

放射光 X 線回折法を用いたナトリウムイオン蓄電池用ナトリウム含有
Ni-Mn ベース層状酸化物の充放電反応機構の解明
Studies on Charge/Discharge Mechanisms of Na-containing Ni-Mn Based
Layered Oxides as Positive Electrode Materials for Rechargeable
Sodium-Ion Batteries by Synchrotron X-Ray Diffraction

久保田 圭^a, 依田祐輔^a, 金 呈珉^b, 渡邊 展^b, 駒場 慎一^a
Kei Kubota^a, Yusuke Yoda^a, Jungmin Kim^b, Hiromu Watanabe^b, and Shinichi Komaba^a

^a東京理科大, ^b三菱化学(株)
^aTokyo University of Science, ^bMitsubishi Chemical Corporation

Na イオン電池用正極材料として Ni-Mn ベース層状酸化物は、低電圧で作動する傾向にある層状酸化物の中でも最も作動電圧が高く魅力的な材料であるが、充放電サイクル寿命に課題を抱えている。これまでに我々は異種元素置換によって P2 型 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mn}_{2/3-y}\text{Me}_{x+y}\text{O}_2$ ($\text{Me} = \text{Al}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$) を合成し、充放電サイクル寿命の改善に成功した。本研究ではこれら正極活物質の充放電中の結晶構造の変化を放射光 X 線粉末回折を用いて追跡し、充放電反応と結晶構造との関係を調査した。その結果、Cu と Mg 置換体では、充電によって OP4 型構造へ相転移し、Ti と Al 置換体では O2 型構造に相転移することを見出した。このように置換種 ($\text{Me} = \text{Al}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$) によって、充電に伴う相転移に顕著な差異が観測され、今後の材料設計に向けて重要となる知見が得られた。

キーワード： Na イオン電池用正極材料、層状酸化物、結晶構造、相転移、放射光 X 線粉末回折

背景と研究目的：

電気エネルギーを効率的に利用するために、電力スマートグリッドシステムによる負荷平準化、自然エネルギーの大規模蓄電を目的とした蓄電技術開発が求められている。現在、大型リチウムイオン電池が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価格は上昇し続けている。しかし、リチウムは地殻の存在量が 20 ppm 程度に限られ、採取地域の多くが政情不安定な南米に偏在しているため、リチウム資源の供給が不安定になるリスクを抱えている[1]。そこで我々は、リチウムの代わりとして地殻中に豊富に存在するナトリウムを利用した「ナトリウムイオン電池」に関する研究に取り組んできた。負極材料としては難黒鉛化性炭素[2]が第一候補とされており、正極材料の実用化に向けた開発が求められている。

Na 電池用正極材料の中で P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ は高いエネルギー密度を有するが[3]、低寿命であることが課題である。我々はこれまでに P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ の Ni と Mn を Al, Mg, Cu, Ti で一部置換し、新規な P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mn}_{2/3-y}\text{Me}_{x+y}\text{O}_2$ ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Ti}$) の合成に成功し、高エネルギー密度を維持しつつ充放電サイクル寿命の改善に成功している。本課題では、置換体の電気化学特性が向上した要因を明らかにするため、放射光 X 線回折を用いて、充電中の結晶構造の変化を追跡し、充放電反応と結晶構造との関係を調査することを目的とした。

実験：

$\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mn}_{2/3-y}\text{Me}_{x+y}\text{O}_2$ ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Ti}$) は Na_2CO_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Mn_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, CuO , MgO , TiO_2 を出発物質として、空気中で 24 時間 900 °C で焼成後、急冷することで得た。正極には合成した活物質、導電剤(AB)、結着剤(PVdF)を 8 : 1 : 1(重量比)で混合し、Al 箔上に塗布・乾燥させたものを電極とした。負極には Na 金属、電解液には 1.0 mol dm⁻³ NaPF₆ / PC を使用し、コインセルを作製して定電流充放電試験を行った。初期状態の測定試料に対しては、合成した粉末をリンデマンガラスのキャピラリー($\phi = 0.3$ mm)に封入した。充電時の測定試料は充電後のセルを解体し、取り出した電極を洗浄・乾燥し、粉碎したものをソーダガラス($\phi = 0.5$ mm)に封入し、産業用ビームライン BL19B2 にて室温で放射光 X 線回折測定(波長 0.5 Å)を行った。検出器には、イメージン

