

(様式第 5 号)

新規 Na イオン電池用チタン酸化物負極の XRD-XANES の同時測定による充放電反応機構の検討

Investigation of reaction mechanism for Ti-based anode using XRD and XANES measurement

喜多條 鮎子^{1,2}、松田 奨平¹、松原 裕基²
Ayuko Kitajou, Shohei Matsuda, Hiroki Matsubara

1 山口大学大学院創成科学研究科、2 山口大学工学部循環環境工学科
1 Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University

2 Faculty of Engineering Department of Sustainable Environmental Engineering, Yamaguchi University

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

Na イオン電池用新規負極材料として、0.3 V の作動電圧を示す $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 負極のサイクル特性改善の糸口を見出すため、Na 挿入脱離反応時の結晶構造変化および、Ti の価数変化について検討を行った。その結果、結晶構造変化および、Ti 価数変化量と電池反応量の相関がみられないことが明らかとなった。

(English)

We discussed the structure and valance change for $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ anode for Na ion batteries, in order to find ways to improve the cyclability. No correlation could be find between the electrochemical properties and structure change or valance change of Ti.

2. 背景と目的

低炭素社会の実現に向けて、再生可能エネルギーを中心としたエネルギーシステムの構築が急速に進められている。しかし、安定しない自然エネルギーを相手にエネルギーシステムを構築していくためには、蓄電池が必要不可欠なデバイスの一つである。定置用大型蓄電池には、コストパフォーマンス・安全性などがエネルギー密度よりも重要視される。このことから、次世代定置用大型蓄電池の一つとして、安価で環境負荷の小さいナトリウムイオン電池が注目されている。ナトリウムイオン二次電池については、近年、CATL 社によって実用化が進められている。しかし、ナトリウムイオン電池の負極材料としては、ハードカーボンが主に検討されており、負極材料の選択性が広いとはいえない。その中で、インサクション型 Na イオン電池用負極材料として $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ が報告されており、この材料は作動電圧が 0.5 V vs. Na^+/Na と負極材料として適した作動電圧を示す。しかしながら、サイクル特性が良好とは言えず、課題となっている。そのため、このサイクル特性改善の糸口を見出すため、結晶構造変化に加え、Ti の酸化還元反応機構を同時に明らかとすることを旨とし、X 線回折測定と X 線吸収分析の同時測定を行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

測定に用いるサンプルは、Na を電気化学的に挿入・脱離した $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の塗布電極を用いた。電極は、活物質：アセチレンブラック：ポリフッ化ビニリデンを 80 : 15 : 5 (重量比) で混合し、 $\phi 15$ で打ち抜き成型する。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- $\text{NaPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ 、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。この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・乾燥したものを測定に用いた。X 線回折測定は、

ブラック-ブレンターノ法を利用し、13 keVのエネルギーで、5~80 deg.で行った。また、Ti K-edge XANES測定は、4.2~5.0 keVの間のエネルギーにおいて、透過法を用いて行った。

4. 実験結果と考察

図1に $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 負極の充放電曲線および、サイクル特性を示す。その結果、初回ナトリウム吸蔵反応量は、約 300 mA/g であり、これは 3.4 電子反応に相当する容量となる。しかしながら、初回と 2 サイクル目のナトリウム吸蔵反応曲線を確認すると、0.6 V 付近の放電平坦部は、初回サイクルのみに確認され、2 サイクル目以降は見られない。このことから、0.6 V 付近の反応電位は、電解液の分解により形成される固体電解質相 (SEI 相) の生成によるものと考えられる。特に、初回電池反応時の不可逆容量は、約 100 mAh/g であり、SEI 相形成による電気量と一致していることがわかる。このことから初回不可逆容量の要因は、SEI 相形成によるものと考えられる。一方、サイクル特性について検討してみると、カーボンとの複合化のみの場合と、カーボンと複合化し、その後アニール処理を行った場合では、サイクルの容量維持率に大きく変化がみられた。この要因について検討するため、初回サイクル後および、5 サイクル後のナトリウム吸蔵・脱離状態の電極について、XRD 測定を行い構造変化について検討を行った。図2に初回および、5 サイクル後の電極の XRD プロファイルをとめている。その結果、既報と同様に、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ から $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_7$ へ結晶相が変化していることが明らかとなった。この反応は、 LiFePO_4 などと同様に二相共存反応であることが示唆された。しかしながら、既報と同様の可逆容量を示しているにも関わらず、0.05 V まで Na を急増させても $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_7$ へ完全に移行せず、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ と $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_7$ の両方が存在していることが分かった。Na 脱離反応後は、完全に $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の構造へ戻っていることから、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ と $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_7$ の可逆性は十分であることが示唆された。しかしながら、Na の挿入反応時にほとんど構造変化が起こっていないことが示唆されたため、Ti の価数変化についても検討を行った。その結果、0.2 V まで Na 挿入反応が進行しても、Ti の X 吸収端には、全く変化していなかった。即ち、Ti の価数変化は起こっていないことがわかる。しかしながら、0.05 V まで Na 挿入反応が進行すると、4.9 keV 付近の 1s から 4s 遷移に由来するピーク強度が低下していることがわかる。Ti の価数は若干変化している可能性が示唆された。しかし、X 線回折の結果も変化量が小さいことから、Ti の価数変化も小さいと考えられる。しかしながら 0.2 V には、電圧平坦部が存在しており、実際にどのような反応であるのかを本測定からは明らかにすることができなかった。

