

蓄電池正極材料における酸素脱離現象の解明

Investigation on oxygen release from battery cathode materials
by soft X-ray absorption spectroscopy中村 崇司^a, 吉本 将隆^a, 柴田 大輔^bTakashi Nakamura^a, Masataka Yoshimoto^a, Daisuke Shibata^b^a名古屋大学未来・材料システム研究所, ^b立命館大学 SR センター^aInstitute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University^bThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: nakamura.takashi.x2@f.mail.nagoya-u.ac.jp

蓄電池正極材料からの酸素脱離は容量劣化や熱暴走の原因となることが知られているが、その詳細なメカニズムは明らかにされていない。本研究では任意の酸素脱離状態にあるナトリウムイオン電池正極に対して軟 X 線吸収分光を実施し、酸素脱離時の還元挙動を明らかにする。高エネルギー密度ナトリウム正極材料として期待されている $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ では、酸素脱離サンプルで Mn L-端スペクトルがほとんど変化しなかったのに対して、Ni L-端では還元を示唆するスペクトル変化が確認された。これは酸素脱離により Ni が選択的に還元することを示す結果である。

Oxygen release from cathode materials causes capacity degradation upon cycle and thermal runaway. However, detailed mechanism of oxygen release is not understood well. Here, we apply soft X-ray absorption spectroscopy to investigate reduction behavior during oxygen release. In $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$, oxygen release induced changes in Ni L-edge spectra, while almost no spectroscopic change in Mn L-edge spectra. These strongly suggest that charge compensation is kept mainly by Ni reduction in $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$.

Keywords: Na-ion battery cathodes, oxygen release, 3d transition metal L-XAS

背景と研究目的

蓄電池正極の酸素脱離は電池特性の劣化や熱暴走を引き起こすことが知られている。高エネルギー密度蓄電池の実現のためには酸素脱離挙動を明らかにし、メカニズムに基づいた酸素脱離抑制を効果的に抑制することが重要である。申請者らはクーロン滴定法を応用して、蓄電池正極からの酸素脱離挙動評価プロトコルを確立し、Li イオン電池正極の酸素脱離挙動を明らかにしてきた[1, 2]。本研究では次世代蓄電池として注目されている Na イオン電池正極 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ を対象として、酸素脱離時の還元挙動を軟 X 線吸収分光測定により明らかにする。

実験

$\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ は固相法合成法により合成した。を混合し、900℃×15h焼成後、グローブボックスにて急冷して合成した。酸素組成の制御は酸化物イオン伝導体であるYSZを電解質とした電気化学セルを用いて実施した。セルはAu集電体/サンプル/YSZ/Au集電体の構成となっており、400～600℃にてクーロン滴定を実施した。クーロン滴定セルを用いて1mol%酸素を脱離したサンプルを準備した。立命館大学SRセンター BL-11にて、Pristineおよび1mol%酸素脱離サンプルのNi、Mn L吸収端XANES測定をおこなった。測定モードは試料電流による全電子収量(TEY)および部分蛍光収量(PFY)にて行われた。

結果、および、考察： Fig. 1 に酸素脱離挙動（酸素量 vs. 平衡酸素分圧）を示す。酸素脱離量に応じて平衡酸素分圧が変動する Region 1 の領域では、固溶体反応的に酸素が脱離している領域である。つまりサンプルは元の構造を維持したまま、酸素脱離が起こった分だけ酸素空孔が導入され

る。一方、1.2 mol%以上酸素を引き抜くと、酸素脱離量によらず平衡酸素分圧が一定となる。これは還元相と二相共存状態になっていることを示している。つまり Region 2 では材料が還元分解していることを示している。単相領域 (Region 1) での還元挙動を明らかにするため、1mol%酸素脱離したを準備し、Pristine および 1mol%酸素脱離サンプルの Ni、Mn L 吸収端を測定した。図 2 に Ni-L および Mn-L 端スペクトルを示す。組成変化量が小さいため X 線吸収スペクトルの変化も小さいが、酸素脱離により Ni-L 端の低エネルギー成分がやや大きくなっている様子が確認できる。これは酸素脱離により Ni が選択的に還元することを示唆する。同様の傾向は硬 X 線吸収分光測定 (Ni-K、Mn-K 吸収端) でも確認できていることを附記する。

