

(様式第 5 号)

Na イオン二次電池用高電位正極材料の XANES による充放電反応 機構解析

Redox Mechanism Analysis in High-Potential Cathode Materials for Na-ion Batteries using XANES Measurements

猪石篤¹⁾、西尾陽²⁾

Atsushi Inoishi¹⁾, Akira Nishio²⁾

1 九州大学先導物質化学研究所、2 九州大学大学院総合理工学府

1Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

2Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, 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）

Eldfellite 型 $\text{NaV}(\text{SO}_4)_2$ は初期組成に対し電気化学的に Na イオンの挿入と脱離が可能である。一方で、Na イオンの挿入時と脱離時における V の酸化状態はその可逆性も含めて明らかになっていない。今回の XANES 測定において V K-edge の充放電反応前後での観察を行い、Na イオン挿入により V が還元され、脱離により酸化されることが明らかとなった。

(English)

Eldfellite type $\text{NaV}(\text{SO}_4)_2$ is able to insert and deinsert Na ions electrochemically with respect to its initial composition. On the other hand, the oxidation state of V during the insertion and deinsertion of Na ions, including its reversibility, has not been clarified. In the present XANES measurements, the V K-edge was observed before and after the charge-discharge reaction, and it was found that V was reduced by Na ion insertion and oxidized by Na ion deinsertion.

2. 背景と目的

Na イオン電池は資源が豊富で安価な Na を用いるためにコストパフォーマンスに優れた二次電池として注目されている。しかしながら、Na の標準電極電位 (-2.71V vs. SHE) は、Li の標準電極電位 (-3.04V vs. SHE) よりも約 0.3V 高いため、Na イオン電池の作動電圧は、その分だけリチウムイオン電池よりも低くなってしまふ。このような性質上の困難を克服するために、電位上昇と大きなフレームワークという 2 つの要件を満たす材料として、ポリアニオン系材料が研究されている。その中でも硫酸系材料は電気陰性度の大きい S を含んでいるため強い誘起効果による電位上昇が期待される。これまでに硫酸系材料では遷移金属として Fe を含む材料が検討されてきた^{1,2}が、高容量化を狙うためには多段レドックス（例えば $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ ）の利用が必要不可欠である。本課題では新規正極材料 $\text{NaV}(\text{SO}_4)_2$ の充放電反応中における V の価数変化について V K-edge を観察することにより検討した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

試料には $\text{NaV}(\text{SO}_4)_2$ 合剤電極 ($\text{NaV}(\text{SO}_4)_2$:導電助剤:結着剤 = 70:25:5 (重量比))を用い、各充放電状態において電気化学測定セルから取り出し Ar 雰囲気にて有機溶媒で洗浄したものをポリフィルムにてラミネートし密閉することにより測定対象とした。XANES測定はBL15にて透過法により行い、電極の厚さが均一なところにX線が当たるよう調節した。XANESスペクトルの解析にはAthenaソフトウェアを用いた。

4. 実験結果と考察

図2に各充放電状態におけるXANESスペクトルを示している。Naイオン挿入脱離過程では初期状態から1.5Vに放電することによりV K-edgeが低エネルギー側へシフトし、初期状態の開回路電位である3.2Vまで充電することにより元のエネルギー位置までシフトし、標準試料と比較したところ $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ の可逆的な酸化還元が起こることが確認された。一方でNaイオン脱離挿入過程ではV K-edgeの明瞭なシフトは確認されなかったが、1s軌道から3d軌道への禁制遷移を示すpre-edge領域において初期状態から充電することによりピークの増加、3.2Vまで放電することにより減衰が見られた。このことから、Vの3d軌道においてホールの生成と消失が起こっており、VがNaイオン脱離挿入過程においても電荷補償を担っていることが明らかとなった。

5. 今後の課題

今回、Naイオン脱離挿入過程において明瞭なシフトは確認されなかった。これは高電位における電解液の電気分解のために充電がうまく進行しておらず、 $\text{NaV}(\text{SO}_4)_2$ の充電深度が深くまで進行していないためであると考察している。そのため、電位窓の広い電解質を用いて $\text{NaV}(\text{SO}_4)_2$ の充電深度を深めることが今後の課題である。また、より細かい充電状態における酸化状態の観察を行い、電解液の電気分解が優先的に起こる電位を調査することも必要である。

6. 参考文献

- 1 P. Barpanda, G. Oyama, S. I. Nishimura, S. C. Chung and A. Yamada, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 1–8.
- 2 P. Singh, K. Shiva, H. Celio and J. B. Goodenough, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 3000–3005.

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)

“Amorphous $x\text{NaF}-\text{FeSO}_4$ Systems ($1 \leq x \leq 2$) with Excellent Cathode Properties for Sodium-Ion Batteries”
Ayuko Kitajou, Hiroyoshi Momida, Takahiro Yamashita, Tamio Oguchi, Shigeto Okada
ACS Appl. Energy Mater., 2019, **2(8)**, 5968–5974.

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)

Eldfellite, $\text{NaV}(\text{SO}_4)_2$, XANES

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。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2022年 4月)

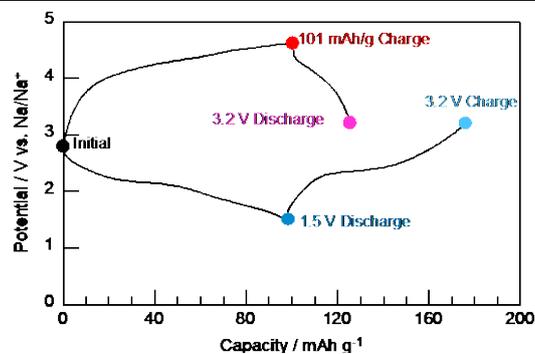


図1 $\text{NaV}(\text{SO}_4)_2$ の充放電プロファイル

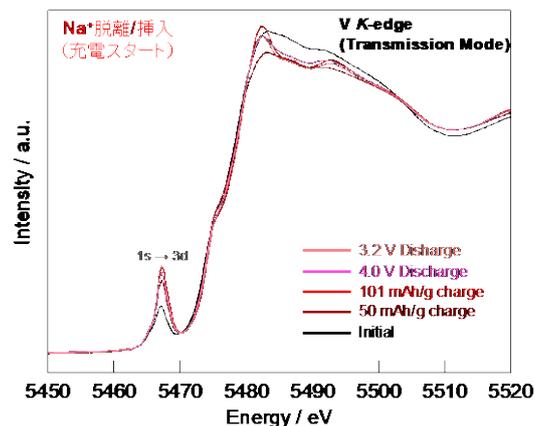
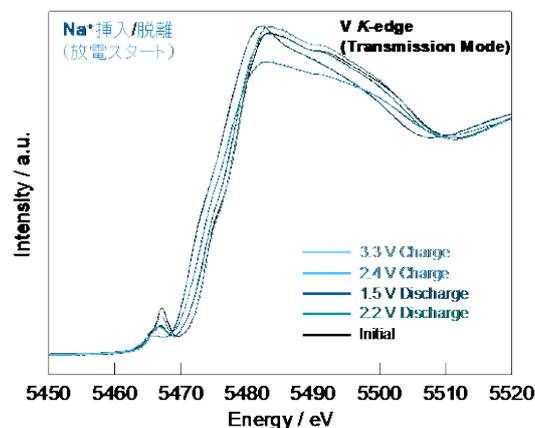


図2 $\text{NaV}(\text{SO}_4)_2$ の各充放電状態における *ex-situ* XANES スペクトル