

# XAFS を用いた Fe・Mn 系層状 Na インサージョン材料の研究

藪内直明<sup>1,3</sup>, 駒場慎一<sup>1-3</sup>

<sup>1</sup>東京理科大学総合研究機構

<sup>2</sup>東京理科大学理学部応用化学科

<sup>3</sup>京都大学触媒・電池元素戦略研究拠点

## 要旨

ナトリウムインサージョン材料は希少金属を必要としない電極材料として、電力貯蔵などに用いる大型電池用途への利用が期待されている。このような用途には特に鉄やマンガンの層状酸化物が注目されているが、鉄・マンガン系のナトリウムインサージョン材料の反応機構について X 線吸収分光法を用いて行った研究結果について紹介する。

## 1. はじめに

リチウムイオン蓄電池は1991年にビデオカメラ用の電源として実用化されて以来、その用途の拡大が続いている。現在ではスマートフォンなどの携帯電子機器の電源としてだけでなく、電気自動車用の電源としても利用されるまでになっている。近年では電力貯蔵といった大型用途への利用も期待されているが、リチウムは地殻中に20 ppm 程度しか存在しない、いわゆるレアメタル（希少金属）の一種であり、さらに、日本はその全量を海外からの輸入に依存している。電力貯蔵といった超大型の用途の電池においては、資源として地球上に普遍的に存在する元素を用いた蓄電池系の実現が求められることになるが、我々のグループではそのような取り組みとして、リチウムの代わりとして地殻の主要構成成分であり、さらに海水中に無尽蔵に含まれているナトリウムを用いる「ナトリウムイオン電池」に関する研究を行ってきた<sup>1)</sup>。リチウムと比較してナトリウムはそのイオン半径が大きく、これはエネルギー密度という観点からは弱点となる。一方、ナトリウムイオンは3d 遷移金属イオンと比較した場合でもイオン半径が大きく、これは層状酸化物やオキシ酸塩系材料において結晶構造の多様性がリチウム系と比較して向上することから、材料設計という観点からは大きな利点となる。本稿では我々の研究室で新たに見つかった鉄・マンガン系ナトリウムインサージョン材料について X 線吸収分光法を用いて反応機構を調査した結果について紹介する。

## 2. 層状構造を有するリチウム・ナトリウムイオンインサージョン材料

リチウムイオン電池では  $\text{LiCoO}_2$  に代表されるような層状酸化物が正極材料として広く用いられてきた。 $\text{CoO}_6$  八面体が稜共有により  $\text{CoO}_2$  層を形成し、 $\text{CoO}_2$  層とリチウムイオンが交互に積層した構造を有している。 $\text{CoO}_2$  層間のリチウムイオンはコバルトと同様に六配位八面体サイトを占有している (Fig. 1)。リチウムが八面体サイト (octahedral site) を占有することから、英語表記の頭文字をとり“O”サイトとして表記される。 $\text{LiCoO}_2$  の単位胞中には a-b 面における酸素の位置が異なる 3 種類の  $\text{CoO}_2$  層が存在し (Fig. 1 にそれぞれ AB, CA, BC として記載している)、リチウムが O サイトを占有することから、これらを組み合わせて“O3”型の層状構造として分類される<sup>2)</sup>。電池の中では充電によりコバルトの 3d 軌道から電子が引き抜かれ (つまり、コバルトの一部が 3 価から 4 価まで酸

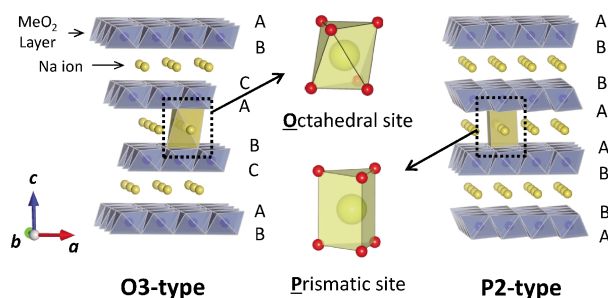


Fig. 1 (Color online) Schematic illustrations of O3-type and P2-type layered materials. Alphabets, ABC, denote the difference in oxygen arrangements in each  $\text{MeO}_2$  layer.