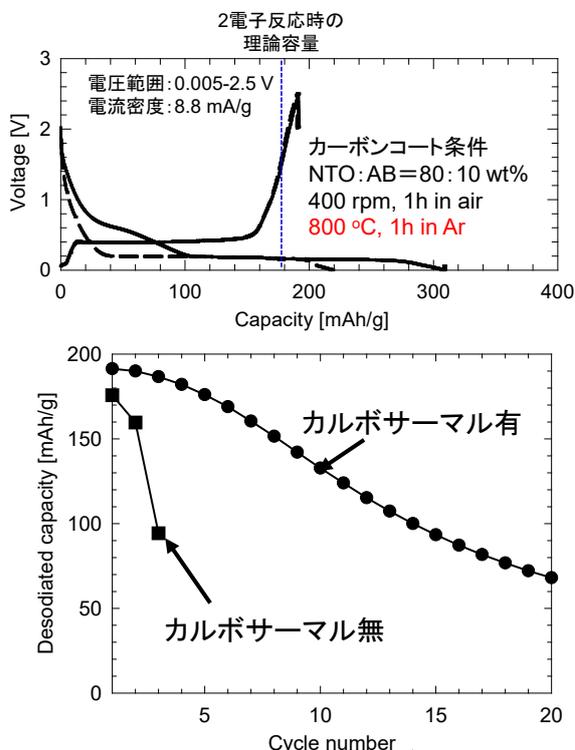


図1 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の充放電曲線および、サイクル特性

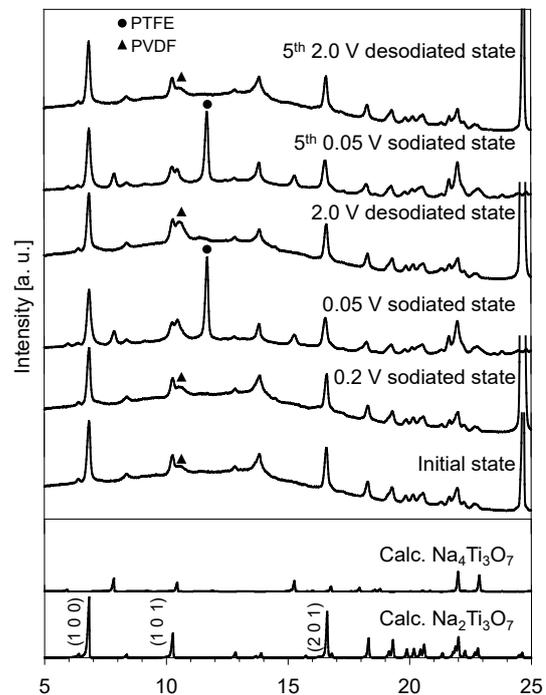


図2 Na 挿入脱離後の $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 電極の XRD プロファイル

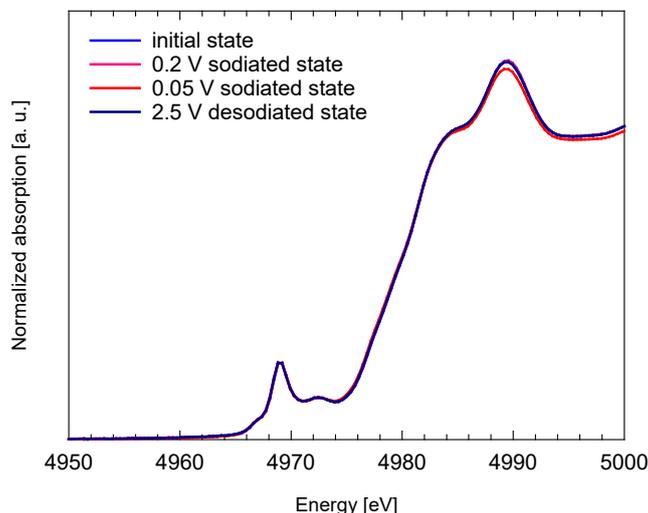


図3 Na 挿入脱離後の $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 電極の Ti K-edge XANES スペクトル

5. 今後の課題

今回の測定では、可逆容量と Ti の価数変化の相関を見出すことができなかった。今後は、Na の挿入状態について検討を行うため、Na K-edge の測定や電子線分析などを組み合わせて、実際にどのような電池反応が進行しているのかを見出す必要がある。

6. 参考文献

なし

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)

なし

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)

X 線回折、X 線吸収分析、Na イオン電池用負極

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。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)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。

② 論文(査読付)発表の報告 (報告時期: 年 月)
 ② 研究成果公報の原稿提出 (提出時期: 2023年 11月)