

軟 X 線吸収分光法を用いた NaCoO_2 正極の表面分析 Analysis on NaCoO_2 Cathode's Surface with Soft X-ray Absorption Spectroscopy

小林 剛^a, 大野 泰孝^b, 野口 真一^b, 宮代 一^a,
小林 陽^a, 吉田 洋之^a, 山本 融^a

Takeshi Kobayashi^a, Yasutaka Ohno^b, Shin-ichi Noguchi^b, Hajime Miyashiro^a,
Yo Kobayashi^a, Hiroyuki Yoshida^a, Tohru Yamamoto^a

^a(一財)電力中央研究所, ^b(株)電力テクノシステムズ

^aCentral Research Institute of Electric Power Industry(CRIEPI),

^bElectric Power Engineering Systems Co., Ltd.

ナトリウム電池正極の一つである NaCoO_2 を充放電の繰り返しにより劣化させ、軟 X 線吸収分光法により酸素の K 吸収端微細構造(XANES)に着目し、その正極表面に堆積する生成物を特定した。劣化させた正極表面には炭酸ナトリウムが生成していることがわかった。容量と表面生成物に相関があることがわかり、今後の容量低下抑制のために表面生成物の抑制が重要であると考えられる。

キーワード： ナトリウム電池、正極、 NaCoO_2 、軟 X 線吸収分光法、電極表面

背景と研究目的：

自然エネルギーによる発電量は、近年増加傾向にあり、これらの電気が大量に導入された場合、電力システムを安定に運用する施策の一つとして電力システムに蓄電池を設置することがある。その蓄電池の規模として、従来移動体用として利用されている電池規模の Wh 級、kWh 級をはるかに超えた MWh 級、GWh 級の規模が求められる。そのため、大型蓄電池に要求される最低限の条件として、資源制約が少なく、安価で、長寿命で、また高い安全性が求められる。その要求を満たす電池系の一つの候補として、全固体型ナトリウム電池が考えられる。ナトリウム電池では、リチウム電池よりも電極電解質界面での反応性が高く、界面制御がリチウム電池以上に極めて重要である。しかし、ナトリウム電池における界面の研究は、リチウム電池に比べほとんど行われておらず、特に充放電劣化した試料については極めて報告例が少ない[1]。そこでバルク構造について明らかになっているナトリウム電池の正極材料の一つである $\text{NaCoO}_2(\text{NCO})$ に着目した[2]。全固体電池に先立ち有機電解液を用いて、充放電を繰り返して容量低下させた NCO を用意し、容量低下と NCO 界面の生成物について SPring-8 の BL27SU において Co の L 吸収端、および O の K 吸収端近傍構造(XANES)により評価した。

実験：

Na_2O_2 、 Co_3O_4 を混合し、円盤状に成型し固相法により酸素雰囲気、 500°C で 24 時間焼成した。その後 300°C まで降温し、アルゴン雰囲気グローブボックスに移した。グローブボックス内で生成物を粉砕し、粉末 X 線回折測定により同定し NCO の単一相が得られていることを確認した。NCO 粉末、導電助材、PVdF バインダーを用いて、ドライルーム中で電極塗布を行い、減圧雰囲気乾燥した。また参照試料として Na_2CO_3 電極、 Co_3O_4 電極を用意した。NCO 正極、セルロースセパレーター、金属ナトリウム負極、 1 mol/L NaPF_6 /ポリプロピレンカーボネート電解液を用い、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た。これを充放電電圧 $1.5\text{-}4.0 \text{ V}$ で充放電を繰り返して NCO を劣化させ、 1.5 V までセルを放電させた後アルゴン雰囲気セルを解体した。取り出した NCO を、アルゴン雰囲気グローブボックス内で試料台に装着し、トランスファーベッセルを用いて空気に触れることなく装置チャンバーに導入し、減圧雰囲気測定を実施した。

