

(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 (I I)

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

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）

グローブボックスを用いた He 雰囲気下における、転換電子収量法による Fe、Ti 及び、S K-edge XANES 測定を実施し、Na₂S-TiS₂ 混合正極及び、Na₂S-FeS、Na₂S-FeS₂ 混合正極の充放電機構について検討した。グローブボックス内の露点は約 -50°C 程度に維持され、サンプルが劣化することなく測定することができた。しかしながら、何れの試料でも充放電前後で吸収端位置の変化は見られなかった。これは、レドックスした成分が電解液中に溶出してしまったためか、現在詳細については検討中である。

(English)

The charge-discharge mechanism of Na₂S-TiS₂, Na₂S-FeS and Na₂S-FeS₂ composite cathode material were explored by investigating XAFS measurements. Fe, Ti and S K-edge EXAFS were performed by a conversion electron yield mode using the helium-filled glovebox. The inner dew-point were controlled around -50 degree. So, samples were able to avoid being oxidized. However, K-edge spectrum changes were seen in neither electrode samples while charge and discharge period. We examine the possibility of the redox reaction products are dissolved in electrolyte.

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 倍ということで現状の 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。この正極として、過電圧が比較的小さく、大きな理論容量を持つ硫黄や遷移金属硫化物が注目されている。その中で、二次元ファンデルワールズギャップを有する層状 TiS₂ やパイライト型 FeS₂ 正極は、比較的電気伝導性に優れ、過電圧が小さいという利点を持つ。しかしながら、これらの材料は、初期構造に Li や Na を持たないことから炭素負極などのイオン電池が構成できないという問題を抱えている。それに対し、我々は Na₂TiS₃ と同じ組成を有する Na₂S-TiS₂ 混合正極が負極にハードカーボンのような炭素負極とのイオン電池が構成可能であることを見出したが、数サイクルで充放電ができなくなるという課題についても同時に明らかとなった。この硫化物混合正極のサイクル劣化機構を明らかとするために、S の価数変化や局所構造変

化といった原子レベルの観点から検討を試みることで硫化物混合正極のサイクル特性改善の糸口を見出すことが可能であると考えられる。そこで本研究では、 $\text{Na}_2\text{S-TiS}_2$ 混合正極に加え、 $\text{Na}_2\text{S-FeS}$ 、 $\text{Na}_2\text{S-FeS}_2$ 混合正極の詳細な充放電機構の解明を目的として、Fe、Ti 及び、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ブボックスを設置し、チタン・硫黄の転換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 Fe、Ti 及び、S の価数変化及び、局所構造変化を明らかにし、新規硫化物正極開発の糸口を探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）

Fe、Ti 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、He 雰囲気下のグローブボックス内でオープンし、転換電子収量法用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

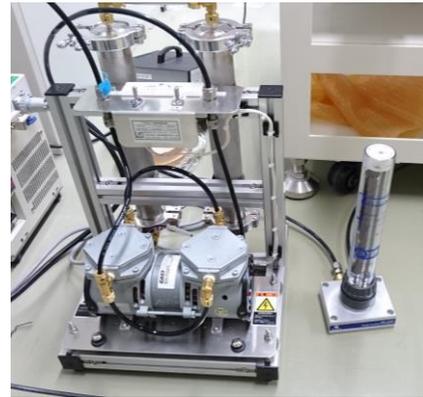


図2 作成した He ガス精製装置

4. 実験結果と考察

前回、問題となっていたグローブボックス内の水分量については、図2のような He ガス生成装置を作成し、He ガス循環を行うことにより、水分除去を行った。その結果、グローブボックス内の露点は、 -50°C 以下を達成し、グローブボックス内の環境としては、サンプルの酸化や電極構造変化への影響についてはほとんどないものと考えられる。

改善したグローブボックス内にて、充放電後の $\text{Na}_2\text{S-FeS}_2$ 及び、 $\text{Na}_2\text{S-FeS}$ 混合正極の S XANES 測定を行った。図3に硫黄の XANES スペクトルの結果を示す。この結果、充放電に伴い吸収端位置のシフトはどちらの混合正極についても見られなかった。

