



蓄電材料のレドックス反応分析

黒田 綾乃, 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 O K-edge XAS 実験を行った。

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、放電後の電極を洗浄後、Ar 置換グローブボックス下でトランスファーベッセルにマウントした。O K-edge XAS 測定は全電子収量法と蛍光収量法にて測定し、解析には Athena を用いた[1]。

3. 結果および考察

Fig.1a に充放電前後の O K-edge XANES スペクトル（蛍光収量法）を示す。充電後には 528 eV のピークが現れ、こちらは Fe K-edge XANES の結果と合わせて $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ 混成軌道が酸化されたことによって発現するピークと考えられる。一方、 O_2^{2-} の O-O σ 結合に由来する 531 eV にはピークが現れなかった。すなわち、 Na_5FeO_4 が 2 電子酸化された状態において O_2^{2-} は生成していないと考えられる。また放電後のスペクトルは充電前と類似し、 Na_5FeO_4 の 2 電子酸化還元反応が可逆であることが示唆された。

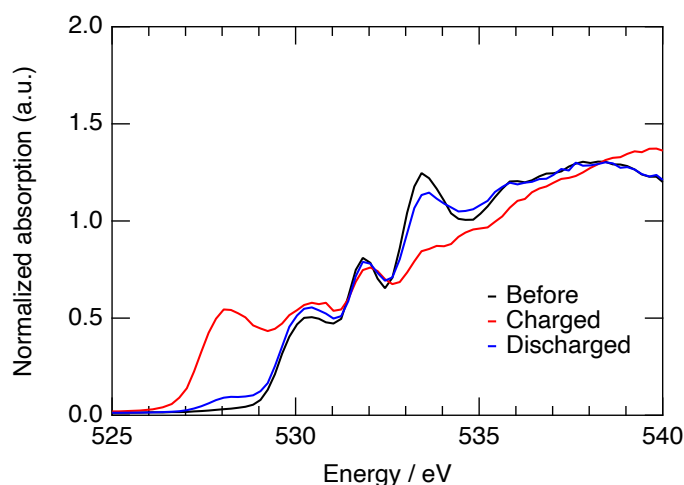


Fig.1 O K-edge XANES spectra of Na_5FeO_4 during charge-discharge.

4. 参考文献

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