

S17016

軟 X 線吸収分光法を用いた $\text{O3-Na}_{5/6}\text{Fe}_{1/2-x}\text{Mn}_{1/2}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 1/6$) の充放電機構の解析

Studies on Charge/Discharge Mechanisms of $\text{O3-Na}_{5/6}\text{Fe}_{1/2-x}\text{Mn}_{1/2}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 1/6$) as Positive Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy

久保田 圭, 依田 祐輔, 駒場 慎一
Kei Kubota^a, Yusuke Yoda^a, Shinichi Komaba^a

東京理科大学
Tokyo University of Science
e-mail: komaba@rs.kagu.tus.ac.jp

$\text{O3-Na}_{5/6}\text{Fe}_{1/2-x}\text{Mn}_{1/2}\text{Mg}_x\text{O}_2$ は $\text{Fe}^{3+/4+}$ および $\text{Mn}^{3+/4+}$ をもとにした理論容量よりも高容量を示すナトリウムイオン電池正極材料であり、その充放電中の電荷補償機構の解明を目指して軟 X 線吸収分光法により電子状態の変化を調べた。充電過程で Mn の L 吸収端は高エネルギー側にシフトし、放電過程で低エネルギー側へと移動したが、Fe の L 吸収端には明確な変化は確認されず、Mn の可逆的な酸化還元のみ観測された。一方、O の K 端スペクトルでは、充電に伴って過酸化物イオン由来と思われるピークが現れ、放電過程ではそのピークが消失し、可逆的な酸化物イオンの酸化還元反応が示された。

$\text{O3-Na}_{5/6}\text{Fe}_{1/2-x}\text{Mn}_{1/2}\text{Mg}_x\text{O}_2$ delivers large reversible capacity as a positive electrode material in sodium batteries and the charge compensation mechanisms during the charge/discharge were investigated by soft X-ray absorption spectroscopy. Mn L-edge reversibly shifted to higher and lower energy during charge and discharge, respectively, in 1.5 – 4.3 V and no obvious change of Fe L-edge energy was observed during the charge/discharge. O K-edge spectra indicate that oxide ions oxidized to form peroxide-like ions during charge to 4.0 V. The peroxide ions almost disappeared after discharge to 1.5 V, which demonstrates contribution of the oxide ions to the reversible charge/discharge of $\text{O3-Na}_{5/6}\text{Fe}_{1/2-x}\text{Mn}_{1/2}\text{Mg}_x\text{O}_2$ in Na cells.

Keywords: Layered positive electrode material, sodium ion battery, O K-edge XANES

背景と研究目的

近年、リチウムイオン電池は電気自動車や電力貯蔵システムなどに使用され始めており、リチウムイオン電池の需要の高まりとともに、その必須元素であるリチウムの資源価格は高騰している。さらに、リチウムは希少金属であり、産出国も限られているため、安定した供給にリスクを抱えている。そこで我々は希少金属フリーな「ナトリウムイオン電池」に注目している。2012年に鉄とマンガンを利用した $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ が 200 mAh g^{-1} の高容量を示すことを報告し[1]、更なる高容量化を目指して Na 量の多い $\text{O3-Na}_{5/6}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ ($\text{O3-Na}_{5/6}\text{FeMn}$) を合成した。さらに、Mg 含有層状酸化物 ($\text{P2-Na}_{2/3}\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}\text{O}_2$) が酸化物イオンの酸化還元を利用して 200 mAh g^{-1} を超える可逆容量を示すという報告をもとに [2,3]、 $\text{O3-Na}_{5/6}\text{FeMn}$ の Fe を Mg で一部置換した $\text{O3-Na}_{5/6}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Mg}_{1/6}\text{O}_2$ (O3-FeMnMg) を合成した。 $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ は高容量を示す一方で、初回充電容量が放電容量よりも低いことが実電池を作製する上での課題であったが、 O3-FeMnMg では約 190 mAh g^{-1} の理論容量を超える充電容量が得られ、放電容量との差がわずかであることを見出した (Fig. 1a-b)。そこで本研究では、 O3-FeMnMg が高い充電容量を示す原因を軟 X 線吸収分光法を用いて調べた。また比較対象として $\text{O3-Na}_{5/6}\text{FeMn}$ の充放電中の O K 吸収端、および Fe, Mn の L 吸収端の電子状態の変化を O3-FeMnMg と同様に調査した。

実験

O3-FeMnMg および $\text{O3-Na}_{5/6}\text{FeMn}$ は、原料である Na_2CO_3 , Mn_2O_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgO をボールミルで湿式混合、乾燥後にペレット成型し、空气中でそれぞれ 750 および 850 °C で 24 時間焼成することで合成した。BL-11 に

て、Fe、MnのL吸収端、OのK吸収端付近の電子状態を測定した。また、BL-10にてMgのK吸収端の電子状態を測定した。測定試料として、充電状態の異なる5試料(充電前, 4.0 V充電後, 4.3 V充電後, 2.2 V放電後, 1.5 V放電後)を調製した。各電位でコイン型ナトリウム金属セルを保持後、セルを解体して合剤電極を洗浄・乾燥後、トランスファーベッセルを用いて大気暴露を防いで装置へと導入した。試料調製は全てArガスを充填したグローブボックス内で行った。測定では、蛍光収量法(PFY)、部分電子収量法(PEY)、全電子収量法(TEY)によって同時測定した。本報告ではPFYのデータを記載する。

