

(様式第 5 号)

NXAFS を利用した次世代蓄電池用電極材料の開発 Development of active materials for next generation batteries using NEXAFS

喜多條 鮎子¹、坂本 遼²
Ayuko Kitajou¹, Ryo Sakamoto²

¹ 山口大学、²九州大学
¹ Yamaguchi University, ² Kyusyu 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）

非晶質 NaF-FeSO₄ の局所構造について明らかとするため、NaF、非晶質 NaF-FeSO₄ 及び、結晶質 NaFeSO₄F の F の K 吸収端の XANES 測定を行った。また、XANES スペクトルの結果について詳細に理解するため、DFT 計算を行った。その結果、結晶質 NaFeSO₄F の F の K 吸収端のピークの変化は、鉄の d 軌道の電子状態の情報が含まれることが明らかとなった。

(English)

To confirm the local structure of the obtained NaF-FeSO₄ carbon composite, we measured XANES spectra of F K-edge for NaF, amorphous NaF-FeSO₄ and crystalline NaFeSO₄F. As the result, the first peak positions were 686 eV (NaF), 687 eV (amorphous NaF-FeSO₄) and 682 eV (crystalline NaFeSO₄F). To clarify this phenomenon, we calculated the F K-edge XANES spectra of NaF and crystalline NaFeSO₄F using DFT calculations. This lower energy peaks of crystalline NaFeSO₄F indirectly included information regarding the electronic structures of d (Fe) states.

2. 背景と目的

コストパフォーマンスが重要視される大型蓄電池としては、正極にレアメタルである Co や Li を用いた酸化物を利用する現行の Li イオン電池は適さない。そのため、次世代大型蓄電池としては、正極を Co から Fe や Mn、負極を Li から Na へ置き換えた Na イオン二次電池の構築が期待されている。この Na イオン二次電池用正極材料として、ポリアニオン系正極はイオン半径の大きな Na の挿入脱離に適した構造を有しているだけでなく、ポリアニオンに SO₄ を用いたアルオダイト型 Na₂Fe₂(SO₄)₃ の作動電位が 3.8 V vs. Na⁺/Na と報告されている Fe²⁺/Fe³⁺ レドックスの中で最高の作動電圧を示すことが報告された[1]。しかしながら、その理論容量は分子量の重たい SO₄ を 3 つ含んでいることから 120 mAh/g に留まっている。一方、SO₄ を電気陰性度の高い F に置き換え、高電圧化・高容量化を同時に狙った系として、NaFeSO₄F がある。しかし、NaFeSO₄F では、平均作動電圧が 3.5 V と高電圧を示すものの、その実容量はほとんど得られていない[2]。本研究室では、この系に対して、NaF-FeSO₄ 混合正極をメカニカルミリング法により調製することで、非晶質 NaF-FeSO₄ が得られ、その可逆容量が 80 mAh/g まで取り出すことに成功している。さらに、一般的な非晶質試料では結晶試料とは異なり、Na の添加量を増減させることが可能である。この利点に着目し、添加する NaF 量を鉄に対して 1 ~ 2 倍のモル比を添加した非晶質 xNaF-FeSO₄ (x=1, 1.2, 1.5, 1.7, 2) の試料を調製し、x=1.5 において、114 mAh/g の可逆容量が得られるだけに留まらず、充放電過電圧が低減し、良好な電気化学特性を有

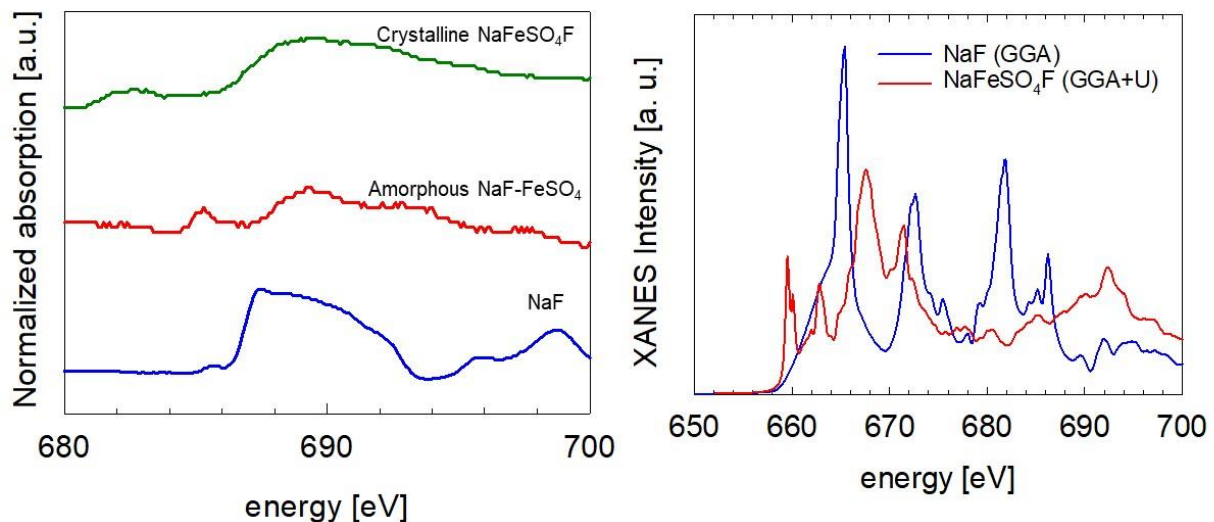
することを見出した。しかしながら、過剰に添加した NaF の存在がどのような状態で存在しているのかについては明らかにできていない。しかしながら、理論計算を用いたフッ素の理論 XANES プロファイルを算出した結果、Na や Fe よりも F の XANES プロファイル変化が顕著である可能性が見出された。さらに、Fe の電子状態は、K 端よりも L 端の方が反映されやすいと推測され、理論計算と組み合わせた非晶質材料の局所構造解析に有利であると考えている。そこで本課題では、NaF-FeSO₄ 混合正極の鉄の L 端及び、フッ素の K 端の NEXAFS 測定を行い、非晶質試料の構造状態を紐解いていく事を目的としている。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

