 茨城県 IBARAKI Prefectural Government <h2 style="text-align: center;">MLF Experimental Report</h2>	提出日(Date of Report) 2021/11/09
課題番号(Project No.) 2019PM2004 実験課題名(Title of experiment) 中性子回折測定を用いた高性能新規マンガ系電極材料の結晶構造と相変化挙動の解明 実験責任者名(Name of principal investigator) 藪内直明 所属(Affiliation) 横浜国立大学	装置責任者(Name of responsible person) 石垣徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) BL20 実施日(Date of Experiment) 2020/2/26

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)
<p>現在、高エネルギー密度を有するリチウムイオン蓄電池は電気自動車の電源やエネルギー貯蔵に用いられている。しかし、リチウムイオン蓄電池の需要増加に伴い、リチウム資源価格の高騰が問題となっている。そこで、我々のグループでは、地殻中の資源が豊富なナトリウムイオンを用いた蓄電池用正極材料の開発を進めている。本研究課題では各種イオンで置換した O3 型マンガ系層状酸化物における結晶構造と電気化学特性の相関関係について中性子回折測定を用いて詳細に調べた。</p>

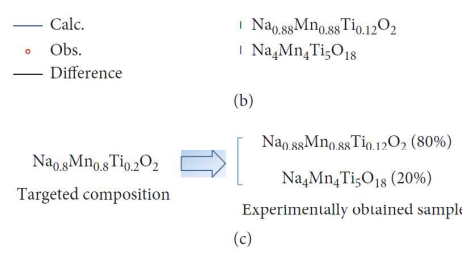
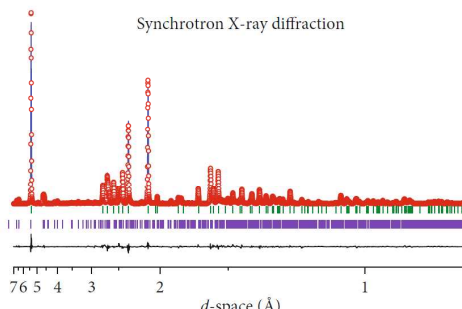
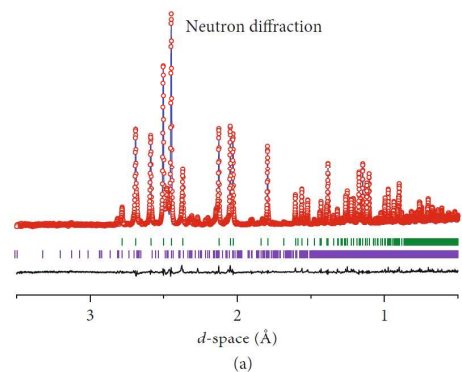
2. 試料及び実験方法 Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
2.1 試料 (sample(s)) 固相焼成法を用い、TiO ₂ 、Mn ₂ O ₃ 、Na ₂ CO ₃ を原料に用い、混合後、ペレットに成形し 1000 °C で 12 時間焼成することで Na _{0.8} Mn _{0.8} Ti _{0.2} O ₂ の合成を行った。 2.2 実験方法 (Experimental procedure) 得られた試料の結晶構造は中性子測定を用いて詳細に観察を行った。試料は 2 極式電気化学セルを用いて定電流充放電試験を行った後、合剤電極を回収・洗浄し、Ar 雰囲気下でバナジウム缶に封入後、中性子測定を行った。

3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

$\text{Na}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ の中性子回折測定と比較として放射光 X 線回折測定の結果を Fig. 1 に示す。Fig.1 に示すように合成した試料の主相は O3 型層状酸化物であることが確認されたが、単相では無いことが確認された。リートベルト解析の結果、 $\text{Na}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ は Ti リッチなトンネル型構造の相が共存することが確認された。しかし、主相は Mn の一部が Ti で置換され Na が欠損した層状構造となることが確認された。同様の傾向は XRD 回折でも確認された。

右図 (a) 中性子、(b) 放射光 X 線回折測定の解析の結果、(c) 得られた試料の実際の組成



4. 結論(Conclusions)

単相ではないものの、一部、Ti が置換した NaMnO_2 試料が合成できていることが確認された。Ti で置換されることで、充放電時の相変化挙動とマンガンの溶出が抑制される結果、優れた電気化学特性につながっていると結論付けることができる。