

Naイオン電池用Cr含有ポリアニオン系正極材料の充放電反応機構解明

西尾 陽 (総合理工学府)

Introduction

● ポリアニオン系高電位正極材料

表1 Naイオン電池用ポリアニオン系高電位正極の報告例

年	正極	電圧 [V vs. Na/Na ⁺]	価数	Ref.
2017	Na ₄ Ni ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇	4.8	Ni ²⁺ /Ni ³⁺	1
2018	Na ₃ Cr ₂ (PO ₄) ₃	4.5	Cr ³⁺ /Cr ⁴⁺	2
2013	Na ₄ Co ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇	4.4	Co ²⁺ /Co ³⁺	3
2016	Na ₂ CoP ₂ O ₇	4.3	Co ²⁺ /Co ³⁺	4
2016	Na ₇ V ₃ (P ₂ O ₇) ₄	4.0	V ³⁺ /V ⁴⁺	5
2013	Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃	3.6/4.1	V ³⁺ /V ⁴⁺	6
2014	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	3.8	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	7
2002	Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	3.3	V ³⁺ /V ⁴⁺	8

- 1) H. Zhang, et al., *NPG Asia Mater.*, 9 (2015) e370.
 2) K. Kawai, et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, 1 (2018) 928.
 3) M. Nose, et al., *J. Power Sources*, 234 (2013) 175-179.
 4) H. Kim, et al., *Angew. Chem.*, 128 (2016) 6774-6778.
 5) S. Liu, et al., *Adv. Energy Mater.*, 6 (2016) 1502147.
 6) K. Chihara, et al., *J. Power Sources*, 227 (2013) 80-85.
 7) P. Barpanda, et al., *Nat. Commun.*, 5 (2014) 4358.
 8) Y. Uebo, et al., *The Reports of Institute of Advanced Material Study, Kyushu University*, 16 (2002) 1.

