

九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：2302125P

BL番号：12

(様式第5号)

硫化物系正極材料の軟 X 線吸収による評価 Evaluation by soft X-ray absorption of Sulfidated-based electrode

猪石篤・小林英一

Atsushi Inoishi, Eiichi Kobayashi

九州大学先導物質化学研究所

Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

九州シンクロトロン光研究センター

Kyushu Synchrotron Light Research Center

- ※1 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（トライアル利用を除く）。
- ※2 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※3 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）

金属硫化物正極（ $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ ）の充放電メカニズムを明らかにするために、X線吸収分光測定を行った。FeのL吸収端領域のスペクトルから、Feがレドックスに関与していることが示唆された。

(English)

To elucidate the charge-discharge mechanism of the metal sulfide cathode ($\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$), X-ray absorption spectroscopy was conducted. The spectra from the Fe L-edge region suggested that Fe is involved in the redox reactions.

2. 背景と目的

$\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ 等の遷移金属硫化物は正極活物質として大きな容量が得られる。しかし、その充放電機構は明らかになっていない。軟X線吸収分光は、軽元素のK吸収端領域や遷移金属のL吸収端領域をカバーする分光法であり、電池の充放電に伴う元素の化学状態変化を反映する。そこで本研究では、 $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ の充放電前後の電極を大気非曝露でBL12のビームラインまで搬送し、X線吸収分光測定を行い、化学状態の変化を観測することを目的とした。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

NaSn合金を対極、 Na_3PS_4 を固体電解質とし、 $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ の充放電を行った。グローブボックス内で電池を解体し、トランスファーベッセルにサンプルを取り付け大気非曝露で軟X線XAFS測定を行った。トランスファ



図1 トランスファーベッセルの写真

ーベッセルの写真を図1に示す。XAFS測定はBL12を用いて、電子収量法により測定した。

4. 実験結果と考察

図2に充放電前後の $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ のFe L吸収端のX線吸収スペクトルを示す。充放電後、ピークのエネルギー位置は低エネルギー側にシフトした。このことから、放電後は初期状態よりも鉄が還元していることが分かった。

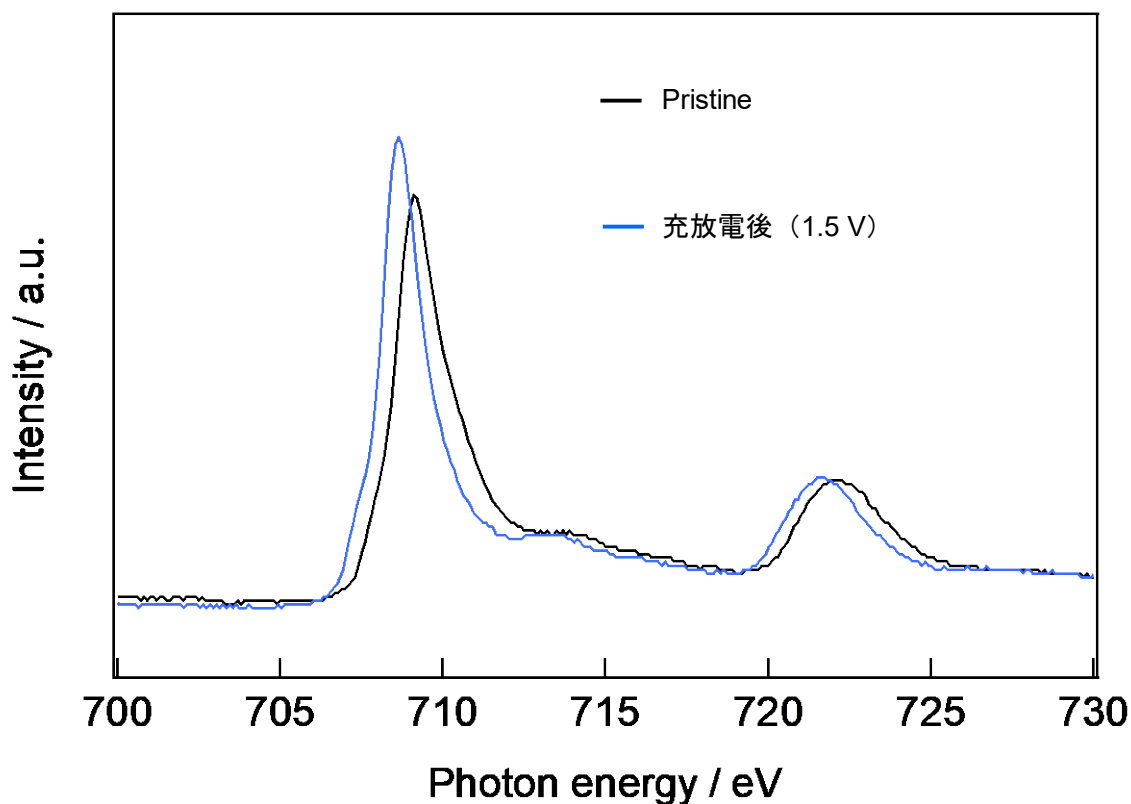


図2 充放電試験前後のFe L-edge X線吸収スペクトル

5. 今後の課題

FeだけでなくSのレドックスの関与が十分に考えられる。BL12ではSのK吸収端領域(約2740 eV)をカバーしていないが、この領域のスペクトルの測定結果を合わせて考察することで充放電メカニズムが明らかになると期待される。

6. 参考文献

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)

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)

遷移金属硫化物、正極、X線吸収

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。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)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: 2025年4月)

② 研究成果公報の原稿提出

(提出時期: 2025年12月)