

(様式第5号)

X線分光法を利用した次世代二次電池用電極材料開発 (III) Development of electrode materials for next-generation secondary batteries using X-ray analysis

喜多條 鮎子、小林 栄次、百崎 恭子、伊舎堂雄二、河村祐希、瀬戸山寛之、岡島敏浩
Ayuko Kitajou, Eiji Kobayashi, Kyoko Momosaki, Yuji Ishado, Yuki Kawamura,
Hiroyuki Setoyama*, Toshihiro Okajima*

九州大学、*九州シンクロトロン光研究センター
Kyushu University, Saga LS

- ※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（トライアルユースを除く）。
- ※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）

非晶質 NaF-FeSO₄ の充放電反応機構について、XANES 及び、EXAFS 測定により検討を行った。その結果、充放電反応は、Fe²⁺/Fe³⁺レドックスにより進行し、さらに、充電後の Fe-O(F)間距離の変化はわずかであることが明らかとなった。この少ない Fe-O(F)間距離の変化が良好なレート特性に寄与していることが示唆された。

(English)

The charge-discharge reaction mechanism of amorphous NaF-FeSO₄ was investigated by XANES and EXAFS measurement. From the XANES spectra, the charge-discharge reaction of amorphous NaF-FeSO₄ was caused by the Fe²⁺/Fe³⁺ redox reaction. In addition, the change of Fe-O(F) bond was small during initial charge process. This result may contribute to good rate capability of amorphous NaF-FeSO₄.

2. 背景と目的

太陽光や風力のような再生可能エネルギーの高効率利用に向け、電力平準化用エネルギー貯蔵システムが必須であり、高安全性・安価・大容量を兼ね備えた定置型大型蓄電池が必要不可欠である。定置型大型蓄電池として、市販されている電池の中で最大のエネルギー密度を有しているLiイオン二次電池の大型化が期待されている。しかしながら、現行のLiイオン二次電池の大型化はコストパフォーマンスを考慮した場合、現実的ではない。この定置型大型蓄電池候補の一つとして、キャリアをレアメタルであるLiから環境負荷の小さいNaに置き換えたNaイオン二次電池が注目され、活発に研究開発が進められている。現状のNaイオン二次電池用正極としては、Liイオン二次電池でも用いられている層状岩塩構造を有するNaMO₂系が中心に検討が進められているが、Naのイオン体積はLiの2倍、分子量は3倍という点から、正極特性としてはさらなる改善が必要不可欠である。一方で、我々はこのイオン体積の大きなNaの挿入脱離に有利な構造として、非晶質NaF-FeSO₄について検討を進めてきた¹⁾。その結果、NaF添加量を最適化することに可逆容量増大に加え、レート特性・充放電過電圧の低減が可能であることを見出した。今回はこの非晶質NaF-FeSO₄について、充放電反応後のFeの価数変化に加え、Fe周辺の局所構造について検討を行った。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

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った。サンプルは、

Na を電気化学的に挿入・脱離した NaF-FeSO₄ 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 で打ち抜き成型した。電気化学的に Li を挿入した電極ペレットを作製するために、電解液に 1M-NaPF₆/PC、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・乾燥させたものをアルミラミネート内に密閉したものをサンプルとして用いた。

4. 実験結果と考察

図 1 に結晶質 NaFeSO₄F 及び、非晶質 NaF-FeSO₄ のレート特性を示す。その結果、非晶質試料であるにもかかわらず、良好なレート特性を示すことが明らかとなった。さらに、非晶質試料は結晶質に比べ、可逆容量も大きいことがわかる。この結果について検討を行うため、Fe K-edge XANES 測定を

