

S25007

X 線吸収分光法を用いた $\text{NaMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 電極材料の反応機構の解明

Elucidation of the reaction mechanism of $\text{NaMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ electrode materials using X-ray absorption spectroscopy

野崎 史恭^a, 黄 珍光^a, 山崎 慧太^a, 松本 一彦^a, 折笠 有基^b, 稲田 康宏^b
Fumiyasu Nozaki^a, Jinkwang Hwang^a, Keita Yamasaki^a, Kazuhiko Matsumoto^a,
Yuki Orikasa^b, Yasuhiro Inada^b

^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, ^bCollege of Life Sciences, Ritsumeikan University

e-mail: hwang.jinkwang.5c@kyoto-u.ac.jp

ナトリウムイオン電池用の正極材料であるトリフィライト型 NaFePO_4 は、結晶中の Fe を部分的に Mn に置換することによる性能向上が期待される。本研究では、 $\text{NaMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ の充放電機構を調べるため、種々の充電状態の $\text{NaMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ を作製し、それぞれの Mn および Fe の K-edge XANES 測定を行うことで、酸化数変化を追跡した。その結果、充放電に伴って Fe の酸化数は可逆的に変化する一方で、Mn の価数は変化しないことが明らかとなった。

Triphylite NaFePO_4 is expected to exhibit improved performance through partial substitution of Fe with Mn in the crystal structure. In this study, to investigate the charge–discharge mechanism of $\text{NaMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$, samples at various states of charge were prepared and XANES measurements at the Mn and Fe K-edge were performed to track changes in oxidation states. The results revealed that, while the oxidation state of Fe changes reversibly during charge and discharge, that of Mn remains unchanged.

Keywords: Sodium-ion battery, NaFePO_4 , Mn K-XANES, Fe K-XANES

背景と研究目的

ナトリウム二次電池は、ナトリウム資源の豊富さや高いエネルギー密度を背景に、リチウム二次電池に代わる安価な次世代電池として期待されている。トリフィライト型 NaFePO_4 は、高い構造安定性を有し、また、Ni や Co などの高価な元素を含まず資源的に優位であることから、ナトリウム二次電池用正極材料として注目を集めている[1]。先行研究では、同じくトリフィライト型構造を有するリチウム二次電池用正極材料 LiFePO_4 において、Fe イオンを Mn イオンで部分的に置換することで放電電位が上昇し、性能が向上することが報告されている[2]。しかし、トリフィライト型 NaFePO_4 における Fe イオンの Mn イオンによる部分置換による効果については、報告例が限られている[3, 4]。

本研究では、トリフィライト型 $\text{NaMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.07, 0.10, 0.20$) を合成し、Mn 置換の効果を電気化学測定によって検証するとともに、反応メカニズムの解明を目的としている。充放電測定の結果、Mn 置換割合が 5% の場合に一番高い性能を示したが、過剰に Mn 置換すると性能が低下することがわかった。また、Mn 置換されていない場合は放電曲線のプラトーは 1 段であるのに対し、Mn 置換された場合は放電曲線のプラトーが 2 段に分かれることが確認された。そこで、これら挙動のメカニズム解明にあたって、XANES 測定によって結晶中の Mn イオンおよび Fe イオンの酸化数変化を追跡し、 $\text{NaMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ の充放電反応メカニズムを詳細に分析した。

実験

XANES 測定用の試料には、Mn の置換割合が 20% の試料を用いた。まず、 $\text{LiMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{PO}_4$ を固相法によって合成し、得られた $\text{LiMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{PO}_4$ を酢酸水溶液中で O_2 ガスによって化学的に脱 Li 化し[5]、 $\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{PO}_4$ を作製した。続いて、 $\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{PO}_4$ を導電助剤(カーボン)、バインダー(PVDF)および溶

媒(NMP)とともに混合することでスラリーを調製し、そのスラリーをAl集電体上に塗工後、乾燥およびφ10に打ち抜くことで電極を作製した。そして、この $\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{PO}_4$ 電極を用いてNaハーフセルを作製し、充放電を行った。なお、電解液には $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaPF}_6\text{-EC/DMC (1:1 v/v)} + 3\text{wt\% FEC}$ を用いた。まず、予備放電によりナトリウムを挿入した後、電圧範囲2.0–3.8 V、電流密度 10 mA g^{-1} での充放電を5サイクル繰り返した。その後、Fig. 1の①–⑦に示す状態まで電流密度 10 mA g^{-1} で各電極の充放電を行い、セルを解体して電極を取り出しDMCで洗浄することで、計7つの充電状態に対応する電極を得た。また、参照物質には、 LiFePO_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 MnCO_3 、 Mn_2O_3 をそれぞれバインダーおよび溶媒と混ぜ、電極作製と同様の手順でシート状に加工したものを用いた。

