸化炭素排出量削減に向けガソリン車並の航続距離を持つ電気自動車の実現が期待されており、そのキーデバイスが車載用蓄電池である。Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ はコバルトの使用量が比較的少なく相対的に安価であることから車載用などの大型蓄電池用の電極材料として盛んに研究されている材料である。その剥離によって得られるナノシートは新しい電極設計を可能にするナノ粒子と見なされているがその詳細については明らかになっていなかった。そこで主な構成成分である Mn, Co, Ni の L_{2,3} 吸収端 XANES 測定を行い、それぞれの価数を評価した。

実験

日亜化学(株)製Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂を出発原料として用いた。Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂とペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液との反応で化学酸化体を得た。化学酸化体と1M硝酸との反応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。ナノシートに水酸化カリウム水溶液を作用させナノシート積層体を得た。出発原料、化学酸化体、イオン交換体、ナノシート積層体をXANES測定に供した。XANES測定は立命館大学SRセンター BL-11にてMn, Co, NiのL_{2,3}吸収端において全電子収量(TEY)法によっておこなった。

結果、および、考察

Fig. 1(a, b)に、得られたナノシート分散液の写真及びUV-vis-IR吸収スペクトルを示す。ナノシートは褐色で、紫外領域にピークを持つ幅広い波長の光を吸収する。この特徴は過去に報告されたも

のと共通である^[1]。吸収スペクトルの形状は、得られたナノシートが半導体的な電子構造を有していることを示す。Fig. 2(a, b, c)にそれぞれ Mn, Co, Ni の $L_{2,3}$ 吸収端において試験した XANES スペクトルを示す。線形結合フィッティングによって決定した価数を Table 1 に示す。ペルオキシ二硫酸ナトリウムとの反応で Ni のみが酸化されたこと、およびその後のイオン交換および剥離・ナノシート化によって Mn Co Ni 全ての元素が還元されたことを明らかにした。イオン交換時の溶液に 7 価の Mn が溶出していることから、価数分離が起こっているものと推測される。ナノシート中での Mn, Co, Ni それぞれの価数は 3.6, 2.7, 2.0 であった。そのためナノシートは酸化物 ($\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) という酸化物というよりはオキシ水酸化物 ($\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$) と理解すべきであることが明らかになった。一連の試験の結果、 CdI_2 型結晶構造を持つナノシートは、半導体的な電子構造を有することが本質であると強く示唆された。それを実現するためにナノシート化の過程で自発的な価数変化が起こったものと示唆される。すなわち、ナノシート化によって構造歪みが誘起されたのではなく、ナノシート化によって誘起されるのは価数変化であり、価数変化の結果として構造歪みが生じたと考えるべきである。

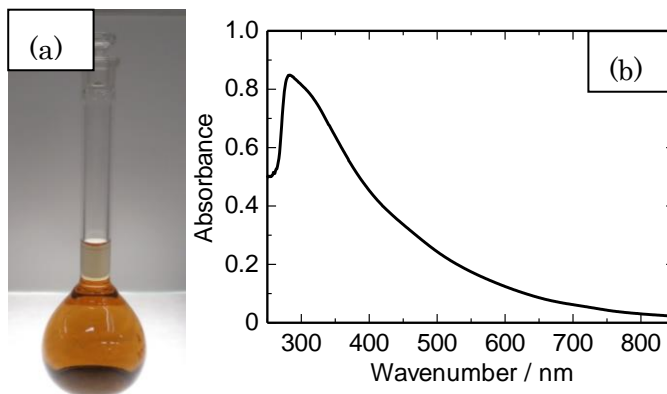


Figure 1. (a) Digital photograph, and (b) optical absorption spectrum of the obtained dispersion of nanosheets.