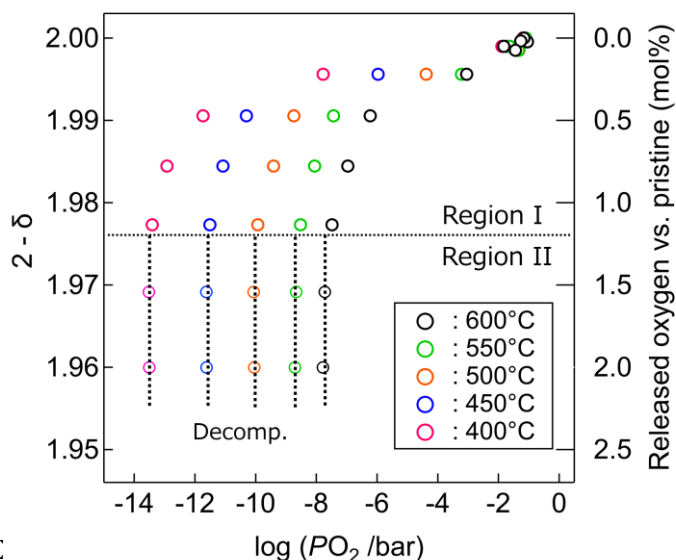


Fig. 1. Oxygen release behavior of $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ measured at 400 - 600°C

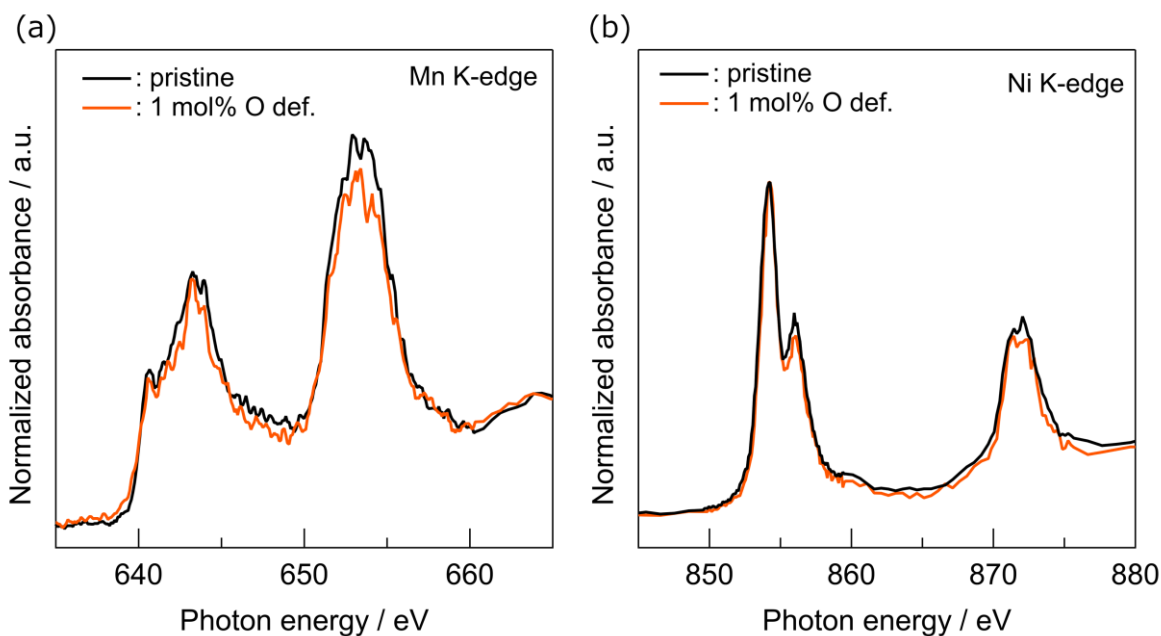


Fig. 2. X-ray absorption spectra at (a) Mn L-edge and (b) Ni L-edge of the pristine and the 1mol% oxygen-deficient $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$.

参考文献

- [1] X. Hou, K. Ohta, Y. Kimura, Y. Tamenori, K. Tsuruta, K. Amezawa, T. Nakamura*, Advanced Energy Materials, 2021, 11, 2101005.
- [2] X. Hou, Y. Kimura, Y. Tamenori, K. Nitta, H. Yamagishi, K. Amezawa, T. Nakamura*, ACS Energy Letters, 2022, 7, 1687-1693.

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 25th International Conference on Solid State Ionics (SSI-25) にて成果公開予定である。また追加実験の結果を加えて、論文投稿を予定している。