

P2 型 $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 固溶体の EXAFS 解析

EXAFS Analysis of P2-type $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$

○赤間翔太¹、天羽薫²、小林 航^{1,3,4}、丹羽秀治^{1,3,4}、守友 浩^{1,3,4}

(1. 筑波大数理物質科学研究科、2. 筑波大理工学群、3. 筑波大数理物質系、4. 筑波大数理物質融合科学セ)

○Shota Akama¹, Kaoru Amaha², Wataru Kobayashi^{1,3,4}, Hideharu Niwa^{1,3,4}, Yutaka Moritomo^{1,3,4}

(1. Grad. Sch. Pure and Appl. Sci., Univ. Tsukuba, 2. Sch. Sci. and Eng., Univ. Tsukuba, 3. Fac. Pure and Appl. Sci., Univ. Tsukuba, 4. CiRfSE, Univ. Tsukuba)

E-mail: s1520211@u.tsukuba.ac.jp

P2 型 Na_xCoO_2 はナトリウムイオン二次電池正極物質として広く研究されている。大気中では $x \sim 2/3$ が安定的に合成され、Co サイトの形式価数は ~ 3.33 価である。充電を行うことにより Na イオンが脱離し Co^{4+} サイトの割合が増大する。 Co^{3+} と Co^{4+} は電子状態やイオン半径が異なるため、異なった局所構造をとると考えられる。こうした局所構造の x 依存性を調べることで、電池物質のレート特性やサイクル特性の支配要因を特定できると考えられる。しかしながら、同一試料において、酸化状態の異なる遷移金属の局所構造を決定するのは困難である。そこで、P2 型 Na_xCoO_2 の Co サイトを部分的に Mn で置換し、EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 構造解析で Co と Mn 周りの局所構造を調べた。

$\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($y = 0 - 0.2$) の粉末試料を固相反応法によって作成した。 Na_2CO_3 、 Co_3O_4 、 MnCO_3 をモル比で $\text{Na}:(\text{Co}, \text{Mn})=0.7:1$ になるように混合し、大気下 $800-830^\circ\text{C}$ で 20 時間焼成した。X 線回折(XRD)測定は SPring-8 BL02B2 にて行った (波長 $\lambda=0.699232\text{ \AA}$)。Co(Mn)-K 端の透過型 XAFS 測定は SPring-8 BL01B1 にて行った。なお両測定には $0.5\text{mm}\Phi$ のガラスキャピラリーに封入した同一の試料を用いた。EXAFS 解析は、Athena および Artemis を用いた。XRD で決定した平均構造を初期値にして、減衰因子、エネルギーシフト、配位距離、デバワイラー因子を最適化した。

図 1 に $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ の (a) M-O ($M=\text{Co}, \text{Mn}$)、(b) M-M' ($M=\text{Co}, \text{Mn}, M'=\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y$) 結合長の Mn 濃度 (y) 依存性を示す。Mn-O (M') 結合長は、Co-O (M') 結合長と誤差の範囲で一致した。この結果は O3 型 $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ において $\text{Fe-O} (M')$ 結合長が $\text{Co-O} (M')$ 結合長より $0.07(0.04)\text{ \AA}$ 程度大きいことと対照的である[1]。当日は XRD、XANES データを示すとともに EXAFS 解析による局所構造を電子状態の観点から考察する。

[1] 小林航、天羽薫、赤間翔太、丹羽秀治、守友浩、“O3 型 $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ 固溶体の EXAFS 解析”、第 63 回応用物理学会春季学術講演会

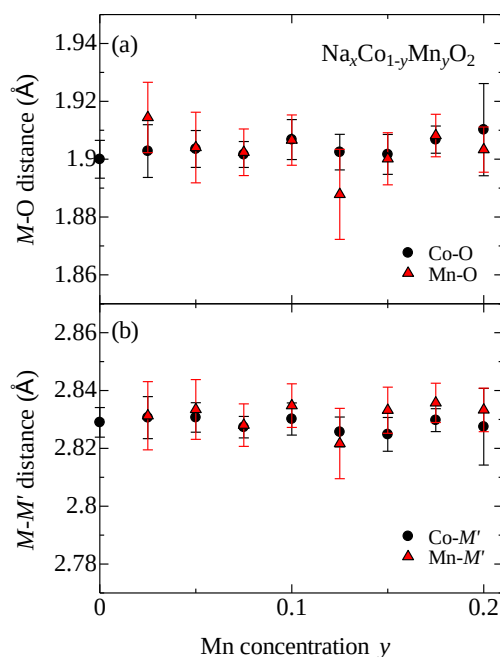


図 1 P2 型 $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ の (a) M-O ($M=\text{Co}, \text{Mn}$)、(b) M-M' ($M'=\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y$) 結合長の Mn 濃度 (y) 依存性