

放射光 X 線回折法を用いた
O3-NaNi_{4/9}Mn_{1/3}Mg_{1/18}Ti_{1/6}O₂ の充放電反応機構の解明
Study on Charge/Discharge Mechanisms of O3-NaNi_{4/9}Mn_{1/3}Mg_{1/18}Ti_{1/6}O₂
as Positive Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries
by Synchrotron X-Ray Diffraction

藤谷 尚也^a, 久保田 圭^a, 福満 仁志^b, 駒場 慎一^a
Naoya Fujitani^a, Kei Kubota^a, Hitoshi Fukumitsu^b, Shinichi Komaba^a

^a東京理科大学, ^bBASF ジャパン株式会社
^aTokyo University of Science, ^bBASF Japan Ltd.

ナトリウムイオン電池用正極材料として NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂ は 200 mAh g⁻¹ を超える放電容量を示すため注目されているが、充放電サイクルに伴う容量の急激な減少が課題となっている[1]。我々は Ni²⁺, Mn⁴⁺の一部をそれぞれ Mg²⁺, Ti⁴⁺で置換し、高容量かつ長寿命な新規 Mg-Ti 共置換材料を見出した。その特性向上メカニズムの解明を目指して、本課題では放射光 X 線回折法を用い、Mg-Ti 共置換体の充放電中の構造変化を調査した。その結果、充放電前後で無置換体の層間距離は 18% 変化したのに対し、Mg-Ti 共置換体では 8%とわずかであることがわかった。この体積変化の抑制が電気化学特性の向上につながったと推測される。

キーワード： ナトリウムイオン電池、正極材料、X 線回折測定

背景と研究目的：

ナトリウムイオン電池の正極材料として、O3 型(α -NaFeO₂ 型)NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂ は Ni^{2+/4+}の酸化還元を利用して、約 200 mAh g⁻¹ の高容量を示すため注目されている。しかし、充放電に伴う容量劣化が著しいことが課題となっている。これは Na 脱離過程である充電時に高電位領域 (約 4.1 V 電位平坦部) で、遷移金属層の層間距離が約 18%収縮することで粒子が電氣的に孤立することに由来すると推測されている[1]。そこで著者らは体積収縮の抑制を目指して、O3-NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂ の Ni²⁺, Mn⁴⁺の一部をそれぞれ Mg²⁺, Ti⁴⁺で置換し、高容量かつ長寿命な新規材料 (Mg-Ti 共置換体) を見出した。無置換体と Mg-Ti 共置換体の充放電曲線を比較すると電位変化の挙動が異なり (Fig. 1)、無置換体では階段に、Mg-Ti 共置換体ではスロープ状に電位が変化している。特に、格子収縮を伴う 4 V 以上の領域で異なっており、構造変化過程が Mg-Ti 共置換によって変化した可能性を示している。そこで、選択配向が少なく、少量試料でも高い統計精度のデータが得られる透過型放射光 X 線回折装置を利用して、Mg-Ti 共置換体の構造変化を ex-situ X 線回折法によって調査し、無置換体と比較することで電気化学特性向上の要因解明を目指した。

実験：

NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂ (無置換体) もしくは NaNi_{4/9}Mn_{1/3}Mg_{1/18}Ti_{1/6}O₂ (Mg-Ti 共置換体) を炭素導電剤および結着剤と混合した合剤電極を正極とし、金属 Na を負極としたコインセルを作製し、充放電後にセルを解体し、正極を電解液溶媒で洗浄し、Al 集電体から剥離して粉末状の測定試料を調製した。この粉末試料 数 mg を Ar 雰囲気中でガラスキャピラリー (内径 0.3 または 0.5 mm) に封入し、BL19B2 にてキャピラリー回転試料台が備わったデバイ・シェラー型多目的ハイスループト X 線回折計を用いて測定した。入射 X 線の波長は 0.5 Å に調整し、検出器にはフォトンカウンティング型 1 次元半導体検出器 MYTHEN を用いた。

結果および考察：

Fig. 2 に充放電前および 4.5 V まで充電した無置換体および Mg-Ti 共置換体の放射光 X 線回折図形を示す。無置換体および Mg-Ti 置換体のどちらも充電後も含めて主要な回折線は空間群 R-3m で帰属可能であり、充電後も O3 型構造を有することがわかった。しかし、4.5 V まで充電した