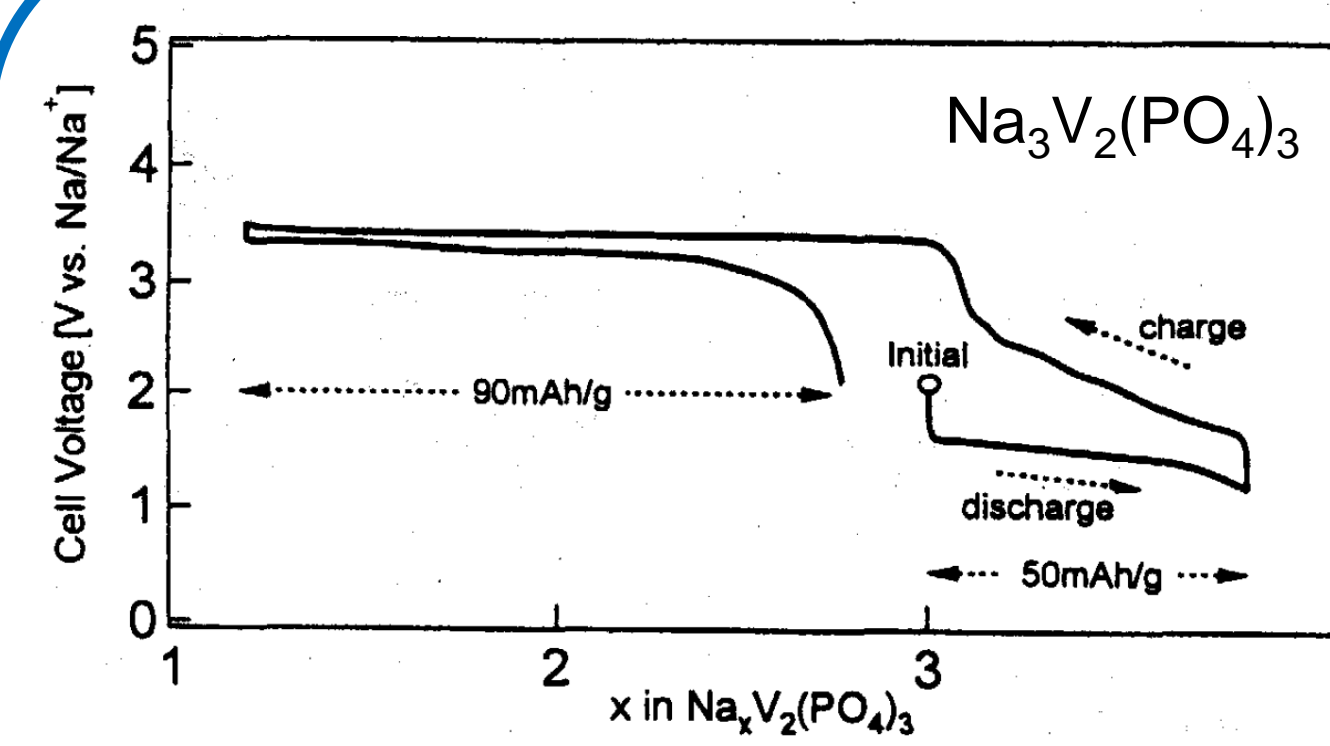


図1 Na₃V₂(PO₄)₃の充放電プロファイル⁸⁾

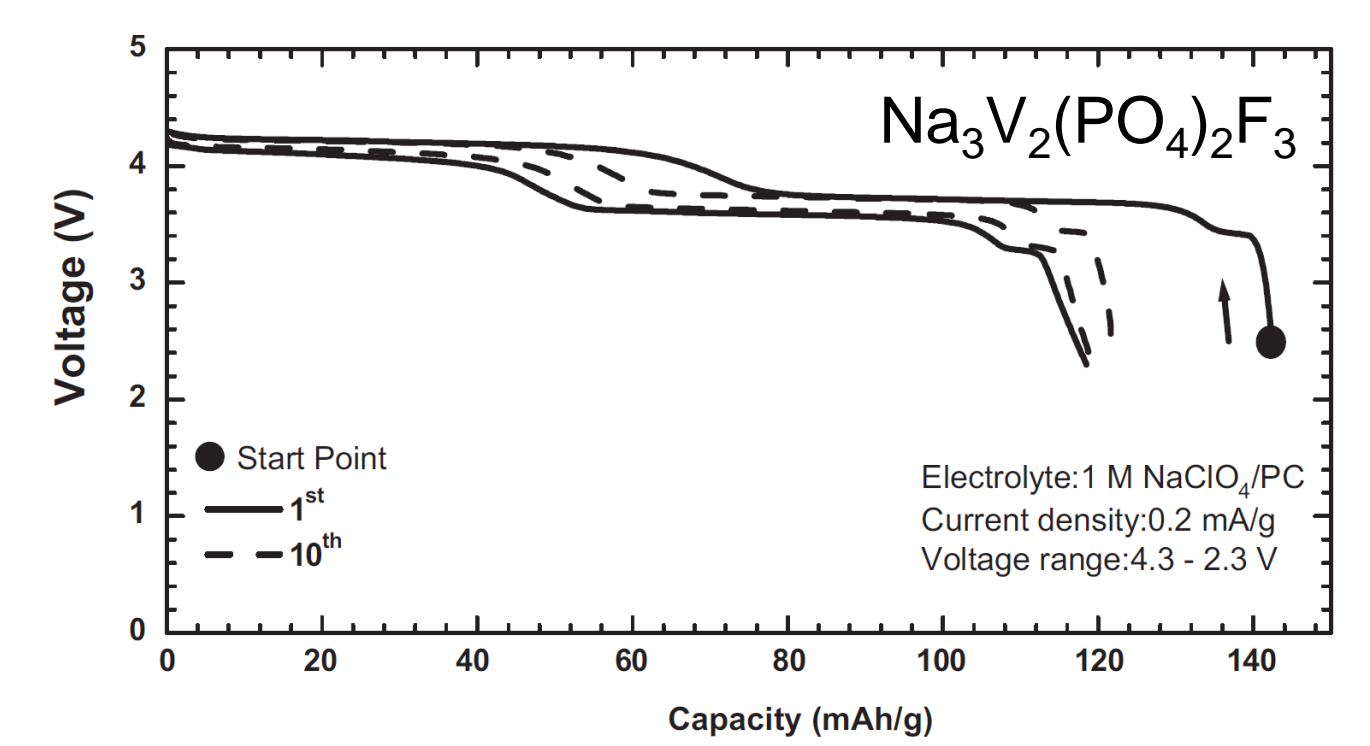


図2 Na₃V₂(PO₄)₂F₃の充放電プロファイル⁶⁾

Fの導入のインダクティブ効果の増大による高電位化

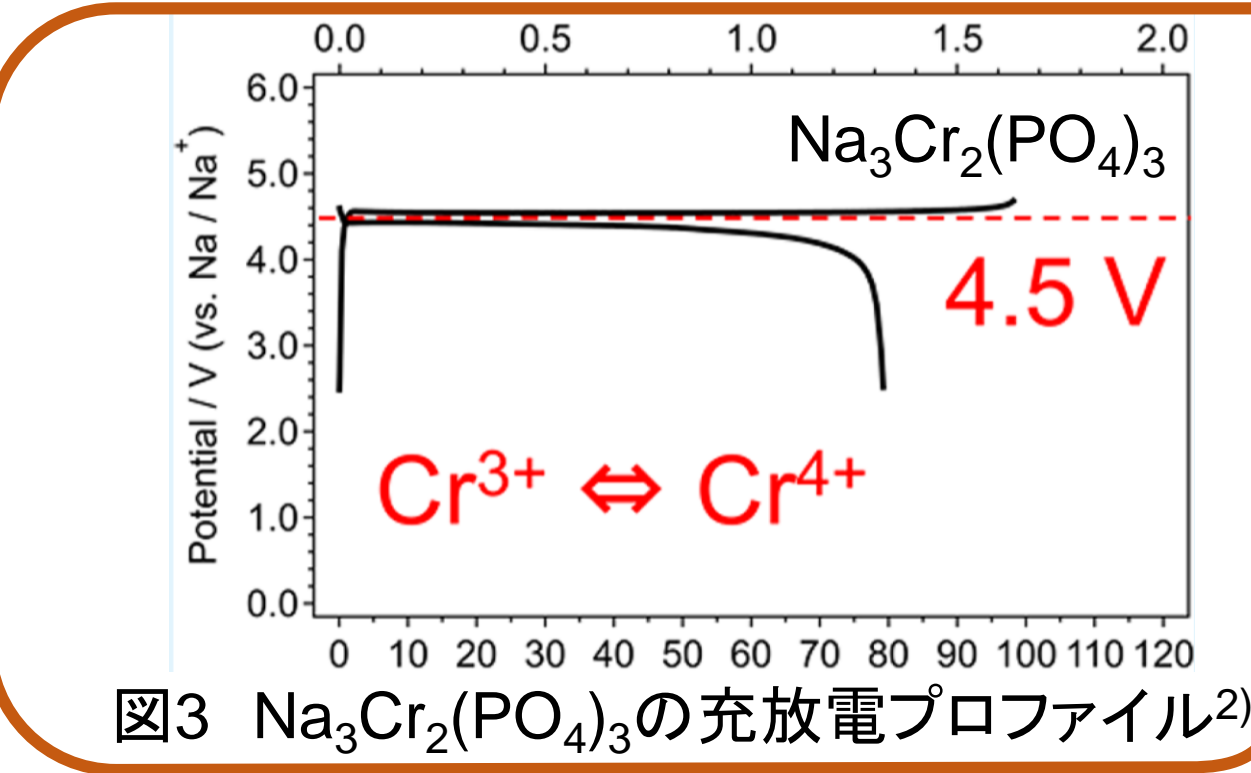


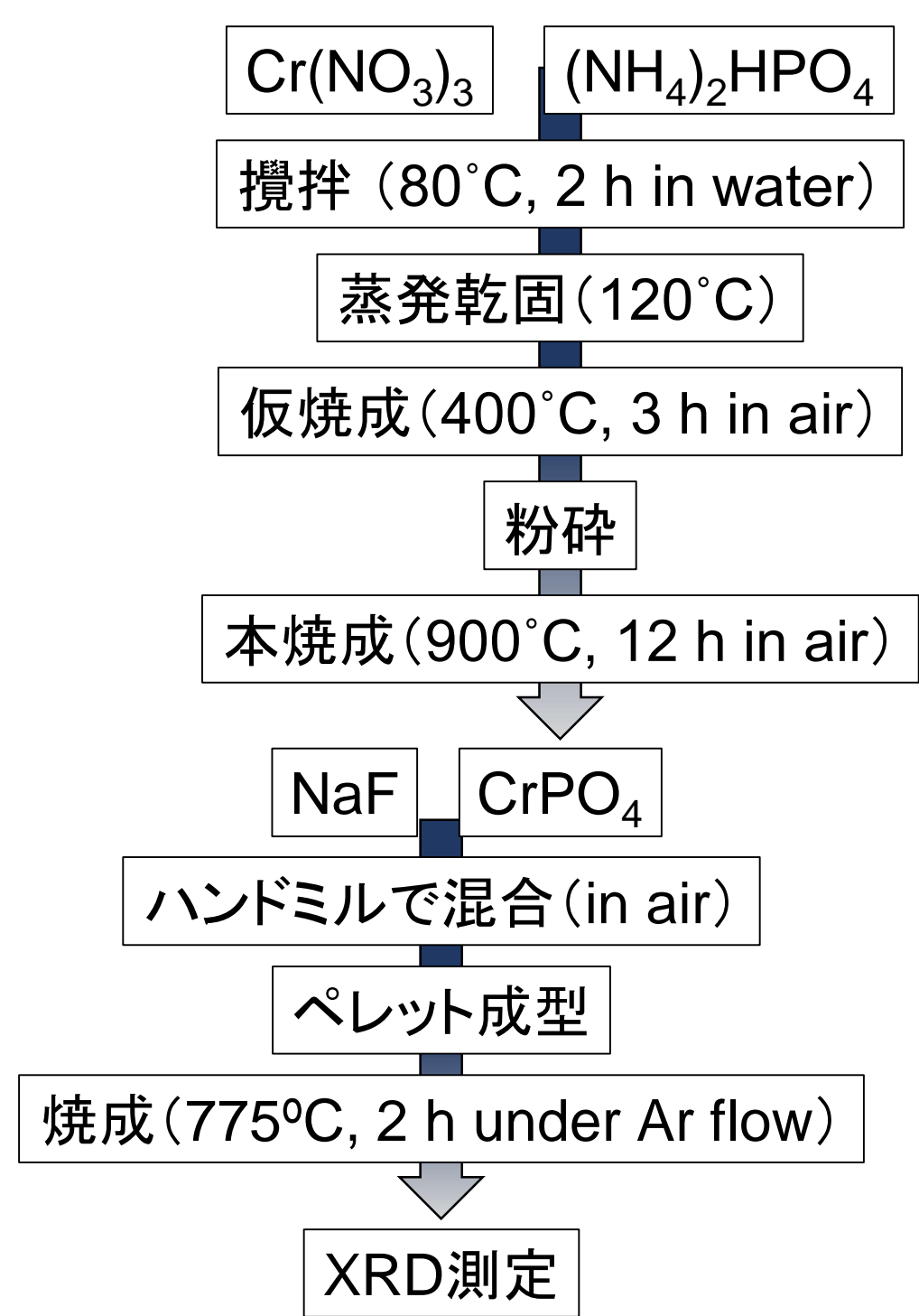
図3 Na₃Cr₂(PO₄)₃の充放電プロファイル²⁾

Na系NASICON型材料で最も高い電位

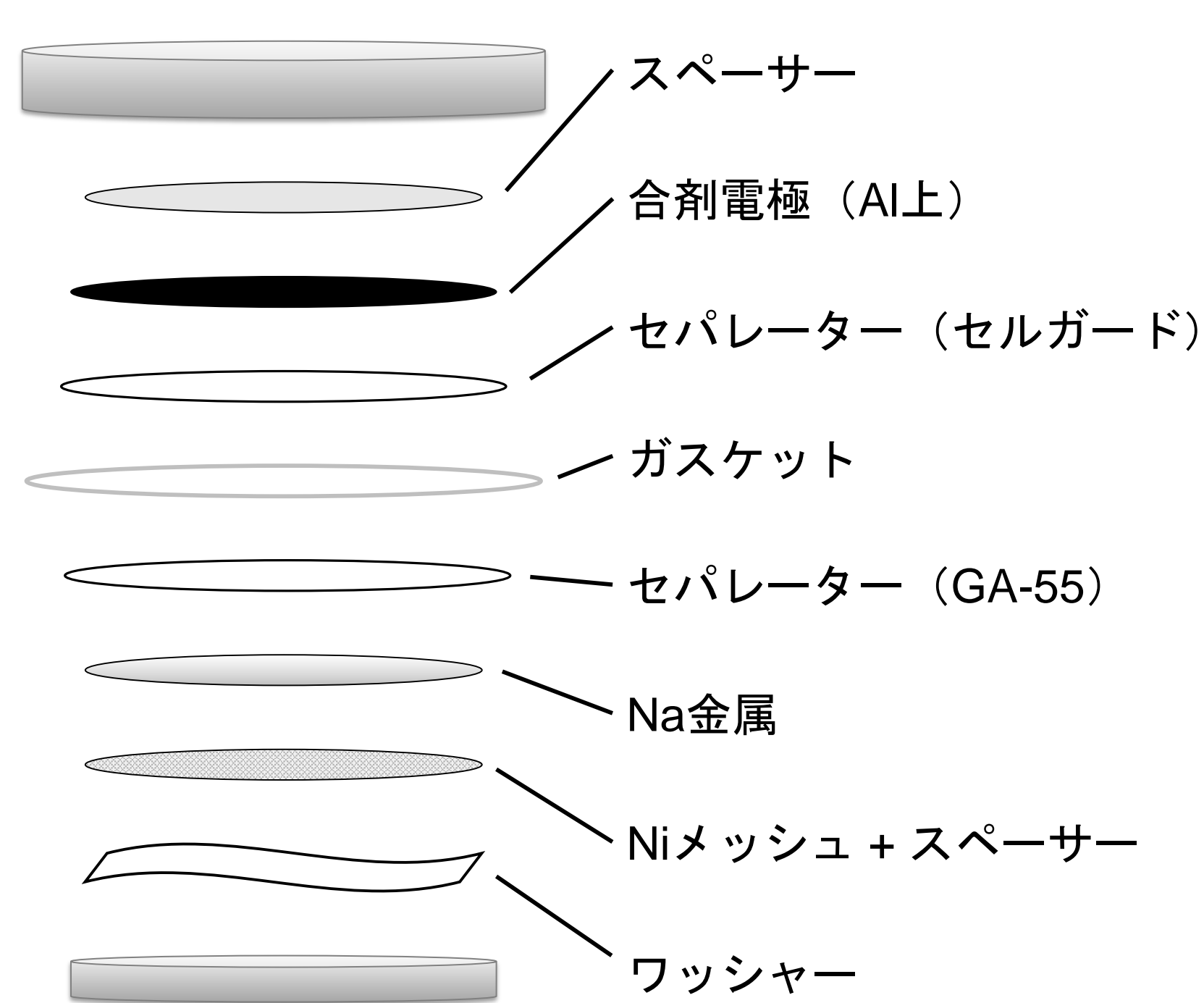
