

(様式第 5 号)

XANES を用いた Li 及び、Na 電池用正極の

充放電メカニズムの解明

Charge-discharge mechanism of cathode materials for Li-ion and Na-ion batteries using XANES

小林栄次¹、喜多條鮎子²、首藤かなり³、岡島敏浩⁴

Eiji Kobayashi¹, Ayuko Kitajou², Kanari Shuto³, Toshihiro Okajima⁴

1 九州大学先導物質化学研究所

2 京都大学学際融合教育推進センター

3 九州大学大学院総合理工学府

4 九州シンクロトロン光研究センター

1 Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

2 Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries Interplay Between Experimental and Theoretical Studies, Kyoto University

3 Department of Applied Science for Electronics and Materials, Kyushu University

4 Kyushu Synchrotron Light Research Center

- ※ 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）

in situ XANES 測定を用いて NaFeF_3 の充放電反応機構について検討した。その結果、中心金属である鉄の酸化還元反応が充放電反応に寄与していることが確認された。また、充電過程 4.0 – 4.3 V の範囲では鉄の K 吸収端のシフトは極めて小さくなっており、ほとんどが電解液の分解などの副反応である可能性が示唆された。

(English)

Excellent X-ray absorption spectra were obtained at the Fe K-edges using the electrochemical cell for in situ XANES measurement. The charge and discharge reaction of NaFeF_3 between 4.3 V and 1.9 was advanced by $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redox reaction. There was very little shift Fe K-edge region between 4.0 and 4.3V, and this reaction included other side reactions such as electrolyte decomposition.

2. 背景と目的

リチウムイオン二次電池の大型化に伴い、高エネルギー密度を有し、安価であるといった、相反する特徴を有する正極活物質の探索が進められている。高エネルギー密度化に向けては、可逆容量だけでなく高電圧を発現可能な正極活物質が注目されている。安価な正極活物質としては、大容量が実現可能である鉄系コンバージョン正極がある。さらには、負極にレアメタルであるリチウムからナトリウムを利用したナトリウムイオン二次電池の開発が活発に進められており、次世代大型蓄

電池の研究開発は、近年盛んに進められている。中でも、特に正極・負極の充放電メカニズムの解明が新規正極活物質の探索において必要不可欠とされており、TEM・XANES・XRD などミクロな観点からの研究が進められている。本研究室においてもこれまで、鉄系コンバージョン正極である FeS_2 や FeOF 正極の充放電メカニズムを明らかとするために、*ex situ* XANES を用いた検討を進め、電池内でどのような構造変化・価数変化などが起こっているかについて明らかとしてきた[1, 2]。しかしながら *ex situ* 測定では、電池反応が終了し、電極活物質が完全に安定な状態となった構造や価数変化の情報しか得られず、実際に電池反応進行中の中間物質の存在などについての議論を行うことはできない。そこで本研究では、Na イオン二次電池用正極活物質としてこれまでに検討してきた高容量正極である NaFeF_3 [3]の充放電サイクル中の構造変化・価数変化について *in situ* 電気化学セルを用いた XANES 測定を行う。さらには、Li イオン二次電池用正極活物質として期待される高容量混合正極材料 LiF-MnO の充放電サイクル中の構造変化・価数変化について *ex situ* の XANES 測定を行う。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

BL11 において、作成した *in situ* XANES 測定用電気化学セルあるいはアルミラミネートセルを用い、Fe K 吸収端 *in situ* EXAFS 測定を透過法にて行う。電気化学セル・アルミラミネートセルの正極には、 NaFeF_3 : アセチレンブラック : PVDF(PolyVinylidene DiFluoride)を 70:25:5 の重量比で作成したスラリーを Al 箔上に塗布・乾燥後直径 15mm で打抜いた塗布電極を用い、電解液には 1M- NaClO_4 /PC(Propylene Carbonate)、負極には Na 金属を用いる。

一方、 LiF-MnO 混合正極材料については、Mn K 吸収端の EXAFS 測定を透過法にて行う。測定サンプルは、予め電気化学的に Li を挿入脱離した状態の電極ペレットを用いる。ペレットサンプルは、正極として LiF-MnO : アセチレンブラック : PTFE(PolyTetraFluoroEthylene)を 70:25:5 の重量比で混合したものを用い、電解液に 1M LiPF_6 EC(Ethylene Carbonate):DMC(DiMethyl Carbonate)=1:1 (in volume)、負極に Li 金属を用い、これをコインセルに組み上げ電気化学測定を実施した後、Ar 雰囲気グローブボックス内でコインセルを解体、電極ペレットを取出し DMC で洗浄・乾燥後、アルミラミネートフィルムに密封した状態で EXAFS 測定を実施する。

