



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鉄の電子状態変化に関する operando 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、50 mA/g で充電しながら Fe K-edge XAS を透過法にて測定した。解析は Athena¹⁾を用いた。

3. 結果および考察

Fig. 1 に Na_5FeO_4 正極の充電過程における Fe K-edge XANES スペクトルの変化を示す。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。今回の充電では Fe あたり約 2 電子反応分の通電を行ったが、XANES スペクトルの変化は充電に伴い線形に変化しており、充電全体で Fe の価数が増加することが明らかとなった。またプレエッジピークでは高エネルギーシフトおよびピーク強度の増加が確認され、四面体配位の Fe が酸化されたことが示唆された。今後 O K-edge XAS の分析と合わせてより詳細に測定を行う予定である。

4. 参考文献

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

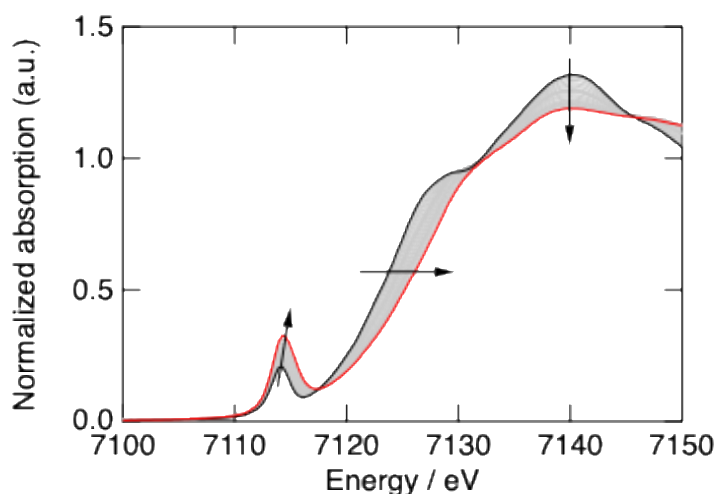


Fig.1 Na_5FeO_4 の充電過程における operando Fe K-edge XANES スペクトル