研究目的
 Na₃Cr₂(PO₄)₂F₃の充放電特性の調査と
 充放電反応機構の解明

Experimental

● 合成方法



● セル構成



● 電池作製条件

コインセル: 2032 coin type cell
 正極 (合剤電極) (Φ 15 mm):
 活物質: *AB:**PTFE = 70:25:5 (wt.%)
 *AB: Acetylene black
 **PVDF: PolyVinylidene DiFluoride
 負極 (Φ 15 mm): Na金属
 電解液: 1 M NaPF₆ in EC:DEC (1:1 vol.)
 グローブボックス内の露点: < -80°C

● SEM測定

測定装置: JCM-7000 (JEOL)

● 電気化学測定条件

電流値: 1C = 127.6 mA/g
 電位範囲: 5.0-2.5 V
 充電規制容量: 127.6 mAh/g (2電子分理論容量)

● XRD測定条件

測定装置: Miniflex 600
 X線発生源: Cu Kα
 管電圧: 40 kV 管電流: 15 mA
 測角範囲: 10-80°
 走査速度: 10° / min

● DFT計算条件

計算パッケージ: VASP
 PAW法
 交換相関汎関数: PBE
 カットオフエネルギー: 520 eV
 Hubbard U for chromium: 4.70 eV
 k点メッシュ: Gamma centered 4 × 4 × 2

