

(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)

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

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 Kitajou<sup>1</sup>, Eiji Kobayashi<sup>1</sup>, Kanari Shuto<sup>2</sup>, Kyoko Momosaki<sup>2</sup>,  
Hiroyuki Setoyama<sup>3</sup>, Hirotohi Okajima<sup>3</sup>

<sup>1</sup>九州大学先端物質化学研究所、<sup>2</sup>九州大学総合理工学府、

<sup>3</sup>九州シンクロトロン光研究センター

<sup>1</sup>IMCE, Kyushu Univ, <sup>2</sup>ASEM, Kyushu Univ, <sup>3</sup>Saga-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）

ビームライン内に設置したグローブボックス中にて Fe 及び、S K-edge XANES 測定を行った。充放電反応後の Na<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> 混合正極中の S XANES スペクトルからは、硫黄のレドックス反応に起因するスペクトル変化は観測されなかった。また、電解液中の塩である NaTFSI に起因するピークも見られたことから、電極表面だけでは、十分な情報を得ることが難しいことが明らかとなった。

#### (English)

We measured Fe and S K-edge XANES spectra by using conversion electron yield method in He-filled glove box. In the case of S XANES measurement, the edge position did not shift after charge and discharge process. In addition, XANES spectra of S<sup>2-</sup> and S<sup>4+</sup> were observed in the Na<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> composite electrode after charge-discharge process.

#### 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 倍ということが現状の 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スギャップを有する層状 TiS<sub>2</sub> やパイライト型 FeS<sub>2</sub> 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と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 Na<sub>2</sub>TiS<sub>3</sub> と同じ組成を有する Na<sub>2</sub>S-TiS<sub>2</sub> 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ことのために、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、Na<sub>2</sub>S-TiS<sub>2</sub> 混合正極に加え、Na<sub>2</sub>S-FeS、Na<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> 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。

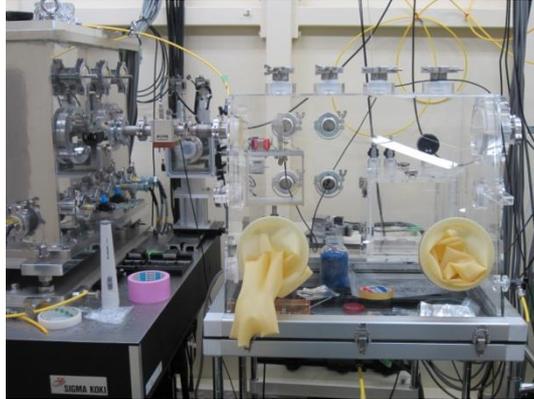


図 1 BL11 に設置したグローブボックス

### 4. 実験結果と考察

測定は、図 1 に示すようなグローブボックスを BL 内に設置し、測定を行った。このときのグローブボックス内の露点は、 $-20\sim-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  と安定しなかった。次に、硫黄の標準サンプルについて転換電子収量法と蛍光法にて測定を行った。標準サンプルとしては、S、FeS、FeS<sub>2</sub> 及び、FeSO<sub>4</sub> の 4 サンプルで行った (図 2)。その結果、転換電子収量法と蛍光法では、スペクトルの形状が大きく異なることがわかった。特に転換電子収量法の場合では、2480 eV 付近に大きなピークが見られる。これは、S<sup>4+</sup>である SO<sub>4</sub> の XANES スペクトルと一致している。このことから、標準物質として作成したサンプル表面は若干酸化し、S や(S-S)が硫酸塩に変化している可能性が示された。これは、グローブボックス内の水分量が高いためか、標準サンプル調製の環境によるものであるのかについては、現段階では確認できていないが、グローブボックス内の状態の改善に加え、サンプル調製方法についても再度検討する必要性が示された。