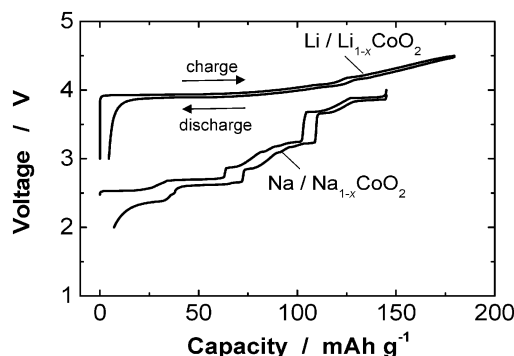


Fig. 2 Comparison of charge/discharge curves of Li/LiCoO<sub>2</sub> and Na/NaCoO<sub>2</sub> cells.

化される), その電荷補償のためにリチウムが電解液に放出されることになる。また, 放電時にはコバルトが還元されて, リチウムを可逆的に吸蔵する。このように固体の基本骨格(ホスト構造)を破壊することなく酸化還元(充放電)によりリチウムの脱挿入を行うことができる材料は“リチウムインサージョン材料”と呼ばれている。

リチウムをナトリウムで置き換えた O3 型の NaCoO<sub>2</sub> の合成も可能であり, 実際にナトリウムインサージョン材料として利用可能である。1980年に LiCoO<sub>2</sub> が電極材料として電気化学的に活性であることが発表され<sup>3)</sup>, 翌年1981年には NaCoO<sub>2</sub> についても報告されている<sup>4)</sup>。Fig. 2 には O3 型の LiCoO<sub>2</sub> と NaCoO<sub>2</sub> の充放電曲線を比較して示す。リチウム金属とナトリウム金属の標準電極電位の差は0.34 V であるが, 実際には NaCoO<sub>2</sub> は LiCoO<sub>2</sub> と比較して充電初期の電位は1.5 V も低いことがわかる。2つの材料で可逆容量では大差はないものの, 電圧差はエネルギー密度に直結するため過去30年に渡り多くの研究者が蓄電デバイスとしてナトリウムではなくリチウムイオン電池の研究を邁進した大きな要因の一つである。このようなエネルギー密度の問題に加え, 材料設計における制限となるのが資源量(つまりは材料価格)である。ナトリウムイオンをリチウムイオンの代わりに使うことの最大の利点である資源量を蓄電デバイスとして有効に活用するためには, ホスト構造の電極材料設計においてもナトリウム以外の元素の資源量を考慮する必要がある。地殻中に豊富に存在し, さらに, 遷移金属イオンの d 軌道電子のように酸化還元可能な準位を持つ元素は, 鉄, チタン, マンガンといった限られた元素しか存在しない。ナトリウムの豊富な資源量という利点を大型蓄電デバイスとして最大限活用するためにはこのような地殻中に豊富に存在する元素を主成分とする材料設計が求められることになる。

