 <b>茨城県</b> <small>IBARAKI Prefectural Government</small>	<b>MLF Experimental Report</b>	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.) 2015PM0012 実験課題名(Title of experiment) 元素戦略に基づく新規電池材料の結晶構造解析 実験責任者名(Name of principal investigator) 山田淳夫 所属(Affiliation) 東京大学		装置責任者(Name of responsible person)  装置名(Name of Instrument : BL No.)  実施日(Date of Experiment)

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

<b>1. 実験目的(Objectives of experiment)</b>
<p>触媒・電池元素戦略拠点では、理論計算と実験のインタープレイによる触媒および電池の微視的過程の解析を通じて複雑・複合系の科学を深化させるとともに、希少元素フリーの新規機能材料を開発し、国家的な喫緊の課題を解決することを目標として掲げている。そこで、Co 使用量を低減し Fe,Cr,Ti 等を使用したナトリウムイオン電池の電極材料を開発し、その結晶構造解析を行うことで、特性と構造の相関を明らかにすることを目的として行った。</p>

<b>2. 試料及び実験方法</b>
Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
2.1 試料 (sample(s)) $\text{Na}_{1-x}\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ , $\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{C}(\text{OH})_y\text{F}_z$ , $\text{NaLiFe}(\text{SO}_4)_2$ 等  2.2 実験方法(Experimental procedure) 試料はバナジウム円筒容器に充填し、インジウムでシールした。 測定はシングルフレームモード、室温下で行った。

### 3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

#### 3.1 $\text{Na}_x\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$

標記の物質は、ナトリウムイオン電池の負極・正極両方の活物質として使用可能な bifunctional 電極材料である。Ti を含まない O3 型とよばれる層状にカチオンが整列した NaCl 型構造を示すが、Cr 置換量  $x$  を増大していくと、 $\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  スラブの積層方式が異なる構造でほぼ単相が得られるようになる。本実験では、 $x = 0, 0.80, 0.67, 0.58$  について測定を行った。その結果、それぞれ O3, O3, P2, P3 型となっていることが確認された。結果の一例として Fig.1 に P2 型  $\text{Na}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{Cr}_{0.67}\text{O}_2$  中性子回折図形を Rietveld 解析結果の計算強度とともに示す。解析の結果、Cr, Ti の秩序配列は確認されなかった。また、P2 型 ( $x = 0.67$ ), P3 型 ( $x = 0.58$ ) では Na の核密度が異方的に広がる傾向が顕著に見られ、Na イオンの輸送特性が優れていることとの相関が示唆される。この成果は、課題メンバーの藪内らにより論文として報告済みである。(Y. Tsuchiya, N. Yabuuchi *et al.*, *Chem. Mater.* **28** (2016) 7006)

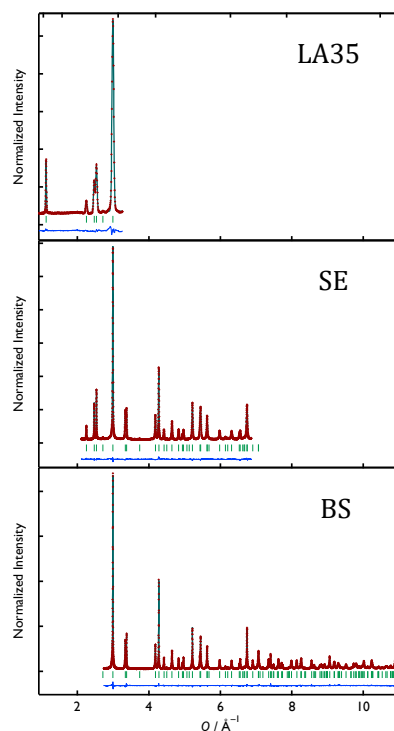


Fig.1  $\text{Na}_{0.67}\text{Cr}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_2$  ( $x = 0.67$ ) の Rietveld 解析結果。

#### 3.2 $\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{C}(\text{OH})_y\text{F}_z$

Mxene と呼ばれる 2 次元物質群は様々な応用が検討されており、電気化学キャパシタの電極としても優れた特性を示すことが知られている。なかでも、ナトリウムイオンキャパシタの電極として優れた特性をしめす、 $\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{C}(\text{OH})_y\text{F}_z$  の中性子回折測定を行った。しかしながら、Fig.2 に示すとおり、回折図形は複雑なブロードニングを呈しており、結晶モデルによる解析は困難であった。この物質は合成条件により生成物の組成や構造、欠陥量が多彩に変化するため、中性子回折用に大スケールでも安定して調製できるプロセスの開発が必要である。

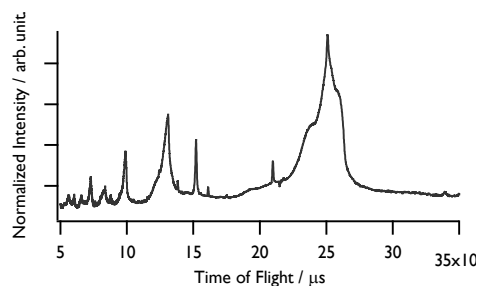


Fig.2  $\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{C}(\text{OH})_y\text{F}_z$  の中性子回折図

### 4. 結論(Conclusions)

元素戦略のプロジェクトに則り、ナトリウムイオンを用いた電気化学デバイスの材料について、中性子回折による結晶構造解析を試みた。中性子回折の特性により、3d 遷移元素を複数種含む物質においてはそれらの秩序化の有無について、また、ナトリウムイオンの位置の乱れについても詳細な情報を得ることができた。