



In-situ XRD 測定によるナトリウムイオン電池用 バナジウム系電極材料の充放電メカニズム解明

沖田 尚久, 原田 雄太, 中川 正也, 岩間 悦郎, 直井 勝彦
東京農工大学

キーワード：ナトリウムイオン電池, リン酸バナジウムナトリウム, 高速充放電特性, In-situ XRD

1. 背景と研究目的

キャリアイオンとしてリチウムの代わりにナトリウムを用いた蓄電デバイスは資源の優位性から持続可能な蓄電デバイスとして注目が集まっている¹。ナトリウムイオン電池用の正極材料であるリン酸バナジウムナトリウム[Na₃V₂(PO₄)₃:NVP]は Na superionic conductor (NASICON)型の構造を有し、高いナトリウムイオン拡散性をもつことから、高速充放電が期待される²。申請者らは、当研究室独自の超遠心ナノハイブリッド処理(UC 処理)を用いた NVP のナノ粒子化と多層カーボンナノチューブとの複合化に加え、SO₄置換を行うことで、NVP において 1,000C(3.6 秒放電)という高速充放電が可能であることを確かめた。本申請課題においては、in-situ XRD 測定により、充放電に伴う相変化挙動の変化に注目し、高速充放電特性を実現した要因を検討した。

2. 実験内容

BL8S1 のビームラインを用いて、XRD 測定を行った。測定サンプルとしては、測定対象の活物質を含む電極を作用極として使用した in-situ XRD 電池セルおよびラミネートセルを用いた。充放電レートは in-situ XRD 電池セルについては 1C(1C=117.5 mA g⁻¹)、5C、ラミネートセルについては 100C とした。また、電位範囲-1.0~1.3V にて充放電を行った。その際、スキャンレート 15deg/min、測定範囲 31-33° (λ=1.35 Å)にて XRD 測定を連続して測定した。なお、ラミネートセルについては一定時間で充放電と休止を繰り返しつつ測定を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に NVP および SO₄置換 NVP の 100C 放電時の In-situ XRD 測定結果を示した。NVP では放電に伴い 32.2° 付近に見られる NaV₂(PO₄)₃ に相当するピークが消失し、31° に見られる Na₃V₂(PO₄)₃ のピークが出現していた。一方で、SO₄置換 NVP では放電カーブの中期において 31.5° 付近に準安定相である Na₂V₂(PO₄)₃ に相当するピークが観測された。Park らは準安定相 Na₂V₂(PO₄)₃ 相を経由して充放電が進行することで充放電時の急激な体積変化が緩和され NVP は高速な充放電が可能であることを報告している³。以上より、SO₄置換 NVP では超高速な充放電レートにおいても準安定相 Na₂V₂(PO₄)₃ を経由した充放電が可能になったことで優れたレート特性を示したと考えられた。

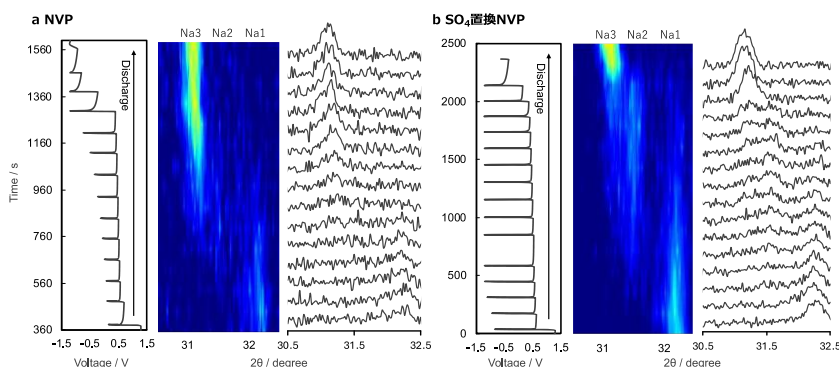


Fig. 1 100C 放電時の In-situ XRD 測定結果(a)NVP(b) SO₄置換 NVP

4. 参考文献

- 1 N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi and S. Komaba, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 11636–11682.
- 2 F. He, J. Kang, T. Liu, H. Deng, B. Zhong, Y. Sun, Z. Wu and X. Guo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2023, **62**, 3444–3464.
- 3 S. Park, Z. Wang, Z. Deng, I. Moog, P. Canepa, F. Fauth, D. Carlier, L. Croguennec, C. Masquelier and J.-N. Chotard, *Chem. Mater.*, 2022, **34**, 451–462.