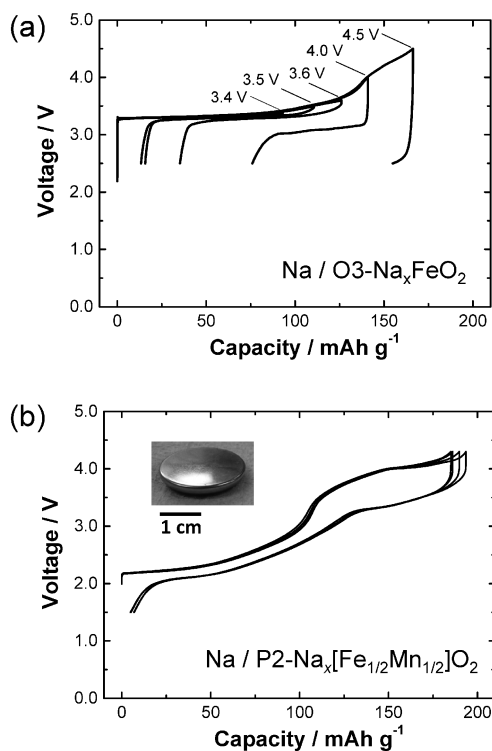
### 3. 電池材料研究と X 線吸収分光法

リチウム・ナトリウムイオンインサージョン材料の反応機構を議論する上で, 遷移金属イオンの d 軌道の電子状

態の変化の理解が重要となる。そのような d 軌道の電子状態変化を観察する手法として放射光施設における X 線吸収スペクトルの測定が1990年代の後半から行われるようになった<sup>5)</sup>。それまでは電子状態については光電子分光法などが一般的に利用されていたが, 真空中での測定が必要で光電子の脱出深さが最表面の数 nm に限られることから, リチウムを固体中から脱離させた準安定相試料の場合には測定データの解釈に議論が残っていた。一方, X 線吸収分光法の場合は 3d 遷移金属の K 吸収端 (5–10 keV) が測定可能であり, 大気圧下での in-situ 測定など従来は困難であった測定も可能になったことは特筆すべきことである。このことにより, 電池反応時における遷移金属の酸化数, さらに, 配位環境などの局所構造変化をより直接的に議論可能になり, 現在では電池材料研究者に広く用いられる手法になっている<sup>6)</sup>。従来は指紋照合のような経験的な解析が一般的であったが, 近年では第一原理計算による理論的な解釈も進みつつある<sup>7,8)</sup>。電池材料研究者の主な興味は充放電時における 3d 軌道の電子状態変化であるが, K 吸収端を測定する場合は 1s–3d 四重極遷移の強度は一般に弱く, そのスペクトルの変化は主として 1s–4p 電気双極子遷移の観測結果となる<sup>9)</sup>。そこで, より直接的に d 軌道の電子状態の変化が議論可能な L 吸収端, さらに, 遷移金属に結合している酸化物イオンの電子状態変化の議論を目的として酸素の K 吸収端などの測定も併用されている<sup>10)</sup>。

