



## 蓄電材料の結晶構造解析

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  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  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、 $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  の充放電前後の結晶構造解析を行った。

### 2. 実験内容

$\text{Na}_2\text{O}$  と  $\text{NaFeO}_2$  を  $\text{Na}/\text{Fe} = 5/1$  (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キャピラリーに封入し、16 keV で放射光 XRD 測定を行った。

### 3. 結果および考察

Fig. 1 に  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  の充放電前後の XRD パターンを示す。充電前の回折パターンから  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  は  $\gamma$  型結晶構造であることが示唆されている。充電後には結晶性を維持したままピークシフトが観察されたが、一方で放電時には結晶性が小さくなっており、Na 挿入時に長距離秩序が崩れ非晶質になっていることが予想される。今回測定した試料では NaOH に帰属可能なピークが確認されており、キャピラリー封入が不十分であった可能性があることから、今後測定を改めて実施し結晶性の議論を深める予定である。

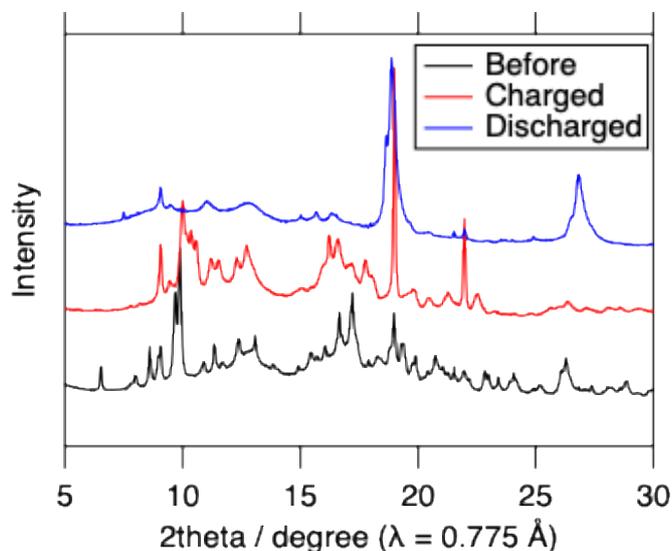


Fig.1 充放電前後の放射光 XRD パターン

### 4. 参考文献

1. R. V. Thøgersen *et al.*, *RSC Adv.* 12, 17410 (2022).