

S22001

低結晶性 Na 含有遷移金属酸化物の酸化還元機構の検討

Redox mechanism of Na containing transition metal oxide with lower crystallinity

片岡理樹^a
Riki Kataoka^a^a産業技術総合研究所電池技術研究部門^aResearch Institute of Electrochemical Energy, National Institute of Advanced Industrial Science

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

$\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ の結晶性の違いによる酸化還元機構の変化を調べるため、X線吸収分光測定を行った。Mn イオンは結晶性の違いによらず充放電前後で 4+ から変化は見られなかった。一方、Ni イオンは充電時の挙動が異なった。高結晶性試料では連続的な Ni の価数変化が確認できたが、低結晶性試料では、充電末に Ni の還元が確認された。一方で、O K 端スペクトルは連続的なプレエッジのピーク強度の増加が確認でき、酸素イオンのレドックスが示唆された。

X-ray absorption spectroscopy was performed to investigate the change in redox mechanism of $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ due to the difference in high and low crystallinities. Mn ions in both samples maintained tetravalence during charging/discharging regardless of crystallinity. On the other hand, the behavior of Ni ions during charging was different. A continuous Ni valence change was observed in the highly crystalline sample, whereas Ni reduction was observed at the end of charging in the low crystalline sample. The O K edge spectrum showed an increase in the peak intensity of the continuous pre-edge, suggesting redox of oxygen ions.

Keywords: sodium ion battery, Ni L-edge, Mn L-edge, O K-edge,

背景と研究目的

Na含有P2型層状酸化物($\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$)は高い平均電位で動作する正極材料であるが、充電末期の結晶構造変化に伴う容量劣化が著しく、利用できる容量に限られるが、ミリング処理を施し結晶性を低下させることで、構造変化の生じる電圧範囲でも安定に充放電が可能となり、サイクル寿命が改善することを見出している。また、充電前後のNi K端のXAFS測定の結果、ミリング処理により高容量化したにもかかわらず、Ni元素の充電前後のスペクトルの変化量が減少することが確認され、酸素の酸化還元の寄与が大きくなったことを示唆している。そこで、本研究では、ミリング前後の $\text{Na}_{2/3}(\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ について、充放電に伴うMn、Ni、OのXASスペクトルの変化を調べ、本材料の充放電メカニズムを明らかにすることを目的とする。

実験

測定は下記二種の試料を用いた。

1. P2型 $\text{Na}_{2/3}(\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ (ミリング前)
2. 低結晶性 $\text{Na}_{2/3}(\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ (ミリング後)

上記試料を充放電し、下記SOCの電極を作製した。

- ① 充電前、② 4.2 V充電、③ 4.5 V充電、④ 4.5 V充電後2.5 V放電、⑤ 1サイクル後4.2 V充電、⑥ 1サイクル後4.5 V充電

測定は立命館大学SRセンター BL-11にて、充放電状態の異なる試料のMn、Ni L吸収端とO K吸収端XAS測定を行った。測定モードは逆部分蛍光収量(IPFY)、部分蛍光収量(PFY)および全電子収量(TEY)にて行った。

結果、および、考察：

初めに Fig. 1 に結晶性の異なる試料の充放電曲線を示す。高結晶性の $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 試料では電位平坦部のあるプロファイルとなっているが、低結晶性試料については、平坦部の見られないなだらかなプロファイルとなることが確認できた。また、冒頭で示した様に結晶性の低下によりサイクル安定性の向上が確認できる。

続いて充放電過程における価数変化を調べるために、Mn、Ni L 吸収端および O K 吸収端の XAS 測定(IPFY、PFY)を行なった結果を Fig. 2 に示す。実線で示したスペクトルが低結晶性試料、破線で示したスペクトルが高結晶性試料の結果である。

Mn L 端はどちらの試料についても充放電前後における形状の変化は確認できず、また、リファレンスとして示した $\text{Li}_2\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$ と同様の形状であることから、充放電過程で4価を維持していることがわかった。Ni L 端のスペクトルについては、試料によって異なる変化を示した。まず、高結晶性試料については、充電に伴い、ピーク位置が連続的に高エネルギー側にシフトする様子が確認され、Ni が初期状態の2価から4価まで酸化することが示唆された。一方、低結晶性試料については、初期状態から4.2Vまで充電するとNi L 端スペクトルの高エネルギー側へのシフトが確認できたが、さらに4.5Vまで充電すると、低エネルギー側のピーク強度比が大きくなり、Ni が一部還元されることが確認された。充電末期におけるNiの還元挙動は、2サイクル目の充電時にも見られ、可逆性が確認された。