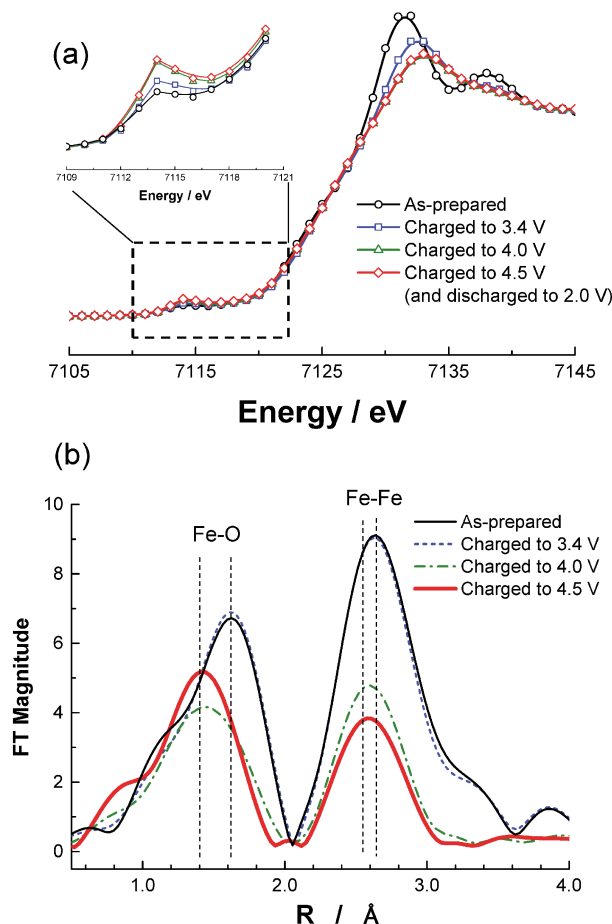
### 4. O3 型ナトリウム・鉄系層状酸化物

資源という観点からナトリウムインサージョン材料のホスト構造として最も魅力のある元素は鉄であり, ナトリウムイオン電池用電極材料として活用しようとする試みがこれまでにも行われてきた。鉄の層状酸化物として O3 型層状構造を有する LiFeO<sub>2</sub> は電気化学的に不活性であることが知られていたが, 同じ構造を有する NaFeO<sub>2</sub> は電気化学的に活性であり, ナトリウムイオンを構造中から可逆的に脱離・挿入できるということが報告されている<sup>11,12)</sup>。Fig. 3a には NaFeO<sub>2</sub> を用いて作製したナトリウム電池を充電電圧を変えて充放電を行った結果を示している。Na の脱離量を0.4以下 (3.5 V 以下) に制限することで約80–100 mAh g<sup>-1</sup> の可逆容量を得ることができる。しかし, Fig. 3a に示すように充電電圧を3.5 V 以上として Na の脱離量を増やした場合にはその可逆性が大きく低下する<sup>13)</sup>。このような結晶構造変化の原因を探るため, NaFeO<sub>2</sub> を3.4 V から4.5 V まで異なる電圧まで充電した後に2.0 V まで放電した試料について鉄の K 吸収端を測定した結果を Fig. 4 に示す。鉄 K 吸収端におけるエックス線吸収端近傍構造 (XANES) の変化について観測を行なった結果 (Fig. 4a), ナトリウム電池中で4.0 V を超えて充電を行った場合にはスペクトルの形状が変化し, さらに, プレエッジピークの

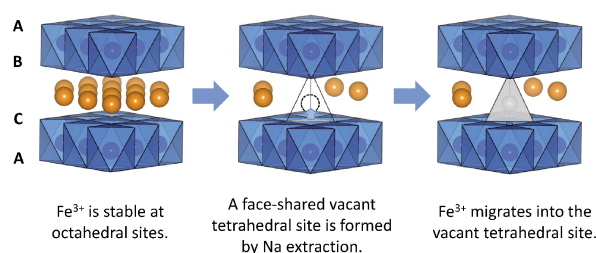


**Fig. 3** Charge/discharge curves of sodium cells; (a) Na/NaFeO<sub>2</sub> with different cut-off voltages, and (b) Na/Na<sub>2/3</sub>[Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub>. Picture of a coin cell used for the electrochemical tests is shown in the inset.

強度が増加することがわかった。また、広域エクス線吸収微細構造 (EXAFS) から得られた鉄の局所構造は **Fig. 4b** に示すように大きく変化しており、これは鉄の不可逆な移動が起きていることを示唆する結果である。一般に層状構造においては FeO<sub>6</sub> 八面体が稜共有により FeO<sub>2</sub> 層を形成しており、また、その対称性も高いことから隣接する Fe からの光電子散乱が明確に観測される (2.6 Å 付近で観測される第二近接ピークに対応する)。しかし、4.0 V 以上まで充電した場合にはその強度が大きく低下し、さらに、第一近接ピーク (酸素からの散乱に由来) の距離が短くなることからわかる。これらの結果は鉄が本来位置するサイトから充電後には移動していることを示唆している。Fe-O の結合距離が 6 配位サイトとしては明らかに短くなったこと、さらに、3 価の鉄は 6 配位サイトの場合と比較して 4 配位サイトに位置する場合にはプレエッジピークの強度が増加することから<sup>9)</sup>、一部の鉄はナトリウムサイトに生じた 4 配位サイトへと移動したと考えられる。**Fig. 5** にはこのような Na 脱離に伴う鉄の移動機構についての模式図を示す。ナトリウム層へと鉄が移動することによりナトリウムの面内の拡散が阻害され、その結果として **Fig. 3a** に示すような電気化学的特性の劣化に繋がったと考えられる。また、このような鉄の移動の可能性については第一原理計算による構造安定化エネルギーの計算結果からも支持されている<sup>14)</sup>。NaFeO<sub>2</sub> は層間のナトリウムイオンが



**Fig. 4** (Color online) Changes in XAFS spectra of Na<sub>1-x</sub>FeO<sub>2</sub> at (a) Fe-Kedge XANES and (b) radial distributions of Fe. The samples were prepared by charge to different cut-off voltages and then by discharge to 2.0 V in Na cells. The XANES spectrum of the as-prepared sample is also shown for comparison.



