



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いることと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用意に得られる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ナトリウム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

新規に作成したNa-V-O系材料について、対極・参照極をNa金属としたNaイオン電池を作成し、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。充放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碎、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 (FT変換後)を示す。あらかじめ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V⁴⁺の状態であることがわかった。また、充電後はV^{4.33+}程度に相当するエネルギーシフトを確認した。

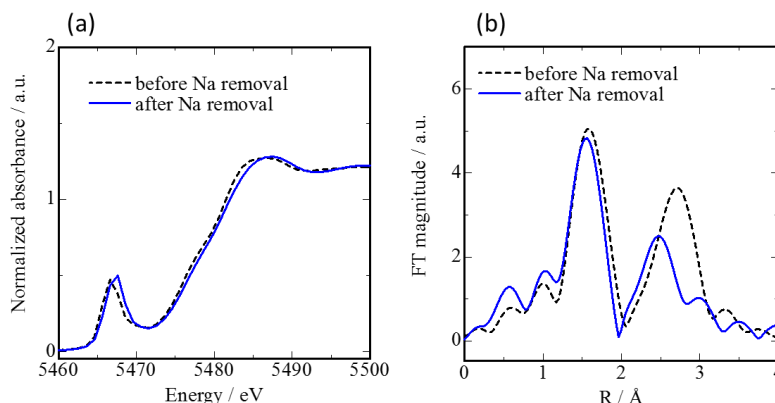


Fig. 1 (a) XANES and (b) EXAFS for newly discovered cathode material with Na-V-O system. Hatched and solid lines correspond to before and after Na removal reaction, respectively.

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FT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1%程度の収縮しか確認されなかったが、第二近接であるV-V距離は20%程度の大きな収縮が発生しており、構造相転移が発生したものと示唆される。なお、充放電深度が浅い場合には、V-V距離は数%程度の収縮しか示していない。このことから、サイクル特性に影響を与えるような相転移が発生しているものと推測される。今後、第一原理計算等を活用して相転移と考えられ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。

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