

(様式第 5 号)

XANES 測定を用いたナトリウムイオン二次電池用正極活物質の 充放電機構の解明

Charge-discharge mechanism of cathode materials for sodium ion batteries

喜多條 鮎子¹、雷 文輝²、小林 栄次¹
Ayuko Kitajou¹, Wenhui Lei², Eiji Kobayashi¹

¹京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット、²九州大学 総合理工府
¹ESICB, Kyoto University, ²ASEM, Kyushu University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）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 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二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。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

ナトリウムイオン二次電池用正極として検討を進めている NaF-FeO 混合正極の充放電機構について検討を進めるため、充放電サイクル後の電極ペレットについて XANES 測定を行った。その結果、4.0 V までの充電反応では鉄の価数変化が見られたものの、4.0 V 以上では電解液の分解などの副反応が主な反応である可能性が明らかとなった。

(English)

XANES of Fe K-edge of NaF-FeO composite cathode was measured to examine the oxidation states after charge or discharge. In charge process, the Fe K edge shifted to higher energy up to a voltage of 4.0 V, and there was no further movement of the edge between 4.0 and 4.5 V. The charge reactions between 4.0 and 4.5 V has not occurred with extraction of sodium, and this reaction included other side reactions such as electrolyte decomposition.

2. 背景と目的

Li イオン電池の大型化につれ、エネルギー密度の増大に加え、電極材料のコストと環境負荷低減が大きな課題となっており、負極では Li から Na へ、正極では Co から Fe 系正極へと研究対象がシフトしつつある。これらの要求課題を両立しうる正極材料候補の一つとして、 $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^0$ のコンバージョン反応を用いた大容量鉄系正極がある。その中でも、我々は高電圧 FeF_3 と大容量 Fe_2O_3 正極双方の特徴を併せ持つハイブリッド正極である FeOF に着目し、簡易合成法の確立及び、その対 Li、対 Na 電池特性についてこれまで検討してきたところ、 FeOF は Li、Na 電池どちらの場合でも、良好な正極特性を示すことが明らかとなっている^{1,2)}。さらに、同じ鉄系コンバージョン正極であり、比較的過電圧の小さい FeS_2 正極について検討し、式（1）のような充放電メカニズムであることを明らかとしてきた³⁾。



しかしながら、このようなコンバージョン正極は初期構造に Li や Na を含有していないことから、炭素負極や合金負極とのイオン電池を構成できないという問題を抱えている。そこで、コンバージョン正極の放電生成物である NaFeOF や Na_2FeS_2 の構造についての詳細を明らかとし、このような化合物の合成が可能であるかについて第一原理計算を絡めた検討を進めている。そこで本研究では、コンバージョン正極の放電生成物と同じ組成を有する NaF-FeO 混合正極だけでなく、NaF-MnO 混合正極や FeS_2 正極などのさらに詳細な充放電メカニズムについて解析を進めるため、中心金属の電子状態や局所構造について XANES や EXAFS 測定を行い、得られた第一原理計算での結果と合わせて検討を行う。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

FeS₂、NaF-FeO混合正極及び、NaF-MnO混合正極の充放電試験には、2032コインタイプセルを用いた。電極ペレットは、活物質、導電材であるアセチレンブラック及び、結着剤であるポリテトラフルオロエチレンを70：25：5（重量比）で混合し、成形したものを用いた。電解液には1 M-NaClO₄/PC、負極にはナトリウム金属を用いた。S K-edge EXAFに用いた電極ペレットは、放電、充電後のコインセルを解体しDMC溶液で洗浄したものを用いた。ここで、すべての電極ペレットは大気に触れさせないため、S K-edge XANES測定用サンプルはカプトン膜で密閉した。また、Sの標準試料としてS、FeS₂、FeSを用いた。XANES測定は、XANESのシグナル強度を稼ぐため、九州シンクロトロン光研究センターのシンクロトロン光を光源（BL 11）に用い、蛍光法で行った。Fe及び、Mn K-edge XANES測定は、上記の方法で充放電後の解体・洗浄後、金属の価数変化を防ぐため、すべてアルミラミネートで密閉した。また、XANES測定は、透過法を用いて行った。

4. 実験結果と考察

FeS₂正極へ電気化学的に0.5 Na挿入した場合のS XANES スペクトルは、これまでの結果と同様に、(S-S)²⁻とS²⁻に由来するXANESスペクトルが観察され、Na挿入量が増加するにつれて、(S-S)²⁻からS²⁻のピークへと変化していき、XRD測定などの結果と同様にFeS₂の初回放電反応は、FeS₂と放電反応により生成したNa₂FeS₂のような他の物質の2相が共存する二相共存反応であることが確認できた。また、鉄のメスbauer測定の結果から、FeS₂は低スピン2価であることが確認できており、放電反応が進むにつれて、FeS₂に由来するメスbauerピークは見られなくなり、他の結晶構造をもつ低スピン2価の状態へと変化していくことも明らかとしている。現在、DFT計算を用いたNa₂FeS₂の結晶構造について検討を進めており、メスbauerにより得られた鉄のスピン状態や今回得られた硫黄のXANES測定の結果と合わせてFeS₂正極の放電生成物の解析を進めていく。

