



放射光 XAFS による革新型 Na イオン電池正極材料「NaFeO₂」の 分析解析手法の構築

稲葉 雅之¹

¹ 株式会社コベルコ科研

キーワード：Na イオン電池正極材料、NaFeO₂、XAFS、Na-K 吸収端

1. 測定実施日

2016年10月12日 BL5S1 (2シフト)
2016年11月18日 BL7U (2シフト)
2016年12月20日 BL7U (2シフト)
2016年12月21日 BL1N2 (2シフト)

2. 概要

開発が進められている Na イオン電池における標準的な正極材料として NaFeO₂ を対象とし、含まれる元素すべての XAFS 測定を行った。得られるデータを確認することで本対象における放射光 XAFS の指標を得るとともに、評価上有用な点と課題の抽出を行う。

3. 背景と研究目的

環境規制に対応するため自動車の電動化が進められており、Li イオン二次電池 (LIB) の高容量化の研究開発が盛んに行われている。また近年では長期的資源確保の観点から Li を Na に置き換えた Na イオン二次電池の開発も進められている。二次電池特性には活物質の表面状態が強く作用しているとされ、化学状態と局所構造の評価が可能な XAFS が活用されている。先行する LIB においてはデータ蓄積が進められ特性・メカニズムと紐づけた解釈もなされつつあるが、開発途上の Na イオン電池ではデータ蓄積が十分ではない。

本テーマは、ポスト LIB の候補である Na イオン電池材料を対象とする点、含有元素の状態・局所構造に広く着目して測定・解析を行う点、実施施設を集約して行う点を特色とする。標準的な正極材料を用いることで、今後の実用材料評価において活用可能な基礎データの整備と測定・解析スキームの構築を行い、Na イオン電池評価における指標を得ることを目的とする

4. 実験内容

試料は固相焼成法で得た層状岩塩型構造を有する NaFeO₂ 粉末を用いた。試料調製は露点管理されたグローブボックス内で行い、施設より貸与されたトランスファーベッセルを用いて大気非曝露のまままで搬送した。

測定は吸収端別にあいちシンクロトロン光センターの以下のビームラインで行った。

Fe-K 端 BL5S1 (透過法)
O-K 端, Fe-L 端 BL7U (全電子収量法)
Na-K 端 BL1N2 (全電子収量法/
 蛍光法)



Fig.1 試料の固定状況 (BL7U/BL1N2 用ホルダ利用)

全電子収量法を用いる BL7U および BL1N2 での測定は、同一試料の持ち回り測定を念頭に同一の固定状態 (ホルダーは共通) とした。固定状態を Fig.1 に示す。

5. 結果および考察

NaFeO₂粉末および参照試料の測定結果を Fig.2～Fig.7 に示す。

BL5S1 における Fe-K 吸収端測定は透過法で実施したため、試料全体の平均的な Fe の価数・化学状態と Fe 原子周辺局所構造を確認することができ、NaFeO₂中の Fe は 3 価の状態が存在していることが示された (Fig.2)。透過法測定では quick scan 測定が可能であるため、充放電装置を持ち込んだ in-situ 測定も実施可能であることが明らかになった。

BL7U における Fe-L 吸収端および O-K 吸収端測定は全電子収量法で実施したため、情報深さは表面近傍に限られるものの複数元素の化学状態を一括して得られることが確認できた。NaFeO₂中の Fe は K 端測定結果と同様に主として 3 価であるが他の価数影響も一部認められた (Fig.4)。また対応エネルギー領域上限付近に位置する Na-K 吸収端についても測定を試み、XANES 領域であればデータ取得が可能であることを確認した。試料表面に限れば含まれる全元素の化学状態評価が可能であることが示された。

BL1N2 における Na-K 吸収端測定は全電子収量法と蛍光法で実施したため、異なる深さにおける Na の化学状態を評価でき、今回の測定試料では最表面と内部で化学状態・配位構造に差異を生じていることが示唆された (Fig.7)。また Na 原子周辺の局所構造情報を取得すべく EXAFS 領域の測定も試みたが、現状では精度の良い EXAFS 振動を得ることは困難であった。

