

Na の挿入・脱離の繰り返しによる NaCoO₂ の不可逆反応 Irreversible Reaction of NaCoO₂ by Repeats of Insertion and Extraction of Sodium

小林 剛^a, 吉田 洋之^a, 大野 泰孝^b, 野口 真一^b
Takeshi Kobayashi^a, Hiroyuki Yoshida^a, Yasutaka Ohno^b, Shin-ichi Noguchi^b

^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.

Na の電気化学的な挿入・脱離(放電・充電)の繰り返しにより NaCoO₂ の不可逆反応をナトリウムの K 吸収端微細構造スペクトルに着目し、蛍光法と電子収量法により調べた。最小および最大の Na/Co 比の Na_xCoO₂、炭酸ナトリウムを参照試料として、不可逆反応が進行した試料のスペクトルを解析した。充放電を繰り返す下限電圧が低下するほど、同一の開回路電圧にもかかわらず炭酸ナトリウム量が増大し、Na/Co 比が低下することがわかった。劣化試料における炭酸ナトリウム量の増大と Na/Co 比の低下が、不可逆反応の進行率と相関があることを明らかにした。

キーワード： 軟 X 線吸収分光、蛍光法、電子収量法、ナトリウムイオン電池、正極、NaCoO₂

背景と研究目的：

太陽光や風力などの自然エネルギー発電の電源割合が増加する中で、安定した電力システムを運用していくために蓄電池の活用が期待されている。電力システム用蓄電池には、従来の携帯機器に比べてはるかに大きな容量が求められるため、その蓄電池には高い充放電効率、低コストが求められる。高い充放電効率を達成できる電池の一つとして、リチウムイオン電池が挙げられる。リチウムイオン電池の充放電効率は高いため、充電した電気を効率よく利用することができる一方、容量あたりのコストは未だ高いことが課題である。そこで、リチウムイオン電池と類似の電池構成であり、高い充放電効率を期待できるナトリウムイオン電池に着目した。ナトリウムは、同族元素であるリチウムに比べ豊富に存在するために、リチウムよりも安価に入手でき、安定した供給が可能な元素である。ナトリウムイオン電池では、長期寿命特性が課題であるため、電極材料の劣化機構を解明することが求められる。そこで、NaCoO₂(NCO)をナトリウムイオン電池のモデル正極材料として用い[1]、ナトリウムイオン電池の充放電を繰り返し、ナトリウムの挿入・脱離による NCO の可逆性を調べた。これまでの結果から、充放電の電圧範囲に NCO の可逆性は依存し、Na の挿入と脱離の繰り返しにより NCO の容量維持率が異なることを明らかにしている[2]。そこで、異なる容量維持率を有する NCO 電極を、充放電の異なる電圧範囲によって用意し、酸素の K 吸収端微細構造(XANES)を蛍光法と電子収量法により評価した[3][4][5]。容量維持率が異なっても蛍光法で得られた XANES スペクトルに大きな違いはなかった。一方電子収量法で得られた XANES スペクトルでは容量維持率によって異なった。容量維持率が低い電極では、電極内部と異なる電子構造が表面で主に生成していることがわかった。今回の測定では、劣化挙動をより詳細に明らかにするために、Na の K 吸収端に着目して、劣化した NCO 電極における XANES スペクトルを測定した。

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 の吸湿性は高いため、焼成後 300°C まで降温し、アルゴン雰囲気グローブボックスへ移した。グローブボックス内で粉末化し、粉末 X 線回折測定で同定し単一相が得られていることを確認した。NCO 粉末、導電助材、ポリフッ化ビニリデンバインダーを用いて、ドライルーム中で電極塗布を行い、減圧雰囲気で乾燥した。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 NaPF₆/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

ープボックス中で2032型コインセルを作製して封止した。これを充放電電圧 1.5-4.0 V、2.7-4.0 V、2.9-4.0 V、3.3-4.0 V で充放電を繰り返して劣化させた後、開回路電圧 2.5 V で、アルゴン雰囲気にてセルを解体した。参照試料として充放電を繰り返していない、開回路電圧の異なる複数の NCO を用意した。これらの NCO をアルゴン雰囲気の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、減圧雰囲気中で測定を実施した。

XANES 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し、XANES スペクトルを得た(部分蛍光収量法：PFY)。また試料表面の電流を用いた電子収量法で同様なスペクトルを得た(全電子収量法：TEY)。

