

X線吸収分析を利用したナトリウムイオン二次電池用 SnS 負極の充放電反応機構の解明

喜多條鮎子¹、百崎恭子¹、Ying Ching Lu¹、YU Yau Wai Denis²、小林栄次¹、岡島敏浩³、
瀬戸山寛之³、岡田重人¹

1 九州大学、2 香港城市大学、3 佐賀 LS

(本文)

近年、安価で環境負荷の小さい Na を負極に利用した Na イオン二次電池が注目されている。その負極材料候補として、理論容量が大きく比較的安価である Sn 合金負極が注目されている [1]。しかしながら、一般的な合金負極は充放電に伴う大きな体積変化や初期充放電時の大きな不可逆容量といった課題を有している。この課題に対して、当研究室では、Sn 二元化合物の中で、比較的高い電子伝導性を有する SnS 負極への還元グラフェンの添加により、サイクル特性改善が可能であることを見出してきた [2]。しかし、初回充放電サイクル中に 300 mAh/g の大きな不可逆容量を有しており、この材料の実用化に向けては不可逆容量の低減が大きな課題となることも同時に明らかとなった。そこで本研究では初回充放電サイクル中の充放電反応機構の解明を進め、不可逆容量の要因を明らかとし、不可逆容量改善の糸口を探ることを目的としている。

得られた SnS 負極の充放電測定を行った結果、初回放電容量は約 900 mAh/g であるのに対し、初回充電容量は約 740 mAh/g となり、約 200 mAh/g の大きな不可逆容量を有していた。これまでの検討の結果から、初期の放電反応は、“ $\text{SnS} + 2\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S} + \text{Sn}$ ”のコンバージョン反応が進行し、その後 Sn の合金化反応が進行していると推測されているが、放電生成物である Na_2S の生成が進行していることを示す報告例はないなど詳細についてはほとんど明らかとなっていない。今回の報告では、SnS 負極の Li 及び、Na 電池特性について比較し、その充放電測定及び、充放電反応後の Sn 及び、S の XANES 測定を行い、その反応機構について検討した結果を報告する。

[1] L. Baggetto, *et al.*, *J. Power Source*, **234** (2013) 48.

[2] Y. C. Lu, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **3** (2015) 16971.

X線吸収分析を利用したナトリウムイオン二次電池用SnS負極の充放電反応機構の解明

喜多條 鮎子 (九州大学 先導物質化学研究所)



Introduction

表1 既報のLi及びNaイオン電池用合金系負極

	Li系合金負極	Na系合金負極	特徴
Si	Li _{4.4} Si: 4200 mAh/g	x	合金化しにくい
Al	LiAl: 993 mAh/g	x	合金化不能
Sn	Li _{4.4} Sn: 993 mAh/g	Na _{3.75} Sn: 847 mAh/g	最も有望
Sb	Li ₃ Sb: 660 mAh/g	Na ₃ Sb: 660 mAh/g	毒性
Pb	Li _{4.4} Pb: 569 mAh/g	Na _{3.75} Pb: 485 mAh/g	毒性
P	Li ₃ P: 2560 mAh/g	Na ₃ P: 2560 mAh/g	安全性
Ge	Li _{4.4} Ge: 1600 mAh/g	Na ₃ Ge: 1108 mAh/g	経済性

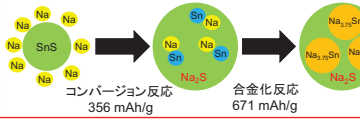
表2 スズ合金化反応時の体積膨張率

Liイオン電池	260% ¹⁾ (Li _{4.4} Sn/Sn)
Naイオン電池	420% ²⁾ (Na _{3.75} Sn/Sn)

1) B. A. Boukamp, et al., J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 725.
2) J. W. Wang, et al., Nano Lett., 12 (2012) 5897.

LiやNaとの合金化反応時に生じる大きな体積変化がサイクル劣化に影響を与えている

体積膨張、凝集への対応策

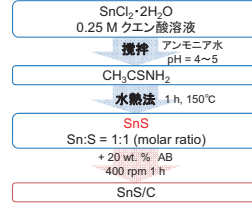


研究目的

SnS負極の初回不可逆容量の改善を目指し、XANES測定によるSnS負極の充放電反応機構を解明する

Experiment

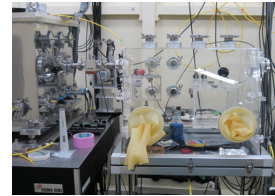
● SnS負極の調製方法～水熱合成法⁷⁾～



● XRD及びXANES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DMC中に浸漬し、洗浄する
3. 電極を24時間真空乾燥する



● セル構成

- ▶ 負極 (塗布電極)
活物質: AB; CMC-Na = 70:20:10 wt. %
活物質: SnS
AB: アセチレンブラック (DENKA)
CMC-Na: Carboxymethyl Cellulose Sodium Salt
- ▶ 対極 (φ15 mm)
Na金属 (Aldrich)
- ▶ 電解液
1M NaPF₆/EC:DEC (1:1 in vol.)
1M LiPF₆/EC:DMC (1:1 in vol.)
- ▶ セパレーター
Glass Fiber Filter (Advantec)
- ▶ 電圧範囲・電流密度
0.01 V-2.0 V, 50 mA/g