(データ取得に必要な測定装置・測定方法、レイアウト等)

(注：600~800 字程度)

Fe K 吸収端の *in situ* 測定は、図 1 のように透過法を用いて行う。測定は、電気化学セル及び、アルミラミネートセルを用いて行う。また、Fe, Mn K 吸収端の XANES 測定は、図 2 のように透過法を用いて行う。試料は、すべてアルミラミネートで密閉したサンプルを用いて行う。また、各サンプルについては、表 1 にまとめる。

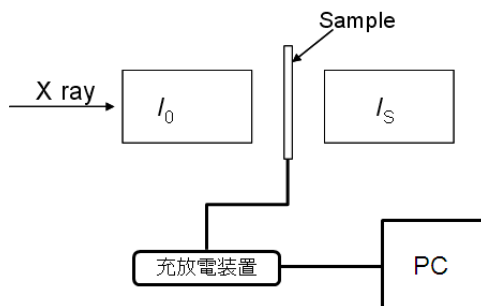


図 1 in situ XANES 測定概略図

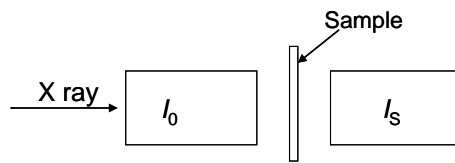


図2 透過法によるEXAFS測定概略図

表1 各サンプルの詳細

測定サンプル	サンプル No.	測定元素	吸収端エネルギー
FeO powder	1	Fe	7110 keV
Fe ₂ O ₃ powder	2	Fe	7110 keV
NaFeF ₃ 塗布電極	3	Fe	7110 keV
MnO powder	4	Mn	6539 keV
Mn ₂ O ₃ powder	5	Mn	6539 keV
MnO ₂ powder	6	Mn	6539 keV
LiF-MnO ペレット電極	7~13	Mn	6539 keV

4. 実験結果と考察

これまでに我々は、負極に金属リチウムを用いたリチウムイオン電池の正極活物質について in situ XAFS 測定を実施してきたが、今回はじめて負極に金属ナトリウムを用いたナトリウムイオン電池の正極活物質についての測定を実施した。その結果として、図3に NaFeF₃ 電極の充電曲線および、充電過程における in-situ XAFS 測定結果を示す。なお、in-situ XAFS 測定では、充電曲線上●で示された点を測定点とする。また、図4には同様に NaFeF₃ 電極の放電曲線および、放電過程における in-situ XAFS 測定結果を示す。NaFeF₃ の充電容量、放電容量はいずれも 197 mAh/g と報告されている[4]。しかし今回の測定では電流密度が大きく設定されており、充電時では 19.7 mA/g、放電時では 9.9 mA/g となっているため、それぞれ充電容量は 85 mAh/g、放電容量は 147 mAh/g 程度にとどまっている (図3 (a)、図4 (b))。

次に Fe K 吸収端 XANES スペクトルを見てみると、図3 (b) に示されるように充電過程において、高エネルギー側へシフトしており、しかし、4.0 V を超えたあたりではほとんど変化がみられない。このことから、4.0 V までは Fe の酸化反応により反応が進行しており、4.0 V 以降では電解液の分解反応などの副反応が主であることが確認された。また、図4 (b) に示されるように放電反応において、XANES スペクトルは低エネルギー側へシフトしている。このことから、放電過程では Fe の還元反応により反応が進行していることが確認できた。以上のことから、NaFeF₃ 電極の充放電反応が鉄の酸化還元反応により進行していることを in situ XAFS 測定を行うことにより明らかにした。