結果および考察：

図 1(a)に充放電を繰り返していない NCO 電極における PFY 法で得られた Na の XANES スペクトルを示す。開回路電圧が 2.5 V から 3.9 V へ上がるにつれて、Na の K 吸収端のプリエッジは低エネルギー側へシフトし、Na の K 吸収端は系統的に変化しなかった。次に上限電圧 4.0 V で固定し、幾つかの下限電圧で充放電を 40 回繰り返して開回路電圧 2.5 V とした NCO 電極の PFY 法で得られた XANES スペクトルを図 1(b)に示す。開回路電圧 2.5 V で測定したので大きな Na-K 吸収端のシフトは見られなかったが、若干のシフトを観測できた。また 1079 eV、1085 eV に炭酸ナトリウムのピークが観測された。

劣化した NCO 電極のスペクトルを定量的に解析するために、開回路電圧 2.5 V と 3.9 V の NCO 電極、炭酸ナトリウムを参照試料として用い、劣化した NCO 電極の XANES スペクトルを解析した。1.5-4.0 V で充放電を繰り返した NCO における、PFY 法より得られた実測したスペクトルと参照試料により計算したスペクトルを図 2 に示す。参照試料によって劣化した NCO の XANES スペクトルを再現できることがわかった[6]。

幾つかの充放電電圧範囲で充放電を繰り返して劣化した NCO 電極について同様の解析を行い、炭酸ナトリウムの生成割合、NCO 電極中の Na/Co を求めた。開回路電圧が 2.5 V と 3.9 V の NCO の Na/Co 比を 1.0、0.5 と仮定した。PFY 法で得られたスペクトルに対して行った解析結果を図 3 に示す。充放電の下限電圧が低下するにつれて、劣化した NCO における Na/Co 比が低下し、炭酸ナトリウムの生成割合が増大することがわかった。同様の解析を TEY 法で得られた