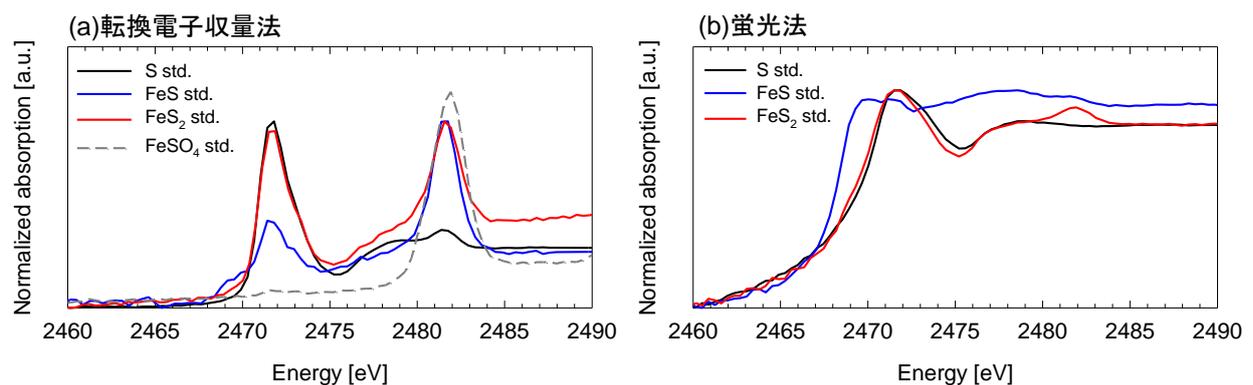


図 2 (a)転換電子収量法及び、(b)蛍光法で測定した S K-edge XANES スペクトル

次に、充放電反応後の Na<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> 混合正極中の S K-edge XANES 測定を行った。今回は、転換電子収量法と蛍光法の測定は同時測定ではなく、同じサンプルにつき別測定として行う必要があったため、時間の都合上転換電子収量法のみでの測定しか行うことができなかった。その結果を図 3 に示す。今回、充放電反応に用いている電解液は、1M NaTFSI/PC を用いた。塩として用いている NaTFSI 中には、S<sup>4+</sup>が含まれるため(図 4)、2480 eV に S<sup>4+</sup>に由来する XANES スペクトルも同時に観測された。今回の測定では、S のレドックスに由来する XANES スペクトル変化が見られなかった。

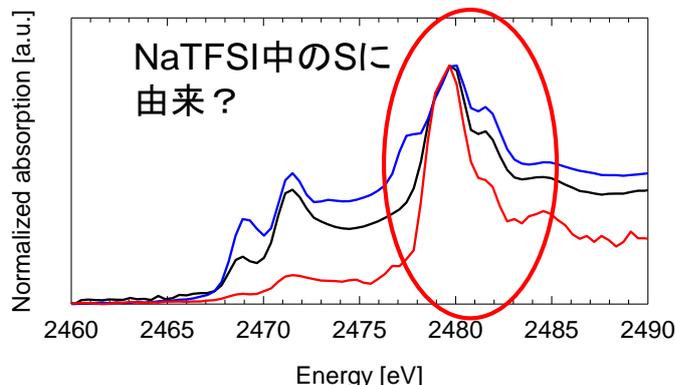


図3 充放電反応後 Na<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> 混合正極中の S XANES スペクトル

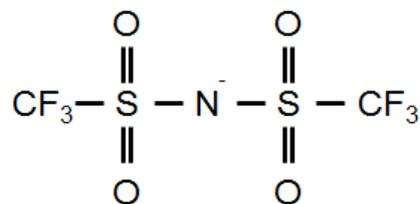


図4 NaTFSI の分子式

## 5. 今後の課題

今回の測定では、グローブボックス中の水分濃度の変動が大きく、サンプル表面の硫黄の酸化がサンプル調製によるものか、グローブボックスの環境によるものかの判断ができなかった。そのため、グローブボックス環境改善のため、He ガス精製のための簡易システムの構築等を進め、グローブボックス内の環境の改善を行っていく必要があることが明確となった。

## 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<sub>2</sub> 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： 28 年 12 月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出  | (提出時期： 年 月)       |