



蓄電材料のレドックス反応分析

小林 弘明
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 Na_5FeO_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、 Na_5FeO_4 のレドックス反応時の鉄の電子状態変化を追跡した。

2. 実験内容

Na_2O と NaFeO_2 を $\text{Na/Fe} = 5/1$ (mol/mol) の比で混合し、Ar 下で焼成して合成した。得られた材料を正極活物質としたナトリウムイオン電池を構築し、Fe あたり 2 電子反応に相当する 228 mAh/g 充電後、放電後の電極について Fe K-edge XAFS を透過法にて測定した。解析は Athena^[1]を用いた。

3. 結果および考察

Fig. 1 に Na_5FeO_4 正極の充放電前後における Fe K-edge XANES スペクトルを示す。充電に伴いプレエッジピークの増大およびホワイトラインの高エネルギー側へのシフトが観察された。また、放電後は逆の挙動が見られ、充電前のスペクトルと高い類似性を示したことから、充放電反応が高い可逆性を有していると考えられる。特にホワイトラインの変化から可逆な鉄の酸化還元反応が示唆された。またプレエッジピークは鉄の配位環境を反映することが知られているが、今回観察された増減は四面体配位の鉄が配位環境の変化無しに酸化還元したと考察される。今後レドックス過程についてより詳細に測定を行う予定である。

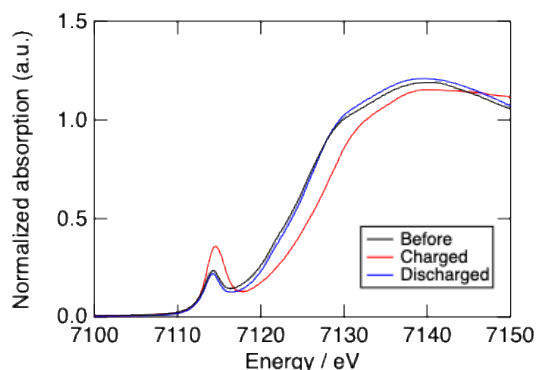


Fig.1 Fe K-edge XANES スペクトル

4. 参考文献

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