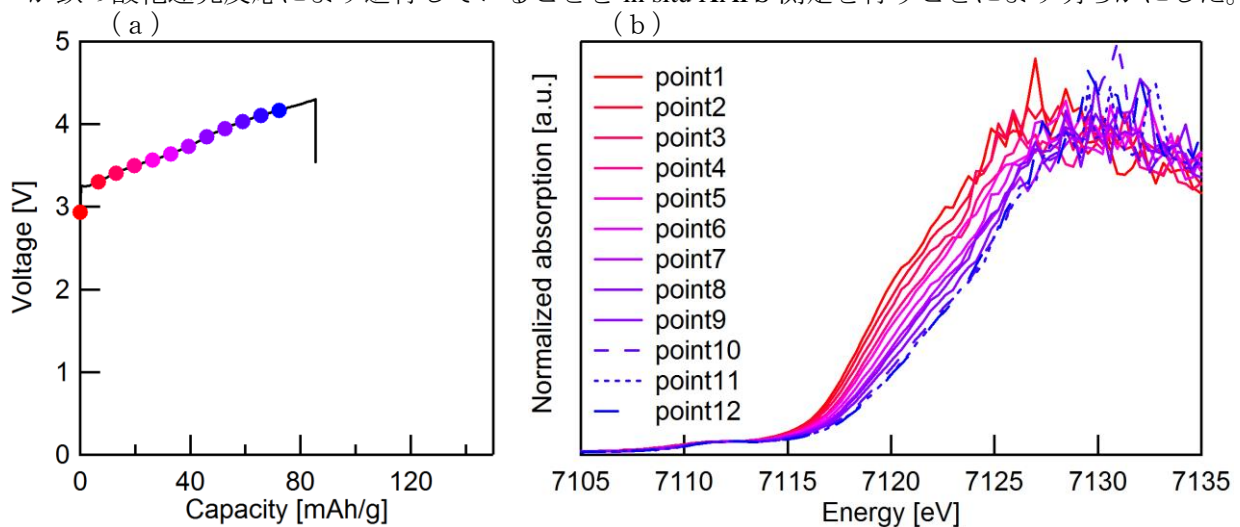


図3 NaFeF₃ 電極の (a) 充電曲線、および (b) in-situ XAFS 測定結果

充電条件；電流密度 19.7 mA/g, 電圧範囲 4.3 V

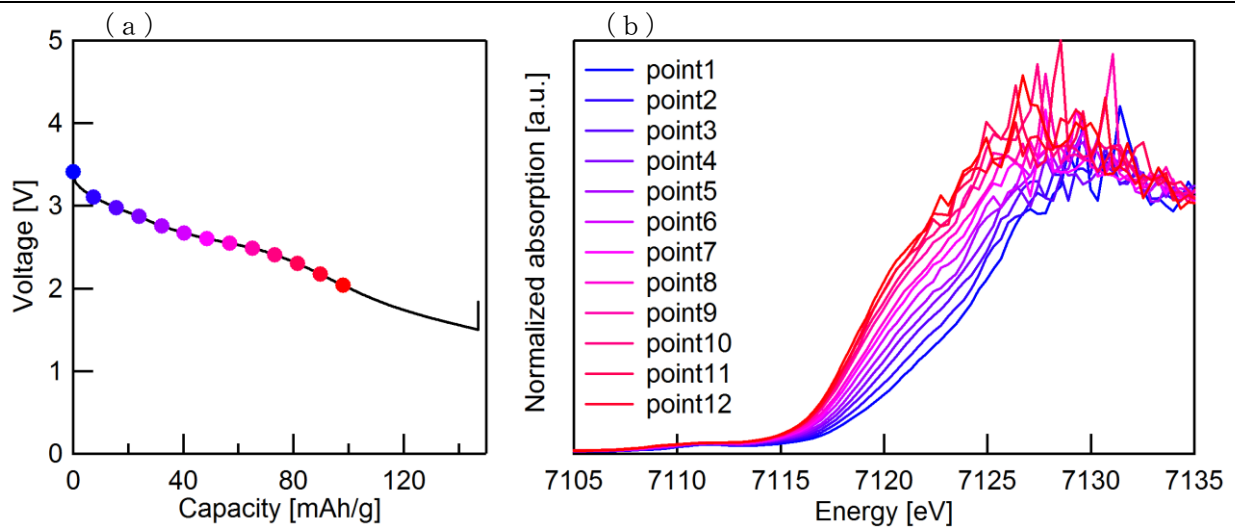


図4 NaFeF₃電極の (a) 放電曲線、および (b) in-situ XAFS 測定結果
放電条件；電流密度 9.9 mA/g、電圧範囲 1.5 V

次に、図5にLiF-MnO混合正極材料の充放電曲線とMn K吸収端のEXAFS測定結果を示す。充放電測定条件は電流密度5.6 mA/g、電圧範囲4.9 - 1.9Vで実施した。また、EXAFS測定は図5(a)に示す3点(インシヤル、充電末端、放電末端)において実施した。LiF-MnO混合正極は、図5(a)に示されるように充電容量、放電容量は219, 221 mAh/gと0.8電子反応に達している。また、図5(b)に示されるように、充電過程においてEXAFSスペクトルは、インシヤル状態から充電末端でほとんど変化しておらず、放電過程でMnOに近いスペクトルへと変化していることがわかった。ここでMnの状態について検討すると、充電時にMnは酸化されておらず、その後放電過程では、インシヤル状態よりもさらに還元された状態となっていることが示唆されている。本来リチウムイオン二次電池の充放電反応は、中心金属の酸化還元により進行する。これに倣えばLiF-MnO混合正極において、Mn K吸収端スペクトルは、充電過程では高エネルギー側へシフトし、放電過程では低エネルギー側へシフトすることが期待されたが、しかしながら、図5(b)の結果から充電過程におけるシフトは見られなかった。これは、充電反応として予想されたMn²⁺/Mn³⁺の酸化反応が起きていない可能性が示唆された。今後はLiF-MnO混合正極の充放電反応機構解明のためこのため、XPSなどと合わせ解析検討する。

