

P2 型層状 Na_xMO_2 の Ca^{2+} 置換によるサイクル性向上

(三重大院工¹, JST さきがけ²) ○水越文一¹, 松井雅樹^{1,2}, 今西誠之¹

【諸言】

近年、資源的問題からリチウムの代わりにナトリウムをキャリアイオンとして用いる、ナトリウムイオン電池に注目が集まっている。中でも Na_xMO_2 ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) で示される層状化合物は、比較的高い容量を示す一方で、充放電に伴う相変態により結晶構造が崩れ、容量劣化するという特徴がある。このような層状正極のサイクル特性向上には、遷移金属の置換を行うのが一般的である。一方で、ナトリウムサイトの異種元素置換は、活物質内でのナトリウム拡散を阻害する為に、特にメリットがないと考えられているため、報告例が存在しない。本研究では、ナトリウムサイトをイオン半径の近い、カルシウムを用いて取って元素置換することにより、電気化学特性にどのような影響を与えるのかを調査した。

【実験方法】

本研究では、P2 型の $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ 及びナトリウムサイトを一部カルシウムで置換した $\text{Na}_x\text{Ca}_{2/3-x}\text{CoO}_2$ の合成を検討した。合成は固相法によって行い、所定量の Na_2CO_3 、 Co_3O_4 、 CaCO_3 を混合し、空气中で 850°C 、12h 焼成することで合成した。得られた試料は粉末 X 線回折測定により構造解析を行った。電気化学測定は正極（活物質：AB：PVDF=85：10：5）、電解液 1M NaClO_4/PC 、負極に金属ナトリウムを用いたハーフセルを作製し、測定を行った。

【結果と考察】

Fig. 1 に $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ 及び $\text{Na}_{5/8}\text{Ca}_{1/24}\text{CoO}_2$ の充放電曲線の結果を示す。 Ca^{2+} 置換により、わずかな容量の減少が確認された。また充放電曲線のヒステリシスが大きくなっていることから、過電圧の増大が示唆された。これは、 Ca^{2+} 置換により、層間の Na^+ の拡散が阻害されることによると考えられる。一方で、 Na_xCoO_2 の相変態に伴う急峻な電位の変化が抑制されていることから、相変態が抑制されているものと推測される。当日は、Ca 置換量の影響やサイクル特性についても報告する。

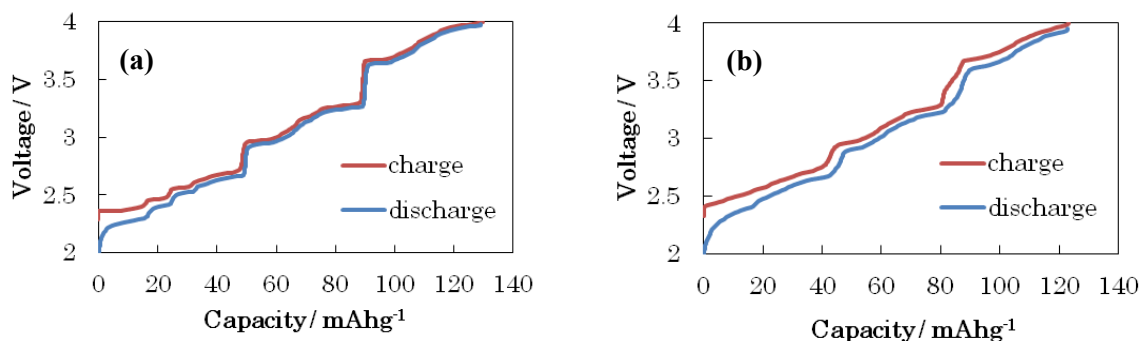


Fig. 1 Charge-discharge profiles of $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ (a) and $\text{Na}_{5/8}\text{Ca}_{1/24}\text{CoO}_2$ (b)