

S20006

ナトリウムイオン蓄電池用ナトリウム過剰型マンガン酸フッ化物正極材料の充放電反応機構

Charge compensation Mechanisms of Sodium-Excess Manganese Oxyfluorides for Sodium ion Batteries

小林 朗生,^a 藪内 直明^a, 山岸 弘奈^b, 太田 俊明^b
Tokio Kobayashi^a, Naoaki Yabuuchi^a, Hirona Yamagishi^b, and Toshiaki Ohta^b

^a横浜国立大学理工学府, ^b立命館大学 SR センター

^aDepartment of Chemistry and Life Science, Yokohama National University,

^bThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: yabuuchi-naoaki-pw@ynu.jp

ナトリウムイオン蓄電池用の正極材料であるナトリウム過剰型マンガン酸フッ化物材料の充放電反応機構を軟 X 線分光法によって調べた。これまでにマンガンの一部をナトリウムとチタンで置換したナトリウム過剰材料 ($\text{Na}_{1.14}\text{Mn}_{0.57}\text{Ti}_{0.29}\text{O}_2$) ではマンガンのレドックスに加え、酸化物イオンのレドックスが可逆的に進行することで高容量材料となることが報告されている。ナトリウム過剰酸フッ化物材料でも同様に、マンガンイオンのレドックスに加え酸化物イオンが電荷補償に寄与していることが確認された。

Charge compensation mechanisms of Mn-based sodium-excess oxyfluorides for advanced sodium-ion batteries have been studied by soft X-ray absorption spectroscopy. It has been reported that the redox of oxide ions proceeds reversibly in the sodium-excess Mn/Ti-based oxide ($\text{Na}_{1.14}\text{Mn}_{0.57}\text{Ti}_{0.29}\text{O}_2$). Similarly, it is found that a large reversible capacity of Mn-based sodium-excess oxyfluorides originates from charge compensation on both Mn and O ions, which is revealed by soft X-ray absorption spectroscopy.

Keywords: Sodium-ion Battery, Positive Electrode, O K-edge XAS Spectra, Anionic Redox

背景と研究目的

近年リチウムイオン蓄電池の需要が増加したことでリチウムの価格が上昇している。そのため、より資源が豊富で安価なナトリウムを用いた蓄電池の研究が注目されている。しかし、ナトリウムはリチウムと比べ体積や原子量が大きいことエネルギー密度が低いことが問題としてあげられる。そこで、さらなる正極材料の高エネルギー密度化のためにナトリウム過剰系正極材料の研究が行われている。これまでに、ナトリウム過剰系材料として $\text{Na}_{1.14}\text{Mn}_{0.57}\text{Ti}_{0.29}\text{O}_2$ [1] といった準安定相のナノサイズ酸化物などが実際に報告されており、このような材料ではアニオン種である酸化物イオンが電荷補償することで高容量を示すことが知られている。本研究では電荷補償に寄与しないさらなる高電圧化を目指し、酸化物イオンの一部を電気陰性度の高いフッ化物イオンで置換したマンガン系ナトリウム過剰型酸フッ化物 [2] の合成を行い、軟X線吸収分光法を用いることで充放電反応機構について調べた。

実験

原料に NaMnO_2 , NaF を用いて、遊星型ボールミルを用いたメカニカルミル法によりマンガン系ナトリウム過剰型酸フッ化物の合成を行った。その後、試料の電気伝導性を向上させるためアセチレンブラックを加え炭素複合化処理を行った。得られた試料の結晶構造解析は粉末X線回折装置、粒子形態の観察は走査型電子顕微鏡を用いて行った。さらに二極式電気化学セルを作成し、定電流充放電試験により電気化学特性を評価した。軟X線吸収分光測定は電気化学セル中において、

異なる充電深度まで充電しセルを解体、電極を洗浄・乾燥することで調製した。得られた電極試料はトランスファーベッセルを用い、大気非暴露の状態測定装置に導入した。充電深度の異なる電極試料について、Mn L吸収端とO K吸収端、F K吸収端の測定を行った。

