

S17037

X線吸収分光法を用いたナトリウム二次電池用電極材料 Cu_xP の電子構造解析

X-ray absorption spectroscopic study on sodium-ion battery electrode Cu_xP

松本 一彦^a, カウシク シュバム^a, 古谷 隼也^b, 折笠 有基^b, 萩原 理加^a
Kazuhiko Matsumoto^a, Shubham Kaushik^a, Junya Furutani^b, Yuki Orikasa^b, Rika Hagiwara^a

^a 京都大学エネルギー科学研究科, ^b 立命館大学生命科学部

^aGraduate School of Energy Science, Kyoto University, ^b College of Life Sciences, Ritsumeikan University

e-mail: k-matsumoto@energy.kyoto-u.ac.jp

Cu_xP -炭素コンポジットはナトリウムイオン電池負極として、比較的良好な特性を示すが、その性能発現要因が明らかになっていない。本研究では異なる条件で合成した Cu_xP の P の電子構造を P の K 吸収端 XANES 測定を行い、解析した。合成手法により、P が有する電荷が大きく変化し、これがナトリウムイオン電池の性能に影響している可能性が示された。炭素との複合化により、P の電子状態が変化していることが示された。

Cu_xP -carbon composite exhibits good charge-discharge property for sodium-ion battery anode. However, the origin of its good performance has not yet been clarified. In this study, the electronic structure of P in Cu_xP synthesized under different conditions was measured and analyzed by P K-edge XANES. According to the synthesis method, the negative charge of P greatly changed, implying the electronic structure change affects the performance of sodium ion battery. Complexation with carbon changes the electronic state of P.

Keywords: Sodium-ion battery, P K-XANES, Phosphide

背景と研究目的

ナトリウムイオン電池はリチウムイオン電池と比較して低コストであり、元素戦略的に、リチウムイオン電池の代替デバイスとしての大きな期待がある。しかしながら、リチウムイオン電池で安定的に利用できていたグラファイト負極は、ナトリウムイオンがインターカレーションできないため、そのままナトリウムイオン電池へ適用することは難しく、負極材料の開発が必須とされている。近年では、遷移金属リン化合物がナトリウムイオン電池用の負極材料として注目されている [1-3]。我々は、これまでにイオン液体電解質を用いて、様々なナトリウムイオン電池用電極材料が中温作動することにより高性能化できることを示してきており [4-6]、イオン液体電解質を用いて 363 K で作動する CuP_2 -炭素コンポジットナトリウムイオン電池負極 (CuP_2/C) を開発してきている。本研究では、この電極材料の電子構造を解析することで、高容量ナトリウムイオン電池負極の性能向上指針を構築することを目的とした。

実験

$\text{Cu}_x\text{P}/\text{C}$ はボールミルによる2段階合成により合成した [7]。銅とリンの粉末を30時間ボールミリングすることにより単相の $\text{Cu}_x\text{P}/\text{C}$ を合成した。合成物とアセチレンブラックを質量比8:2でさらにボールミル混合させることで $\text{Cu}_x\text{P}/\text{C}$ を合成した。測定粉末はカーボンテープ上に塗布し、トランスファーベッセルで立命館大学SRセンターのBL-13の測定チャンバーへ配置した。PのK吸収端XANES測定をおこなった。分光結晶はGe(111)を用い、測定モードは全電子収量と蛍光収量にて行われた。

結果、および、考察: Fig. 1 に各条件で合成した試料の P K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。2143 eV にと 2152 eV 付近にそれぞれピークが観測された。2143 eV 付近のピークは P1s 軌道から P3p 軌道の空準位への遷移に相当し、2152 eV のピークは EXAFS 領域の多重散乱によるピークもしくは、

