

(様式第 5 号)

ポリアニオン系電極材料のエックス線吸収測定による電極反応解析

Evaluation of the electrochemical reaction in the polyanion-type electrode material by XAS

猪石篤、西尾陽

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）

$\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 等のポリアニオン化合物について、充放電前後の酸素の K 吸収端、遷移金属の L 吸収端の XAS 測定を行った。 $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ から Na イオンを脱離させると、クロムよりも酸素が電荷保障に強く寄与することが示唆された。

(English)

XAS measurements were conducted by using $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ before and after the charge-discharge measurement. As a result, it was assumed that oxygen redox was occurred during charge-discharge of the $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

2. 背景と目的

酸化物系全固体電池は、電解質と電極を焼成によって接合させる際に副反応が生じ、大きな界面抵抗が生じる。申請者はこれまで単一材料が正極、負極、固体電解質の全ての機能を有する「单相型全固体電池」の研究を行っており、ポリアニオン化合物の $\text{Li}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 及び $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を用いた全固体電池に注力して研究を行っている。 $\text{Li}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ では負極で $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 、正極で $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$ の反応が起こり、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ では正極で $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 、負極で $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ の反応が起こる。これらの反応は可逆的に起こるが、集電体表面全体で均一に進行しない可能性が示唆されている。変色している箇所が観察されるが、これはおそらく電気化学反応が起こっている箇所である。この変色と電気化学反応の関係を明らかにすることは、全固体電池の界面抵抗の起源を明らかにするうえで大変重要である。一方で最近、单相型全固体電池としても利用可能な高電圧正極材料の $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ を見出していたが、この材料の正極の反応の酸化還元機構が明らかになっていない。本研究では、ポリアニオン化合物の電池材料としての酸化還元機構を XAFS 測定により明らかにする。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

充放電前後の電池をグローブボックス中でトランスファーベッセルに封入し、大気非接触の環境で測定に持ち込んだ。BL12を用いて、電子収量法によりTiのL吸収端、CrのL吸収端およびVのL吸収端の範囲のXAFS測定を行った。

4. 実験結果と考察

図1に $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ の充放電カーブと酸素K吸収端及びクロムL吸収端のEXXS線吸収スペクトルを示す。充電後の正極では、532 eV付近で強度が増加しており、充電により酸素レドックス(酸素による電荷保障)が起こっていることが示唆された。一方でクロムのL吸収端から、充電により高エネルギー側へのシフトが観測されたが放電では戻らず、電荷補償は主に酸素原子の寄与が大きいことが示唆された。一方で、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 及び $\text{Li}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ では充放電で明確なピークシフトが見られなかった。

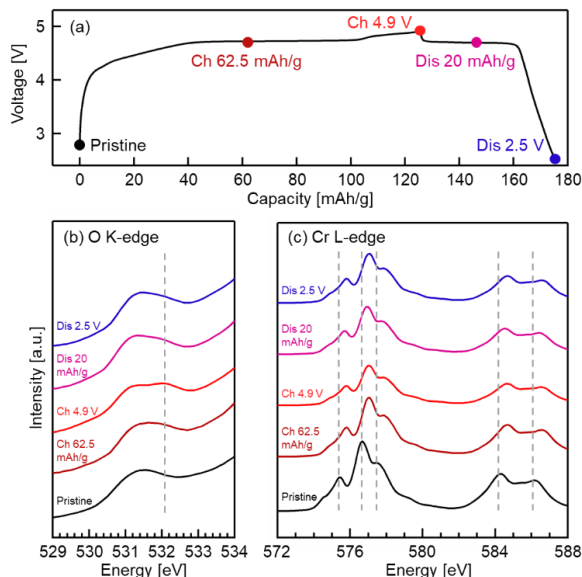


図1 $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ の充放電カーブ(a)とO K吸収端(b)及びCr L吸収端(c)のXASスペクトル

5. 今後の課題

$\text{Li}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ で充放電によるピークシフトが観測されなかったのは、電極部分を研磨しすぎてしまったためと考えられ、測定領域について再検討する必要がある。

6. 参考文献

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)

1. Atsushi Inoishi, Akira Nishio, Ayuko Kitajou, Shigeto Okada, "Single-Phase All-Solid-State Silver Battery using $\text{Ag}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ as anode, cathode, and electrolyte", *Chemistry Select*, 2018, 3, 9965-9968.
2. Akira Nishio, Atsushi Inoishi, Ayuko Kitajou, Shigeto Okada, "Effect of Li_3BO_3 addition to NASICON-type Single-Phase All-Solid-State Lithium Battery Base on $\text{Li}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ", *Journal of the ceramic society of Japan*, 2019, 127, 18-21.
3. Atsushi Inoishi, Akira Nishio, Yuto Yoshioka, Ayuko Kitajou, Shigeto Okada, "Single-Phase All-Solid-State Lithium Battery Based on $\text{Li}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ for High Rate Capability and Low Temperature Operation", 2018, *Chemical Communications*, 2018, **54**, 3178-3181.

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)

$\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 、酸素 K 吸収端、クロム L 吸収端

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: 2021年 4月)