

P2 型 Na_xMO_2 の結晶構造の温度依存性

Temperature dependence of crystal structure of P2-type Na_xMO_2

赤羽 隆弘¹、柳田 歩¹、[○]小林 航^{1,2}、守友 浩^{1,2} (1.筑波大数理、2.学際物質科学研究センター)

Takahiro Akaba¹, Ayumu Yanagita¹, [○]Wataru Kobayashi^{1,2}, Yutaka Moritomo^{1,2}

(1. Univ. Tsukuba, 2.TIMS)

E-mail: kobayashi.wataru.gf@u.tsukuba.ac.jp

層状酸化物 Na_xMO_2 (M: 遷移金属, x: Na 濃度) はナトリウムイオン電池正極材料として近年活発に研究されている。 Na_xMO_2 はその構造や M の種類・置換量によって多様な電気化学特性(電圧や容量)を示すことがわかっている[1]。特に安価な元素から構成される P2 型 $\text{Na}_{0.6}\text{MnO}_2$ や $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ は大きな容量を有する[2]。我々は、P2 型 Na_xMO_2 の構造物性の俯瞰的な理解を目指し、結晶構造の遷移金属依存性・温度依存性を詳細に調べた。固相反応法により P2 型 Na_xMO_2 ($0.48 \leq x \leq 0.77$, M= Co, Mn, $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$, $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$, $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.34}$, $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.17}$, $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}$) を作成し、放射光 X 線回折実験を Spring-8 の BL02B2 にて行った。

図 1 に P2 型 $\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ の放射光 X 線回折パターンを示す。100-800 K のすべての温度(T)において空間群 $\text{P6}_3/\text{mmc}$ を用いてリートベルト解析を行い、構造パラメータの温度依存性を決定した。その他の試料についても同様の解析を行った。図 2 に P2 型 Na_xMO_2 の熱膨張係数 $[\beta_{a(c)} \equiv d\ln a(c)/dT, a(c):a(c)$ 軸長]の a 軸長依存性を示す。 β_a は a の増大とともに増大する一方で β_c は一定であった。この結果は a 軸長の増大により Na_xMO_2 内の結合が 2 次元的から 3 次元的に変化していることを示唆している。また Na1(Na2)のサイト占有率 $[g_1(g_2)]$ の温度依存性を解析した結果、どの試料においても占有比 $[r \equiv g_1/(g_1+g_2)]$ にほとんど温度変化が見られなかった。当日はこの温度依存しない r について P2 型 Na_xMO_2 に見られる超格子構造の観点から議論する予定である。

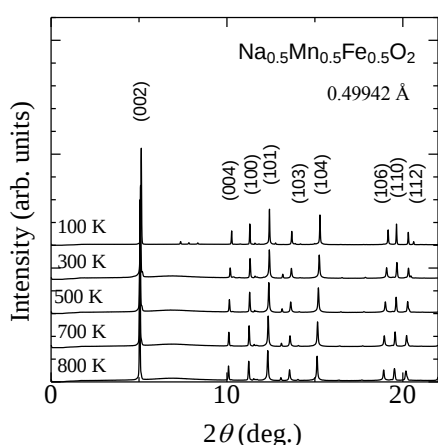


図 1 $\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ の XRD パターン

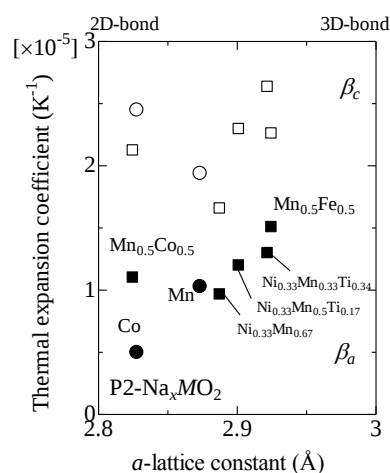


図 2 P2 型 Na_xMO_2 の熱膨張係数

[1] S. W. Kim *et al.*, Adv. Energy Matter., 2, 710 (2012).

[2] N. Yabuuchi *et al.*, Nature Mater. 11, 512 (2012).