

転換電子収量法 XAFS による充放電を繰り返した NaCoO₂ の表面分析 Surface Analysis on NaCoO₂ Repeated of Charge-discharge by XAFS of Conversion Electron Yield Method

小林 剛, 大野 泰孝, 野口 真一, 山本 融
Takeshi Kobayashi, Yasutaka Ohno, Shinichi Noguchi, Tohru Yamamoto

(一財)電力中央研究所
Central Research Institute of Electric Power Industry

電池の充放電により NaCoO₂ の Na を脱離や挿入させることができる。Na の脱離・挿入に伴い、Co の価数が増加する。Co の価数変化を、電極内部では透過法 XAFS、電極粒子表面では転換電子収量法 XAFS により評価することができる。充放電の繰り返しにより電極粒子表面での構造変化が起きていることを本実験により明らかにした。

キーワード： NaCoO₂、充放電機構、X線吸収微細構造測定、転換電子収量法

背景と研究目的：

資源戦略からナトリウムは、リチウムより資源豊富な元素であるため、ナトリウム電池は低コストで大容量可能な次世代電池システムとして期待されている。X線回折測定からバルク構造が明らかにされ、その充放電特性も報告されている NaCoO₂ (NCO) [1, 2] を用い、ナトリウム電池の充電と放電の繰り返しによる劣化挙動を調べてきた。これまでにナトリウムと酸素の X線吸収 K 端近傍構造 (XANES) スペクトルを全電子収量法により測定した^{[3]-[5]}。大きく容量低下した NCO 電極の表面において、NCO 中のナトリウム量が低下し、炭酸ナトリウムが生成し、NCO 表面構造が層状構造ではなく岩塩型類似構造になっていることを報告してきた。今回 Co の K 端 XANES スペクトルを転換電子収量 (CEY) 法により得て、NCO の劣化挙動を全元素の XANES 測定から、体系的に解釈することを目的とした。

実験：

Na₂O₂、Co₃O₄ を用い固相法により乾燥した酸素雰囲気、500°C で 24 時間焼成して NCO 粉末を合成した。NCO 粉末、カーボン、バインダーを用いて、Al メッシュに練り込んだ電極を用意した。NCO 正極、セパレーター、金属ナトリウム負極、ナトリウム塩 NaPF₆ を炭酸プロピレンの溶媒に溶解させた 1 mol/L の電解液を用い、アルゴン雰囲気グローブボックス中で 2032 型コインセルを作製して封止した。電圧が 2.5 V、2.7 V、2.9 V、3.3 V、3.9 V になるように各セルを電気化学的に調整した。また電圧範囲 1.5-4.0 V、または 3.3-4.0 V において充電と放電を繰り返して、繰り返し特性を調べた。繰り返し試験後に電圧 3.9 V にした。これらのセルをアルゴン雰囲気グローブボックスにて解体し、NCO 電極を取り出して炭酸ジメチルの溶媒にて洗浄した。

これらの NCO 電極をヘリウムガス内にて X 線を照射して、Co の K 端 XANES スペクトルを CEY 法により得た。XANES 測定を、SPring-8 の BL14B2 にて、エネルギー範囲を 7377-8933 eV で実施した。

結果および考察：

NCO を用いたセルの開回路電圧が 2.5 V、2.7 V、2.9 V、3.3 V、3.9 V になるように電気化学的に調整し、セルの解体後に改めて電圧を測定し、目的の電圧になっていることを確認した。これらの NCO の He 雰囲気での CEY 法により得られた Co の K 端 XANES スペクトルを図 1(a) に示す。開回路電圧が高いほど、Na/Co 比が低く Co の価数が高いため、Co の K 吸収端は系統的に高エネルギー側にシフトした。充放電前の NCO 電極および 3.9 V の NCO 電極を透過法により測定した Co の K 端 XANES スペクトルを参照試料に用い、参照試料の重ね合わせによる解析を行った。3.9 V における CEY 法により実測したスペクトルと参照試料の重ね合わせによる計算のスペ

