

Experiments and First-Principle Investigation of Typical Three Cathode Active Materials for Na-ion Batteries

伊舎堂, 雄二

<https://hdl.handle.net/2324/4110528>

出版情報 : Kyushu University, 2020, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 伊舎堂 雄二

論 文 名 : Experiments and First-Principle Investigation of Typical Three Cathode Active Materials for Na-ion Batteries

(Na イオン電池用代表的三正極活物質における実験および第一原理解析)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

現在、大型蓄電池や電気自動車用電源として Li イオン電池が広く使用されているが、Li イオン電池の需要拡大に伴い今後 Li の供給が逼迫することが懸念されている。これに対し、Li の代わりに資源が豊富で安価な Na を使用した Na イオン電池はコストパフォーマンスの高い二次電池として実用化が期待されている。しかし、Na の酸化還元電位は Li よりも 0.3 V 高く、イオン体積は Li の約 2 倍、原子量は約 3 倍であることから、一般的に Na イオン電池のエネルギー密度は Li イオン電池よりも劣る。したがって、Na イオン電池の実用化に向けて高いエネルギー密度を有する正極材料の開発が必要不可欠である。

また、近年の電池材料研究において第一原理計算に代表される物性シミュレーション手法の重要性が増しており、特に密度汎関数法 (DFT) と呼ばれる手法では電極材料の電圧や相安定性、イオンの拡散性といった特性を高い精度で予測することが可能となっている。さらに、DFT 計算は実験では測定できない原子レベルの現象を解明するための強力なツールとしても広く使用されている。

本論文では、Na イオン電池用正極材料として有望な層状酸化物、NASICON 型化合物、ペロブスカイト型フッ化物について着目し、これらの材料の正極特性や充放電メカニズムを実験および DFT 計算により解明することを目的とした。本論文で明らかにされた成果を以下にまとめる。

- 1) Li イオン電池において層状酸化物 Li_xMO_2 (M: 遷移金属) は最も代表的な正極活物質であり、Li を Na に置き換えた Na_xMO_2 は有望な Na イオン電池用正極活物質として注目されている。しかし、層状 Na_xMO_2 は充放電反応中に MO_2 層のスライドを伴う相転移が生じるため、サイクル特性に乏しいという課題を有する。本研究では、層状酸化物として代表的な P3 型 Na_xCoO_2 へ Ca 部分置換を行い、サイクル特性改善とその要因について検討した。合成した材料のリトベルト解析および SEM-EDX 観察より、Ca イオンは Na サイトに部分置換されていることが示された。充放電試験と ex-situ XRD 測定の結果から、Ca 置換により相転移が抑制されサイクル性能が向上することが明らかとなった。また、Ca 置換を行っても過電圧の増大は観察されなかった。DFT 計算より、Ca 置換は熱力学的相安定性に大きな影響を与えないが、速度論的に不可逆相転移を抑制することが示された。また、Na イオンの拡散性を比較するために NEB 計算を行った結果、Ca 置換により Na イオンの拡散障壁が減少することが明らかとなった。さらに、Na イオンは Ca イオン周辺を迂回して拡散することが示された。
- 2) NASICON 型 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ において電気化学的な 2Na^+ の挿入・脱離反応はよく知られているが、 3Na^+ 脱離は未だ報告されていないため、 3Na^+ 脱離が制限されている要因について検討した。 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の充放電試験を行ったが、高電圧においても 3Na^+ 脱離は観察されなかった。DFT 計算の結果、Na I サイトから Na イオンを引き抜く際の電圧は 4.5 V 以上であることが明らかとなった。さらに、充電末端 ($\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$) において Na I サイトから Na イオンが脱離する際に高い活性化エネルギーが必要であることが示された。この大きな活性化エネルギーは、Na イオンと V イオンの間の静電反発力の

増加に起因する。また、第一原理分子動力学 (AIMD) シミュレーションの結果からも、充電末端では Na イオンが Na1 サイトに留まることが明らかとなった。一方、電気化学的な 3Li^+ 脱離が既に報告されている $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ において、3 つ目の Li イオンの引き抜きに必要な電圧は約 4.2 V vs. Na^+/Na^0 であった。AIMD シミュレーションより、放電末端である $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ と充電末端 $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ の両方において、Li イオンが結晶構造中を三次元的に拡散することが明らかとなった。したがって、電圧と拡散障壁の両方の点において $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ からの 3Li^+ 引き抜きは $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の場合よりも容易であることが示された。

- 3) 高いエネルギー密度を有することが期待されるペロブスカイト型フッ化物 NaMF_3 ($M=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$) をメカニカルミリング法により調製し、その正極特性および充放電メカニズムについて検討した。 NaFeF_3 は 169 mAh g^{-1} の容量を示し、エネルギー密度は 480 Wh kg^{-1} であった。また、 NaMnF_3 が約 3.6 V の放電電圧を有することを初めて明らかにした。DFT 計算で得られた NaFeF_3 と NaMnF_3 の電圧は実験値とよく一致していた。2 段階のカーボン混合により調製された NaFeF_3 と NaMnF_3 は既報のデータよりも小さい過電圧を示した。過電圧の減少は主に 2 段階カーボン混合による粒子の微細化とカーボンの均一分散に由来する。また、*ex-situ* XRD 測定と *in-situ* XANES 測定の結果、 NaFeF_3 や NaMnF_3 ではペロブスカイト構造を維持しながら Na イオンの挿入・脱離反応が生じることが明らかとなった。一方、 NaCoF_3 はほとんど充放電容量を示さなかった。DFT 計算において NaCoF_3 の電圧は約 4.6V と予測され、従来の有機電解液では NaCoF_3 を使用できないことが明らかとなった。

以上、本論文では 3 種類の正極材料の電気化学特性や充放電メカニズムを実験と第一原理計算により明らかにし、これらの材料の特性改善に向けた新たな知見を提供している。