Ni4p-P3p の混成軌道によるものであると考えられる。それぞれのピークの大きさは、試料の作製方法によって大きく異なっており、電子構造が大きく変化していることを示している。これまでに、金属リン化物では P3p への遷移ピークの吸収端エネルギーが、P の電子状態と大きく相関していることが報告されている[8]。そのため、吸収端エネルギーを解析するために、一次微分曲線を算出した (図 2)。カーボンの複合化することにより、吸収端エネルギーは高エネルギー側へシフトしていることがわかる。これは、Cu から P への電子供与が小さくなり、P が有する電荷が小さくなったためであると推定される。カーボンとの複合化は、P 中の電子構造を大きく変化させ、ナトリウムイオン挿入脱離反応に対しても大きく影響を与えているものと推定される。

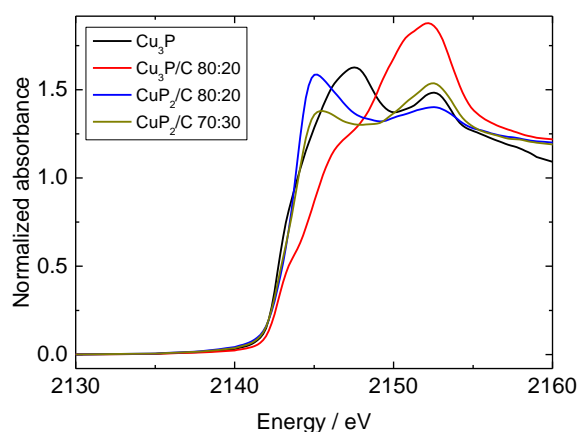


図 1 異なる条件で合成した $\text{Cu}_x\text{P/C}$ の P K-edge XANES

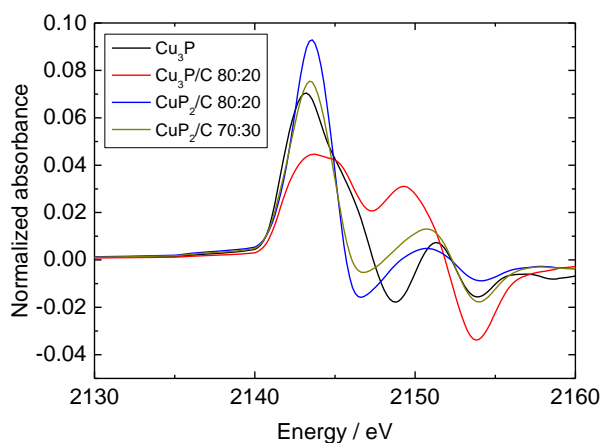


図 2 異なる条件で合成した $\text{Cu}_x\text{P/C}$ の P K-edge XANES 一次微分曲線

参考文献

- [1] W. Zhang, M. Dahbi, S. Amagasa, Y. Yamada, S. Komaba, *Electrochem. Commun.* 2016, 69, 11-14.
- [2] C. Wu, P. Kopold, P.A. van Aken, J. Maier, Y. Yu, *Adv. Mater.* 2017, 29, 1604015.
- [3] M. Fan, Y. Chen, Y. Xie, T. Yang, X. Shen, N. Xu, H. Yu, C. Yan, *Adv. Funct. Mater.* 2016, 26, 5019-5027.
- [4] C.-Y. Chen, T. Kiko, T. Hosokawa, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, *J. Power Sources* 2016, 332, 51-59.
- [5] J. Hwang, K. Matsumoto, Y. Orikasa, M. Katayama, Y. Inada, T. Nohira, R. Hagiwara, *J. Power Sources* 2018, 377, 80-86.
- [6] K. Matsumoto, Y. Okamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 7648-7655.
- [7] F. Zhao, N. Han, W. Huang, J. Li, H. Ye, F. Chen, Y. Li, *J. Mater. Chem. A* 2015, 3, 21754-21759.
- [8] P. Blanchard, A. Grosvenor, R. Cavell, A. Mar, *Chem. Mater.*, 2008, 20, 7081-7088.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は電気化学会第 86 回大会にて成果公開予定である。