▶ XRD測定

X-ray powder diffractometer (TTRIII, CuKα, Rigaku)

▶ XANES測定

佐賀シンクロトロン光研究センター (BL 11)
蛍光法 S: 2.4 keV



図2 (左) XANES測定用グローブボックス (右) 試料設置位置

Result and Discussion

● 得られたSnSのXRDプロファイル及び、SEMイメージ

*比較用市販SnS (1, 3, 6 h粉砕)

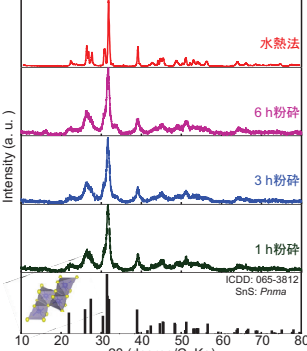


図3 調製したSnSのXRDプロファイル

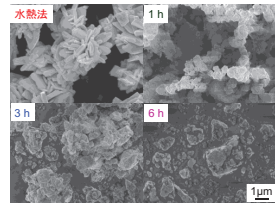


図4 調製したSnSのFE-SEM画像

・水熱法により、単相のSnSが得られることを確認し、また粒径も1 μmの1次粒子が凝集した花びらのような形状であることを確認した

・市販のSnSをボールミルにて粉砕した試料では、粉砕時間を長くすることにより、物理エネルギーによる粒子成長が見られる

● 得られたSnSの充放電曲線及び、サイクル特性

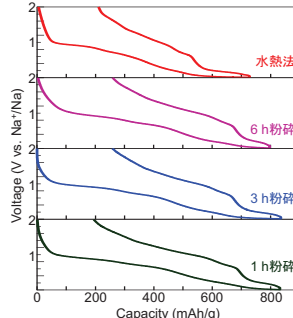


図5 調製したSnSの初回充放電曲線

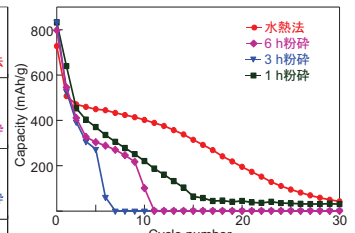


図6 調製したSnSのサイクル特性

・市販のSnSを粉砕した試料では、粉砕時間が長くなるにつれて、不可逆容量が増加することが明らかとなった

・比較的粒子径がそろっていた1時間粉砕試料と水熱法で調製したSnS負極のサイクル特性は、比較的良好であった

● 充放電後SnS負極のXANES測定

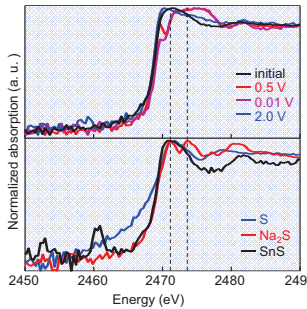


図7 SnS/Na初回充放電後のS K-edge XANES スペクトル

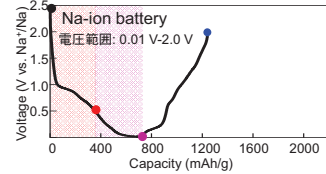


図8 XANES測定に用いたSnS/Naの測定点

・0.5 Vまでの放電反応により、Na₂Sに由来するXANESプロファイルが得られた
⇒ SnS + 2Na ⇌ Na₂S + Sn のコンバージョン反応が進行していると推測される

・0.5 V以下では、XANESプロファイルに変化は見られない

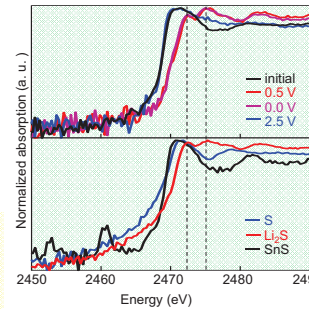


図9 SnS/Li初回充放電後のS K-edge XANES スペクトル

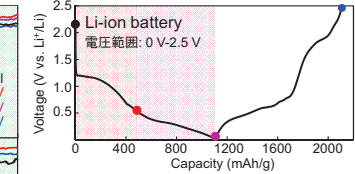


図10 XANES測定に用いたSnS/Liの測定点

・Naイオン電池の場合と同様にLi₂Sに由来するXANESプロファイルが得られた (0.5 Vまで)
⇒ SnS + 2Li ⇌ Li₂S + Sn のコンバージョン反応が進行していると推測される

・Liイオン電池においても、Naイオン電池と同様の充放電反応が進行していると推測される

Conclusion

- 水熱法で合成したSnSは、均一な粒子が生成しており、そのサイクル特性も良好であることを確認 (図4, 6)
- XANESの測定を行うことによって、0.5 VまでのNa又は、Li挿入反応では、下記のようなコンバージョン反応が進行していることを確認 (図7, 9)
SnS + 2Na⁺ + 2e⁻ ⇌ Na₂S + Sn
SnS + 2Li⁺ + 2e⁻ ⇌ Li₂S + Sn

Acknowledgement

- ・本研究は文部科学省の委託 (元素戦略拠点形成型プロジェクト) の支援により行われたものです
- ・XANES測定は、九州シンクロトロン光研究センターにおける課題番号「1502001A」により得られた成果です