

各種水熱処理条件で作製した α -NaFeO₂ の XAFS による局所構造解析

Local structure analysis of α -NaFeO₂ prepared by hydrothermal synthesis with several conditions using XAFS spectroscopy

片岡 理樹, 田渕 光春
Riki Kataoka, Mitsuharu Tabuchi

国立研究開発法人産業技術総合研究所
National Institute of Advanced Science and Technology (AIST)

e-mail: riki-kataoka@aist.go.jp.

水熱合成処理によって作製された α -NaFeO₂ は合成時に用いる処理浴の違いによって電極特性が異なる。本研究では、種々の条件で水熱合成した α -NaFeO₂ の Fe-K および O-K 吸収端を測定し試料毎の局所構造の違いを調査した。その結果、Fe-K の EXAFS 解析の結果、動径構造関数の第一近接(Fe-Fe間)スペクトルの強度に対する第二近接(Fe-O間)のスペクトル強度比が大きいほど電極特性が優れることがわかった。

Local structures around Fe and O elements in α -NaFeO₂ samples prepared by hydrothermal synthesis with various synthetic conditions were investigated by Fe K and O K-XAFS measurements at BL-3 and BL-11, respectively. We found a clear correlation between the electrode performance and the local structures surrounding Fe ion of NaFeO₂ samples. The larger intensity of the first shell (Fe-O) relative to the second shell (Fe-Fe) is, the better performance the electrode show.

Keywords: α -NaFeO, Fe K-EXAFS, O K-XANES, sodium ion battery

背景と研究目的

O3型の層状構造を有する α -NaFeO₂ はレアメタルを含まず、電気化学的に活性であることから、レアメタル使用量を大幅に削減した二次電池システムを構築する Na イオン電池用正極材料として注目されている。これまでに水熱処理により作製した α -NaFeO₂ が高い結晶性を有し、良好な充放電特性を示すことを報告している⁽¹⁾。最近、水熱処理時に用いる NaOH 水溶液に一部 KOH や LiOH を加えた混合水溶液を用いると、生成物の電極特性に大きく影響を及ぼすことを見出した。そこで、KOH および LiOH 添加した混合水溶液を用いて作製した α -NaFeO₂ の局所構造の変化と電極特性との関係を調査するため、Fe、O K 吸収端における XAFS 測定を行った。

実験

α -NaFeO₂ は水熱合成法を用いて以下の手順で作製した。

- (1) Fe(NO₃)₃水溶液をNaOH水溶液中に滴下し、沈殿物をろ過しFe前駆体を作製した。
- (2) 沈殿物を高濃度アルカリ水溶液とともにテフロン製の容器に封入し、以下の条件で水熱処理を行った。
 - ① NaOH溶液中、220°C、48 h (NFO)
 - ② NaOH溶液中、150°C、48 h (NFO_150HT)
 - ③ NaOH + LiOH混合水溶液、220°C、20 h (NFO_Li)
 - ④ NaOH + KOH混合水溶液、220°C、20 h (NFO_K)
- (3) 水熱処理後の各試料をエタノールで洗浄・濾過後、80°Cで乾燥して試料を得た。

XAFS測定は立命館大学SRセンターBL3(Fe-K)およびBL11(O-K)にて行った。OのK吸収端測定は、部分蛍光法による測定を行った。

結果、および、考察：

各条件で作製した α -NaFeO₂ を 100 mAhg⁻¹ の容量規制化で充放電試験を行うと、NFO_K>NFO>NFO_Li>NFO_150HT の順に良好なサイクル特性を示した。そこで、Fe および O 周辺の局所構造が、電極特性に及ぼす影響を調査した。

Fig.1 には各試料の O K 吸収端領域の XANES スペクトルを示す。529 eV および 531 eV 近傍のプレッジピークは O の 1s 軌道から 2p(O)-3d(Fe)混成軌道への遷移に帰属され、Fe-O の結合状態を反映してピーク強度が変化すると考えられる。しかし、良好な特性の得られなかった NFO-5Li は最も良好な電極特性を示した NFO-5K と同程度のプレッジピーク強度を示し、O 側からの周辺構造の評価では、電極特性との相関は見いだせなかった。

