

(様式第 5 号)

軽金属-XANES を利用したナトリウムイオン二次電池用硫化物正極の充放電反応機構の解明 (III)

Investigation of charge-discharge mechanism of sulfide cathode for sodium-ion batteries using light-metal K-edge XANES measurement (III)

喜多條鮎子、小林栄次、首藤かなり、百崎恭子、瀬戸山寛之、岡島浩敏
Ayuko Kitajou¹, Eiji Kobayashi¹, Kanari Shuto², Kyoko Momosaki²,
Hiroyuki Setoyama³, Hirotohi Okajima³

¹九州大学先端物質化学研究所、²九州大学総合理工学府、

³九州シンクロトロン光研究センター

¹IMCE, Kyushu Univ, ²ASEM, Kyushu Univ, ³Saga-LS

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

大きな理論容量を有する（1208 mAh/g）SnS は、次世代 Li イオン二次電池及び、Na イオン二次電池の負極として期待されている。水熱合成法で調製した SnS 負極は、対極に Na 金属を用いた場合、740 mAh/g の大きな可逆容量を示すことが明らかとなった。また、その充放電反応は、Sn の 2 価/0 価のコンバージョン反応によって進行することが Sn・S の XANES 測定から明らかとなった。

(English)

SnS, which has a large theoretical capacity of 1208 mAh/g, are promising anode materials for lithium-ion and sodium-ion batteries. Although the obtained SnS by hydrothermal method showed a large reversible capacity of 740 mAh/g, its irreversible capacity was ca. 200 mAh/g. According to the *ex-situ* S K-edge and Sn L-edge XANES measurement, the discharge reaction of SnS was advanced by Sn²⁺/Sn⁰ redox.

2. 背景と目的

現行の大型蓄電池として、NaS 電池がもっぱら実用に供されてきたが、300°Cもの高温でないと動作できず、これに代わる室温駆動可能な大型 Na イオン二次電池の実現が待たれている。しかしながら、ナトリウムは、分子量がリチウムの 3 倍、イオン半径も 2 倍ということが現状の Li イオン二次電池のエネルギー密度に匹敵する電池の構築が難しい。その負極材料候補として、理論容量が大きく比較的安価である Sn 合金負極[1]が注目されているが、一般的な合金負極は充放電に伴う大きな体積変化や初期充放電時の大きな不可逆容量など改善すべき課題は多い。この課題に対し、当研究室では、Sn 二元化合物の中で、比較的高い電子伝導性を有する SnS 負極への還元グラフェンの添加により、サイクル特性改善が可能であることを見出してきた[2]。しかしながら、この材料においても初回充放電サイクル中に 300 mAh/g の大きな不可逆容量を有しており、合金系負極の実用化に向けては不可逆容量の低減が大きな課題であることも同時に明らかとなった。そこで本研究では、充放電サイクル後の SnS 負極中の S K-edge 及び、Sn L-edge XANES 測定結果から、初回充放電サイクル中の充放電反応機構を解明し、不可逆容量の要因を特定することを目的としている。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

Sn L 吸収端及び、S K 吸収端測定は、下記のようなビームラインに設置したグローボックス内で転換電子収量法を用いて行った。試料は、充放電後の電極ペレットが大気中の酸素と反応するのを防ぐため、アルミラミネートにて密封した状態で持ち込んだ。これをグローボックス内に導入し、He 雰囲気下のグローボックス内で開け、転換電子収量法測定ホルダーに取り付け測定を行った。