結果、および、考察：

Fig. 1c, dにO3-FeMnおよびO3-Na_{5/6}FeMgのMn Fe L吸収端 XANES スペクトルをそれぞれ示す。充電前では両試料ともFe³⁺に対応するL₃のピークが710 eV付近に見られ[4]、充電しても大きな変化は観測されなかった。O3-FeMnMgではわずかに710 eVのピークの強度が減少し、712 eV付近の強度が増大する様子が見られ、Mg置換の方がFe³⁺が酸化しやすい傾向にあることがわかる。また、放電過程では逆に712 eV付近の強度が減少し、710 eVのピークの強度が増大しており、充放電で可逆的にFe³⁺の一部が酸化還元していることを示している。このようなわずかなFe³⁺の酸化・還元はK吸収端 XANES スペクトルでも確認し、さらに4.3 Vまで充電したO3-Na_{5/6}FeMnのメスbauer分光測定からFe全体の3割程度がFe⁴⁺に酸化していることを明らかにしている。

Fig. 1e, fのMn L吸収端スペクトルでは、O3-Na_{5/6}FeMn、O3-FeMnMg共に4.0 V以上に充電すると641 eV付近のMn³⁺のピーク[4]の強度が減少し、644 eV付近のMn⁴⁺に対応するピーク[4]が相対的に増大している。また放電後では充電前と同じスペクトル形状に戻っていることから、充電・放電で可逆的にMn^{3+/4+}の酸化還元反応が進行していることが分かった。これもFeと同様にMn K吸収端 XANES スペクトルの充放電に伴う変化とも一致している。

Fig. 2a, bにO3-Na_{5/6}FeMn、O3-FeMnMgのO K吸収端スペクトルと、各試料の充電前の実測スペクトルを基線とした、4.0 Vおよび4.3 Vまで充電後、2.2 Vおよび1.5 Vまで放電後の実測スペクトルとの差スペクトルをFig. 2c, dに示す。また参考としてKO₂とLi₂O₂の実測スペクトルを示す[5]。

O3-Na_{5/6}FeMnおよびO3-FeMnMgの両試料ともに、529.0 eVと530.5 eVに2つもピークが観測され、充電するとより低エネルギー側の527.5 eVと2つのピーク間の529.7 eVの強度が増加した。差スペクトルを見るとより明確にこれら2つの位置にピークが現れていることがわかり、これらはそれぞれKO₂とLi₂O₂の実測スペクトルに類似していることがわかる。KO₂とLi₂O₂の酸素はそれぞれ超酸化物イオンと過酸化物イオンであり、O3-Na_{5/6}FeMnおよびO3-FeMnMgの両試料ともに、充電による酸化物イオンの酸化が明らかとなった[5]。特に527.5 eVの超酸化物に対応するピークの差スペクトルの強度がO3-Na_{5/6}FeMnMgの方がO3-Na_{5/6}FeMnよりも大きく、酸化物イオンの充放電への寄与がO3-FeMnMgの方が大きいと考えられる。この充電過程で出現した2つのピークは放電後には消失しており、酸化物イオンはほぼ可逆的に酸化還元している。最後に、Fig. 3にMgのK吸収端スペクトルを示す。充電に伴って1316 eVのピークの強度が減少し、放電後には可逆的に元に戻っている。しかし、吸収端のエネルギーには変化がなく、マグ

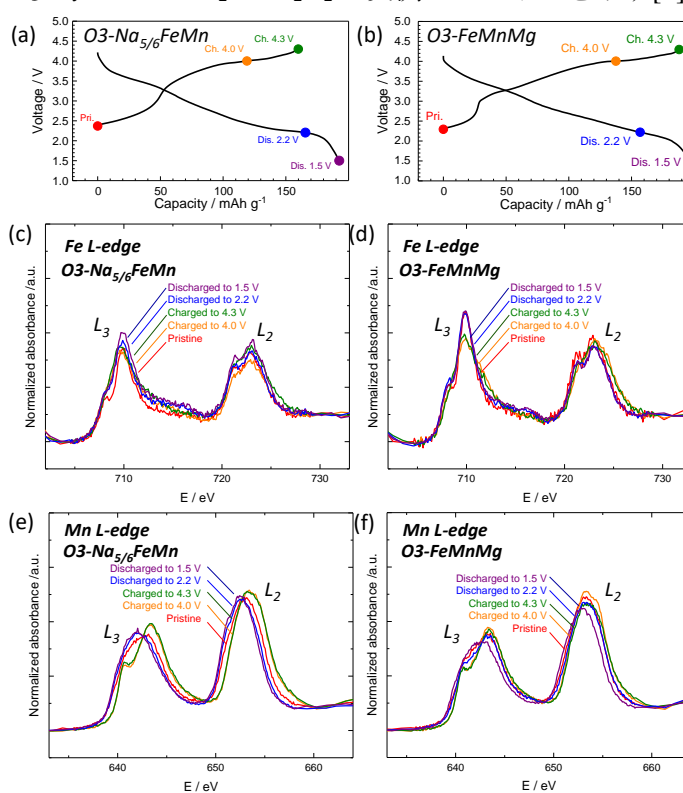


Fig. 1 Fe L-edge XANES spectra of (a) O3-Na_{5/6}FeMn, (b) O3-FeMnMg before and after charge to 4.0, 4.3 V, and discharge to 2.2, 1.5 V. Mn L-edge spectra of (c) O3-Na_{5/6}FeMn, (d) O3-FeMnMg before and after charge to 4.0, 4.3 V, and discharge to 2.2, 1.5 V.