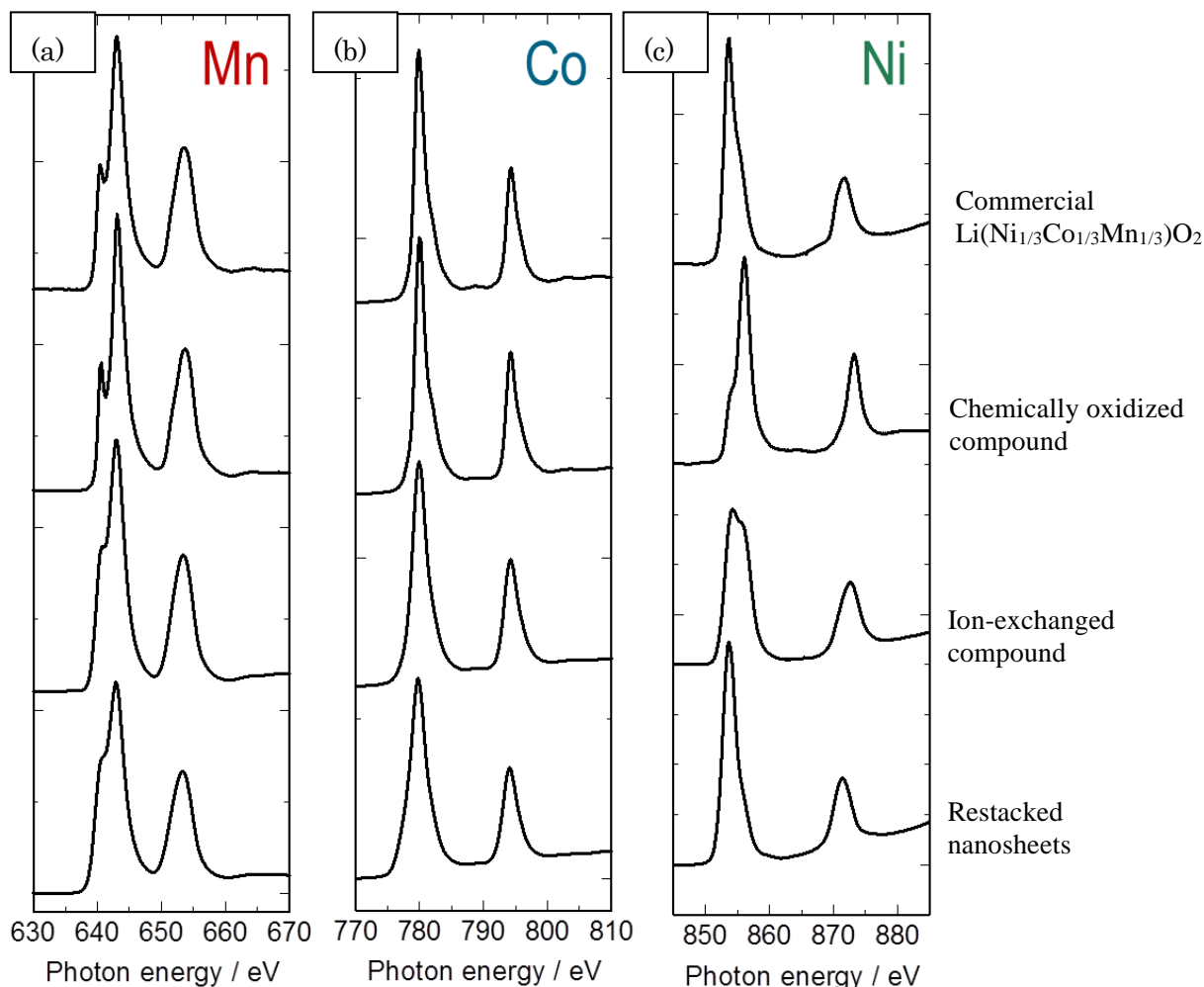


Figure 2. XANES spectra of commercial $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, chemically oxidized compound, ion-exchanged compound, and restacked nanosheets measured at Mn, Co, Ni $L_{2,3}$ -edges.

Table 1. Valence numbers of the Mn, Co, and Ni ions in the commercial $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34})\text{O}_2$, chemically oxidized compound, proton-exchanged compound, and restacked nanosheets determined by XANES spectra measured at the $L_{2,3}$ -edges.

	Valence number		
	Mn	Co	Ni
Commercial $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34})\text{O}_2$	4.0	3.0	2.0
Oxidized $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34})\text{O}_2$	4.0	3.0	3.9
Proton-exchanged $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34})\text{O}_2$	3.8	2.8	2.9
Ni-Co-Mn oxide nanosheets	3.6	2.7	2.0

参考文献

[1] E.-J. Oh, T.-W. Kim, K.-M. Lee, M.-S. Song, A.-Y. Jee, S.-T. Lim, H.-W. Ha, M. Lee, J.-H. Choy, S.-J. Hwang, *ACS Nano*, **4**, 4437–4444 (2010).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は 2017 年電気化学秋季大会において成果公開を行った。また *Langmuir* 誌にて成果公開する予定である。