クトルを図 1(b)に示す。本解析法により CEY 法により得た実測スペクトルを再現できることがわかった。この解析法を他の電圧のスペクトルにも適用し、二つの参照試料の割合を求めた(図 1(c))。二つの参照試料の割合のうち、3.9 V の NCO 電極の割合が多く、充放電前の NCO 電極の割合が少ないほど、Co の価数は高いことを意味している。表面においても開回路電圧が低下するに伴い、NCO 表面での Co 価数が低下していた。また同じ 3.9 V にもかかわらず、NCO 内部に比べて表面の NCO では Co の価数が低いことが示唆された[3-5]。

続いて、電圧範囲を 1.5-4.0 V、または 3.3-4.0 V で充放電を 40 回繰り返した。繰り返し試験後に電圧 3.9 V にした二つの NCO における Co の K 端 XANES スペクトルを図 1(d)に示す。同じ電圧にもかかわらず、NCO 表面では充放電の繰り返しによる履歴が反映され、1.5-4.0 V で充放電を繰り返すと Co の価数が低下していることがわかった。一方 3.3-4.0 V では Co の価数は、繰り返し前の XANES スペクトルとほぼ一致した。この挙動は、充放電の繰り返し特性と関連し、繰り返しによる容量低下は、1.5-4.0 V で大きく進行し、3.3-4.0 V ではほとんど容量低下しない結果とよく一致した。酸素とナトリウムの全電子収量法による XANES スペクトルの結果も合わせて考察し、1.5 V まで放電すると、NCO 表面で NCO から酸素を放出し電解液を分解して炭酸ナトリウムを生成し、Co の価数が低下したと考えられる。

参考文献：

- [1] C. Fouassier *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **6** (1973) 532-537.
- [2] 小林剛ら, 第 54 回電池討論会講演要旨集, 2F02 (2013).
- [3] 小林剛ら, SPring-8 利用課題実験報告書, (2014) 2013B1562.
- [4] 小林剛ら, SPring-8 利用課題実験報告書, (2014) 2014A1585.
- [5] 小林剛ら, SPring-8 利用課題実験報告書, (2015) 2014B1633.

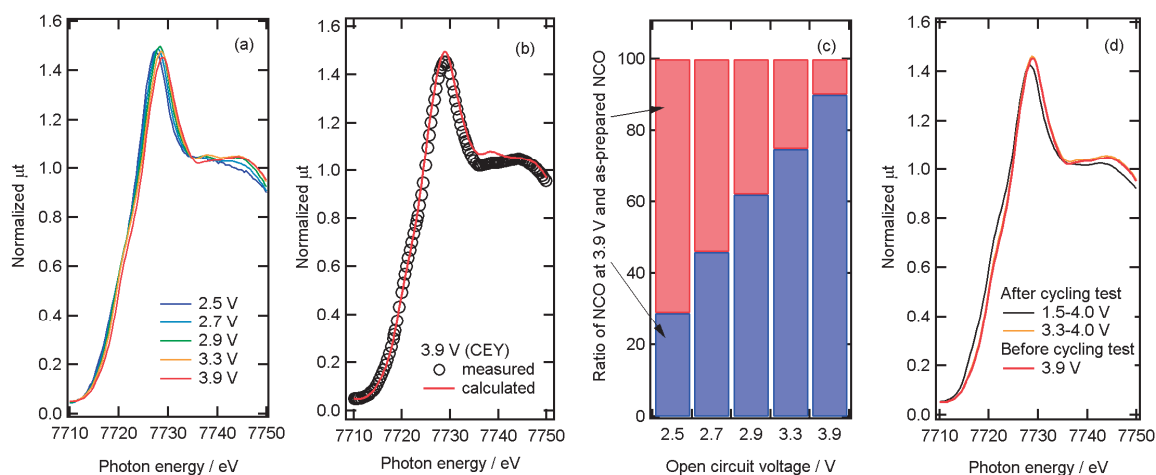


図 1 (a) 転換電子収量法で測定した Co-K 端 XANES スペクトル、(b) 転換電子収量法により測定した 3.9 V における XANES スペクトルと透過法で測定した参照試料の重ね合わせにより計算したスペクトル、(c) 各開回路電圧における、透過法で測定した充放電前の NCO 電極と 3.9 V の NCO 電極の割合、(d) 充放電の繰り返し後の NCO 電極の XANES スペクトル。