



ナトリウムイオン電池用新規正極材料の酸化還元機構測定

中山将伸、近藤祐生
名古屋工業大学

1. 背景と研究目的

携帯機器や電気自動車電源で用いられる Li イオン電池は、リチウム資源が世界的に偏在しており、かつ希少元素であることから、今後需要を増すにつれて元素戦略的なリスクを負うことになる。そのため海水からも資源が容易に得られる Na イオン電池の開発が期待されている。⁽¹⁾ 本研究では、我々が新たに発見したバナジウム系酸化物の Na イオン電池正極材料について、その反応機構を解明するため、バナジウム K 端の XAFS 解析を行い XANES/EXAFS 解析を試みた。

2. 実験内容

作製した Na-V-O 系材料をボールミルにより微細化し、対極・参照極を Na 金属とした Na イオン電池を用いて、定電流充放電測定を行った。実験結果からは約 100 mAh/g 程度の可逆容量を得た。充電を時間制御により終了させることで、電気化学的な Na 脱離量を決定しサンプルを準備した。適量の窒化ホウ素粉末と混合して粉砕、ペレット成形し XAFS 測定用サンプルとした。得られたサンプルについて V K 端の XAFS 測定を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に充電前 (Na 脱離前) と充電後 (Na 脱離後) のサンプルに対して得られたバナジウム K 端 X 線吸収スペクトル：(a)XANES および(b)EXAFS (フーリエ変換後) を示す。同様の方法で用意したリファレンスサンプルとの XANES 結果を比較した結果、Na 脱離前のサンプルは V^{4+} の状態であることがわかった。また、充電後の試料ではエネルギーシフトがあり、 $V^{4.33+}$ 程度であることを確認した。このことから、本材料は V イオンのレドックスにより Na イオン電池としての電気化学特性を示すことが確認された。更にフーリエ変換した EXAFS 振動の結果より、Na 脱離によって格子が小さくなることが示された。これは Na 脱離と V の酸化による効果であると考えられる。フィッティングの結果、第一近接である V-O 距離は 3%程度の収縮を確認した。第二近接である V-V 距離も同様に 3%程度の収縮を確認した。このことから、Na 脱離に伴う大きな格子体積の変化はなく、サイクル特性に優れた材料であることが予想された。今後、第一原理計算等を活用して Na 脱挿入時における結合長変化の機構解明と、実験的電気化学特性の相関について検討する予定である。

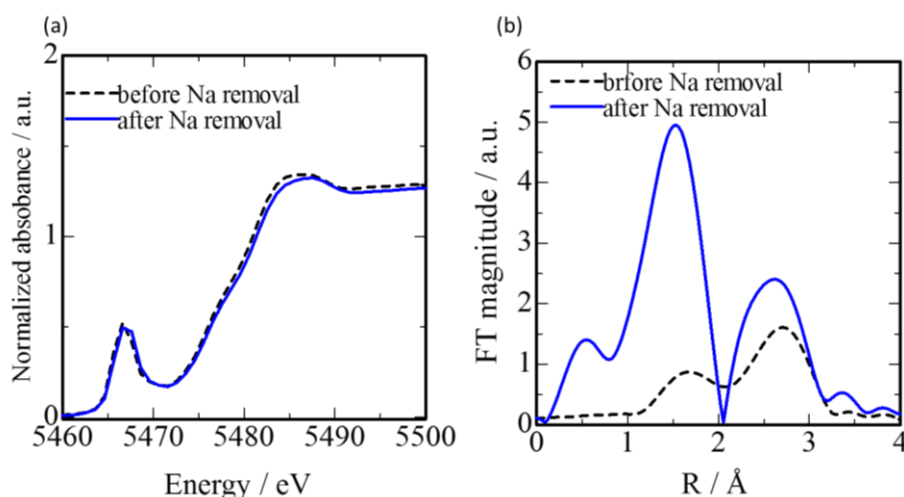


Fig. 1 (a) XANES and (b) EXAFS for newly discovered cathode material with Na-V-O system. Hatched and solid lines correspond to before and after Na removal reaction, respectively.

4. 参考文献

1. 駒場、藪内、” ナトリウムイオン二次電池-新しい電池反応系への挑戦-“, 電気化学及び工業物理化学、80, 93, 2012