

ナトリウムイオン二次電池用 $\text{Na}_2\text{S-TiS}_2$ 正極の充放電反応機構

首藤かなり¹、雷文輝¹、喜多條鮎子¹、瀬戸山寛之²、岡島敏浩²、岡田重人¹
(九大¹、佐賀 LS²)

300 °C の高温駆動が必要である NAS 電池に代わる次世代大型蓄電池候補として、安価かつ大容量の実現が期待できる硫化物を正極に用いた室温駆動型 Na イオン二次電池が注目され始めている。しかしながら、硫化物正極は、有機電解液を用いた場合、多硫化物の溶出によるサイクル劣化が課題となっている。これに対し、Li イオン電池用正極として、立方晶 Li_2TiS_3 正極は硫化物であるにもかかわらず、有機電解液中でも良好な電気化学特性を示すことが報告されている[1]。そこで本研究では、Na イオン電池用新規硫化物正極開発の糸口を探ることを目的とし、Li を Na に置き換えた Na_2TiS_3 正極の電気化学特性の検討及び、充放電反応機構の解明を進めた。 Na_2TiS_3 の合成は、 Li_2TiS_3 と同様に、メカニカルミリング法を用いて行った。その結果、得られた試料はすべて非晶質であることが確認され、この試料の充放電測定を行った結果、初回充電容量 235 mAh/g (1.67 電子反応)、初回放電容量 345 mAh/g (2.45 電子反応) となった。また、サイクル特性を検討すると、数サイクルで著しく充放電容量が減少した。この原因を探るため、充放電サイクル後の電極ペレットについて、XPS 測定、XANES 測定及び、XRD 測定を行い、充放電反応機構について検討を行った。その結果、XPS 及び、XANES 測定の結果から、充電反応は S のレドックス反応のみにて進行し、放電反応では、S のレドックスに加え、Ti のレドックスも進行している可能性が示された。当日は、XRD 測定結果も含めた詳細な充放電反応機構について報告する。

[1] A. Sakuda, *et al.*, *The 224th ECS Meeting Abstract*, #355 (2013).



ナトリウムイオン二次電池用Na₂S-TiS₂正極の充放電反応機構

○首藤かなり¹、雷文輝¹、喜多條鮎子¹、小林栄次¹、瀬戸山寛之²、岡島敏浩²、岡田重人¹
(九大¹、佐賀LS²)

Introduction

● 既報の硫化物混合正極

表1 これまでのLi系、及びNa系混合正極の報告例

Liイオン電池			Naイオン電池		
活物質	電圧 vs. Li	実容量	活物質	電圧 vs. Na	実容量
LiF-FeF ₂	3.0 V	200 mAh/g ¹⁾	NaF-FeF ₂	3.0 V	170 mAh/g ⁴⁾
LiF-FeO	2.0 V	300 mAh/g ²⁾	NaF-FeO	1.7 V	150 mAh/g ²⁾
Li ₂ S-TiS ₂	2.3 V	380 mAh/g ³⁾	Na ₂ S-TiS ₂		This work

- 1) S. W. Kim, et al., *Nano Today*, 7, 168 (2012).
- 2) 喜多條ら, 第80回電気化学会記念大会要旨, 3E25 (2013).
- 3) A. Sakuda, et al., *Sci Rep.*, 4, 4883 (2015).
- 4) 喜多條ら, 第55回電池討論会, 1Q-29 (2014).

● 立方晶岩型構造 Li₂TiS₃ の対Li特性³⁾

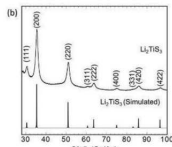


図1 Li₂TiS₃のXRDプロファイル

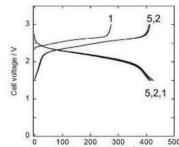


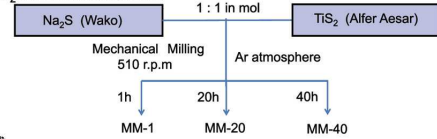
図2 1 M LiPF₆/EC+DMC電解液を用いたLi/Li₂TiS₃セルの充放電曲線

研究目的

- ・メカニカルミリング法を用いたNa₂S-TiS₂混合正極の調製
- ・混合正極の正極特性の検討、及び充放電反応機構の解明

Experiment

● Na₂S-TiS₂混合正極の調製方法



● セル構成

- ▶ 正極
 - ・ペレット電極 (φ10 mm)
 - 活物質: AB: PTFE = 70 : 25 : 5 wt%
 - 活物質: Na₂S-TiS₂混合正極
 - AB: アセチレンブラック (DENKA)
 - PTFE: polytetrafluoroethylene (DAIKIN)
- ▶ 塗布電極
 - 活物質: AB: PVA = 70 : 25 : 5 wt%
 - PVA: Polyvinyl alcohol (Aldrich)
- ▶ 負極 (φ15 mm)
 - Na金属 (Aldrich)
- ▶ セパレーター
 - Glass Fiber Filter (Advantec)

- 5) R. Nozawa, et al., 22nd ECS Meeting Abstract, A1, #22 (2012).

