

充放電による劣化した NaCoO₂ の HAXPES 測定 HAXPES Measurement of NaCoO₂ Degraded by Charge-discharge Processes

小林 剛^a, 大野 泰孝^b
Takeshi Kobayashi^a, Yasutaka Ohno^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 を脱離・挿入する NaCoO₂ の可逆性は、充放電の電圧範囲に依存する。HAXPES 測定により 3 価より低い Co とサテライトピークに相関があるので、劣化した NaCoO₂ 表面の低価数化を Co 2p ピークとサテライトピークの関係から評価した。可逆性が低下した NaCoO₂ 表面では、Co の低価数化が進行していると考えられる。

キーワード： HAXPES、表面科学、ナトリウムイオン電池、正極、NaCoO₂

背景と研究目的：

化石エネルギー資源からの脱却のために太陽光、風力などの自然エネルギーの導入が社会的に期待されている。しかし、これらの自然エネルギーの発電量は、天候次第であるため電力系統の需給バランスを保つことが難しい。そのため自然エネルギーの大量導入による電圧や周波数変動を抑制するために、蓄電池の積極的な活用が提唱されている。電力系統に併設する蓄電池の規模は、携帯電話や電気自動車の Wh や kWh 級の規模とは異なり、MWh や GWh 級規模が求められる。そのため、充放電効率や安全性が高く、コストが安い電池が必要である。そのような電池システムは未だ確立されておらず、鉛蓄電池、ニッケル水素電池、レドックスフロー電池、NAS 電池、リチウムイオン電池の研究・開発が盛んに行われている。それらの蓄電池の中で、高い充放電効率の点から、リチウムイオン電池がその有力候補として考えられるが、高コストが課題である。そのため、リチウムイオン電池と類似した電池システムであり、リチウムイオン電池よりもコストを抑制できるナトリウムイオン電池に着目した。この電池では、リチウムイオン電池よりも反応性が高いので、充放電による劣化機構の解明がまず課題として挙げられる。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、充放電の繰り返しにより NCO を劣化させ、その劣化挙動を HAXPES 測定により評価した。

実験：

NCO 粉末の合成として Na₂O₂、Co₃O₄ を用いて固相法により乾燥・酸素雰囲気、500°C で 24 時間焼成した。本試料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に移した。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ボックス中で 2032 型コインセルを作製して封止した。作製した各々のセルを充放電電圧 1.5-4.0 V および 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 3.9 V で、アルゴン雰囲気にてセルを解体した。これらの試料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、減圧雰囲気で HAXPES 測定を実施した。測定条件は、 $h\nu = 8.0 \text{ keV}$ 、パスエネルギー = 200 eV、ドウェル時間 = 200 ms で行った[1]。

結果および考察：

NCO の充放電範囲を 1.5-4.0 V および 3.3-4.0 V として充放電を 40 回繰り返した。充放電の繰り返しによる初回容量に対する容量維持率を比較すると、3.3-4.0 V が 1.5-4.0 V より良好であった[2]。そこで、開回路電圧 3.9 V でこれらの劣化したセルを解体し、HAXPES 測定を行った。その HAXPES スペクトルを Fig.1 に示す。メインピークである Co 2p_{1/2}、2p_{3/2} が 794 eV、779 eV にあり、それ以外のブロードなピークが 805 eV、789 eV サテライトピークとして認められた[3]。メインピークが割れているのは、NCO が二相になっているためと考えられる[4]。サテライトピークは、Co の酸化状態と相間があるので[5]、サテライトピークと Co 2p の面積比を比較して、NCO 表面における Co の低価数化を充放電電圧ごとに比較した。これらのサテライトピークは、どちらの電極でも観察されたが、メインピークに対してサテライトピークの強度比が異なった。そこでこれらのスペクトルに対してピークフィティングを行った。解析により計算したスペクトルを Fig.2 に示す。得られたメインピーク Co の 2p_{1/2} とサテライトピーク S2 の面積比は、1.5-4.0 V では 0.19、3.3-4.0 V では 0.13 であった。充放電電圧によらず NCO 表面では低価数化が起こっているが、1.5 V までの放電は、3.3 V より低価数化を加速していると考えられる。これまでに BL27SU において同じ劣化電極を用いて酸素の K 吸収端微細構造の測定を行った結果、HAXPES 測定と同様な結果が得られている[6]。この低価数化の反応は、Na が NCO に挿入される過程において Na が NCO に挿入されるよりも NCO から酸素を放出し、Co の価数が低くなるためと考えられる。

参考文献：

- [1] 小林剛 他、SPring-8 利用課題実験報告書、2014B1930.
- [2] 小林剛 他、第 54 回電池討論会、2F02, p.385 (2013).
- [3] Masuda et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6, 1632 (2006).
- [4] 小林剛 他、2014 年セラミックス協会秋季大会、2R04, p.29 (2014).
- [5] A. W. Moses et al., *Appl. Surface Sci.*, 253, 4782 (2006).
- [6] 小林剛 他、第 55 回電池討論会、2D08, p.307 (2014).

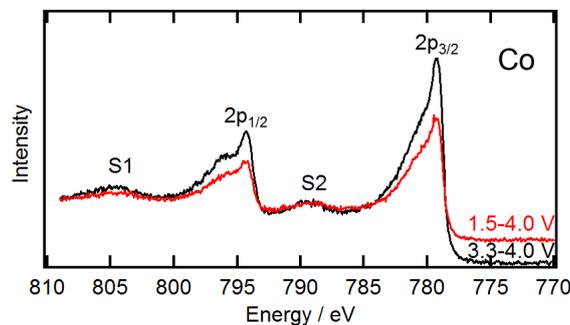


Fig.1. 劣化した NaCoO₂ 電極の HAXPES スペクトル

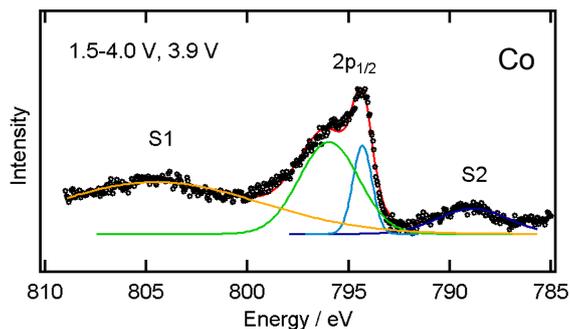


Fig.2. 1.5-4.0 V で充放電を繰り返した NaCoO₂ 電極の HAXPES スペクトル