6. 今後の課題

Na イオン電池正極材料として NaFeO₂を対象に広くデータ取得を行い、評価上有用な点を明らかにした。一方で材料評価上の課題も明らかになった。課題について以下に記す。

1) 実用組成評価

本テーマにより LIB 同様に Na イオン電池材料においても XAFS が有用であることが示された。今後は三元系等の実用組成評価を進めたい。

2) 深さ分解測定

得られたデータを統一的に解釈する上で、情報深さの違いをどう勘案すべきかの判断が難しいケースが生じた。電池材料や触媒材料など化学反応に関連する物質や変質影響が大きい物質については、測定結果における変化が本質的なものかどうかを判断できるよう深さ分解測定を行っておくことが必要と考えられる。硬 X 線領域の XAFS 測定における転換電子収量法や蛍光法の利用、軟 X 線領域の XAFS 測定における部分電子収量法 (PEY) /全電子収量法 (TEY) /部分蛍光収量法 (PFY) の併用などを検討したい。

3) データ同時取得

本テーマでは異なる日程での測定実施であったため、試料の状態 (特に表面変質) にばらつきが生じた可能性がある。変質影響が大きい物質ではデータをできるだけ同時に取得することも重要と考えられるため、変質を抑える試料調製・搬送方法の検討を行う。あわせて同一試料を測定できるよう連続した利用スケジュールを組んでいただくといった運用上の配慮に期待するとともに、同一ビームラインでの測定対象拡大 (入射エネルギー領域拡張) にも期待したい。

4) Na-K 吸収端 EXAFS

Na イオン電池において電荷移動を担う Na の状態・配位状態を把握することは評価上特に重要と考えているが、現時点では EXAFS 測定に時間が必要であり、信号強度的にも改善の余地がある。迅速かつ高精度に EXAFS 振動を得られる測定条件の見極めを今後進めたい。

4) in-situ / operando 測定

電池材料においては実際の動作環境下での評価が非常に重要であり、今回利用した測定の in-situ / operando 化を進めたい。軟 X 線領域では高難度と考えられるが評価ニーズも高いため検討を進めたい。

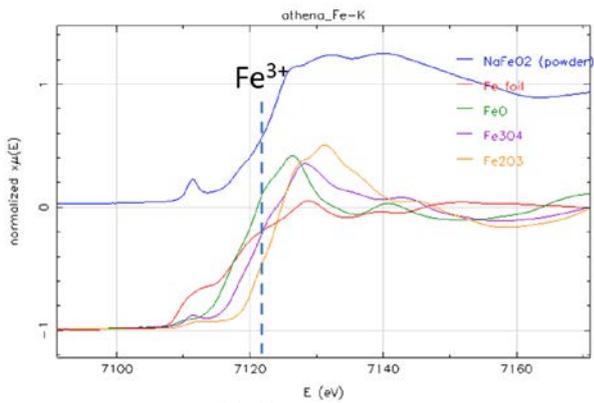


Fig.2 Fe-K 吸収端 XAFS スペクトル (BL5S1)