軟 X 線吸収端測定では、BL27SU・C ブランチで実施した。8 の字アンジュレータで発生した軟

X線を、回折格子型分光器によって単色化した後、トロイダル鏡によって試料位置に集光した。試料に単色化された軟X線を照射し、そこから放出される蛍光X線収量の励起エネルギー依存性をシリコンドリフト検出器で検出することで、軟X線吸収スペクトルを得た(部分蛍光収量法)。また、試料電流を測定することにより全電子収量法によるXANES測定も同時に実施した(全電子収量法)。

結果および考察：

充放電前のNCO(New NCO)、充放電によって劣化させたNCO(Fade NCO)の部分蛍光収量法によるCoのL吸収端、およびOのK吸収端XANESスペクトルを図1に示す。780 eV、795 eV付近にCoのL₂、L₃スペクトルを確認した。充放電劣化によって低エネルギー側へシフトし、充放電によってCoの電子構造の変化が示唆された。また同一の測定条件にも関わらずシグナル強度が大きく低下した。

充放電前のNCOでは、530 eV付近にOのK吸収端スペクトルが確認された。充放電劣化によって530 eV付近のシグナルが消失し、531 eVと534 eV付近に新たなシグナルが観察された。Co₃O₄では、Co²⁺、Co³⁺の混合状態であるので、参照試料から531 eV付近のシグナルは、Co²⁺のスピネル構造由来、534 eV付近のシグナルは、Na₂CO₃由来と推察された。全電子収量法による結果は、部分蛍光収量法による結果と類似であった。充放電の繰り返しによりNCO表面に、充放電前には存在しない酸化物が生成するとともに多量のNa₂CO₃が生成し、CoのL吸収端が大きく低下したと考えられる。

NaCoO₂の容量低下とその電極表面には相関があることがわかり、今後の容量低下を抑制する一因子を見出すことにつながったと考えられる。

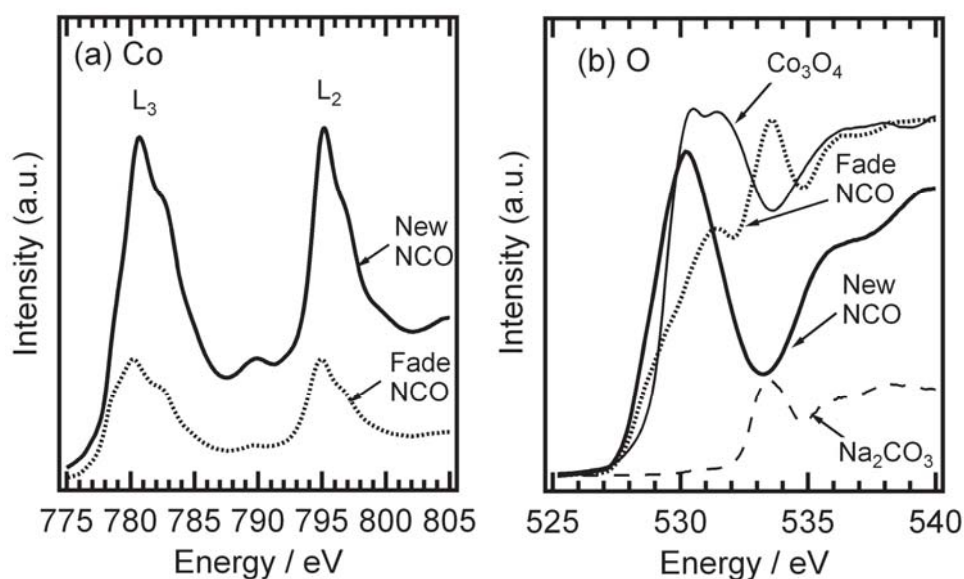


図1. 部分蛍光収量法で測定したCoのL吸収端(a)、OのK吸収端(b)近傍構造(XANES)スペクトル。分析試料として劣化前のNCO(New NCO)、劣化後のNCO(Fade NCO)、参照試料としてNa₂CO₃、Co₃O₄。

今後の課題：

充放電の繰り返しによるNaCoO₂を用いたセルの容量低下を抑制するために、充放電範囲と電極表面の生成物との相関を得る予定である。

参考文献：

- [1] S. Komaba et al., *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3859 (2011).
- [2] C. Fouassier et al., *J. Solid State Chem.*, **6**, 532 (1973).