



ナトリウムイオン電池材料の XAFS 測定実地研修

稲葉雅之¹、坪田隆之¹
1 株式会社コベルコ科研

1. 背景と研究目的

近年、環境に配慮するため自動車の電動化が進められており、特に高エネルギー密度を実現できるリチウムイオン二次電池（LIB）の開発が盛んである。また、長期的な資源確保の観点からリチウムをナトリウムに置き換えたナトリウムイオン二次電池の開発も進められている。

入出力特性、寿命（抵抗増加、容量低下）といった電池特性には、反応場である電極/電解質界面のうち、特に活物質の表面状態が強く作用しているとされる¹。電極表面への電解質分解生成物被覆や充放電サイクル進行に伴う最表層の結晶構造変化が電池特性に影響を及ぼすことが明らかになりつつあり、開発の先行するLIB ではXAFS などを活用したメカニズム解明が進められているが、後発のナトリウムイオン電池では十分なデータ蓄積が行われていない。

上記より、ナトリウムイオン電池材料の評価の高度化を目指し、電気伝導を担うナトリウムに着目したXAFSによる化学状態および原子周辺構造の評価を行うこととした。

2. 実験内容

ナトリウムイオン電池材料を対象としたNa-K 吸収端 XAFS 測定の実績がないため、第3回 XAFS グループ利用者研究会における実地研修に参加し、試料調製から測定可否確認までの手順確認を行った。

試料として自社調製したFeなどの遷移金属元素を含むナトリウムイオン電池正極（電極シート）を用いた。事前にトランスファーベッセルと試料プレートを送付していただき、露点管理された自社グループボックス内で試料の切断とカーボンテープによるプレートへの固定を行った。トランスファーベッセルは実験当日に手持ち搬送し、施設まで試料を大気に曝すことなく持ち込んだ。実地研修はいちシンクロトロン光センター BL1N2 で行った。トランスファーベッセルから予備排気室経由で分析装置の測定位置まで試料を移送し、蛍光検出器による蛍光スペクトルの確認を行った。

3. 結果および考察

事前準備を行った試料の寸法が大きかったため、分析装置との干渉が生じそのままでは導入することができなかった。そのため大気中に一旦取り出し、余剰部分を切除した上で再度真空引きを行うことで導入することができた。BL6N1、BL7U と同一の試料プレートが利用可能とのことであったが、装置により試料の許容寸法が異なり、BL1N2 で試料を最も小さくする必要があった。今後、同一試料を大気非曝露のままビームライン間で巡回させることを考えており、試料寸法の問題を把握できたことは大変有意義であった。

試料の蛍光X線スペクトルを Fig.1 に示す。十分な強度のNaピークが認められ、蛍光法 XAFS 測定が可能であることを確認できた。ただし試料に含まれる遷移金属元素からの信号も同時に確認され、XANES 形状の微小変化を議論する際に妨害成分となることが懸念された。遷移金属の信号領域を取得し、XANES スペクトルのベースライン形状を確認することが重要と考えられた。

4. 参考文献

1. 菅野了次、GS Yuasa Technical Report、第3巻第1号

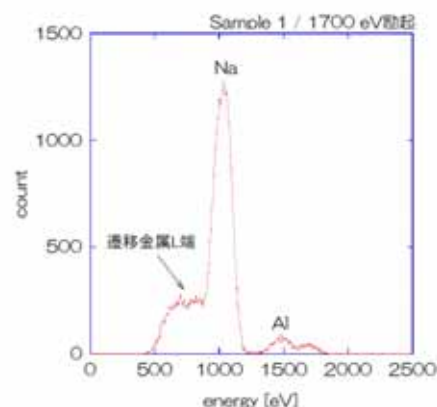


Fig.1 試料の蛍光X線スペクトル