

(様式第 5 号)

XANES 測定を利用したナトリウムイオン二次電池用硫化物混合 正極の充放電機構の解明

Investigation of charge-discharge reaction of sulfide composite cathode for sodium ion batteries

喜多條 鮎子¹、小林 栄次¹、首藤 かなり²
Ayuko Kitajou¹, Eiji Kobayashi¹, Kanari Shuto²

九州大学先導物質化学研究所、九州大学総合理工学府
¹IMCE, Kyushu University, ²ASEM, Kyushu University

- ※ 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 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二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）

ナトリウムイオン電池用新規正極材料である $\text{Na}_2\text{S-TiS}_2$ 混合正極の充放電機構について検討を行った。今回の測定においては、グローブボックス内の静電気の発生により、十分なデータの取得には至らなかった。しかしながら、ビームラインに設置したグローブボックス内での XANES 測定手法確立の可能性を見出した。

(English)

We investigated about the charge and discharge mechanism of a novel $\text{Na}_2\text{S-TiS}_2$ composite cathode for sodium ion batteries. In the case of this measurement, We could not obtain the enough data because of static electricity generated in He-filled glove box. However, we expect the establishment of S K-edge XANES measurement using He-filled glove box.

2. 背景と目的

近年、エネルギーシステムの改革が検討され始めており、太陽光や風力といった再生可能エネルギーが注目され始めている。このような自然エネルギーから発電する場合、電力平準化のためのエネルギー貯蔵システムの構築が求められている。これまでの大型蓄電池は、リチウムイオン電池に比べ、安価で環境負荷の小さな 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ないことがネックとなっており、室温駆動可能なナトリウムイオン二次電池の実現が期待されている。しかしながら、ナトリウムの分子量はリチウムの3倍、イオン半径は2倍であることから、高いエネルギー密度を有する正極材料の開発には至っていないのが現状である。一方、安価で環境負荷の小さい正極材料の一つとして、リチウムイオン二次電池用正極としても注目され始めている硫黄系正極材料がある。硫黄単体の理論容量は 1600 mAh/g 以上であり、次世代大型蓄電池の正極材料として期待されている。しかしながら、硫黄系正極材料は、電解液中への硫黄の溶出といった課題もあるが、その組成中に Li や Na を含んでいないことから、炭素負極などとのイオン電池を構成できないという問題も抱えている。現在本研究室では、稼働イオンである Na を含有した Na_2TiS_3 に着目し、新規硫黄系正極としての可能性を探っている。しかしながら、この Na_2TiS_3 の充放電機構が硫黄のレドックス反応によるものか、チタンのレドックス反応で進行しているかなどの詳細な充放電反応機構を明らかにできていない。加えて、S の吸収端エネルギーは、 2 keV と低く一般的な透過法を用いた XANES 測定は難しく、蛍光法では測定感度が得られないという問題がある。そこで本研究では、 Na_2TiS_3 の詳細な充放電機構の解明を目的として、S K-edge XANES スペクトルを感度よく測定するため、ビー

ムライン内にグローボックスを設置し、硫黄の全電子収量法を用いた XANES 及び、EXAFS の測定を試みる。得られた結果を基に混合正極内の Ti 及び、S の価数変化及び、局所構造変化を明らかに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)

BL11においてS K吸収端 (2472 keV) 及び、Ti K吸収端を用いたXANES及び、EXAFS測定を全電子収量法にて行う。サンプルとしては、 Na_2TiS_3 粉末及び、コインセルで充放電を行った後のペレット ($\phi 10$, 厚み $200\mu\text{m}$)をアルゴン雰囲気下で解体し、大気に触れないようにアルミラミネートで密閉した状態で持ち込み、下図のようにビームライン中に設置したグローボックス内でオープンし、全電子収量法測定にてXANES測定を行う。ペレットは、活物質 Na_2TiS_3 : アセチレンブラック : polytetrafluoroethylene (PTFE)=70 : 25 : 5の割合で混合したものを測定する。