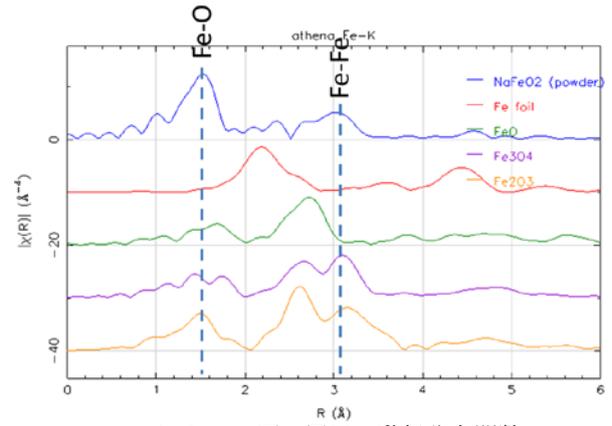


Fig.3 Fe 原子周辺の動径分布関数

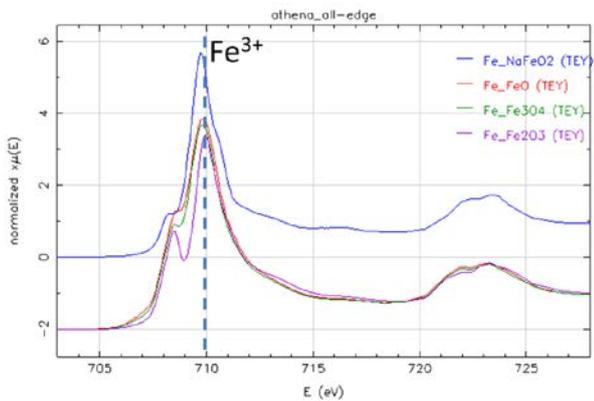


Fig.4 Fe-L 吸収端 XAFS スペクトル (BL7U)

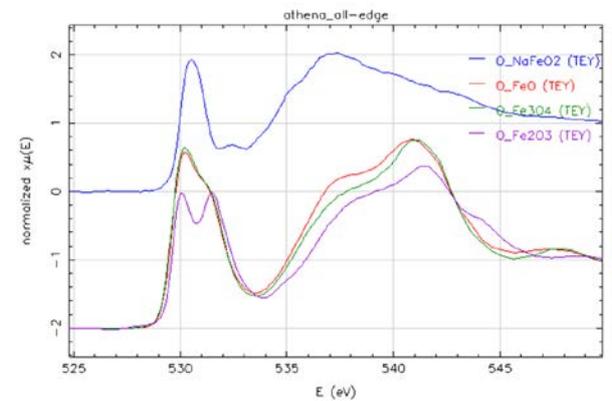


Fig.5 O-K 吸収端 XAFS スペクトル (BL7U)

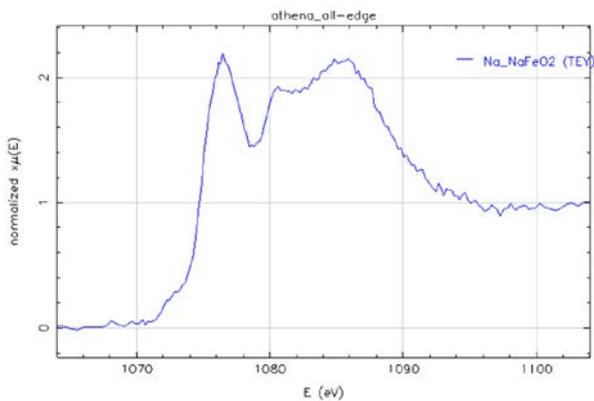


Fig.6 Na-K 吸収端 XAFS スペクトル (BL7U)

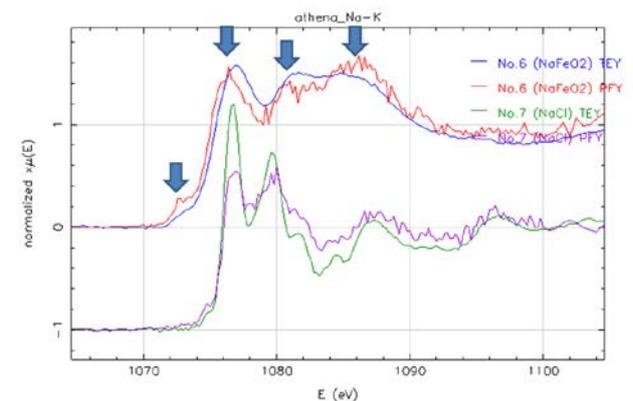


Fig.7 Na-K 吸収端 XAFS スペクトル (BL1N2)