グプレートを備えたデバイ-シェラーカメラを用いた。

結果および考察：

Fig.1 (a) に 充 放 電 前 の $P2-Na_{2/3}Ni_{1/3-x}Mn_{2/3-y}Me_{x+y}O_2$ (Me=Al, Mg, Cu, Ti)の放射光 X 線回折図形を示す。すべての置換体で回折線は空間群 $P6_3/mmc$ で帰属可能で、P2 型構造を有することを確認した。P2 型の結晶構造を Fig.1 (b)に示す。Na は三角柱位置に占有し、単位格子中に遷移金属酸化物層が 2 つ存在し、Na 含有層状酸化物に特有の結晶構造である。Fig.1 (c)に各置換体の格子定数を示す。未置換体 $P2-Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ (Non)も比較対象として示す。格子定数 c は、いずれの置換種により置換した場合でも増大し、特に Ni^{2+} を Cu^{2+} や Mg^{2+} で置換した場合は、 Ti^{4+} や Al^{3+} で置換した場合よりも大きくなることが分かった。これは遷移金属層中の八面体位置を占有する Cu^{2+} や Mg^{2+} のイオン半径が Ni^{2+} よりも大きいためであり、固溶していることを示唆している。一方、格子定数 a には置換種により c ほどの差は見られなかった。

Fig. 2 に 4.5 V まで充電した $P2-Na_{2/3}Ni_{1/3-x}Mn_{2/3-y}Me_{x+y}O_2$ (Me = Al, Mg, Cu, Ti)の放射光 X 線回折図形を示す。いずれの置換体でも P2 型構造に帰属していた回折線はほぼ消失し、新たな回折線を観測し、この新規相は置換種によって 2 つに大別できることが分かった。Fig.2 (a)の Ti および Al 置換体では、主要な回折線は空間群 $P6_3mc$ で帰属でき、O2 型構造に相転移していた。一方、Fig.2 (b)の Cu および Mg 置換体では、主要な回折線は空間群 $P-6m2$ で帰属でき、OP4 型構造[5]へ相転移したことがわかった。しかし、どの回折図形も 10l 線がブロードなプロファイルとなっていることから、O2 型および OP4 型相のどちらも積層欠陥を有している。また、充電後では、置換種によって平均層間距離(d)が異なり、 $d_{Ti} = 4.49 \text{ \AA}$, $d_{Al} = 4.59 \text{ \AA}$, $d_{Cu} = 4.96 \text{ \AA}$, $d_{Mg} = 5.04 \text{ \AA}$ の順に層間距離が長く、Fig.2 (c)の充電時の結晶構造の相転移モデルで示すように、OP4 型相の方が長い傾向が得られた。また、これらはすべて無置換体の 4.43 \AA よりも大きく、充電に伴う層間距離の収縮が異種元素置換によって抑制されることがわかった。

