

(様式第 5 号)

## X 線分光法を利用した次世代二次電池用電極材料開発 (I) Development of electrode materials for next-generation secondary batteries using X-ray analysis

喜多條鮎子、小林栄次、百崎恭子、瀬戸山寛之、岡島敏浩  
Ayuko Kitajou, Eiji Kobayashi, Kyoko Momosaki, Hiroyuki Setoyama\*, Toshihiro  
Okajima\*

九州大学、九州シンクロトロン光研究センター  
Kyushu University, Saga LS

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）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（トライアルユースを除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

大きな理論容量を有する SnS は、次世代 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。Sn K-edge XANES 測定の結果から、0.7 V までの放電反応は  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$  のコンバージョン反応が進行し、その後、Na-Sn 合金反応が進行する可能性が示唆された。

#### (English)

SnS, which has a large theoretical capacity, have attracted attention as anode materials for next-generation 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 Sn K-edge XANES measurement, the tin oxidation state was changed from  $\text{Sn}^{2+}$  to  $\text{Sn}^0$  down to 0.7 V. After that, the alloying reaction of Na and Sn occurred within the 0.7 and 0.01 V regions.

### 2. 背景と目的

太陽光や風力のような再生可能エネルギーの高効率利用に向け、電力平準化用エネルギー貯蔵システムが必須であり、高安全性・安価・大容量を兼ね備えた定置型大型蓄電池が必要不可欠である。定置型大型蓄電池として、市販されている電池の中で最大のエネルギー密度を有している Li イオン二次電池の大型化が期待されている。しかし、市販の Li イオン二次電池では正極材料に  $\text{LiCoO}_2$  が用いられており、これをそのまま大型化するには製造コストに大きな課題が残る。そのため、次世代大型蓄電池はレアメタルを含まず、Na や Fe、Mn など元素戦略的に価値の高い金属を用いた Na イオン二次電池が注目されている。しかしながら、Na は、分子量が Li の 3 倍、イオン半径も 2 倍であるため、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設計が難しい。この安価で環境負荷の小さい Na を用いた Na イオン二次電池の負極材料候補として、合金系負極が注目されている。その中でも、安全性・経済性の観点から Sn 合金負極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によるサイクル劣化や初回充放電時の大きな負可逆容量など改善すべき点は多い。

これに対し、酸化物や硫化物のコンバージョン反応を引き起こしたのちに生じる非晶質  $\text{Na}_2\text{O}$  や  $\text{Na}_2\text{S}$  が  $\text{Na-Sn}$  合金反応時の体積変化を軽減させることが知られていることから、 $\text{Sn}$  二次元化合物を負極に用いた検討が進められている。その中で、 $\text{SnS}$  負極は大きな理論容量に加え、比較的電子伝導性が高いことから  $\text{Na}$  イオン二次電池用負極として有望視されているが、これらの材料においても体積変化によるサイクル劣化など改善すべき課題は多い。これに対し、当研究室では  $\text{SnS}$  負極への還元グラフェンの添加により、体積変化を緩和することで、 $\text{Sn}$  合金負極に比べサイクル特性改善が可能であることを見出してきた[1]。しかし、初回充放電サイクルにて  $200 \text{ mAh/g}$  近くの大きな不可逆容量を有しており、この負極材料の実用化には初回不可逆容量の低減が大きな課題である。そこで本研究では、不可逆容量改善の糸口を探るため、 $\text{Sn K-edge}$  及び、 $\text{S K-edge XANES}$  測定を行い、初回充放電サイクル中の充放電反応機構の解明を試みた。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

$\text{SnS}$  の合成は、既報の水熱法を用いて行った。得られた  $\text{SnS}$  は、 $\text{SnS}$ :アセチレンブラック = 70:20 (重量比) を雰囲気制御容器に入れ、アルゴン雰囲気下で密閉した。これを  $400 \text{ rpm}$  で 1 時間混合することで均一な  $\text{SnS}$  炭素コンポジットを得た。電極は、 $\text{SnS/C:CMC-Na}$  バインダー = 90:10 (重量比) に水とエタノールを適量加え、攪拌したスラリーを  $\text{Cu}$  箔に塗布したものを電極に用いた。得られた  $\text{SnS}$  負極の電気化学特性は、電解液に非水電解液、対極に  $\text{Na}$  金属を用いた 2032 コインタイプセルにて評価した。 $\text{S K}$  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ブ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。これをグローブボックス内に導入し、 $\text{He}$  雰囲気下のグローブボックス内で開け、転換電子収量法測定ホルダーに取り付け測定を行った。

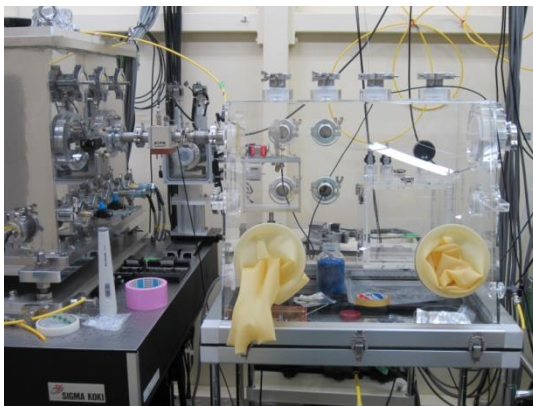


図1 BL11 に設置したグローブボックス

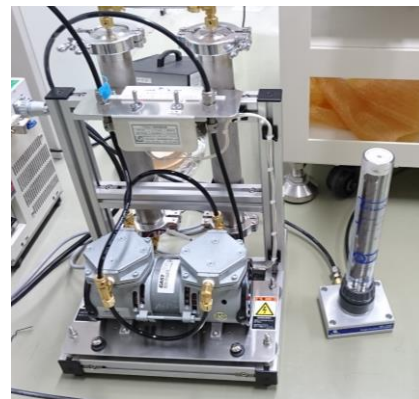


図2 作成した  $\text{He}$  ガス精製装置

また、 $\text{Sn K}$  吸収端測定は、BL07 にて透過法を用いて行った。測定サンプルは、上記の塗布電極を用いて  $\text{Na}$  を電気化学的に挿入し、既定の電圧で測定を終了したものをを用いている。