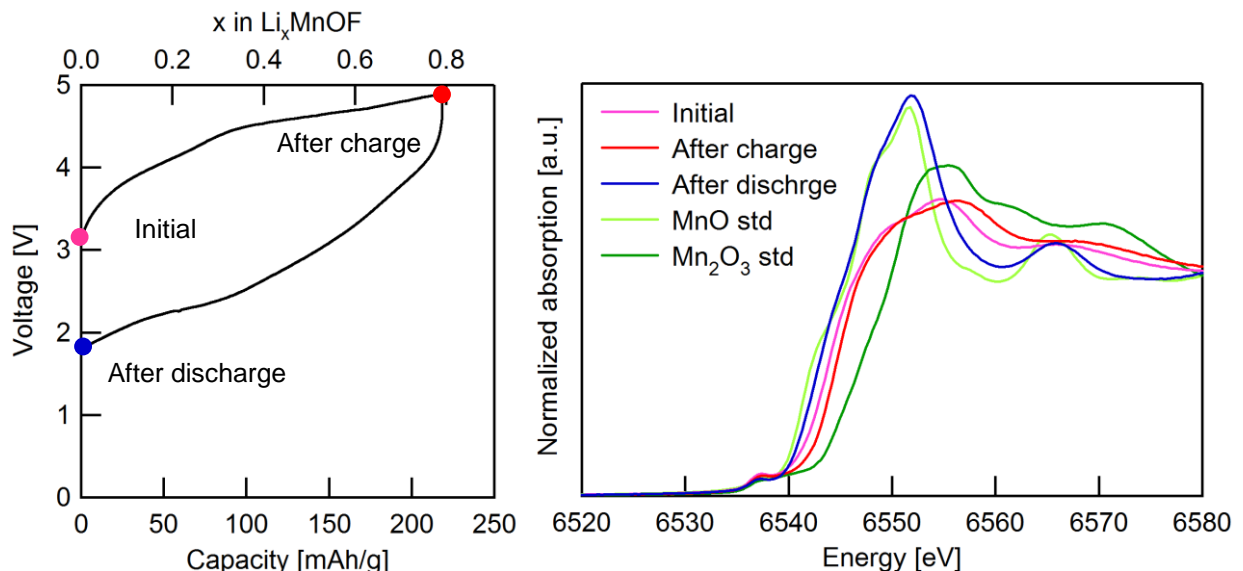


図5 LiF-MnO混合正極の (a) 充放電曲線および (b) XAFS 測定結果
放電条件；電流密度 5.6 mA/g、電圧範囲 4.9 - 1.9 V

5. 今後の課題

今回初めてナトリウム金属を負極に用いたNaFeF₃のin situ XAFS測定を実施し、得られたFe K吸収端のスペクトルから、NaFeF₃充放電反応機構について、Feの酸化還元反応により進行しているこ

とが確認できた。今後は電極作成を検討し測定サンプルの濃度を最適化することで S/N の向上を目指す。また、今回は NaFeF_3 の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ のインサージョン反応部分についての測定を実施したが、さらに Na を電極へ挿入し金属鉄まで還元するコンバージョン反応部分についても実施し、素の微細構造について検討する。

6. 参考文献

- [1] A. Kitajou, H. Komatsu, R. Nagano, S. Okada, *J. Power Sources*, **243**, 494-498 (2013).
- [2] A. Kitajou, J. Yamaguchi, S. Hara, S. Okada, *J. Power Sources*, **247**, 391-395 (2014).
- [3] Y. Yamada, T. Doi, I. Tanaka, S. Okada, J. Yamaki, *J. Power Sources*, **196**, 4837-4841 (2011)
- [4] A. Kitajou, H. Komatsu, K. Chihara, I. Gocheva, S. Okada, J. Yamaki, *J. Power Sources*, **198**, 389-392 (2012)

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)

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、リチウムイオン二次電池、in situ XANES

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。

② 研究成果公報の原稿提出

(提出時期：2016年 2月)