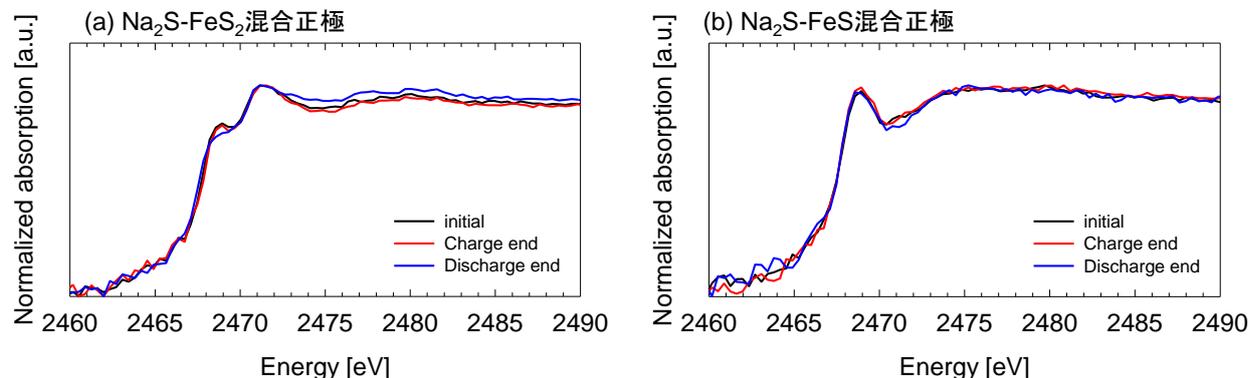


図3 充放電後の $\text{Na}_2\text{S-FeS}_2$ 及び、 $\text{Na}_2\text{S-FeS}$ 混合正極中の硫黄の XANES スペクトル

次に、充放電後の $\text{Na}_2\text{S-FeS}_2$ 及び、 $\text{Na}_2\text{S-FeS}$ 混合正極の Fe XANES スペクトルの測定を行った結果、図4に示すように、充放電前後で吸収端位置の変化は見られず、鉄、硫黄どちらにおいてもレドックスしていない。これは、レドックスした成分が電解液中に溶出してしまったためか、現在詳細については検討中である。

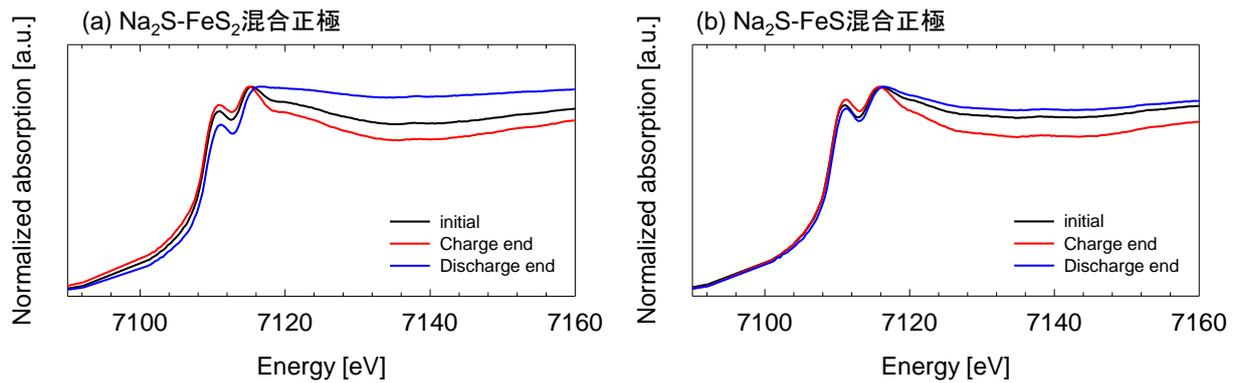


図4 充放電後の $\text{Na}_2\text{S-FeS}_2$ 及び、 $\text{Na}_2\text{S-FeS}$ 混合正極中の鉄のXANESスペクトル

5. 今後の課題

今回の結果では、各混合正極のレドックス反応機構については明らかにすることができなかった。今後は、充放電前後の電解液の分析なども行い、実際にどのような充放電反応機構であるのか、溶出が原因であるのかについてさらに検討を行う必要があることが明らかとなった。

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)

A. Kitajou, J. Yamaguchi, S. Hara, S. Okada

Reaction Mechanism of a Pyrite-Type FeS_2 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)