

S17004**XAFS による高容量ナトリウム二次電池用正極材料の充放電過程における
遷移金属イオンの価数変化の評価****Local structure analysis of positive electrode material for sodium ion battery
by X-ray absorption fine structure**

片岡理樹

Riki Kataoka

National institute of Advanced Science and technology

e-mail: riki-kataoka@aist.go.jp

$\text{Na}_2\text{O}_2\text{-Mn}_3\text{O}_4\text{-Na}_x\text{MO}_2$ (M: Mn, Fe, Co, Ni) 複合体が、ナトリウム二次電池用正極材料として 200 mAh/g 以上の高容量を示すことを見出している。本課題では、複合体中の遷移金属イオンの充放電過程における変化を調査した。どちらの試料でも、充放電過程における Mn K 吸収端のシフトは確認されたが、他の遷移金属元素 (Fe, Co, Ni) の明確なピークシフトは確認されなかった。

Composite materials of $\text{Na}_2\text{O}_2\text{-Mn}_3\text{O}_4\text{-Na}_x\text{MO}_2$ (M : Mn, Fe, Co, Ni) shows higher reversible capacities of more than 200 mAhg⁻¹ as positive electrode materials for sodium ion battery. In this study, the local structure changes of transition metals in these composites during cycling were investigated using 3d transition metal K-edge XANES spectroscopy. Clear peak shift of Mn K-edge during charge and discharge were observed for both samples, but those for Fe K-edge for $\text{Na}_2\text{O}_2\text{-Mn}_3\text{O}_4\text{-Na}_x\text{FeO}_2$ and Ni, Co K-edges for $\text{Na}_2\text{O}_2\text{-Mn}_3\text{O}_4\text{-Na}_x(\text{Mn, Ni, Co})\text{O}_2$ hardly shifted.

Keywords: sodium ion battery、Mn K-XANES、Ni K-XANES、Co K-XANES

背景と研究目的

二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、過酸化ナトリウムと酸化マンガンの複合体が Na 二次電池用正極として 200 mAh/g 近い高容量を示すことを報告してきた。また最近、この複合体に、Na 挿入脱離可能な他の正極材料(NaMO_2)を加えた $\text{Na}_2\text{O}_2\text{-MnO}_y\text{-NaMO}_2$ では、組み合わせる材料によっては、230mAh/g 以上の高容量が得られることを見出している。そこで、本研究では、構成要素として、 NaFeO_2 および、 $\text{Na}_{2/3}(\text{MnNiCo})\text{O}_2$ を選択し、Na の挿入脱離に伴う各遷移金属の変化を調べるため、Mn、Fe、Ni、Co の K 端の XAFS 測定を行った。

実験

測定用の各充電状態の複合体試料は下記の手順で合成した。

- (1) Na_2O_2 と Mn_3O_4 と NaFeO_2 あるいは $\text{Na}_{2/3}(\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6})\text{O}_2$ を Ar 雰囲気中で所定のモル比で秤量。
- (2) ZrO_2 製の容器およびボールを用いて 500 rpm、20 h メカニカルミリング。
- (3) 得られた試料をケッチェンブラック (KB)、PTFE と重量比 84 : 8 : 8 の割合で混合し電極を作製。
- (4) 電極を対極 Na 箔、電解液に 1M NaPF_6 EC-DEC を用いたセルを作製
- (5) 目的の充放電状態まで、10 mA/g の電流密度で定電流充放電。

XAFS 測定は立命館大学 SR センター BL-3 にて、Mn、Fe, Co および Ni-K 吸収端 XANES 測定を行った。

また、試料の作製条件を揃えるため、全て同じ電極を用いて測定を行った。

結果、および、考察： Fig. 1 に $\text{Na}_2\text{O}_2\text{-Mn}_3\text{O}_4\text{-NaFeO}_2$ 複合体の(a) Mn-K 吸収端、(b)Fe-K 吸収端 XANES スペクトルを示す。Mn の吸収端は、as prepared から充電することで、低エネルギー側へのシフトが確認された。これは、 Li_2MnO_3 系などの初期充電時に構造変化を伴う系で観察されており、この材料においても初期充電において、Mn の酸化反応の他に構造変化を伴っていることが示唆される。