● Ex-situ XRD, XANES及びXPS測定

- ▶ 実験手順
 1. Ar雰囲気下のグローブボックス中で電極を取り出す
 2. 取り出した電極を24時間PC中に浸漬し、洗浄する
 3. 電極を24時間真空乾燥する

- ▶ XRD測定
 - X-ray powder diffractometer (TTRIII, Cu-Kα, Rigaku)

- ▶ XPS測定
 - JPS-9010(JEOL, Mg-Kα 10 kV 10 mA)
 - C1s, Ti2p_{3/2}
 - 結合エネルギー補正 C1s (284.0 eV)

- ▶ 電解液
 - ・1 M NaClO₄ in PC
 - PC: Propylene Carbonate (Tomiyama Pure Chemical)
 - ・0.63 M NaTFSA in DEMETFSA⁵⁾
 - NaTFSA: NaN(SO₂CF₃)₂ (KISHIDA)
 - DEMETFSA: N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl) ammonium Bis (trifluoromethanesulfonfyl)amide (Kanto Chemical)



Fig.3 R2032型セル

Result and Discussion

Na₂S-TiS₂混合正極の同定と正極特性

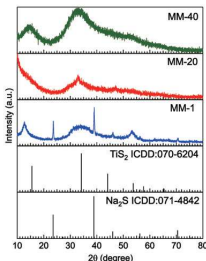


図4 Na₂S-TiS₂混合正極のXRDプロファイルの混合時間依存性

混合時間が長くなるにつれて非晶化する

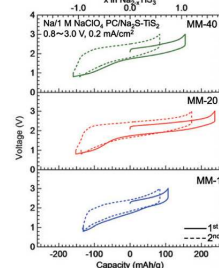


図5 Na₂S-TiS₂混合正極の充放電プロファイルの混合時間依存性

20時間混合した試料が最も大きな可逆容量を示した

初回充放容量: 218 mAh/g

初回放電容量: 388 mAh/g

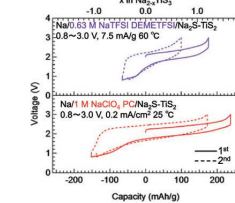


図6 Na₂S-TiS₂混合正極 (MM-20) の充放電プロファイルの電解液依存性

イオン液体を用いた場合でもNa₂S-TiS₂混合正極は60°Cで充放電可能である

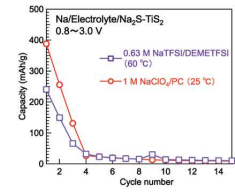


図7 Na₂S-TiS₂混合正極 (MM-20) のサイクル特性の電解液依存性

数サイクルで大きなサイクル劣化する

初回充放電サイクル後のNa₂S-TiS₂混合正極の構造変化及び、価数変化

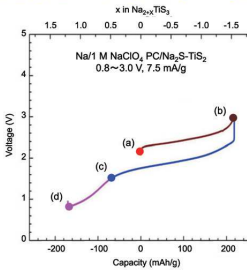


図8 各分析で用いたNa₂S-TiS₂混合正極の測定点

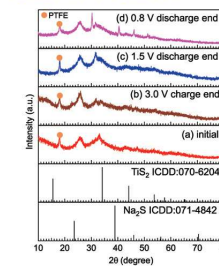


図9 Na₂S-TiS₂混合正極 (MM-20) の初回サイクル中のXRDパターン

0.8Vまで放電深度を深めた場合に不純物の生成が見られた

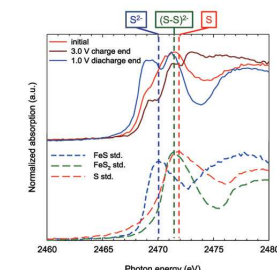


図10 Na₂S-TiS₂混合正極 (MM-20) の初回充放電後のS K-edge XANESスペクトル

充放電過程において、S吸収端エネルギーは高エネルギー側へシフトし、放電過程では、低エネルギー側へシフト

→ S²⁻/S¹⁻レドックスで充放電が進行

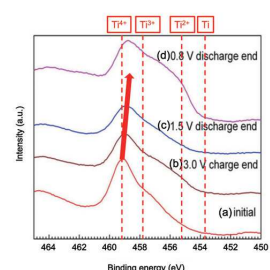


図11 Na₂S-TiS₂混合正極 (MM-20) の初回充放電後のXPSスペクトル

1.5 V以下まで放電深度を深めた場合、Ti2p_{3/2}のピークが低エネルギーシフトする

→ Ti³⁺/Ti⁴⁺レドックスの可能性

Conclusion

- ★ メカニカルミリング法により調製したNa₂S-TiS₂混合正極 (20時間混合試料) は、約2.8電子反応に相当する388 mAh/gの可逆容量を示した (図5)。
- ★ 得られたNa₂S-TiS₂混合正極は、イオン液体を用いても、60 °Cの条件下において良好な電気化学特性を示した (図6)。
- ★ Na₂S-TiS₂混合正極の充放電反応は硫黄のレドックスだけでなく、放電反応時にはチタンレドックスも関与している (図10、11)。

Acknowledgement

本研究は文部科学省の委託 (元素戦略拠点形成プロジェクト) を受けて実施したものである。