これらの電極および参照物質を対象に、立命館大学SRセンター BL-4にて、各試料のMnおよびFeのK-edge XANES測定を行った。

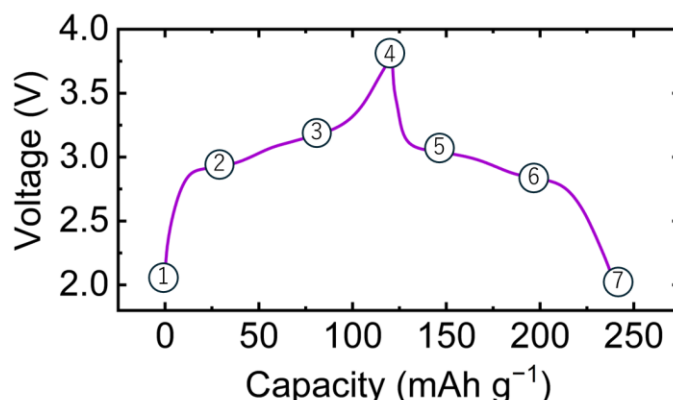


Fig. 1 Sampling points of XANES measurements.

結果、および、考察： Fig. 2にFeとMnのK-edge XANES測定の結果を示す。充放電に伴って、Feの酸化数は2価および3価へと可逆的に変化することが示された。一方で、Mnの酸化数は、充放電中は2価のまま変化しないことが明らかとなった。これらの結果から、Mn置換したトリフライト型 $\text{NaMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ において可逆的な酸化還元反応に寄与するのはFeのみであり、Mnは充放電には寄与せず、電気化学的に不活性なMn(II)として結晶中に存在していることが示された。したがって、充放電試験において過剰にMn置換した試料で性能が低下した要因は、電気化学的に不活性なMnが増えたことが考えられる。また、Mn置換割合が5%で性能が向上した理由は、GITT試験により明らかとなった放電時の Na^+ イオン拡散の改善に伴う性能向上の効果を最大化しながら、不活性Mnによる性能低下の影響が最低限にとどまったためと考えられる。

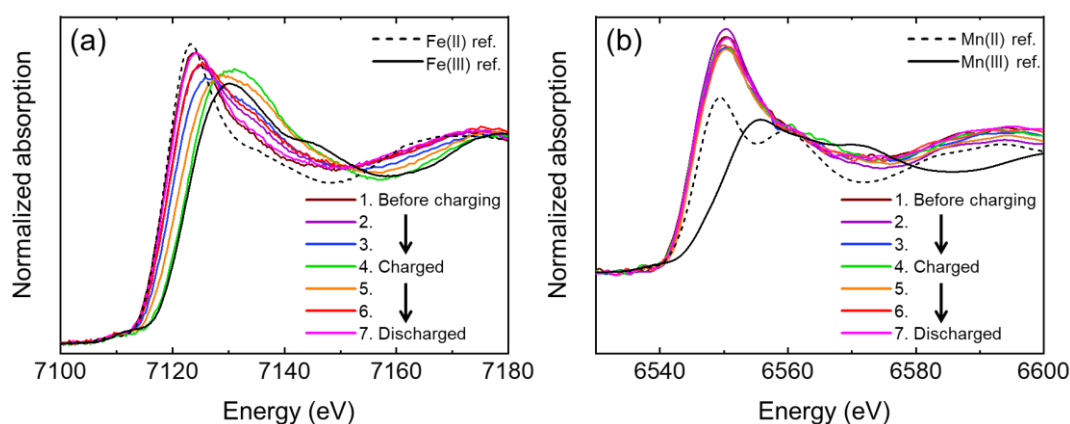


Fig. 2 (a) Fe and (b) Mn K-edge XANES spectra of $\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{PO}_4$ electrodes at different states of charge.

参考文献

- [1] B. Özdogru, H. Dykes, D. Gregory, D. Saurel, V. Murugesan, M. Casas-Cabanas, and Ö. Ö. Çapraz, *J. Power Sources*, 507 (2021) 230297.
- [2] O. A. Drozhzhin, V. D. Sumanov, O. M. Karakulina, A. M. Abakumov, J. Hadermann, A. N. Baranov, K. J. Stevenson, and E. V. Antipov, *Electrochimica Acta*, 191 (2016) 149–157.
- [3] C. Henriksen, J. K. Mathiesen, Y. Chiang, K. M. Ø. Jensen, and D. B. Ravnsbæk, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2 (2019) 8060–8067.
- [4] D. Saurel, M. Giner, M. Galceran, J. Rodríguez-Carvajal, M. Reynaud, and M. Casas-Cabanas, *Electrochimica Acta*, 425 (2022) 140650.
- [5] F. Nozaki, S. Zhang, M. H. Petersen, J. Hwang, J. H. Chang, J. M. García-Lastra, and K. Matsumoto, *Energy Environ. Sci.*, 18 (2025) 1408-1417.

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、第 66 回電池討論会および電気化学会第 93 回大会にて発表済みである。また、学術誌への投稿も予定している。