

(様式第5号)

XAFS を利用した Na イオン二次電池用新規フルオロリン酸系正極 の充放電反応機構の解明

The charge-discharge mechanism of the fluorophosphates cathode for Na-ion batteries

中本康介、西尾陽

Kosuke Nakamoto, Akira Nishio

九州大学

Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

Na イオン電池用新規正極材料 $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ について、対 Na 金属に対し充放電を行ったサンプルの酸化状態を観察するために硬 X 線を用いた XAFS 測定を行った。充放電後の電解液の酸化分解を最小限にするために、充放電直後にセルを分解しサンプルを取り出したが、前回同様 Cr の酸化状態は変化しなかった。 $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ の充放電時には酸化還元する元素が Cr 以外であることが示唆された。

(English)

The XAFS measurements using hard X-ray was conducted on the $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ which is a novel cathode material for sodium-ion batteries for observing the oxidation state of the sample. In order to minimize the oxidative decomposition of the electrolyte, the cell was disassembled immediately after charge-discharge measurements and the samples were collected, but the oxidation state of Cr was not changed as previous measuring. It is suggested that elements other than Cr are redoxed during the charge-discharge operation of this sample.

2. 背景と目的

電力需給の増加に伴って二次電池は携帯電話などの小型蓄電デバイスから電気自動車やスマートグリッドなどの大型蓄電システムへの応用が進められており高コストパフォーマンスな電池材料が求められている。その解決策としてNaイオン電池が注目されている。Naはクラーク数が高く、それを用いたNaイオン電池は資源的、コスト的に既存のLiイオン電池よりも優れており、将来主力になる二次電池と言っても過言ではない。一方で、 Na/Na^+ の酸化還元電位は Li/Li^+ に比べて約0.35 Vと高く、電池にするとその分作動電圧が低くなるという問題がある。そのため、高い酸化還元電位を持つNaイオン電池用正極材料の開発が切望されている。また、NaイオンはLiイオンよりもイオン半径が大きいため、電極として用いる材料は結晶中でNaイオンが拡散するための広いフレームワーク構造をもつ必要がある。

そこで従来から注目されているのがポリアニオン系材料である。ポリアニオン系材料はインダクティブ効果の高い PO_4^{3-} や SO_4^{2-} を結晶構造中に含むため、遷移金属種のフェルミ準位を下げ、より大きな作動電圧が期待される。中でもNASICON構造は XO_4 四面体と MO_6 八面体が頂点共有構造をとっているため、三次元的に全体がつながっておりキャリアイオンの拡散パスが広いことが特徴である。このNASICON型構造の化合物の一つである $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ について、同構造の中で最高電位である4.5 V vs Na^+/Na で充放電し、Crが電極反応のレドックス中心として働くことが報告されている。

本研究では、更なる高電位化のために $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ の PO_4^{3-} の1つをさらに高いインダクティブ効果の期待される3つのFに置換した $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ に焦点を当てた。前回の測定ではCrの酸化状態は充放電前後で変化しなかった。これは充放電後からセルの解体までに時間がかかったために、高電圧の印加による電解液の酸化分解によりサンプルが還元されたと考察された。本課題では、電解液の酸化分解を最小限に抑えるために充放電測定直後にセルを解体し、ポリエステルラミネートフィルムに封入したサンプルを測定対象に硬X線を用いたXAFS測定を行った。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

$\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ はNaFと CrPO_4 をモル比3:2で混合し、ペレット成型後Ar中にて焼成することにより得た。測定サンプルには、Al箔に $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 合材スラリーを塗布し乾燥させたシート電極を用いた。合材スラリーは $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$:アセチレンブラック:結着材を重量比70:25:5にてNMP中で混合させることにより作製した。電気化学的にNaを挿入したシート電極を作製するために、電解液として1M NaPF₆ in EC:DEC 1:1 in vol.、負極にNa金属を用いた2032コインセルにて充放電測定を行った。充放電測定終了直後に、コインセルをAr雰囲気グローブボックスで解体し、DMCで洗浄、一晚以上真空乾燥させた電極をポリエステルラミネートフィルム内に密閉し、ex-situ XAFS測定用サンプルとして準備した。測定したサンプルは、初期状態、半充電時、満充電時、20mAh/g放電時、満放電時のものを用いた。XAFS測定は透過法により行った。イオンチャンバー内のガスはI₀がHe 70%、N₂ 30%、I₁がN₂ 85%、Ar 15%であった。

4. 実験結果と考察

図1に $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 正極の充放電前後におけるCrのK吸収端XANESスペクトルを示す。各充放電過程においてwhite lineのピークの高さはわずかに異なるものの、吸収端のスペクトルのシフトは全く起こっておらず、Cr(III)が酸化されたCr(IV)特有のpre-edgeピークの増大も確認されなかった。今回の条件ではコインセル内での電解液の酸化分解による測定サンプルへの還元の影響はほとんどなかったため、 $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ の充放電過程においてCrの酸化状態は変化しないということが明らかとなった。

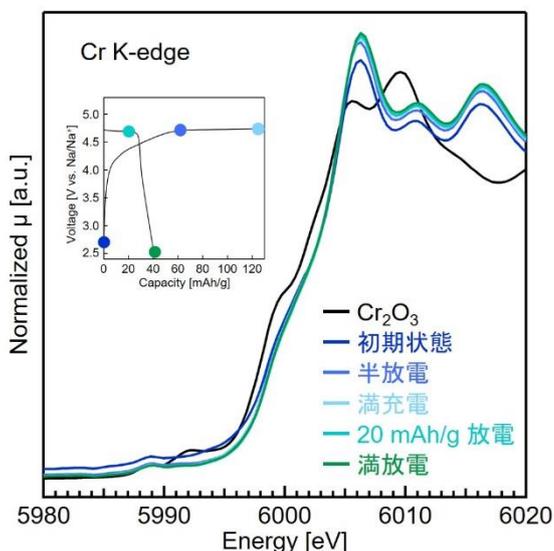


図1 $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 正極の充放電前後におけるCr K-edge XANESスペクトル

5. 今後の課題

充放電過程でのレドックス元素がCrでないことが確認されたため、他の手法によるレドックス元素の同定が必要である。そのために、含まれている元素全てのXRD測定や軟X線を用いたNEXAFS測定を行う。また、充放電過程における結晶構造の変化について、X線回折を用いた結晶構造解析も行っていく。

6. 参考文献

1) Kosuke Kawai, Wenwen Zhao, Shin-ichi Nishimura, and Atsuo Yamada, ACS Appl. Energy Mater. 2018, 1, 928–931.

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）

K. Chihara, A. Kitajou, I. D. Gocheva, A. Okada and J. Yamaki
Cathode properties of $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [M: Ti, Fe, V] for sodium-ion batteries
J. Power Sources, 227, 80-85 (2013).

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）

ナトリウムイオン電池、フルオロリン酸系正極、X線吸収分析

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（2018年度実施課題は2020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： 2021年 3月）