**Fig. 5** (Color online) Proposed schemes of the irreversible phase transition in Na<sub>1-x</sub>FeO<sub>2</sub>.

全て可逆的に脱挿入すると仮定した場合にはその容量は 240 mAh g<sup>-1</sup> と非常に大きい、このような鉄の移動によって抑制され、実用的には 100 mAh g<sup>-1</sup> 以下に限られる。結果として利用可能なエネルギー密度も 300 mWh g<sup>-1</sup> 程度となる。



## 5. P2 型ナトリウム・鉄・マンガン系層状酸化物

リチウム系層状酸化物として熱力学的安定相として知られているのは一般的には O3 型の層状構造である。しかし、ナトリウム系層状材料は O3 型構造だけではなく Fig. 1 の右図に示すような P2 型層状構造も合成することが可能である。P2 型層状構造においては、単位格子中に AB, BA の異なる酸素配列を持った 2 種類の  $\text{MeO}_2$  層 (Me は遷移金属) が存在し、ナトリウムイオンは三角柱サイト (P2 型の“P”は三角柱サイト (prismatic site) に由来する) を占有する構造となっている。P2 型の層は経験的に Na イオンと遷移金属イオンの組成比が 2 : 3 程度となる時に安定となることが知られている。三角柱サイトはナトリウムやカリウムイオンのように遷移金属イオンと比較してサイズが大きい場合に安定な構造であり、比較的小さいリチウムイオンでは観察されない積層様式である。また、P2 型の層状材料を合成するためには遷移金属イオンは 3 価と 4 価の混合状態で合成する必要があり、4 価の鉄は一般には不安定であり P2 型鉄系層状材料  $\text{Na}_{2/3}\text{FeO}_2$  の合成は報告されていない。一方、マンガンやコバルトは 3 価と 4 価の酸化状態がともに安定であることから P2 型層状構造を合成できることが知られている。近年、我々のグループから P2 型の層状構造として鉄とマンガンを固溶させた  $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$  がナトリウムインサクション材料として高容量を示すことを報告した<sup>13)</sup>。Fig. 3b には  $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$  の充放電曲線を示しているが、180 mAh  $\text{g}^{-1}$  を超える可逆容量が得られることがわかる。P2 型  $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$  は O3 型  $\text{NaFeO}_2$  と比較してその可逆容量が大きく向上する。これは、上述したような  $\text{NaFeO}_2$  における鉄の移動は P2 型の層状酸化物では抑制されていることを示唆する結果である。そこで、P2 型  $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$  をナトリウムセル中で 4.2 V まで充電後 1.5 V まで放電した試料について XANES スペクトルの測定を行った (Fig. 6)。その結果、O3 型  $\text{Na}_{1-x}\text{FeO}_2$  で充電深度を上げた場合に観測されたようなプレエッジピークの存在は明確には観測されなかった。これは、リチウムイオンがサイズの大きな三角柱サイトを占有することができないように、リチウムと近いサイズを有する鉄イオンも同様に三角柱サイトを占有できないためと考えられる。結果として O3 型  $\text{Na}_{1-x}\text{FeO}_2$  で観測されたような不可逆な相変化は P2 型の層状酸化物では抑制され、同時に電池材料として高容量化に成功したといえる。P2 型  $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$  はナトリウム金属基準での平均作動電圧は 3 V 以下と低いものの可逆容量が大きいこと、エネルギー密度としては正極材料ベースとしては Li 系電極材料と同程度の 500 mWh  $\text{g}^{-1}$  が得られる。ただし、 $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$  を含め P2 型層状材料ではナトリウム含有量は遷移金属イオンに対して少ないことから、対極としてナトリウム