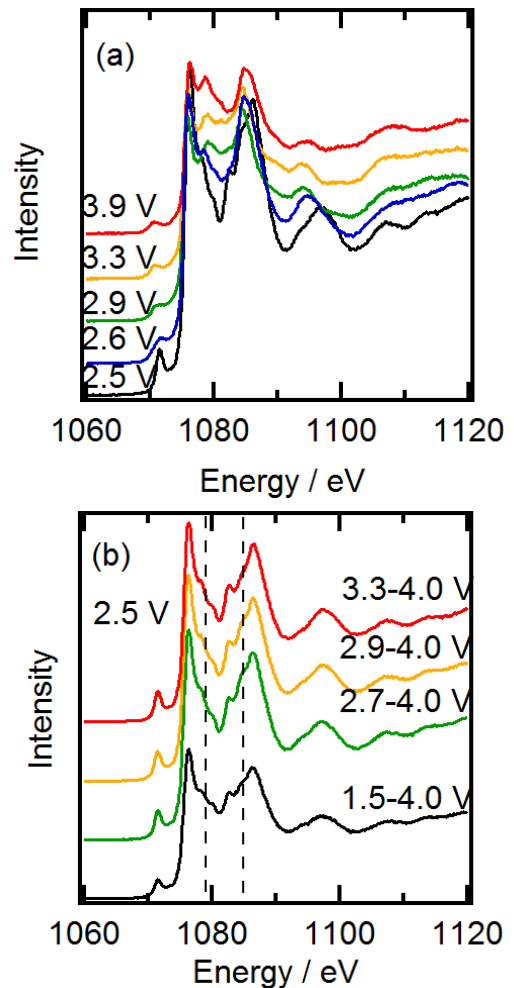


図 1. (a)未劣化 NCO の開回路電圧に依存した、(b)充放電を繰り返した NCO 電極における PFY 法で得られた Na の XANES スペクトル

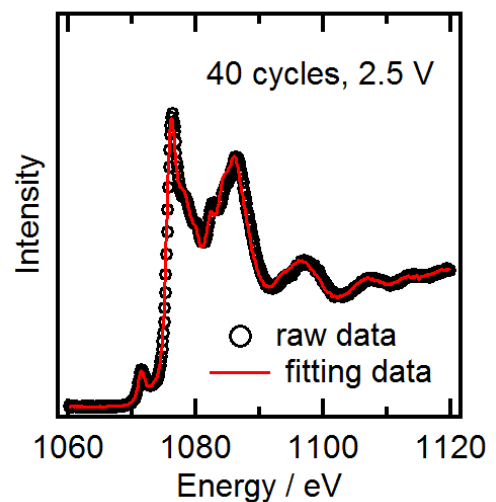


図 2. 1.5-4.0 V で充放電を繰り返した NCO 電極における実測および計算した XANES スペクトル

XANES スペクトルに対して行い、その解析結果を図4に示す。PFY法で得られた解析結果に比べて、TEY法で得られた各下限電圧の炭酸ナトリウムの生成割合が総じて高く、また劣化した NCO 電極における Na/Co 比が総じて低いことがわかった。また開回路電圧を 2.5 V にしているにもかかわらず、放電の下限電圧が低下するほど、PFY 法、TEY 法ともに NCO 電極の Na/Co 比が低下していることがわかった。これらの Na に関する解析結果と酸素の吸収端の結果から、放電過程における下限電圧が低いほど、NCO 電極の構造変化が電極表面で不可逆的に進行し、炭酸ナトリウムが生成していると考察される。

参考文献：

- [1] C. Fouassier et al., *J. Solid State Chem.*, **6**, 532 (1973).
- [2] 小林剛 他、第 54 回電池討論会要旨、2F02, p.385 (2013).
- [3] 小林剛 他、平成 25 年度 重点産業化促進課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2013B), 2013B1562.
- [4] 小林剛 他、平成 26 年度 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2014A), 2014A1585.
- [5] 小林剛 他、SPring-8 利用課題実験報告書, 2014B1633.
- [6] 小林剛 他、第 55 回電池討論会、2D08, (2014).

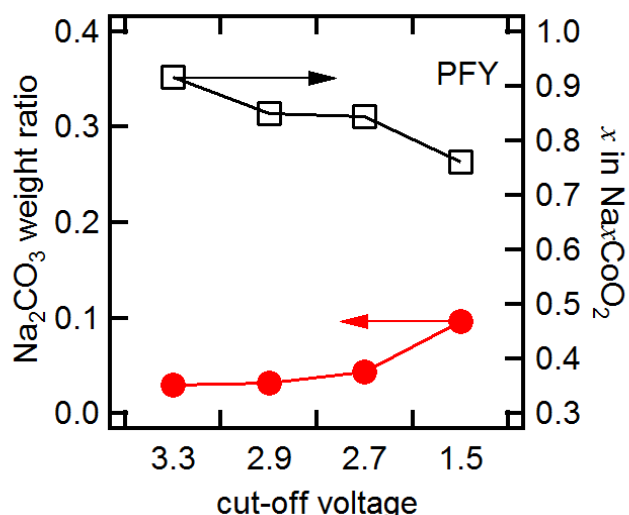


図 3. PFY 法で測定した XANES スペクトルから求めた劣化した NCO 電極における炭酸ナトリウムの生成割合と NCO の Na/Co 比の下限電圧依存性

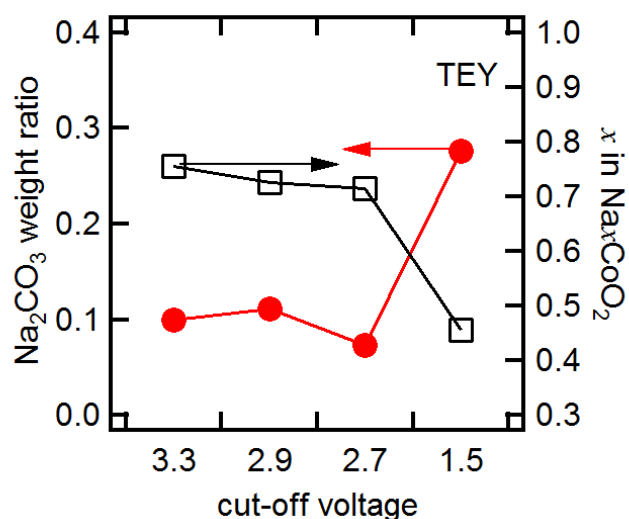


図 4. TEY 法で測定した XANES スペクトルから求めた劣化した NCO 電極における炭酸ナトリウムの生成割合と NCO の Na/Co 比の下限電圧依存性