

放射光 X 線回折法を用いたナトリウムイオン蓄電池用正極材料
 $\text{NaMn}_{1-x}\text{Mg}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{O}_2$ の充放電機構の解明
Study on Sodium Storage Mechanisms of Ti/Mg-substituted NaMnO_2
by Synchrotron X-Ray Diffraction

藪内 直明^{a,b}, 佐藤 琢郎^a, 久世 智^c
Naoaki Yabuuchi^{a,b}, Takuro Sato^a, and Satoru Kuze^c

^a横浜国立大学, ^b京都大学 ESICB, ^c(株)住友化学

^aYokohama National University, ^bKyoto University, ESICB and ^cSumitomo Chemical Co., Ltd.

放射光 X 線回折測定を用いて、ナトリウムイオン蓄電池用の正極材料として O3 型層状酸化物の結晶構造解析を行った。O3 型 NaMnO_2 の Mn^{3+} の一部を Ti^{4+} で置換した $\text{Na}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ は電極特性が向上するものの、結晶構造解析の結果、Na 欠損相となることが確認された。その結果として、 NaMnO_2 と比較してサイクル特性は向上するものの放電容量が低くなることも確認された。そこで、 Mn^{3+} の一部を Mg^{2+} と Ti^{4+} で置換した $\text{NaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ を合成した。電気化学特性を評価したところ、優れたサイクル特性に加え放電容量が増加していることが確認され、これは、Na と遷移金属イオンが化学両論組成となったためであると考えられる。

キーワード： O3 型層状酸化物、ナトリウムイオン蓄電池、リートベルト解析

背景と研究目的：

現在、高エネルギー密度を有するリチウムイオン蓄電池は電気自動車の電源やエネルギー貯蔵に用いられている。しかし、リチウムイオン蓄電池の需要増加に伴い、リチウム資源価格の高騰が問題となっている。そこで、我々のグループでは、地殻中の資源が豊富なナトリウムイオンを用いた蓄電池用正極材料の開発を進めている。[1] 本研究課題では各種イオンで置換した O3 型マンガン系層状酸化物における結晶構造と電気化学特性の相関関係について放射光 X 線回折測定を用いて詳細に調べた。

実験：

固相法を用いて $\text{Na}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ と $\text{NaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ の合成を行った。得られた O3 型層状酸化物系材料の結晶構造を X 線の波長を 0.5 Å として放射光 XRD 測定を用いて詳細に観察を行った。試料は 2 極式電気化学セルを用いて定電流充放電試験を行った後、合剤電極を回収・洗浄し、Ar 雰囲気下でガラスキャピラリーに封入後、放射光 XRD 測定を行った。測定時間は 3 分として観察を行った。

結果および考察：

$\text{Na}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ と $\text{NaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ の放射光 XRD 測定結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 より合成した試料はいずれも O3 型層状酸化物であることが確認された。リートベルト解析の結果、 $\text{Na}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ は単相試料ではなく、Ti リッチなトンネル型構造の相が共存することが確認された。しかし、主相は Mn の一部が Ti で置換され Na が欠損した層状構造となることが確認された。[2] 一方、Mg と Ti で置換した $\text{NaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ では、単一相となることが確認されたが、回折線の形状がブロードあることから、積層欠陥を有することも考えられ、現在、詳細な構造解析を進めているところである。次に、これら試料について炭素複合化処理を行った後に、定電流充放電試験により電極特性評価を行った結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 より Ti 置換を行った $\text{Na}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ では、サイクル特性が優れていることが確認されたが、初回の充電容量が放電よりも少なく、クーロン効率が 100% を超えてしまうことが確認された。これは、結晶構造解析により明らかになったように、Na 欠損相となっていることに起因すると考えられる。一方、 $\text{NaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ では初回放電容量は 200 mA h g^{-1} となり、クーロン効率も 100% を超えないことが確認された。これは Na が遷移金属に対して欠損相で