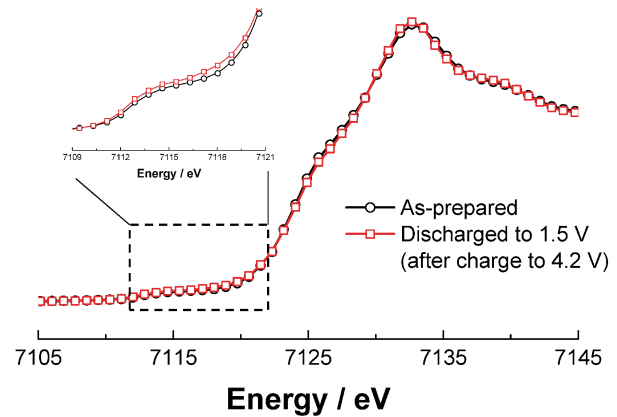
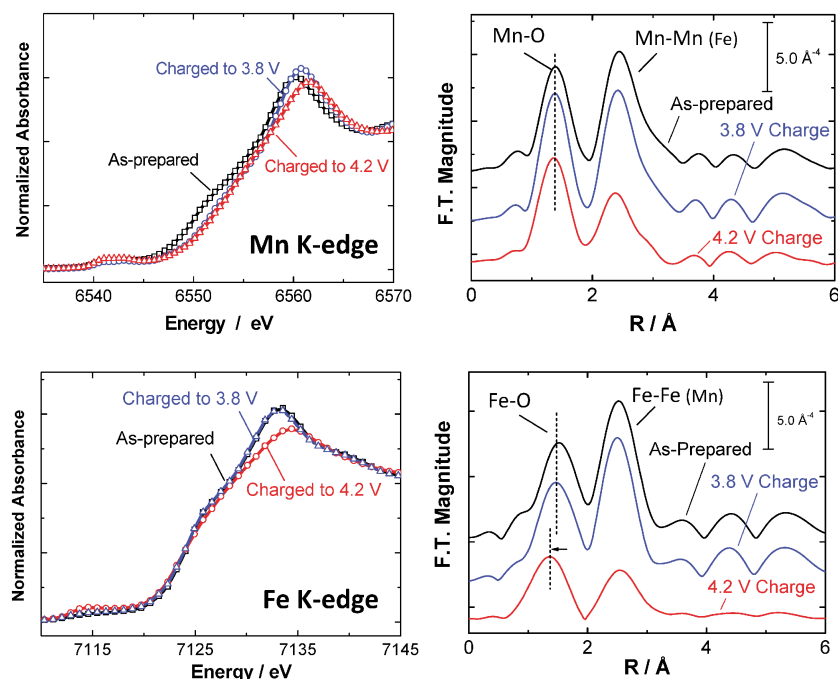


Fig. 6 (Color online) Fe K-edge XANES spectra of  $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ . The sample is prepared by charge to 4.2 V and then by discharge to 1.5 V in the Na cell. The XANES spectrum of the as-prepared sample is also shown for comparison.

金属を用いない場合には十分なエネルギー密度を得ることができない。ナトリウムイオン電池として高エネルギー密度化を実現するためには、欠損するナトリウムの量を補償する手法の確立が期待される。近年、そのような試みの一例として電気化学的な酸化分解に伴いナトリウムイオンとガスを電解液へと放出するような材料 ( $\text{NaN}_3$ ) の添加といった手法も提案されるようになってきている<sup>15)</sup>。