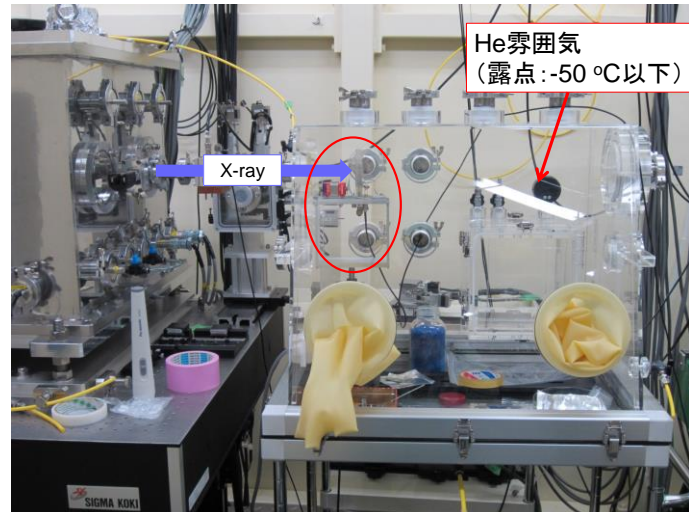


図1 測定に用いたグローボックス

4. 実験結果と考察

硫黄の XANES 測定をビームラインに設置したグローボックス内にて、行った。しかしながら、グローボックス内は、乾燥条件下 (露点 ; $-50\text{ }^\circ\text{C}$) であることから、内部で静電気の発生が起こり、吸収エネルギーが 2 keV と低い硫黄では、ノイズのみの測定となってしまった。そのため、当初予定にはなかった、Fe 吸収端付近でのサンプルの測定を試みたが、ノイズの大きさや、測定時間が長時間となり、サンプルの測定には至っていない。下図の全電子収量法測定部から、外部へ静電気を逃がす方法の検討や、測定サンプルの調整など測定条件の最適化が必要であることが明らかとなった。

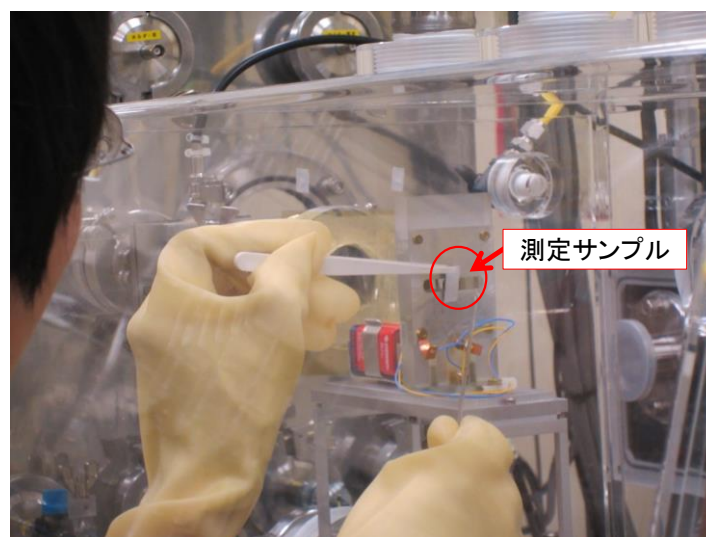


図2 グローボックス内全電子収量法測定サンプル部

5. 今後の課題

上記にて述べたとおり、現状の測定条件では、静電気の発生が大きな障害となり、測定に至っていない。そのため、測定方法の再検討が必要不可欠であると考えている。特に、全電子収量法と蛍光法の同時測定を行い、電極表面と内部の情報を同時に測定を行う手法についても検討し、新規硫化物正極の確立を目指していく。

6. 参考文献

なし

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, *J. Power Sources*, **247**, 391-395 (2014).

喜多條鮎子, 山口純平, *News Letter (Kyushu University G-COE program "NOVEL CARBON RESOURCE SCIENCES)*, **6**, 21-24 (2012)

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)

XANES・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(2014年度実施課題は2016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(印刷物の提出) (報告時期： H28 年 8 月)