試料の 003 回折線は、無置換体および Mg-Ti 置換体のどちらも充放電前よりも高角度側に観測された。001 回折線位置から各試料の遷移金属層間の距離 (c 軸長の 1/3 に相当) を計算すると、無置換体では充放電前で 5.32 Å、充電後では 4.41 Å、Mg-Ti 共置換体では充放電前で 5.35 Å、充電後では 4.92 Å であった。したがって、層間距離の充放電前後での変化率はそれぞれ 18%と 8%であり、Mg-Ti 共置換によって遷移金属層間の収縮が抑制されることが分かった。これが寿命特性向上の要因の一つであると考えられる。

本研究では異種金属置換によって充放電中の構造変化が変わり、電気化学特性が向上することを明らかにしたが、このように充放電中の構造変化と電気化学特性との関係を理解することが、実用レベルの高性能な正極材料の早期開発、延いてはナトリウムイオン電池の早期実現に繋がると期待する。

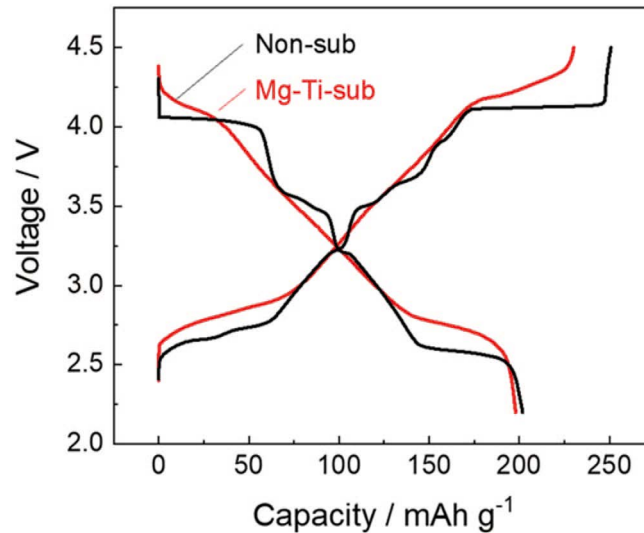


Fig. 1 Charge/discharge curves of $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ (non-sub) and $\text{NaNi}_{4/9}\text{Mn}_{1/3}\text{Ti}_{1/6}\text{Mg}_{1/18}\text{O}_2$ (Mg-Ti-sub) in Na cells at a current density of 12 mA g^{-1} .

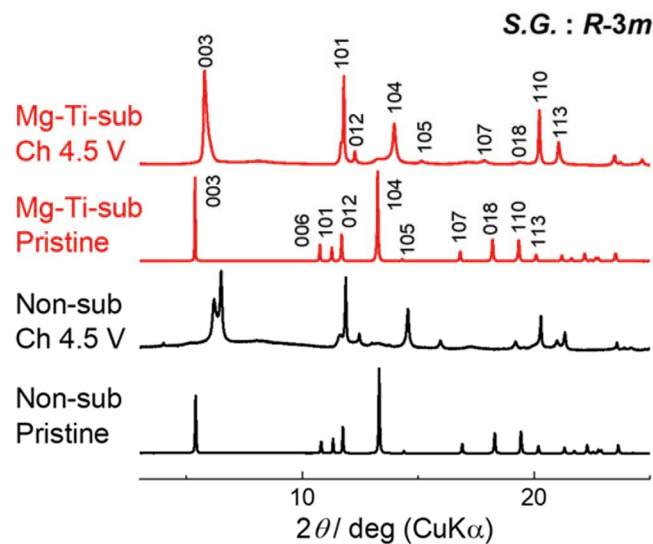


Fig. 2 Synchrotron XRD patterns of $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ (non-sub) and $\text{NaNi}_{4/9}\text{Mn}_{1/3}\text{Ti}_{1/6}\text{Mg}_{1/18}\text{O}_2$ (Mg-Ti-sub) before and after charging to 4.5 V.

参考文献：

[1] S. Komaba *et al.*, *Inorg. Chem.*, **51**, 6211 (2012).