## 6. X 線吸収分光法を用いた Na 脱離機構の調査

前節では X 線吸収分光法を用い O3 型  $\text{NaFeO}_2$  で観測された鉄の不可逆な移動といった現象は P2 型  $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$  では観測されないことを紹介した。本節では P2 型  $\text{Na}_{2/3-x}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$  充電時 (Na 脱離) において充電深度を変えた試料について放射光施設で X 線吸収スペクトルを測定した結果について紹介する (Fig. 7)。マンガン K 吸収端における XANES の変化を観測した結果、ナトリウム電池中で 3.8 V まで充電を行うとスペクトルが高エネルギー側へと 1 eV 程度シフトすることが確認され、マンガンが酸化されていることを示唆する結果が得られた。一方で充電を 4.2 V まで行なった試料については 3.8 V の試料とはほぼ同じスペクトル形状であり、EXAFS から得られたマンガンの局所構造についてもこの領域では特に明確な変化は観測されなかった。これは、3.8 V まで充電することでマンガンが 4 価まで酸化されるが、それ以上の領域でマンガンは電荷補償を担わないことを示唆する結果である。さらに、鉄の K 吸収端についても観測を行なった結果、このようなマンガンの電子状態の変化と対応する形で変化することがわかった。鉄は合成時には 3 価の状態として存在しているが、Fig. 7 に示すように 3.8 V まで充電することによる変化は観測されなかった。しかし、4.2



**Fig. 7** (Color online) Changes in XAFS spectra of  $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$  at (top) Mn and (bottom) Fe K-edge on the charge process. (left) XANES and (right) radial distributions are compared for each element. The samples were prepared by charge to 3.8 or 4.2 V in the Na cells.

Vまで酸化することにより XANES スペクトル形状の変化, さらに, 鉄の局所構造, 特に第一近接における配位環境に明確な変化が観察された。これは鉄と酸素の結合状態が大きく変化することを示す結果であるが, 鉄と酸素の結合距離が大きく低下すること, さらに, (みかけの) 配位数が減少することから, ヤーン・テラーイオンである4価 ( $d^4$ ) まで酸化されたと考えられる。この反応はナトリウム電池中で可逆的に進行し, また, この測定結果はメスパワー分光法によっても支持されている<sup>13)</sup>。リチウム系では鉄が3価と4価の間で可逆的に酸化還元するという報告はこれまでに無く, ナトリウム系インサージョン材料における特徴的な反応であるといえる。このような反応は可逆的であり, 4.2 V 充電後に1.5 V まで放電することで鉄の XANES スペクトルが元に戻ることは前節で紹介した通りである。

ナトリウムインサージョン材料はリチウムインサージョン材料と多くの共通点もある一方で, P2型のような層状構造が安定であったり, 鉄が4価まで酸化されるなどリチウム系では観測されなかった特徴も有する。このようなナトリウムインサージョン材料に関して基礎的な理解が進めば, 将来的なナトリウムイオン電池の実用化ということだけでなく, リチウムインサージョン材料の研究における新たな展開に繋がることも期待できる。

## 7. おわりに

これまでナトリウムインサージョン材料についてエネルギーデバイスを目指した研究は限られたものであった。しかし, 昨今, 世界中でエネルギー問題に関する認識が大きく変わりつつあり, ナトリウムや鉄のような無尽蔵で豊富な資源を用いた蓄電池系実現への期待は急速に高まっている<sup>16-18)</sup>。本稿では我々のグループで見つけた新規正極材料と放射光施設における X 線吸収分光法を用いた研究について紹介させていただいたが, 実際にナトリウムイオン蓄電池として実用化するためには, 現状では解決すべき多くの課題が残っているのも事実である。このような課題解決に取り組むにあたり, 本稿でも一部紹介させていただいたように X 線吸収分光法は他の手法では得られない多くの知見が得られ, 非常に有用な分析手法であるといえる。

## 謝辞

本研究の一部は東京理科大学総合化学研究科の大学院生である梶山正貴氏と吉田紘章氏の協力によって行われたものであり, ここに感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh and K. Fujiwara: *Advanced Functional Materials* **21**, 3859 (2011).
- 2) C. Delmas, C. Fouassier and P. Hagenmuller: *Physica B & C*

