

(様式第5号)

## XAS 及び、NEXAFS を利用した Na イオン二次電池用新規硫酸塩 正極の充放電反応機構の解明

The charge/discharge reaction mechanism of a novel sulfide compound for Na-ion  
batteries using XAS and NEXAFS measurement

喜多條 鮎子<sup>1</sup>、伊舎堂 雄二<sup>1</sup>、坂本 遼<sup>1</sup>、岡島 敏浩<sup>2</sup>、瀬戸山 寛之<sup>2</sup>

Ayuko Kitajou, Yuji Ishado, Ryo Sakamoto,  
Toshihiro Okajima, Hiroyuki Setoyama

<sup>1</sup> 九州大学、<sup>2</sup> 九州シンクロトロン光研究センター  
<sup>1</sup> Kyushu University, <sup>2</sup> Saga LS

### 1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

メカニカルミリング法により調製した非晶質  $1.3\text{NaF}\cdot\text{FeSO}_4$  が良好な電気化学特性を有することを見出した。この要因について、Na 及び、Fe 周辺の局所構造状態がどのように変化しているかについて検討し、非晶質  $1.3\text{NaF}\cdot\text{FeSO}_4$  は NaF と  $\text{FeSO}_4$  の混合物ではなく、Na-Fe-S-O-F のドメインを有している可能性が示唆された。

#### (English)

We investigated the local structure of amorphous  $1.3\text{NaF}\cdot\text{FeSO}_4$  cathode which has good cathode properties for sodium ion batteries. From the results of Na and Fe K-edge XANES spectra, the local structure of Na in amorphous  $1.3\text{NaF}\cdot\text{FeSO}_4$  was different with that of NaF, while the local structure of Fe in amorphous  $1.3\text{NaF}\cdot\text{FeSO}_4$  was similar with that of  $\text{NaFeSO}_4\text{F}$ .

### 2. 背景と目的

コストパフォーマンスが重要視される大型蓄電池としては、正極にレアメタルである Co や Li を用いた酸化物を利用する現行の Li イオン電池は適さない。そのため、次世代大型蓄電池としては、正極を Co から Fe や Mn、負極を Li から Na へ置き換えた Na イオン二次電池の構築が期待されている。この Na イオン二次電池用正極材料として、ポリアニオン系正極はイオン半径の大きな Na の挿入脱離に適した構造を有しているだけでなく、ポリアニオンに  $\text{SO}_4$  を用いたアルオダイト型  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  の作動電位が 3.8 V vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$  と報告されている  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  レドックスの中で最高の作動電圧を示すことが報告された[1]。しかしながら、その理論容量は分子量の重たい  $\text{SO}_4$  を3つ含んでいることから 120 mAh/g に留まっている。一方、 $\text{SO}_4$  を電気陰性度の高い F に置き換え、高電圧化・高容量化を同時に狙った系として、 $\text{NaFeSO}_4\text{F}$  がある。しかし、 $\text{NaFeSO}_4\text{F}$  では、平均作動電圧が 3.5 V と高電圧を示すものの、その実容量はほとんど得られていない[2]。本研究室では、この系に対して、 $\text{NaF}\cdot\text{FeSO}_4$  混合正極をメカニカルミリング法により調製することで、非晶質  $\text{NaF}\cdot\text{FeSO}_4$  が得られ、その可逆容量を 80 mAh/g まで取り出すことに成功している。さらに、一般的な非晶質試料では結晶試料とは異なり、Na の添加量を増減させることが可能である。この利点に着目し、添加する NaF 量を鉄に対して 1~2 倍のモル比を添加した非晶質  $x\text{NaF}\cdot\text{FeSO}_4$  ( $x=1, 1.2, 1.5, 1.7, 2$ ) の試料を調製し、 $x=1.5$  において、114 mAh/g の可逆容量が得られるだけに留まらず、充放電過電圧が低減し、良好な電気化学特性を有することを見出した。しかしながら、過剰に添加した NaF の存在がどのような状態で存在しているのかについては明らかにできておらず、今回の検討では、充放電反応に伴う Fe 周辺の局所構造変化について、XANES 測定を用いて検討し、過剰添加した NaF の状態について、Na や F の NEXAFS を測定することで、NaF 過剰添加効果について軽金属の電子状態変化などからアプローチを行った。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