測定サンプルには、NaF-FeSO₄コンポジット粉末・NaF粉末・結晶質NaFeSO₄F粉末を用いた。各サンプルは、大気中の水分との反応を防ぐため、試料搬送導入機内に密閉し持ち込み、試料導入室に入れ、真空引きを行った。また、各サンプルは、FのK吸収端 (696 eV) の測定は転換電子収量法を用いて測定を行った。

4. 実験結果と考察

図1にNaF、結晶質NaFeSO₄F及び、非晶質NaF-FeSO₄のFのK吸収端を示す。その結果、各サンプルの初期ピークのエッジポジションは、686 eV (NaF)、687 eV (非晶質NaF-FeSO₄)及び、682 eV (結晶質NaFeSO₄F)であった。これまでに測定した、Na及び、Fe K吸収端のXANESプロファイルは、NaF、結晶質NaFeSO₄F及び、非晶質NaF-FeSO₄とサンプルが異なってもほとんど変化がみられてなかった。しかしながら、フッ素については、ピーク形状も大きく異なることが明らかとなった。この要因について、DFT計算を用いた検討を行った(図2)。その結果、結晶質NaFeSO₄Fの初期ピーク位置は、NaFよりも低いエネルギーに確認された。これは、非占有の鉄d軌道のスピン状態と強くハイブリダイズするFの1sから非占有のFのp軌道への遷移に起因することが明らかとなった。すなわち、フッ素原子周辺に鉄が存在し、鉄の電子状態がフッ素の電子状態に影響を及ぼすために、フッ素のピーク位置に大きく影響していることが示唆された。そのため、非晶質NaF-FeSO₄についても、フッ素の初期ピーク位置は低エネルギー側へシフトしていることから、得られた非晶質材料は、NaFとFeSO₄の混合物ではなく、Na-F-Fe-SO₄がマトリックスを形成し、鉄がフッ素の電子状態に影響を与えていることが明らかとなった。



(左) 図1 NaF、非晶質NaF-FeSO₄及び、結晶質NaFeSO₄FのF K-edge XANES スペクトル

(右) 図2 DFT計算により得られたNaF及び、結晶質NaFeSO₄FのF K-edge XANES スペクトル

5. 今後の課題

これまで、FeSO₄をベースとした混合正極の可能性について検討を進めてきた。今後は、更なるエネルギー密度の増大を目指し、鉄からマンガンやバナジウムといった多電子反応が期待できる化合物をベースとした混合正極の可能性について明らかとしていく。

6. 参考文献

[1] P. Barpanda, G. Oyama, S. Nishimura, S. -C. Chung and A. Yamada, *Nat. Commun.*, **5**, 4358 (2014).

[2] P. Barpanda, J.-N. Chotard, N. Recham, C. Delacourt, M. Ati, L. Dupont, M. Armand and J.-M. Tarascon,

Inorg. Chem., **49**, 7401 (2010).

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)

A. Kitajou, Y. Ishado, A. Inoishi, S. Okada

Amorphous $x\text{LiF-FeSO}_4$ ($1 \leq x \leq 2$) composites as a cathode material for lithium ion batteries

Solid State Ionics, **326**, 48 (2018).

A. Kitajou, Y. Ishado, T. Yamashita, H. Momida, T. Oguchi, S. Okada

Cathode Properties of Perovskite-type NaMF_3 ($M = \text{Fe, Mn, and Co}$) Prepared by Mechanical Ball Milling for Sodium-ion Battery

Electrochimica Acta, **245**, 424 (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、転換電子収量法、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(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:	2019 年 3月)
② 研究成果公報の原稿提出	(提出時期:	年 月)