次に、図1にNaF-FeO混合正極の充放電曲線、XANES測定点及び、XANESスペクトルを示す。NaF-FeO混合正極の充電上限電圧を4.5 Vまで引き上げた場合、著しいサイクル劣化が生じる。この原因として電解液の分解が考えられるが、実際に電解液の分解のみが進行し、鉄の価数変化が進行していないのかについて検討するため、充電上限電圧を4.0、4.3、4.5 Vで充電反応を止めた電極ペレットのXANES測定を行った。その結果、4.0 Vでは、Feの吸収端位置は初期の状態から大きく高エネルギー側へシフトし、4.3 V、4.5 Vと上限電圧が上がるにつれて、若干高エネルギー側へシフトしていることがわかる。このことから、4.3 V以上の充電反応は、鉄の価数変化よりも電解液の分解のような副反応が優先的に進行しているものと考えられる。

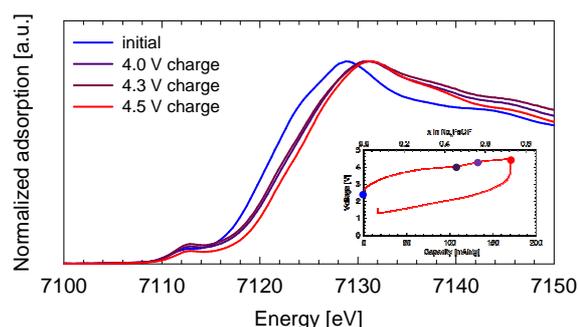


図1 NaF-FeO混合正極の充放電曲線及び、XANES測定結果

5. 今後の課題

硫化物正極の充放電測定の際に、1M NaClO₄/PC溶液を用いて検討を進めてきたが、一般的に硫化物正極では非水系電解液へ多硫化物として溶出することが知られている。溶出を最小限に抑え、実際どのような放電生成物が得られているかを検討するためには、イオン液体系電解液を用いる必要がある。しかしながら、現在の測定方法では、XANES測定に蛍光法を用いて検討しているが、電極内に含まれる硫黄の濃度が十分でなくてはならない。そのため電極ペレットを用いて測定している。しかしながら、イオン液体を用いた充放電測定を行う際に、粘度の高いイオン液体が電極内に十分拡散しないため、電極ペレットを用いた測定を行うことができない。そこで、塗布電極を用いた測定を行う必要があるが、現行の蛍光法ではXANES測定における十分な感度が得られないことが明らかとなった。今後詳細な検討を進めるためには、全電子収量法など他の測定方法の適応などについて検討を進める必要があると考えている。

6. 参考文献

- 1) A. Kitajou, H. Komatsu, R. Nagano, S. Okada, *J. Power Sources*, **243** (2013) 494.
- 2) 喜多條、長野、堀、ニコライ、岡田、電気化学会第80回大会要旨、3E25 (2013).
- 3) A. Kitajou, J. Yamaguchi, S. Hara, S. Okada, *J. Power Sources*, **247**, 391-395 (2014).

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)

岡田重人、喜多條鮎子、長野林太郎、小林栄次
ナトリウム電池用の正極活物質およびその製造方法
特願 2013-100561

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, J. Yamaguchi, S. Hara, S. Okada
Reaction Mechanism of a Pyrite-Type FeS₂ Cathode during Discharge and Charge Process for Sodium Secondary Batteries
J. Power Sources, **247**, 391-395 (2014).

○喜多條鮎子, 堀 博伸, 岡田重人
アルカリフッ化物 - 鉄酸化物混合正極の電気化学特性
第54回電池討論会、2013年10月6日-9日、大阪

○喜多條鮎子, 長野林太郎, Nikolay Dimov, 堀 博伸, 岡田重人
鉄系オキシフロライド正極のナトリウムイオン電池特性
電気化学会第80回大会、2013年3月29日-31日、仙台

○Ayuko Kitajou, Hironobu Hori, Eiji Kobayashi, Shigeto Okada
Cathode Properties of AF-iron oxide (A=Li and Na) Composite cathode for lithium and sodium ion batteries
64th Annual Meeting of ISE、2013年9月8日-13日、メキシコ

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)

XANES・ナトリウムイオン二次電池

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(2014年度実施課題は2016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:	H26年 10月)
② 研究成果公報の原稿提出	(提出時期:	H26年 3月)