- 99, 81 (1980).
- 3) K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough: *Materials Research Bulletin* **15**, 783 (1980).
  - 4) C. Delmas, J. J. Braconnier, C. Fouassier and P. Hagenmuller: *Solid State Ion.* **3-4**, 165 (1981).
  - 5) I. Nakai, K. Takahashi, Y. Shiraishi, T. Nakagome, F. Izumi, Y. Ishii, F. Nishikawa and T. Konishi: *J. Power Sources* **68**, 536 (1997).
  - 6) J. McBreen: *Journal of Solid State Electrochemistry* **13**, 1051 (2009).
  - 7) Y. Koyama, H. Arai, Z. Ogumi, I. Tanaka and Y. Uchimoto: *Physical Review B* **85**, 075129 (2012).
  - 8) T. Okumura, Y. Yamaguchi, M. Shikano and H. Kobayashi: *Journal of Materials Chemistry* **22**, 17340 (2012).
  - 9) T. Yamamoto: *X-Ray Spectrometry* **37**, 572 (2008).
  - 10) W.-S. Yoon, K. Y. Chung, J. McBreen, D. A. Fischer and X.-Q. Yang: *J. Power Sources* **163**, 234 (2006).
  - 11) 高橋祐典, 木藪敏康, 岡田重人, 山木準一, 中根堅次: 第45回電池討論会講演要旨集, 3B23 (2004).
  - 12) J. Zhao, L. Zhao, N. Dimov, S. Okada and T. Nishida: *Journal of The Electrochemical Society* **160**, A3077 (2013).
  - 13) N. Yabuuchi, H. Yoshida and S. Komaba: *Electrochemistry* **80**, 716 (2012).
  - 14) S. Kim, X. Ma, S. P. Ong and G. Ceder: *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, 15571 (2012).
  - 15) G. Singh, B. Acebedo, M. C. Cabanas, D. Shanmukaraj, M. Armand and T. Rojo: *Electrochemistry Communications* **37**, 61 (2013).
  - 16) B. Dunn, H. Kamath and J.-M. Tarascon: *Science* **334**, 928 (2011).
  - 17) S. W. Kim, D. H. Seo, X. H. Ma, G. Ceder and K. Kang: *Adv. Energy Mater.* **2**, 710 (2012).
  - 18) M. D. Slater, D. Kim, E. Lee and C. S. Johnson: *Advanced Functional Materials* **23**, 947 (2013).

## 著者紹介



## 藪内直明

東京理科大学総合研究機構 講師  
E-mail: yabuuchi@rs.kagu.tus.ac.jp  
専門: 固体電気化学, 無機材料化学  
【略歴】  
2006年大阪市立大学大学院後期博士課程修了, 2006年マサチューセッツ工科大学博士研究員, 2010年東京理科大学総合研究機構助教, 2012年4月より現職



## 駒場慎一

東京理科大学理学部応用化学科・総合研究機構 教授  
E-mail: komaba@rs.kagu.tus.ac.jp  
専門: 電気化学  
【略歴】  
1998年早稲田大学大学院博士後期課程修了, 岩手大学助手, CNRS ボルドー固体化学研究所博士研究員を経て, 2005年東京理科大学講師, 2008年同准教授, 2013年4月より現職

## A XAFS study on iron/manganese-based layered Na-insertion materials

Naoaki YABUUCHI<sup>1,3</sup> and Shinichi KOMABA<sup>1-3</sup>

<sup>1</sup>Research Institute for Science and Technology

<sup>2</sup>Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Science

<sup>3</sup>Unit of Elements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries, ESICB, Kyoto University

**Abstract** Research interest in rechargeable Na batteries made from the Earth-abundant elements is rapidly increasing, especially for large-scale energy storage devices. Herein, we shows recent research progresses on the iron- and manganese-based layered oxides as Na insertion materials for the energy storage devices and studies on reaction mechanisms of these layered oxides in Na cells by X-ray absorption spectroscopy in a synchrotron facility.