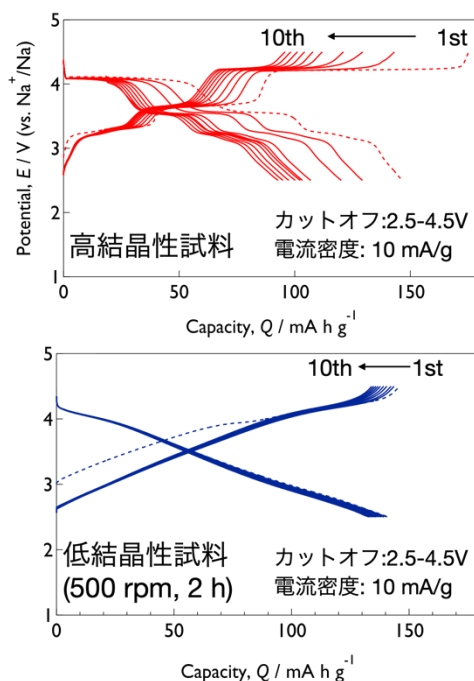


Fig. 1 Charge and discharge curves of the sample with (top) high and (bottom) low

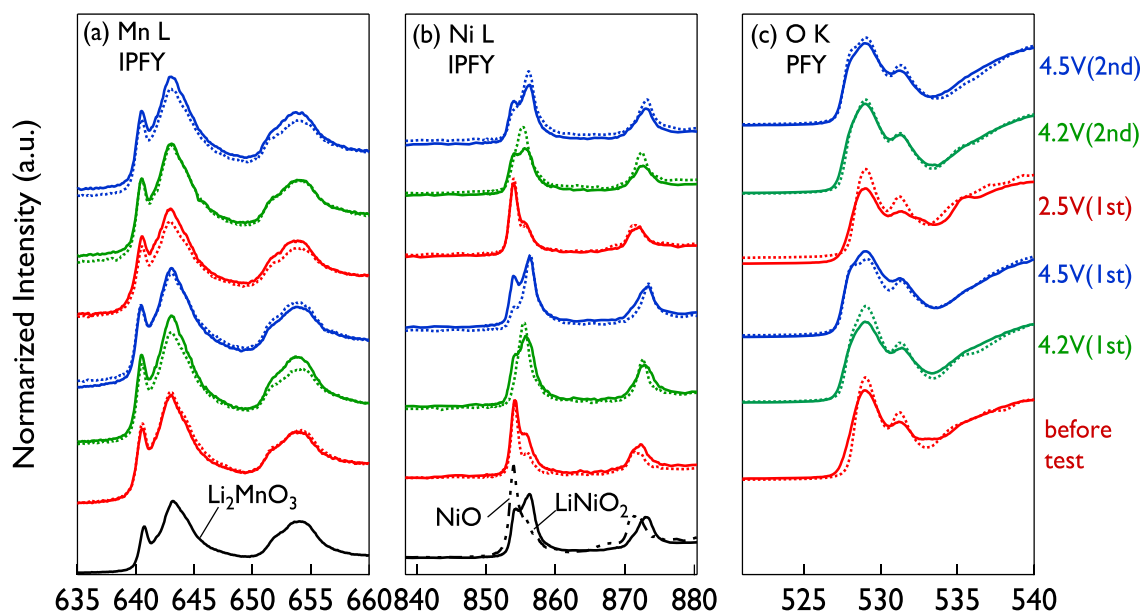


Fig. 2 (a)Mn, (b)Ni L-edge and (c) O K-edge XAS spectra of samples at various states of charge. (solid line) low crystallinity, (dashed line) high crystallinity.

また、O K 吸収端については、充電に伴い 528 eV 付近の O2p-TM3d 混成軌道への遷移に帰属されるプレッジピーク強度の連続的な増加が確認でき、連続的に酸化反応が進行していることを示している。過剰系などで見られる様な O2p の孤立電子が酸化される場合、530~532 eV 付近のピーク強度の上昇が確認されるが、本材料においては、その様な挙動は見られなかった。したがって、O2p-TM3d 混成軌道における O イオン側に局在化した電子が充電によって引き抜かれたことにより、O K 端スペクトルの変化が確認され、一方で Ni L 端 の高エネルギー側へのシフトが見られなかったと考えられる。

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- R. Kataoka et. al., *Batteries & Supercap*, **6** (2023) e202200462.
- 片岡理樹 他、電気化学会第 90 回大会 3J06.