図1 BL11に設置したグローボックス

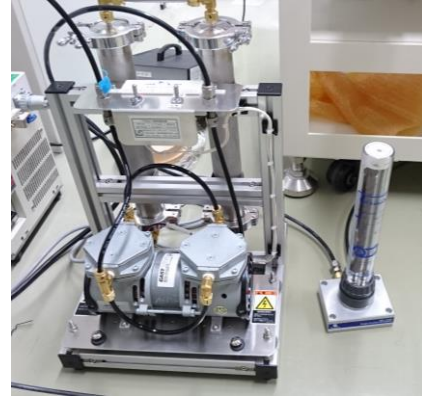


図2 作成したHeガス精製装置

4. 実験結果と考察

SnS 負極の Li イオン電池及び、Na イオン電池特性を図3に示す。この結果、Li イオン電池における可逆容量は約 1000 mAh/g、Na イオン電池では約 400 mAh/g の大きな可逆容量を示すことが明らかとなった。Li イオン電池及び、Na イオン電池の SnS 負極の充放電反応機構について検討するため、図3に示すポイントで充放電を終了させた電極ペレットにおいて、S K-edge 及び、Sn L-edge XANES 測定を行った。図4に対極に Li 金属を用いて充放電させた後の SnS 負極の S K-edge XANES 測定結果を示す。その結果、0.5 V までの Li 挿入反応では、S の XANES スペクトルが SnS のスペクトルから Li_2S に由来する XANES パターンに大きく変化しているが、その後の Li 挿入反応では S のスペクトルに変化は見られなかった。一方、図5に示すように Sn L-edge のスペクトルでは初期の状態から、0.5 V までの Li 挿入反応で大きく変化し、その後も XANES スペクトルの形状は変化していることが明らかとなった。このことから、対極に Li 金属を用いた場合の SnS 負極の Li 挿入反応は、“ $\text{Sn}^{2+}\text{S}^{2-} + 2\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}_2\text{S}^{2-} + \text{Sn}^0 \rightarrow \text{Li-Sn 合金}$ ” のように Sn のコンバージョン反応から、Li と Sn の合金化反応が進行しているものと推測できる。一方、Li 脱離反応では、Sn の XANES スペクトルは、初期の状態に戻っていないことがわかる。すでに報告されている SnO 負極では、初期の充放電反応で $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^0 \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ と変化する可能性が示されており、初期状態へ戻っていないことが不可逆容量の要因のひとつであると推測される。また、対極に Na 金属を用いた場合の SnS の S K-edge 及び、Sn L-edge XANES 測定の結果についても検討を行った。この結果から、Li イオン電池と同様のスペクトル変化を示すことがわかる。しかしながら、Sn の XANES スペクトル変化は小さく、詳細についてはほとんど検討することができなかった。

5. 今後の課題

今回の測定では、Li イオン電池及び、Na イオン電池どちらの場合も初期の反応は Sn のコンバージョン反応が進行しており、また、放電生成物として、 Li_2S や Na_2S が生成することは XRD などからでは明確にされていなかったが、S の XANES スペクトル変化から、 Li_2S や Na_2S が生成していることが始めて明らかとなった。しかしながら、Sn の合金化反応に伴う詳細な電子状態変化などについては

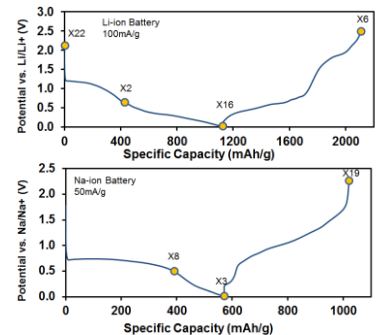


図3 対極に Li 又は、Na 金属を用いた SnS 負極の充放電曲線

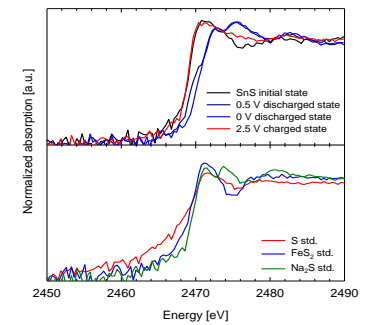


図4 充放電サイクル後の SnS 負極の S K-edge XANES スペクトル

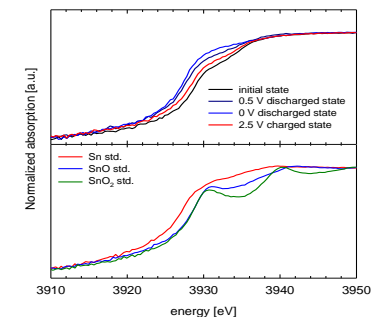


図5 充放電サイクル後の SnS 負極の Sn L-edge XANES スペクトル

明らかにできておらず、今後、Sn K 吸収端の測定を行い XANES 領域だけでなく EXAFS 領域についても検討を行うことで、Sn 周辺の局所構造変化についても検討を行い、不可逆容量の要因の特定を進める必要がある。

6. 参考文献

- [1] L. Baggetto, *et al.*, *J. Power Source*, 234 (2013) 48.
[2] Y. C. Lu, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 16971.

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

A. Kitajou, J. Yamaguchi, S. Hara, S. Okada
Reaction Mechanism of a Pyrite-Type FeS₂ Cathode during Discharge and Charge Process for Sodium Secondary Batteries
J. Power Sources, **247**, 391-395 (2014).
A. Kitajou, E. Kobayashi, S. Okada
Electrochemical Performance of a Novel Cathode material “LiFeOF” for Li-ion Batteries
Electrochemistry, **83** (10), 885-888 (2015).

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

転換電子収量法、ナトリウムイオン二次電池

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2015年度実施課題は2017年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- | | | |
|----------------|--------|-------------|
| ① 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期： | H28 年 12 月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期： | 年 月) |