Results and Discussion

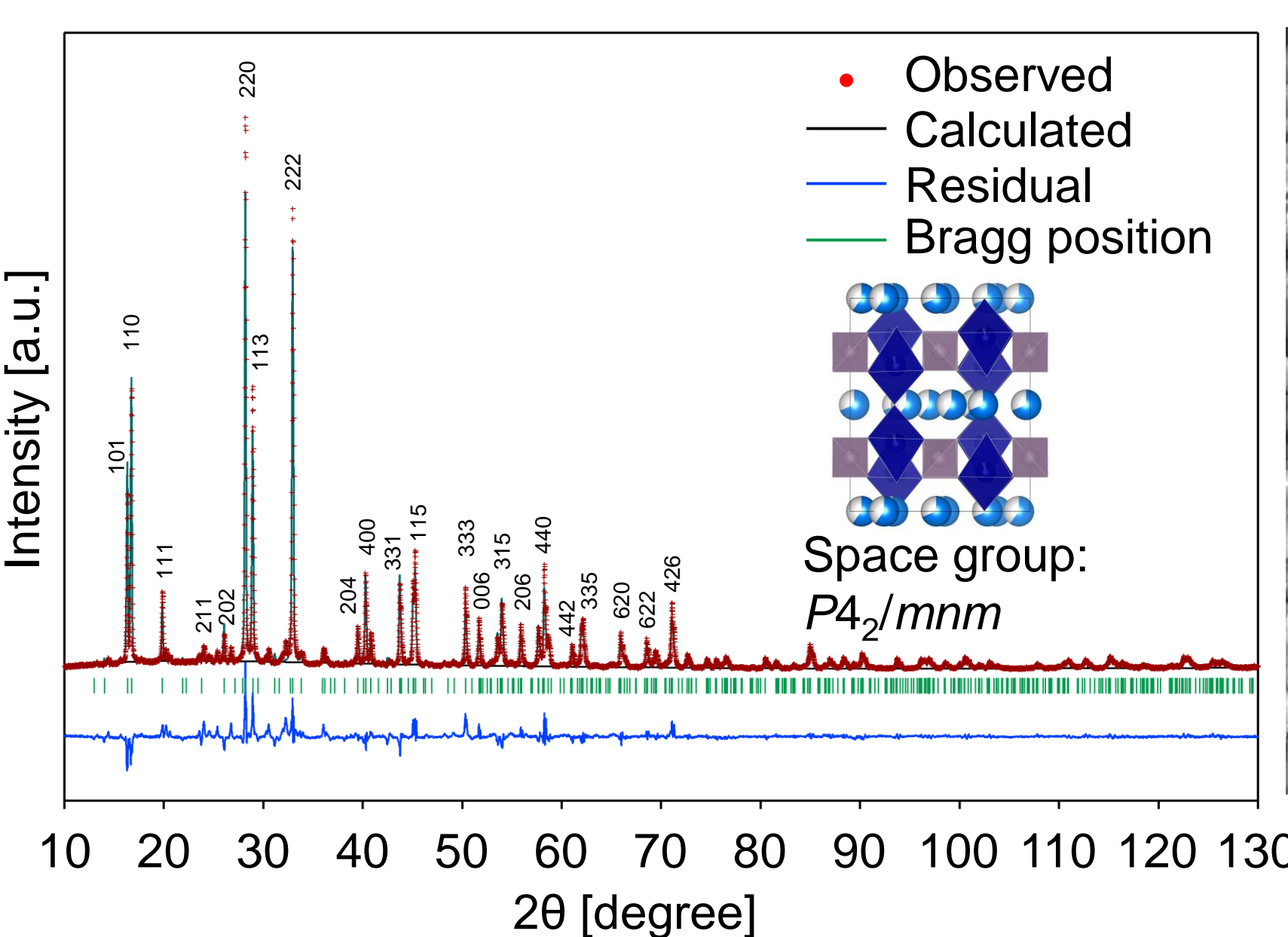


図4 合成した材料のXRDプロファイル

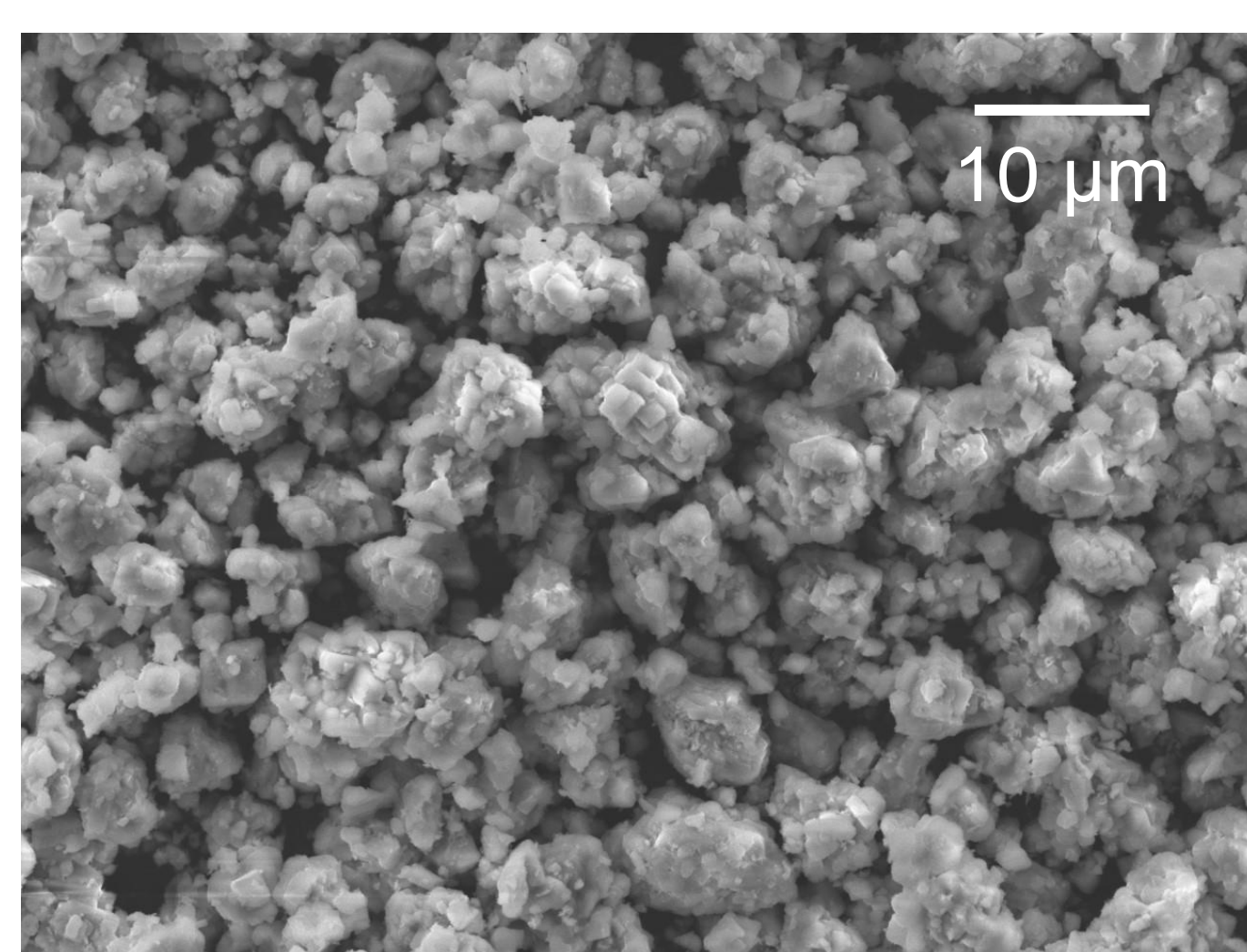


図5 合成した材料のSEM画像

合成した材料はわずかに原料CrPO₄を含むが、空間群P4₂/mnでtetragonal系のNa₃Cr₂(PO₄)₂F₃得られ、粉末の粒径は2~5 μmであった。

