

# 軟 X 線吸収分光と第一原理計算による $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ の酸素 p 軌道ホール観察 Electronic States in Oxidized $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ by X-ray Absorption Spectroscopy Coupled with ab initio Calculation

筑波大数物科<sup>1</sup>, 筑波大数物系<sup>2</sup>, 筑波大 TREMS<sup>3</sup>

◦丹羽秀治<sup>1-3</sup>, 東山和幸<sup>1,2</sup>, 天羽薫<sup>1</sup>, 小林航<sup>1-3</sup>, 守友浩<sup>1-3</sup>

Grad. Sch. Pure and Appl. Sci., Univ. Tsukuba<sup>1</sup>, Fac. Pure and Appl. Sci., Univ. Tsukuba<sup>2</sup>,  
TREMS, Univ. Tsukuba<sup>3</sup>

◦Hideharu Niwa<sup>1-3</sup>, Kazuyuki Higashiyama<sup>1,2</sup>, Kaoru Amaha<sup>1</sup>,

Wataru Kobayashi<sup>1-3</sup>, Yutaka Moritomo<sup>1-3</sup>

E-mail: niwa.hideharu.ga@u.tsukuba.ac.jp

リチウムイオン電池に代わる次世代電池としてナトリウムイオン二次電池(SIB)に注目が集まっている。代表的な正極材料である層状 Co 酸化物  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  の  $\text{Na}^+$  イオンは充電過程において正極材料から脱離し、放電過程においては正極材料に挿入される。遷移金属サイトは充電にともなう Na 脱離によって異なる結晶構造に相転移し、その構造が電池特性と関連付けられてきた[1]。しかしながら、遷移金属の種類の違いや、一部を別の遷移金属で部分置換した固溶体では動作電位や比容量等の電池性能が変わることから、構造だけではなく電子状態にも着目すべきである。そこで異なる Na 組成(x)を持つ O3- $\text{Na}_{0.91}\text{CoO}_2$  と P2- $\text{Na}_{0.66}\text{CoO}_2$  の酸素の電子状態を軟 X 線吸収分光(XAS)で調べ、第一原理計算との比較から Na 組成と酸素電子状態の相関を明らかにすることを目的とした。

O3 型は  $\text{Na}_2\text{O}_2$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  を、P2 型は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  を原料として、固相反応法により O3- $\text{Na}_{0.91}\text{CoO}_2$  と P2- $\text{Na}_{0.66}\text{CoO}_2$  を作成した。Na 組成 x はリートベルト解析により求めた。O K 端及び Co L 端 XAS 測定は SAGA-LS の BL12 にては全電子収量法で行った。

Co L 端 XAS では、Na 組成 x の減少に伴い Co の価数が増大し、高エネルギー側にシフトしていた。Fig.1 に示すように、O K 端 XAS ではプリエッジ領域(529-536 eV)に O 2p と Co 3d の混成軌道への吸収ピークが観測された。O3 型と P2 型のプリエッジピークの強度比から、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  の酸化(x の減少)に伴って電子が O 2p 軌道から引き抜かれることが示された。このことは、結晶構造から電子状態密度を求めた第一原理計算によっても支持された[2]。

[1] Y. Lei, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, Chem. Mater. **26**, 5288 (2014).

[2] H. Niwa, K. Higashiyama, K. Amaha, W. Kobayashi, Y. Moritomo, J. Power Sources **384**, 156 (2018).

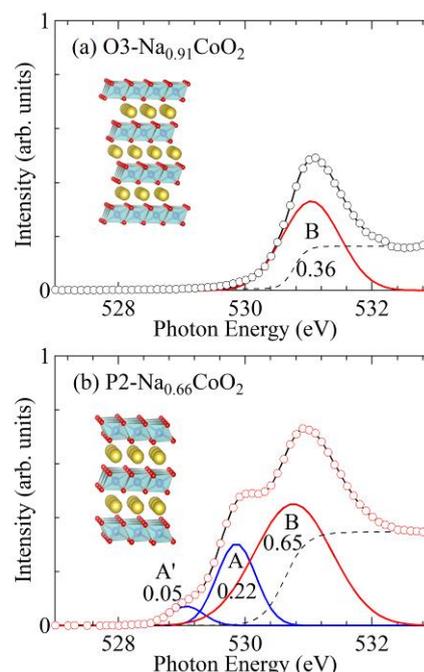


Fig1. O K-edge XAS spectra of O3- $\text{Na}_{0.91}\text{CoO}_2$  and P2- $\text{Na}_{0.66}\text{CoO}_2$ .