



# ナトリウムイオン電池電極材料の電子状態変化オペランド測定

小瀧 崇太<sup>1</sup>, 小林 弘明<sup>2</sup>

1 東北大学, 2 北海道大学

キーワード : ナトリウムイオン電池, 二次電池正極, Na 過剰酸化物

## 1. 背景と研究目的

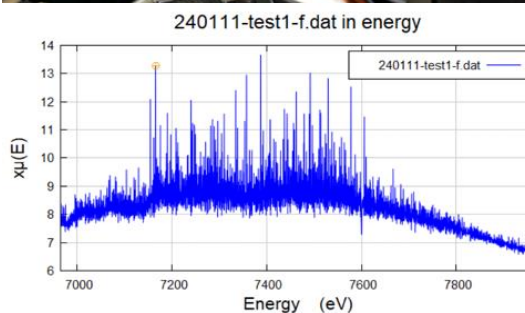
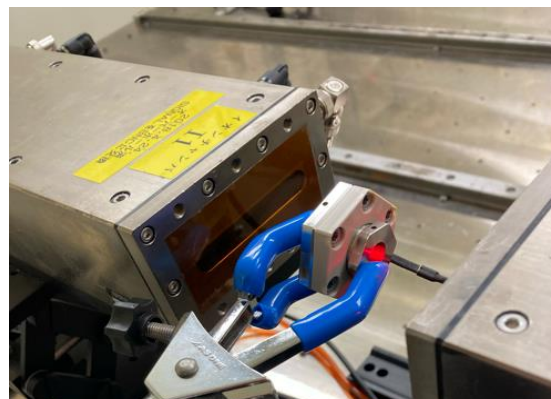
リチウムイオン電池の高まる高性能化需要を受け、レアメタルフリー、高エネルギーな蓄電池システムが求められている。ポストリチウムイオン電池としてナトリウムをキャリアとするナトリウムイオン電池は、正極材料の選定によりレアメタルフリー蓄電池を創出可能である。我々のグループでは、ナトリウムと鉄から構成される酸化物、特に多量のナトリウム脱挿入が見込めるナトリウム過剰鉄酸化物  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  に着目し、構造評価およびレドックス反応機構の追跡をあいち SR にて測定、分析を進めている。今回の実験では、充放電過程における Fe の電子状態の変化のオペランド測定にトライした。

## 2. 実験内容

$\text{Na}_5\text{FeO}_4$  は  $\text{Na}_2\text{O}$  と  $\beta\text{-NaFeO}_2$  を  $\text{Na}/\text{Fe} = 5/1$  (mol/mol) の比で混合し、遊星ボールミルにてメカニカルミリング処理を行い合成した。正極は  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  とアセチレンブラック、ポリテトラフルオロエチレンを混練し Al メッシュに圧着したものを用いた。オペランドセルには Bruker の透過型セルを用い、電解質には 1 M  $\text{NaPF}_6/\text{ECDEC}$ 、セパレーターに Celgard、負極にはハードカーボンを Cu 箔に塗布したものを用い、Al 箔( $\sim 30 \mu\text{m}$ )を窓材に用いた。Fe *K*-edge XAFS は透過法にて測定し、解析は Athena[1]を用いた。

## 3. 結果および考察

Fig.1 にサンプル照射位置に固定されたオペランドセルの写真、および通電前の Fe *K*-edge XANES 測定結果を示す。ガイドの照射位置から正極側負極側の Al 窓部分に適切に照射されていることを確認できたが、Fe 由来のスペクトルは観測されなかった。今回用いたセルでは内部の電極間距離が長く、軽元素から構成される電解液やセパレーターが過剰に存在したため、X 線が吸収され透過されなかったと考えられる。ラミネート型などセル条件を検討し、再度実施予定である。



## 4. 参考文献

1. B. Ravel et al., J. Synchrotron Rad. 12, 537 (2005).

Fig.1 オペランドセルの写真と Fe *K*-edge XANES スペクトル