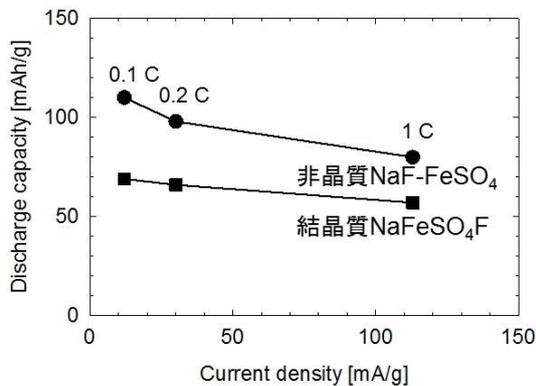


図1 結晶質及び、非晶質NaFeSO₄Fのレート特性

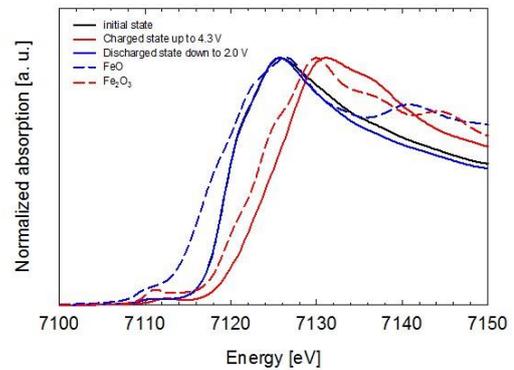


図2 充放電後非晶質NaF-FeSO₄のXANESスペクトル

行った (図 2)。その結果、NaF-FeSO₄ は鉄の Fe²⁺/Fe³⁺ にて充放電が進行している。また、XANES プロファイルも初期の状態と Na 挿入脱離後の試料 (2.0 V 放電後) においてもほとんどプロファイルに変化は見られなかった。このことから、Fe の電子状態や配位状態は大きく変化していないと推測できる。詳細について検討を行うため、EXAFS 領域についてフーリエ変換を行い、動径分布関数の計算を行った (図 3)。この結果、非晶質試料であるため、初期状態においても第 2 配位圏に存在すると考えられる Fe-Fe 間距離に由来するピークは観測されず、Fe-O(F)間を示すピークのみが確認された。また、Na を脱離させた 4.3 V 充電後の試料においては、Fe-O(F)間距離が若干縮む傾向が見られた。一般的に結晶試料では、Na 脱離に伴い、結晶の単位体積が大きく縮むため、Fe-O(F)間距離の変化も大きくなる。しかしながら、非晶質試料では、その変化量が小さい可能性が示唆された。この局所構造変化が小さいことがレート特性に寄与している可能性が示された。

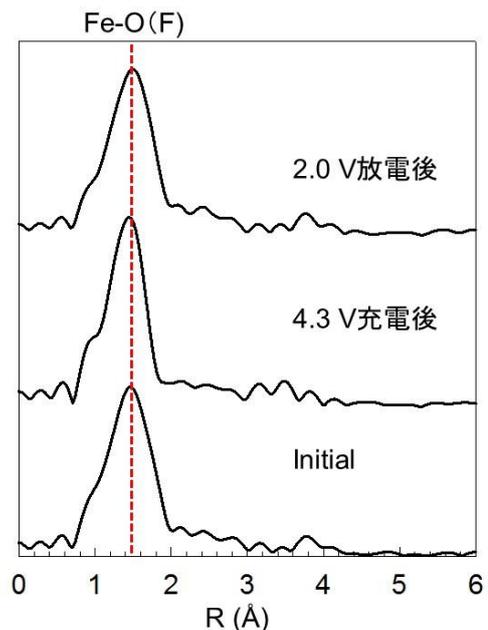


図3 計算された充放電後の非晶質NaF-FeSO₄の動径分布関数

5. 今後の課題

今回の結果により、非晶質試料では、Fe-O(F)間距離の変動が小さいことが明らかとなった。この結果と、結晶質試料の変化量との比較を行い、実際に非晶質試料における電極反応時の体積変化の比較を行い、Na イオン二次電池用正極における非晶質試料の有用性について検討を深める予定である。

6. 参考文献

1) 喜多條ら、第 56 回電池討論会要旨集、3C02 (2015)。

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)

山下ら、電気化学会第 84 回大会要旨集、PS52 (2017)。

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）

ナトリウムイオン二次電池、XANES、非晶質正極

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（2016年度実施課題は2018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： | 2017 年 8 月） |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | （提出時期： | 年 月） |