#### Ex-situ XANES 測定 (透過法)

BL11 において、Fe K 吸収端を用いた XANES 及び、EXAFS 測定を透過法にて行う。サンプルは、Na を電気化学的に挿入・脱離した NaF-FeSO<sub>4</sub> 混合正極の電極ペレットを測定した。電極ペレットは、混合正極：アセチレンブラック：ポリテトラフルオロエチレンを 70 : 25 : 5 で混合し、φ10 で打ち抜き成型する。電気化学的に Na を挿入した電極ペレットを作製するために、電解液に 1M-NaPF<sub>6</sub>/PC+FEC、負極に Na 金属を用いて作製したコインセルを充放電測定させた。充放電後のコインセルをアルゴン雰囲気下のグローブボックスで解体し、DMC で洗浄・乾燥させてアルミラミネート内に密閉したものを *ex-situ* XANES 測定用サンプルとして用いた。

#### NEXAFS 測定

充放電サイクル後の NaFeSO<sub>4</sub>F 中の Na (1070 eV) の NEXAFS 測定を行った。電極は、正極活物質：アセチレンブラック：ポリアクリル酸を 70 : 25 : 5 で混合し、アルミ箔へ塗布することで作成した。電気化学的に Na を挿入した電極を作製するために、電解液に 1M-NaPF<sub>6</sub>/PC+FEC、負極に Na 金属を用いて作製したコインセルを充放電測定させた。充放電後のコインセルをアルゴン雰囲気下のグローブボックスで解体し、DMC で洗浄・乾燥させたものを試料搬送導入機内に密閉し、大気にさらすことなく試料の移送を行い、測定を行った。なお、真空引き時間の短縮のため、今回は厚みの薄い塗布電極での電気化学特性評価後の電極を使用した。

### 4. 実験結果と考察

図 1 に NaF、非晶質 1.3NaF-FeSO<sub>4</sub> および結晶質 NaFeSO<sub>4</sub>F の Na K-edge XANES スペクトルを示す。この結果から、NaF と結晶質 NaFeSO<sub>4</sub>F の EXAFS 領域のピーク形状は異なっており、Na-F-Na のみである NaF と Na-F(O)-Fe の構造の寄与が含まれる結晶質 NaFeSO<sub>4</sub>F では Na の電子状態が異なることが推測される。また、NaF と非晶質 1.3NaF-FeSO<sub>4</sub> についてもやはり Na のピーク形状は異なっており、NaF と結晶質 NaFeSO<sub>4</sub>F の中間の状態のように見える。即ち、Na の状態は、NaF の状態とは異なり、非晶質 Na-Fe-S-O-F のドメインを形成している可能性が示唆された。しかしながら、現段階では、詳細な構造状態についての解析ができていないため、今後、理論計算を組み合わせた Na K-edge XANES スペクトルの解析を進める予定である。次に、Fe K-edge XANES スペクトルの測定結果について図 2 に示す。測定試料は、無水 FeSO<sub>4</sub>、非晶質 1.3NaF-FeSO<sub>4</sub>、結晶質 NaFeSO<sub>4</sub>F の 3 試料で行った。その結果、無水 FeSO<sub>4</sub> と結晶質 NaFeSO<sub>4</sub>F の XANES プロファイルは大きく異なっていることがわかる。即ち、Fe 周辺の電子状態は結晶構造と Na と F の影響により変化しているものと考えられる。一方、非晶質 1.3NaF-FeSO<sub>4</sub> と結晶質 NaFeSO<sub>4</sub>F の XANES プロファイルは似ており、非晶質 1.3NaF-FeSO<sub>4</sub> 中の Fe 周辺構造は結晶質 NaFeSO<sub>4</sub>F に近いものと考えられる。しかしながら、EXAFS 領域のフーリエ変換を行っても、Fe-O(F)間距離を示すピークのみが確認され、長周期構造は持っておらず、非晶質であるため、今後 X 線回折ピークの PDF 解析を行い、長周期的な構造状態を確認する必要があると推測される。しかしながら、やはりこの結果からも非晶質 1.3NaF-FeSO<sub>4</sub> は NaF と FeSO<sub>4</sub> の混合物である可能性は低く、Na-Fe-S-O-F のドメインを形成しているものと推測される。

