

(様式第5号)

XAFS を利用した Na イオン二次電池用新規フルオロリン酸系正極の充放電反応機構の解明

The charge-discharge mechanism of the fluorophosphates cathode for Na-ion batteries

中本康介、西尾陽

Kosuke Nakamoto, Akira Nishio

九州大学

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）

新規 Na イオン電池用正極材料 $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ の充放電前後における Cr の価数変化について検討を行なった。充放電測定では充電容量も放電容量も確認されたが、XAFS による評価では Cr の価数変化は見られなかった。その要因として、充放電中における電解液の酸化分解により自己放電が起り、材料が還元されたためであると考えられる。

(English)

We investigated the valence change of chromium during the charge-discharge measurement for $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ which is the novel cathode material for Na-ion batteries. Although the electric capacity was observed in the charge-discharge measurements, the valence change of chromium was not confirmed by the XAFS measurement. The reduction of the charged $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ is considered caused by the oxidative decomposition for the electrolyte and the self-discharge during the charge-discharge process.

2. 背景と目的

近年、現行の Li イオン電池からコストパフォーマンスの優れたポスト Li イオン電池への変遷が期待されている。その中でも Na イオン二次電池はクラーク数の高い Na を用いることや、Li イオンの技術・学術的な応用が利きやすいことから注目されている¹⁾。一方で、 Na^+/Na の酸化還元電位は Li^+/Li の酸化還元電位より 0.35 V 高く、電池電圧としては必然的に低い値となってしまう。

この問題の解決のためにこれまで高電位系正極の探索が盛んにおこなわれてきた。結晶構造のフレームワークの一部に SO_4^{2-} や PO_4^{3-} などのポリアニオンを採用しインダクティブ効果を用いることで正極の酸化還元電位を高めることができる。耐熱分解性や難水溶性を考慮し PO_4^{3-} のポリアニオンを組み込んだ NASICON 型化合物 ($\text{Na}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$) は広く研究されており、東京大学の山田らのグループは $\text{Na}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ が Na 系 NASICON 型化合物において最高電位である 4.5 V vs Na^+/Na で充放電することを見出した²⁾。

本実験で用いる材料は $\text{Na}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ の PO_4^{3-} の 1 つを、3 つの F に置換した $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ であり、インダクティブ効果の増大に伴う更なる充放電電位の増加を狙う材料である。本課題では、充放電反応後の Cr の価数変化観察による充放電反応機構の解明を狙った。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

$\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ は NaF と CrPO_4 をモル比 3:2 で混合し、ペレット成型後 Ar 中にて焼成することにより得

た。測定サンプルには、Al箔に $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 合材スラリーを塗布し乾燥させたシート電極を用いた。合材スラリーは $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$:アセチレンブラック:結着材を重量比70:25:5にてNMP中で混合させることにより作製した。電気化学的にNaを挿入したシート電極を作製するために、電解液として1 M NaPF_6 in EC:DEC 1:1 in vol.、負極にNa金属を用いた2032コインセルにて各容量規制条件での充放電測定を行ない、そのコインセルをAr雰囲気下のグローブボックスで解体し、DMCで洗浄・乾燥させた電極をポリエステルラミネートフィルム内に密閉したものをex-situ XANES測定用サンプルとして準備した。充放電時の容量規制は充電過程では満充電時とその1/2、2/3、5/6となる容量で、放電過程では事前に測定した満放電時とその1/2、3/4となる容量で行なった。

4. 実験結果と考察

図1に $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 正極の充放電前後におけるCrのK吸収端XANESスペクトルを示す。結果として、 $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ の全測定サンプルにおいてスペクトルはほぼ一致し吸収端のシフトは見られず、Crの価数変化は観察されなかった。電気化学的手法を用いた充放電測定では充電は理論容量まで行なわれたものの、放電ではその半分も満たない容量と留まっており大きい不可逆容量が見られた。また、充電後の開回路電圧は経時ごとに大きく低下していき、高電圧が印加されることによる電解液の酸化分解が起こることが示唆されている。本実験で用いた測定サンプルは充放電測定終了後からコインセル分解までに数時間経っており、その間に電解液の電気分解、およびセルの自己放電が起こったことで充電状態の $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ が還元されたものと考えられる。一方で、全ての $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ サンプルにおいて Cr_2O_3 標準試料のK吸収端エネルギーとは異なる位置にスペクトルが得られた。この結果、初期状態、および自己放電後のCrの価数が3価からわずかにずれている可能性が示唆された。

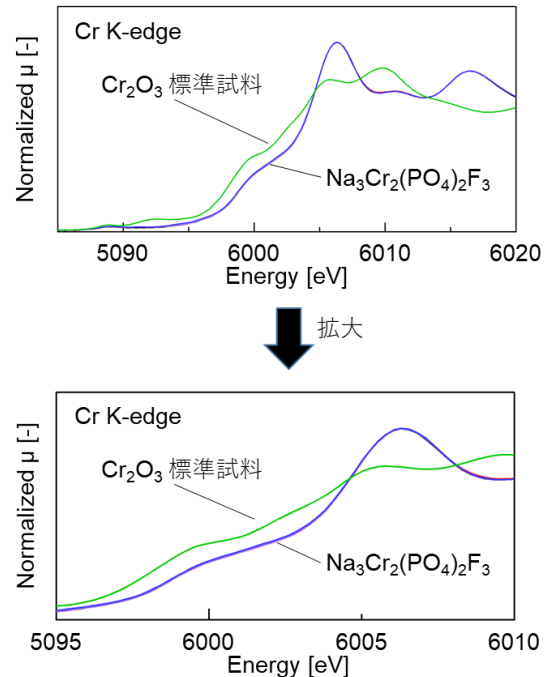


図1 $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 正極の充放電前後におけるCr K-edge XANES スペクトル

5. 今後の課題

充放電測定終了後からコインセル分解までの時間を最小に抑え電解液の電気分解及びセルの自己放電を防ぐことで $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ の還元を抑制し、ex-situ XAFSによるCrの価数評価を再度行う必要がある。また、初期状態及び充放電後の価数について結晶学的にも議論するために、X線回折による結晶構造解析も行ない明らかにしていく必要がある。

6. 参考文献

- 1) Naoaki Yabuuchi, Kei Kubota, Mouad Dahbi, and Shinichi Komaba, Chem. Rev. 2014, 114, 11636–11682.
- 2) Kosuke Kawai, Wenwen Zhao, Shin-ichi Nishimura, and Atsuo Yamada, ACS Appl. Energy Mater. 2018, 1, 928–931.

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)

K. Chihara, A. Kitajou, I. D. Gocheva, A. Okada and J. Yamaki
Cathode properties of $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [M: Ti, Fe, V] for sodium-ion batteries
J. Power Sources, **227**, 80-85 (2013).

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)

ナトリウムイオン電池、フルオロリン酸系正極、X線吸収分析

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(2019年度実施課題は2021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: 2021年 3月)