### 4. 実験結果と考察

図3に得られた  $\text{SnS}$  負極の充放電曲線を示す。その結果、初回  $\text{Na}$  挿入容量が約  $900 \text{ mAh/g}$  であるのに対し、その後の  $\text{Na}$  脱離容量は約  $740 \text{ mAh/g}$  となり、約  $200 \text{ mAh/g}$  の大きな不可逆容量が確認された。また、 $\text{Na}$  挿入プロファイルを見ても、 $0.9 \text{ V}$  付近に電位平坦部が見られた後、対  $\text{Na}0.01 \text{ V}$  まで徐々に減少していく傾向が見られた。このことから、まず  $\text{Na}$  挿入反応初期の電位平坦部は主に  $\text{SnS}$  の  $\text{Na}$  コンバージョン反応 ( $\text{SnS} + 2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn} + \text{Na}_2\text{S}$ , 理論容量:  $356 \text{ mAh/g}$ ) が進行するものと推測されるが、実際には、 $600 \text{ mAh/g}$  と約 2 倍の容量が  $0.4 \text{ V}$  までの  $\text{Na}$  挿入反応にて進行している。その後、 $\text{Na}$  コンバージョン反応の結果生ずる生成物  $\text{Sn}$  の合金化反応 ( $\text{Sn} + 3.75\text{Na}^+ + 3.75\text{e}^-$

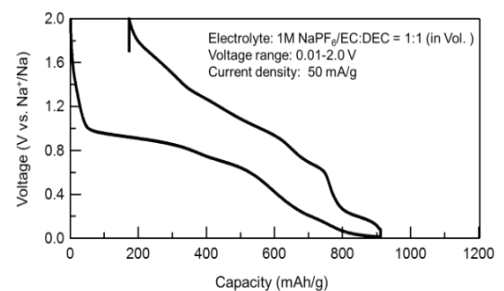


図3 水熱法にて合成した  $\text{SnS}$  負極の充放電曲線

⇔  $\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$ 、理論容量: 671 mAh/g) に反応が移行するものと推測される。合金化反応がどの時点でスタートしているのかについて明らかにするため、Sn K 吸収端 XANES 測定を行った。その結果を図 4 に示す。その結果、0.7 V 放電時には、Sn の XANES スペクトルは、大きく変化している。その後、合金化反応と考えられる領域においては、ほとんど Sn の XANES スペクトルに変化は見られなかった。このことから、0.7 V までの放電反応、即ち、約 400 mAh/g の放電容量を示す領域にてコンバージョン反応が進行している可能性が示唆された。これは、SnS のコンバージョン反応の理論容量が 356 mAh/g であることから、よい一致を示していると考えられる。次に、S K 吸収端 XANES スペクトル (図 5) を見てみると、初期の状態から、0.5 V 放電後の状態で、 $\text{Na}_2\text{S}$  の標準サンプルのスペクトルと同様の形状を示すことが明らかとなった。このことから、少なくとも Sn および、S どちらの結果からみても、0.5 V 放電時までにはコンバージョン反応が終了していることが示唆された。

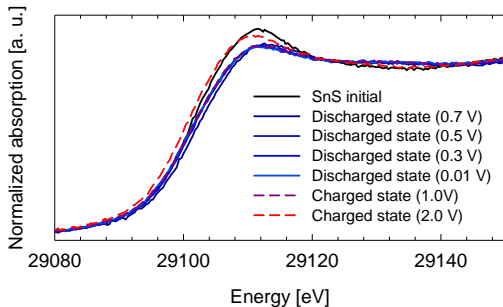


図 4 充放電後電極ペレットの Sn K-edge XANES スペクトル

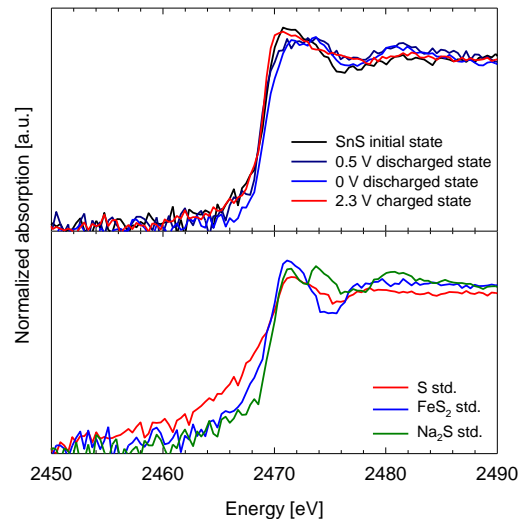


図 5 充放電後電極ペレットの S K-edge XANES スペクトル

## 5. 今後の課題

今回の検討では、XANES スペクトルの形状やスペクトル位置の変化から、充放電反応機構について検討を行っている。今後は、実際に  $\text{Na}_2\text{S}$  の生成や Na-Sn 合金化反応の詳細について、EXAFS 解析や DFT 計算による解析を進め、実際にどのような充放電反応にて進行しているかを明らかとしていく予定である。

## 6. 参考文献

[1] 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) なし

## 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) ナトリウムイオン二次電池、合金反応、XANES 測定

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 (2016 年度実施課題は 2018 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: 年 月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出    | (提出時期: 年 月) |