ネシウムは 2 価のままで電荷補償には寄与していないといえる。したがって 1316 eV の変化は構造中の Mg 周囲の局所構造の変化を反映していると考えられる[6]。

以上の結果から、O3-Na_{5/6}FeMn、O3-FeMnMg 共に、充放電に伴って結晶格子中の氧化物イオンの可逆的な酸化還元が進行していることが分かった。また、Mg を置換することで、Mg²⁺は酸化還元不活性だが、氧化物イオンの充放電反応への寄与を高める効果があることが示唆された。

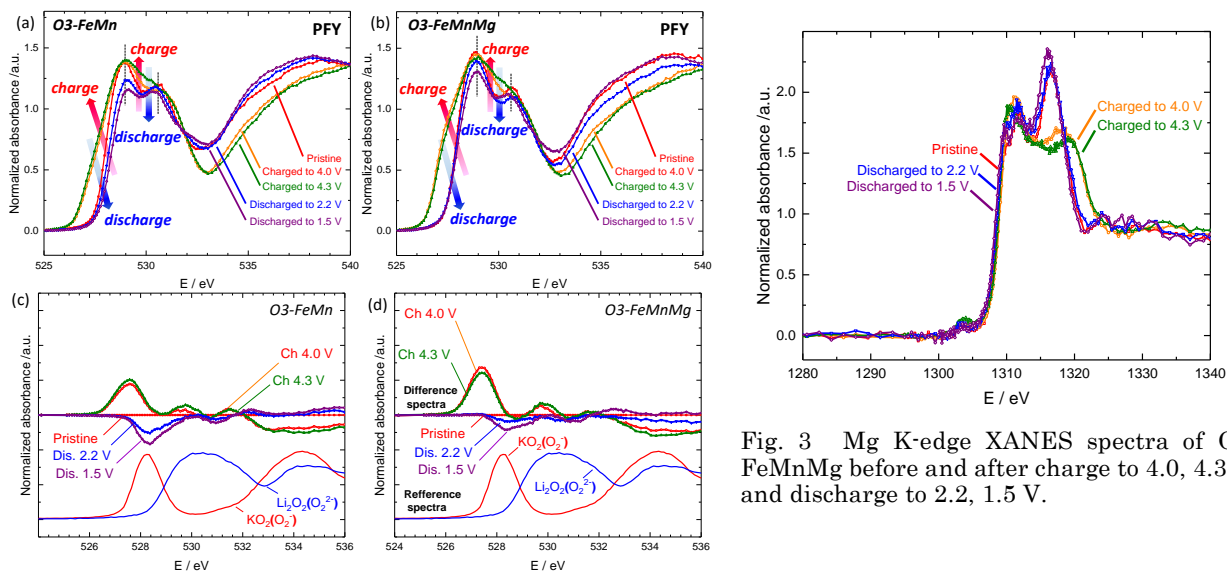


Fig. 3 Mg K-edge XANES spectra of O3-FeMnMg before and after charge to 4.0, 4.3 V, and discharge to 2.2, 1.5 V.

Fig. 2 O K-edge XANES spectra of (a) O3-Na_{5/6}FeMn and (b) O3-FeMnMg before and after charge to 4.0, 4.3, and discharge to 2.2, 1.5 V. O K-edge difference spectra of (c) O3-Na_{5/6}FeMn and (d) O3-FeMnMg after charge to 4.0, 4.3 V, and discharge to 2.2, 1.5 V with subtraction of the spectra of as-prepared samples.

参考文献

- [1] N. Yabuuchi, S. Komaba, *et al.*, *Nat. Mater.* **2012**, 11, 512-517.
- [2] N. Yabuuchi, S. Komaba, *et al.*, *J. Mater. Chem. A.* **2014**, 2, 16851.
- [3] U. Maitra, Peter G. Bruce, *et al.*, *Nat. Chem.* **2018**.
- [4] N. Yabuuchi, T. Ohta, *et al.*, 成果公開型報告書, **2016**, S16010.
- [5] N. Yabuuchi, T. Ohta, *et al.*, *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 13814.
- [6] T. Yoshida, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 10890.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は第 58 回電池討論会および第 85 回電気化学会で成果公開した。
依田, 久保田, 駒場ら, 第 58 回電池討論会, **1D25**, 福岡。
久保田, 依田, 駒場ら, 第 85 回電気化学会, **1E23**, 東京。