S23009

低結晶性 Na 含有遷移金属酸化物の劣化機構の検討

Degradation mechanism of Na containing transition metal oxide with lower crystallinity

<u>片岡理樹 a</u> Riki Kataoka^a

^a產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

Na_{2/3}Mn_{2/3}Ni_{1/3}O₂は結晶性が低下することでサイクル特性が大きく向上する。本研究ではさらに 充放電サイクルが進んだ後の劣化機構の変化を調べるため、X線吸収分光測定を行った。PFYと TEY モードで測定した結果を比較した結果、表面の状態が大きく変化しており、劣化の要因とな っていることが示唆された。

The cycle stability of $Na_{2/3}Mn_{2/3}Ni_{1/3}O_2$ is greatly improved by lowering its crystallinity. In this study, X-ray absorption spectroscopy was performed to investigate the degradation mechanism after further charge-discharge cycles. The comparison of the results measured in PFY and TEY modes suggests that the surface state is significantly changed, which is the reason for the degradation.

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(Na_{2/3}Mn_{2/3}Ni_{1/3}O₂)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、利用できる容量が限られるが、ミリング処理を施し結 晶性を低下させることで、構造変化が抑制され、サイクル特性が向上することを見出している。し かし、50サイクル程度で容量維持率は80%程度に低下し、さらにサイクル安定性を向上させるため に劣化の起点を明らかにする必要がある。そこで、本研究では、ミリングしたNa_{2/3}(Mn_{2/3}Ni_{1/3})O₂に ついて、充放電に伴うMn,NiOの表面とバルクのXASスペクトルの変化を調べることで、劣化要因 を明らかとすることを目的とする。

実験

低結晶性Na2/3(Mn2/3Ni1/3)O2 (ミリング後)を充放電し、以下のSOCの電極を作製した。

① 充電前、② 1サイクル目4.5V充電、③ 1サイクル充放電後2.5V、④ 10サイクル充電後4.5V、

- ⑤ 10サイクル充放電後2.5V、⑥ 50サイクル充電後4.5V、⑦ 50サイクル充放電後2.5V、
- ⑧ 100サイクル充電後4.5V、⑨100サイクル充放電後2.5V

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,NiL吸収端とOK吸収端 XAS測定をおこなった。測定モードは部分蛍光収量(PFY)および全電子収量(TEY)にて行った。

<u>結果、および、考察</u>:

Fig.1 に各種充放電試験を実施した低結晶性 P2-Na_{2/3}Mn_{2/3}Ni_{1/3}O₂ 試料の Mn, Ni L 吸収端および O K 吸収端の PFY モードで測定した XAS スペクトルを示す。実線で示したスペクトルが充電状態で 破線が放電状態の結果である。

MnL端スペクトルは充電、放電とも100サイクル後においても変化が見られなかった。図下部 に示すリファレンス試料と比較するとLi₂Mn⁴⁺O₃と類似していることから、充放電サイクルの過程 で4価を維持し変化しなかったと考えられる。NiL端のスペクトルは、50サイクルまでは充電に 伴い高エネルギー側へのシフトが確認され、Niイオンの充放電への寄与が確認された。一方で100 サイクル後の試料では、充放電前後のエネルギーシフトが確認されず、サイクルが進むに連れて Niの充放電への寄与が減少していくことがわかった。また、OK端スペクトルでは、50サイクル 目までの充電状態では放電状態と比較し、3d_{TM}-2po混成軌道のホール形成に伴う528eV付近のプ レエッジピークの低エネルギー側にショルダーが確認された。一方、100サイクル時はピーク形状 の変化は見られず混成軌道のレドックスへの寄与が減少したと考えられる。



Fig. 1 Mn, Ni L-edge and O K-edge XAS spectrum of the low crystallinity Na_{2/3}Mn_{2/3}Ni_{1/3}O₂ at various states of charge collected by partial fluorescence yield (PFY) mode.

Fig. 2 には Fig. 1 と同じ条件で充放電試験を実施した低結晶性 P2-Na_{2/3}Mn_{2/3}Ni_{1/3}O2 試料の Mn, Ni L 吸収端の TEY モードで取得した XAS スペクトルを示す。Mn L 端では、初回充放電後のスペ クトルは、Li₂MnO₃ と類似しており、PFY の結果と同様 4 価を維持していた。一方サイクルが進行 すると、充電・放電状態ともに低エネルギー側のピークが大きくなっており、表面の Mn イオンが 還元されており、本来の P2-Na_{2/3}Mn_{2/3}Ni_{1/3}O₂ の酸化還元と異なる挙動が確認された。また、Ni L 端スペクトルは、充放電前後でのピークシフトは PFY モードで確認された結果と比較すると小さ く、またサイクルを重ねるにつれてピークシフトが小さくなった。

以上の結果から、表面において本来の P2-Na_{2/3}Mn_{2/3}Ni_{1/3}O₂の酸化還元機構と異なる挙動を示していることから、表面の変質による容量低下であると考えられる。



Fig. 2 Mn, Ni L-edge XAS spectrum of the low crystallinity Na_{2/3}Mn_{2/3}Ni_{1/3}O₂ at various states of charge collected by total electron yield (TEY) mode.

研究成果公開方法/産業への応用・展開について

·論文投稿予定