Fig.2(a)には各試料の Fe-K XANES スペクトルを示す。Fe-K XANES スペクトルはすべての試料が一致しており、3 価の NaFeO₂ であることが確認できる。また Fig.2(b) に示した Fe K-EXAFS のフーリエ変換の結果からは、第一近接(Fe-O)と第二近接(Fe-Fe)のピーク位置は試料間でほとんど変化は見られなかったが、各試料の第二近接ピーク強度に対する第一近接ピーク強度比を計算すると、1.25(NFO-K)、1.12(NFO)、1.01(NFO_150HT)、0.96(NFO_5Li)となり、良好な電極特性を示した試料ほど大きなピーク強度比となった。この強度比の低下の可能性の一つとして、 α -NaFeO₂ 中の Fe サイトの欠損が示唆され、構造の乱れが電極特性に影響を及ぼしたと予想される。

参考文献

[1]R. Kataoka, K. Kuratani, M. Kitta, N. Takeichi, T. Kiyobayashi and M. Tabuchi, *Electrochimica Acta*, **182** (2015) 871-877.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・論文投稿予定
・特許出願(2017/06/08) ナトリウム二次電池用正極活物質及びその製造方法 【出願番号】2017-113763

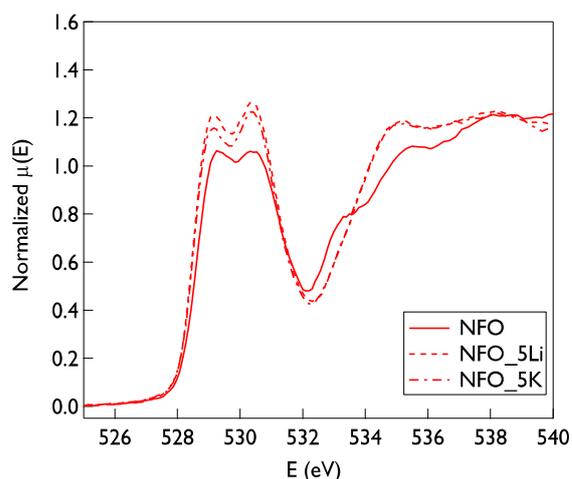


Fig.1 O K-edge XANES spectra of NaFeO₂ samples.

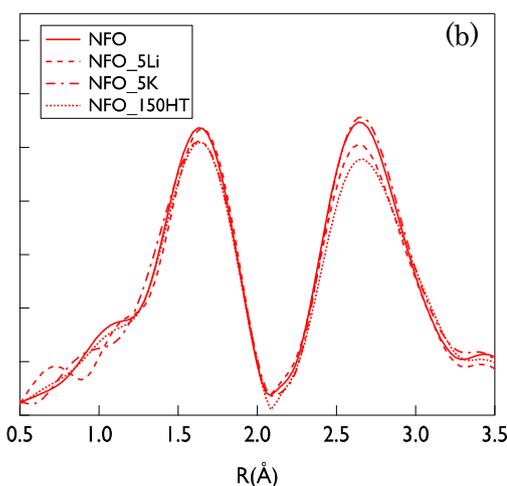
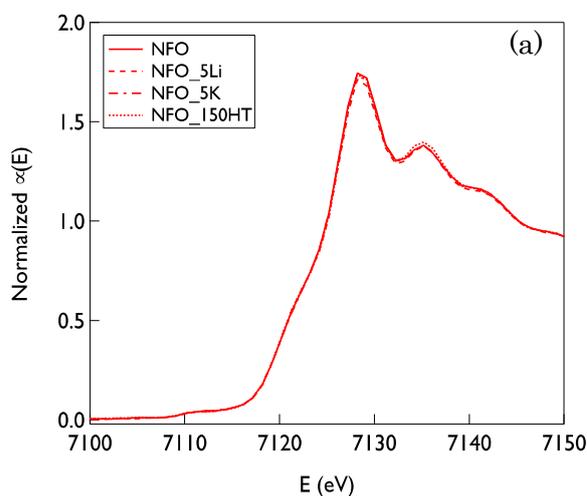


Fig.2 Fe K-edge XANES spectra of NaFeO₂ samples (a) and the Fourier transformed amplitudes of the EXAFS. (b)