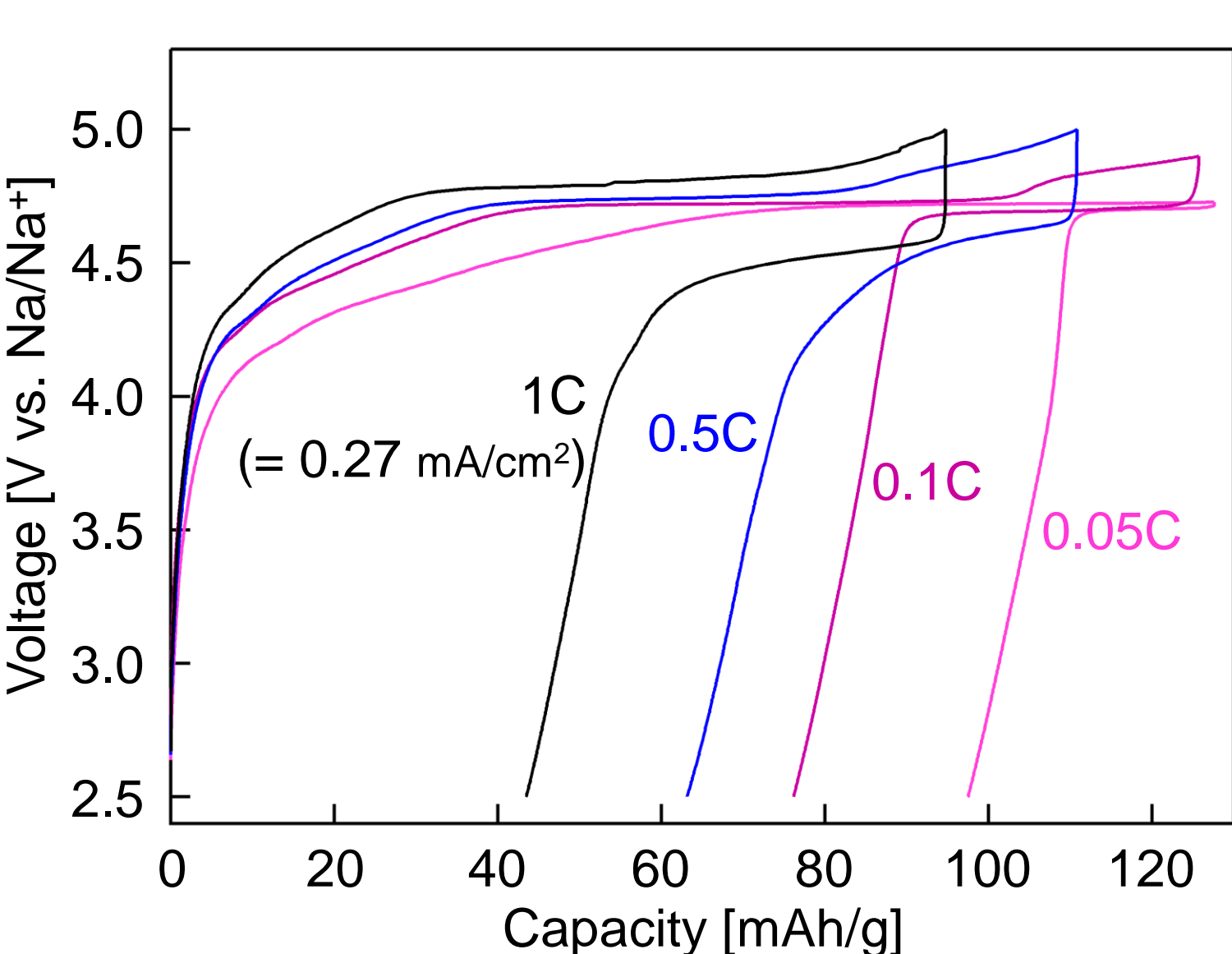


図6 合剤電極の初回充放電プロファイル

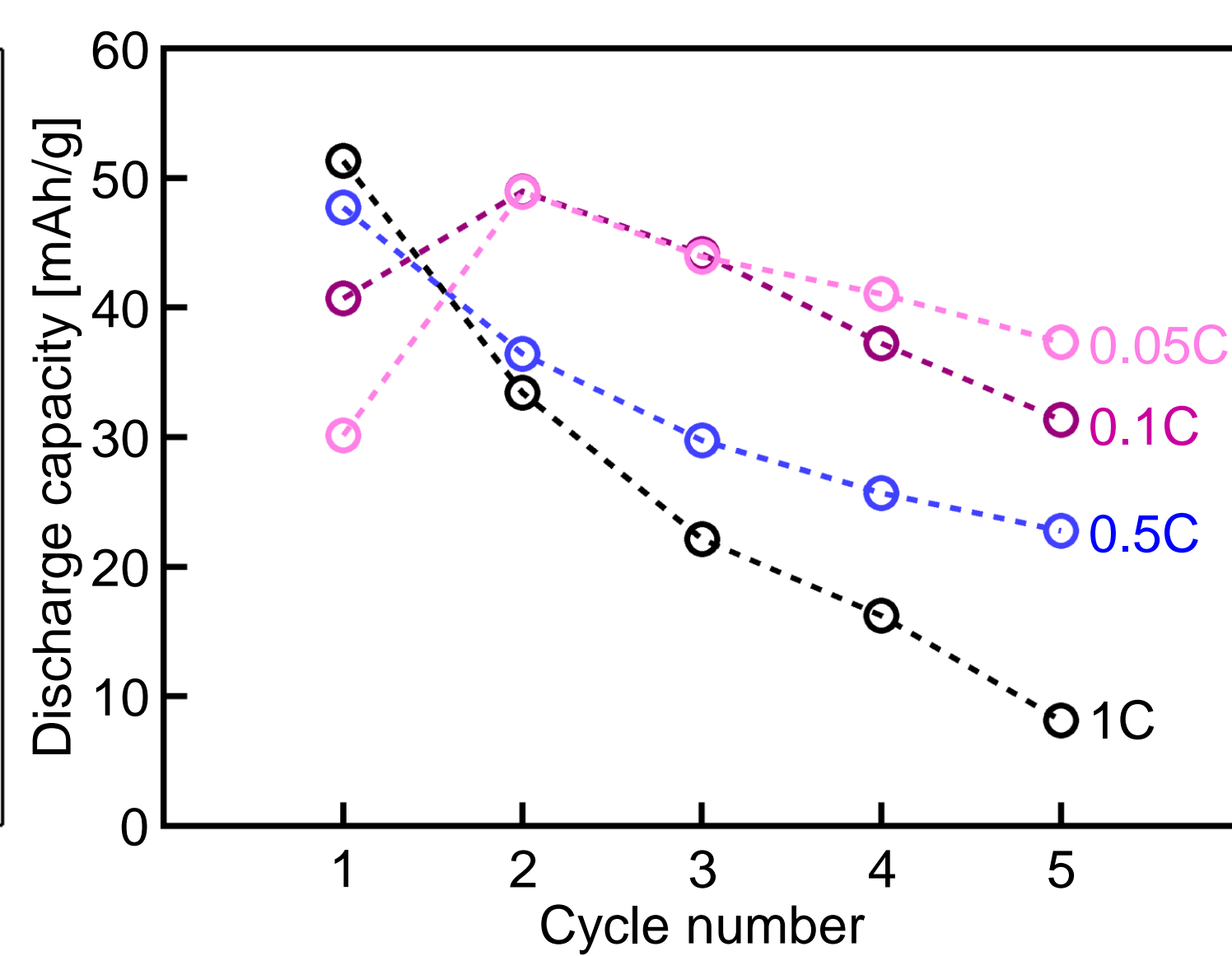


図7 合剤電極の充放電サイクル特性

約4.7 V vs. Na/Na⁺に充放電プラトーが可逆的に観察され、Fの導入によりNa₃Cr₂(PO₄)₃と比較して0.2 Vの高電位化が認められた。

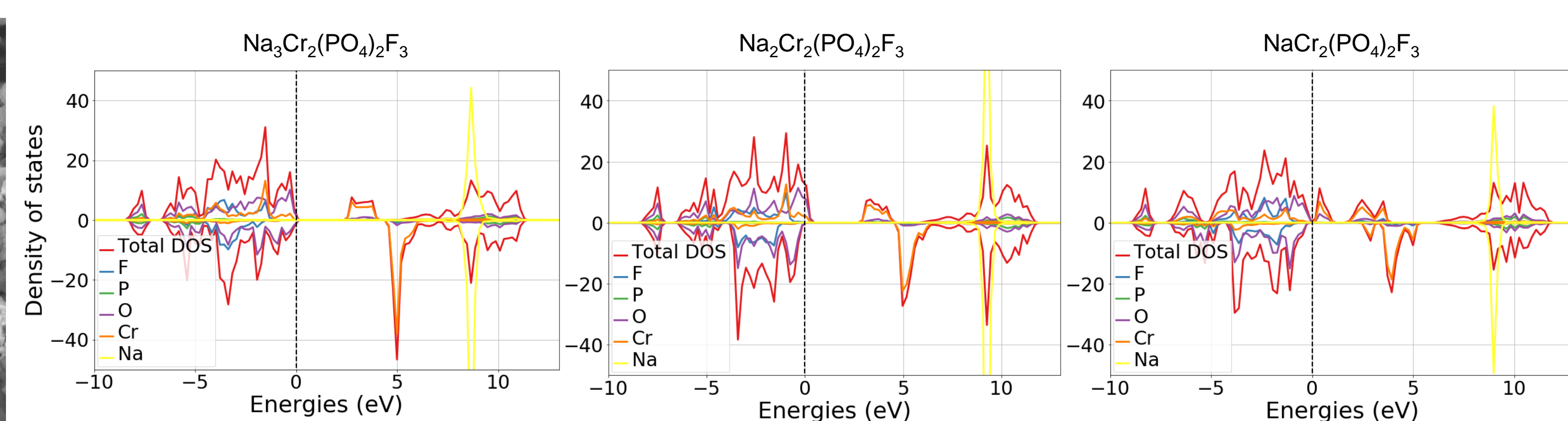