以上のように、置換種によって充電に伴う相転移に顕著な差異が観測され、今後の材料設計に向けて重要となる知見が得られた。

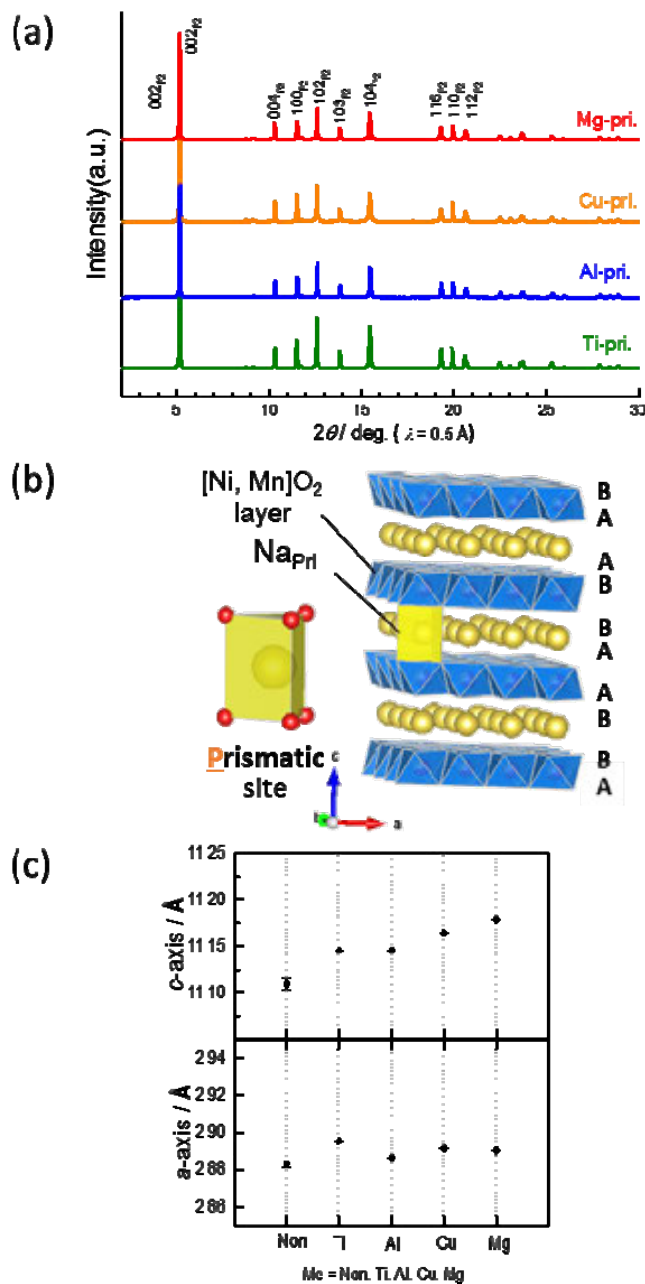


Fig.1. (a) 合成した P2 型 $Na_{2/3}Ni_{1/3-x}Mn_{2/3-y}Me_{x+y}O_2$ (Me = Al, Mg, Cu, and Ti)の粉末 X 線回折図形. (b) VESTA[4]による P2 型層状構造の結晶構造モデル. (c) P2 型 $Na_{2/3}Ni_{1/3-x}Mn_{2/3-y}Me_{x+y}O_2$ (Me = Al, Mg, Cu, and Ti)の格子定数.

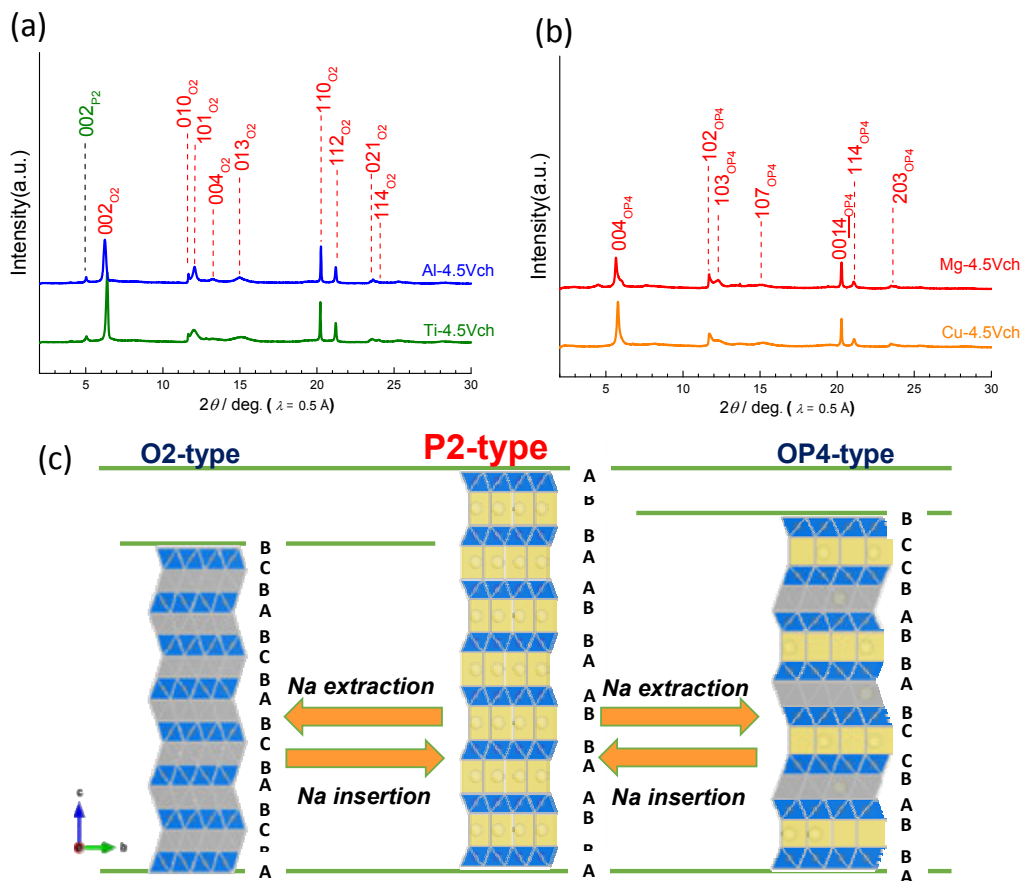


Fig.2. 4.5 V まで充電した合剤電極の *ex-situ* X 線回折図形; (a) Al および Ti 置換体, (b) Mg および Cu 置換体. (c) P₂ – O₂ 型間および P₂ – OP₄ 型間の相転移モデル.

今後の課題 :

各置換体の満充電時の回折図形と DiFFaX プログラム[6]による計算図形を比較することで、結晶構造中にどのような積層欠陥が存在しているかを推測し、詳細な相転移機構の解明を目指す。さらに、相転移機構と体積変化率、電気化学特性との関連性を検討する。

参考文献 :

- [1] R. S. Carmichael, *CRC Press: Boca Raton, FL* (1989).
- [2] S. Komaba, K. Fujiwara, *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3859 (2011).
- [3] Z. Lu and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1225 (2001).
- [4] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **41**, 653 (2008).
- [5] N. Yabuuchi, S. Komaba, *et al.*, *Nat. Mater.*, **11**, 512 (2012).
- [6] M. M. J. Treacy, M. W. Deem, *et al.*, *Proc. R. Soc. Lond. Ser.*, **A 433**, 499 (1991).