結果、および、考察： Figure 1 にマンガン系ナトリウム過剰型酸フッ化物 $\text{Na}_{2-y}\text{MnO}_2\text{F}$ の Mn の L 吸収端 XAS スペクトルを示す。この結果より、充放電前から 130 mA h g^{-1} まで充電することでマンガンイオンが 3 価から 4 価へ酸化していることが確認されたが、それ以上充電してもスペクトルは変化しなかった。このことから、 130 mA h g^{-1} 以上の領域ではマンガンイオンは電荷補償に寄与していないことが分かった。Figure 2 に $\text{Na}_{2-y}\text{MnO}_2\text{F}$ の同試料の O K 吸収端 XAS スペクトルを示す。この結果より 130 mA h g^{-1} から満充電にかけて 531.5 eV 付近に新たなピークが表れていることが確認された。これは酸素 2p 軌道にホールが形成したためであると考えられる。これらのことから 130 mA h g^{-1} 程度までは主にマンガンの酸化還元反応が電荷補償に寄与しており、それ以降の容量まで充電を行うと酸化物イオンが電荷補償に寄与していることを示す結果である。また満放電時には元のスペクトルに戻っていることから可逆的な反応が生じていることが確認された。Figure 3 に F K 吸収端 XAS スペクトルを示す。この結果より、充電することで 683 eV 付近に新たなピークが表れることが確認された。このピークは NaF の F K 吸収端 XANES スペクトルのピークと一致していることが確認され、また、また満放電時にはピークが消えることが確認された。今後、他の測定法などの結果を元に、このような F の K 吸収端の変化について詳細に検討していく予定である。

これらの結果は安価なナトリウムとマンガンからなる高エネルギー密度材料の開発に繋がる重要な知見であり、今後のさらなる高性能化にも寄与することが期待できる。

参考文献

[1] T. Kobayashi *et al.*, N. Yabuuchi, *Small*, **16**, 1902462 (2019).

[2] N. Yabuuchi, *Chem. Rec.*, **19**, 690-707 (2019).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・本研究結果は第 61 回電池討論会にて成果公開を行った。

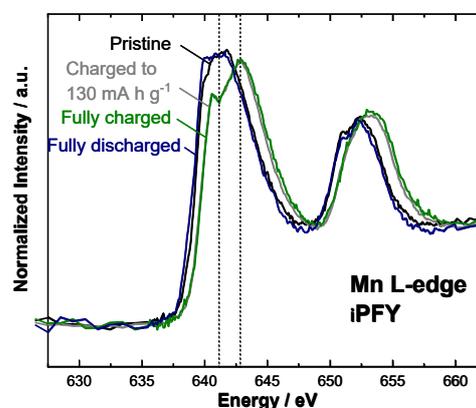


Fig. 1 Mn L-edge XAS spectra of a Mn-based sodium-excess oxyfluoride on charge/discharge.

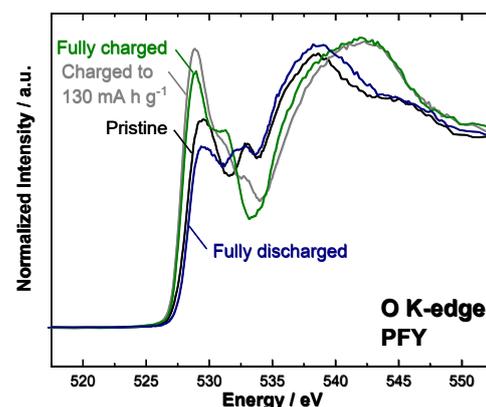


Fig. 2 O K-edge XAS spectra of the Mn-based sodium-excess oxyfluoride on charge/discharge.

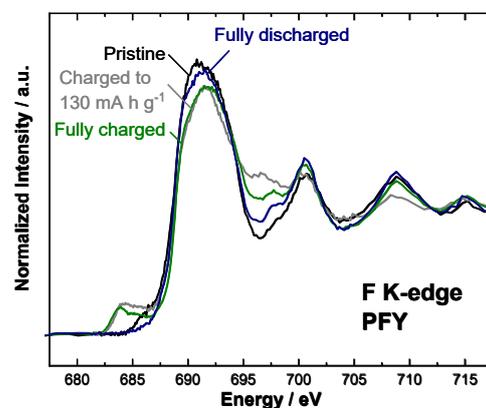


Fig. 3 F K-edge XAS spectra of the Mn-based sodium-excess oxyfluoride on charge/discharge.