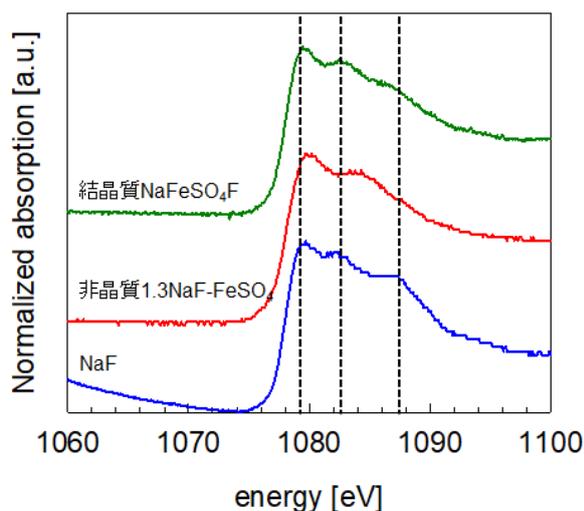


図1 NaF、非晶質1.3NaF-FeSO<sub>4</sub>および結晶質 NaFeSO<sub>4</sub>Fの Na K-edge XANESスペクトル

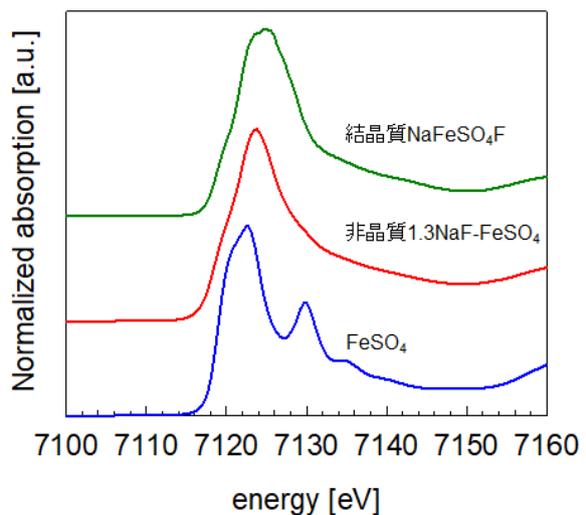


図2 FeSO<sub>4</sub>、非晶質1.3NaF-FeSO<sub>4</sub>および結晶質 NaFeSO<sub>4</sub>Fの Fe K-edge XANESスペクトル

## 5. 今後の課題

現段階では、測定した XANES スペクトル形状からの Na、Fe 周辺構造の推測しかできていないため、今後は、理論計算を組み合わせた構造解析が必要である。また、Fe 周辺の EXAFS 領域のフーリエ変換を進めるためには、Step 法による測定が必要である。さらに、Fe 周辺の長周期構造についての知見を得るため、X 線回折を用いた分析についても必要であるものと考えている。

## 6. 参考文献

[1] P. Barpanda, *et al.*, *Nat. Comm.*, **5**, 4358 (2014).

[2] P. Barpanda, *et al.*, *Inorg. chem.*, **49**, 7401 (2010).

## 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

A. Kitajou, H. Komatsu, R. Nagano, S. Okada

Synthesis of FeOF Using Roll-Quenching Method and the Cathode Properties for Lithium-ion battery  
*J. Power Sources*, **243**, 494-498 (2013).

A. Kitajou, E. Kobayashi, S. Okada

Electrochemical Performance of a Novel Cathode material “LiFeOF” for Li-ion Batteries  
*Electrochemistry*, **83** (10), 885-888 (2015).

A. Kitajou, J. Yoshida, S. Nakanishi, Y. Matsuda, R. Kanno, T. Okajima, S. Okada

Capacity improvement by deficit of transition metals in inverse spinel  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{VO}_4$  cathodes  
*J. Power Sources*, **302**, 204-246 (2016).

## 8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

Na K-edge XANES, Fe K-edge XANES, Na-ion batteries

## 9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2017年度実施課題は2019年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- |                |                  |
|----------------|------------------|
| ① 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期: 2018年 3月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出  | (提出時期: 年 月)      |