図8 DFT計算によるNa_{3-x}Cr₂(PO₄)₂F₃ (x = 0, 1, 2)の状態密度

Na⁺の脱離によりフェルミ準位がCrとOの状態密度に重なっていることから、Na₃Cr₂(PO₄)₂F₃のレドックス中心はCrとOであると予測される。

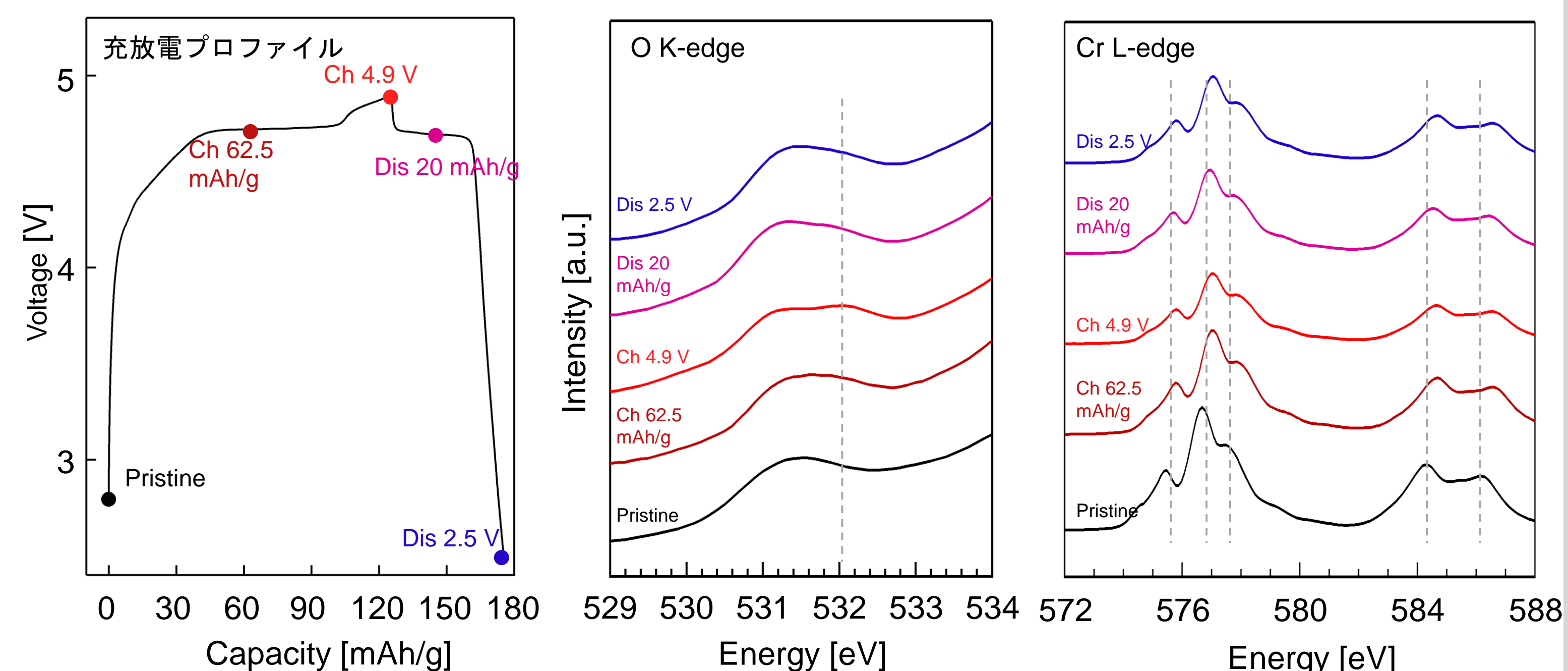


図9 0.1C充放電前後のex-situ NEXAFSスペクトル

充電過程においてCrのスペクトルが高エネルギー側にシフトし、Oについては充放電により可逆的なプリエッジピークの増減が見られたことから、CrとOが充放電反応における電荷補償を担っていることが示唆された。

Conclusion

- 充放電測定より、約4.7 V vs. Na/Na⁺に充放電プラトーが観察され、Fの導入により0.2 Vの高電位化が認められた。
- DFT計算より、Na₃Cr₂(PO₄)₂F₃からNa⁺が脱離する際にCrとOを中心としたレドックスが起こることが予測された。
- NEXAFS測定より、充放電過程における電極反応の電荷補償についてはCrとOが寄与していることが示唆された。