はなくなったため、容量が増加したと考えられる。当該材料は無置換の試料と比較して、サイクル特性も大きく向上しており、蓄電池用の正極材料としての実用性も高いと考えられる。これらの知見は今後、ナトリウムイオン電池実用化に向けて重要な指針になると考えられる。

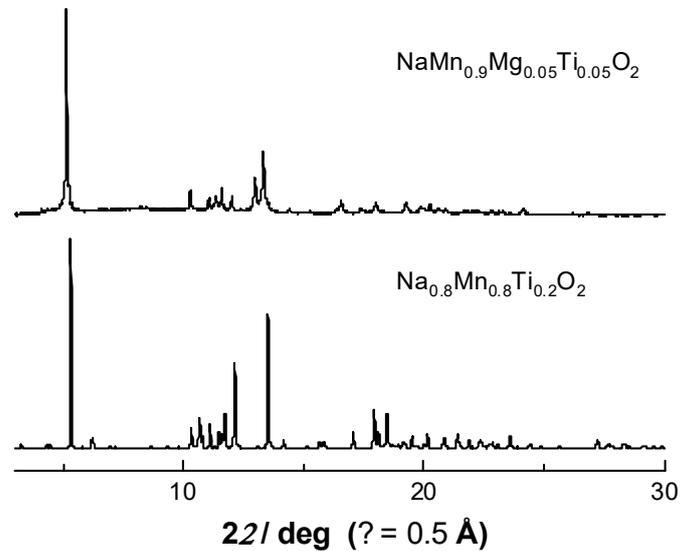


Fig. 1. Synchrotron X-ray diffraction patterns of $\text{Na}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ and $\text{NaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$.

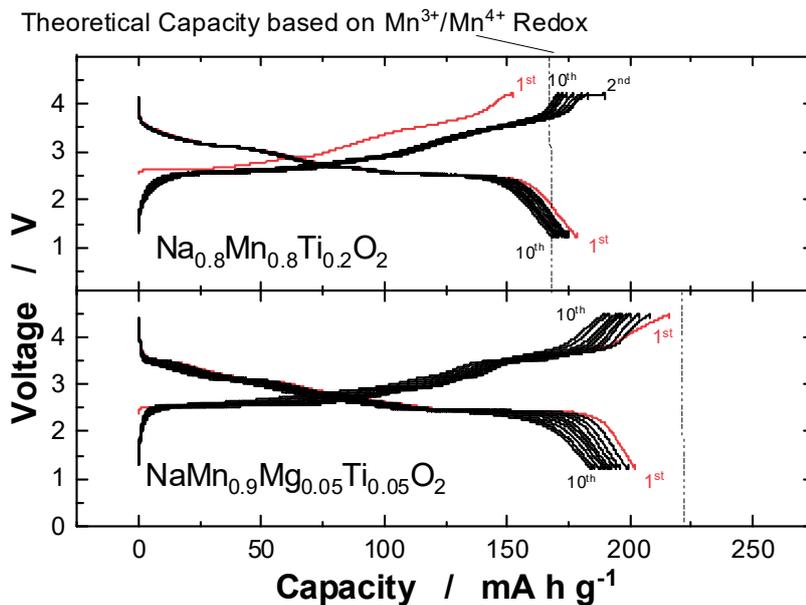


Fig. 2. Charge/discharge curves of $\text{Na}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ and $\text{NaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ at a rate of 10 mA h g^{-1} . Electrochemical properties of samples were examined after ball milling with 10 wt% acetylene black.

参考文献

- [1] N Yabuuchi, K Kubota, M Dahbi, and S Komaba, *Chemical Reviews*, **114**, 11636 (2014).
- [2] T. Sato, K. Yoshikawa, W. Zhao, T. Kobayashi, K. Yamaguchi, H. B. Rajendra, R. Watanuki, M. Yonemura and N. Yabuuchi, *submitted*