その後スペクトルは、放電すると低エネルギー側へシフトし、また、再充電を行うと高エネルギー側へとシフトしていることから充放電に伴い、酸化還元していることが確認された。また、4V まで充電した場合と、4.5V まで充電した場合のスペクトルにほとんど変化がないことから、4V 以上の充電容量には Mn は寄与していないと考えられる。また、各充放電過程における Fe K 端の XANES スペクトルからは充放電に伴うエネルギーのシフトが確認されなかった。 $\text{Na}_2\text{O}_2\text{-Mn}_3\text{O}_4\text{-NaFeO}_2$ 複合体の可逆容量は 200 mAh/g 程度で、Mn の 3 価から 4 価への酸化還元だけでは説明できない。そのため、Li 過剰系正極材料のように O イオンの結合に関わる 2p 軌道が酸化還元に参加している可能性が示唆された。

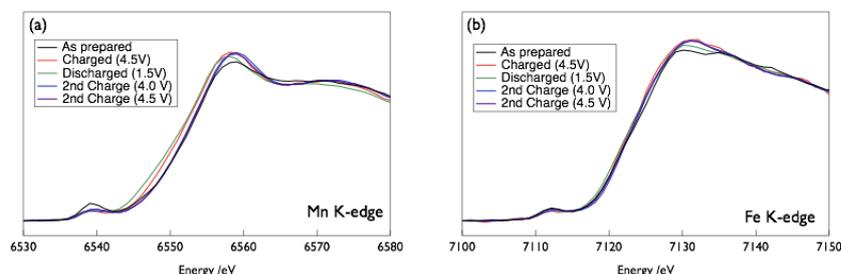


Fig.1 (a) Mn K-edge and (b)Fe K-edge XANES spectrum of $\text{Na}_2\text{O}_2\text{-Mn}_3\text{O}_4\text{-NaFeO}_2$ composite at various state of charge.

Fig. 2 に $\text{Na}_2\text{O}_2\text{-Mn}_3\text{O}_4\text{-Na}_{2/3}(\text{MnNiCo})\text{O}_2$ 複合体の(a) Mn-K 吸収端、(b)Co-K 吸収端、(c)Ni-K 吸収端の XANES スペクトルを示す。

Mn K 端は、充放電に伴うエネルギーシフトが確認された。一方、Co および Ni については、ノイズが大きく、正確な議論は難しいが、Co ではピークシフトはみられたが、Ni については明確なピークのシフトは確認できなかった。一般的な氧化物系材料における Mn-Ni-Co 三元系でのそれぞれの参加加減が確認されていることから、今後、試料重量を調整した上で、再検討する必要がある。

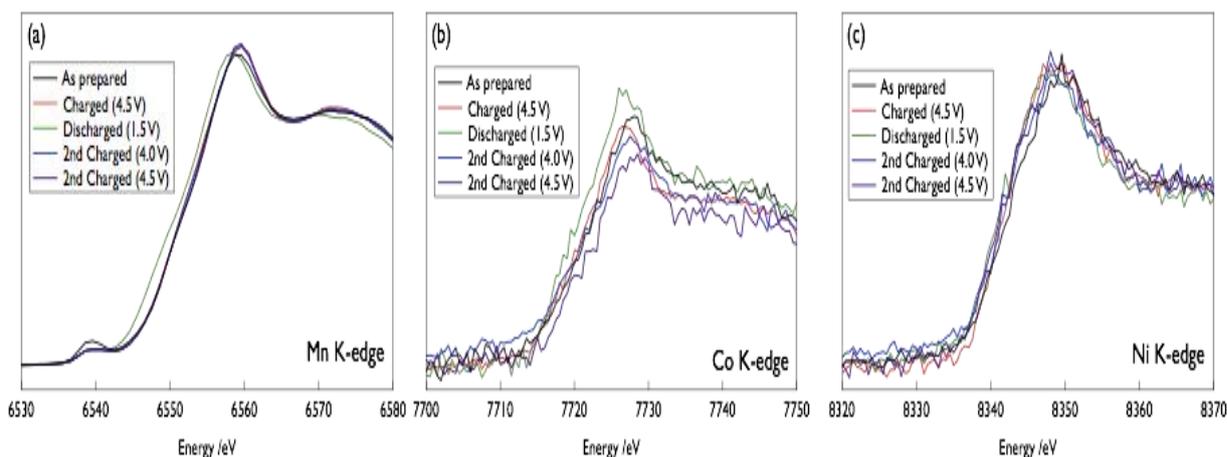


Fig.1 (a) Mn K-edge、(b) Co K-edge and (c) Ni K-edge XANES spectrum of $\text{Na}_2\text{O}_2\text{-Mn}_3\text{O}_4\text{-Na}_{2/3}(\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6})\text{O}_2$ composite at various state of charge.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は論文発表準備中。