

(様式第 5 号)

## XANES を用いたナトリウムイオン二次電池用 $\text{Na}_2\text{TiS}_3$ 正極の充放電機構の解明

Study of reaction mechanism for  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  cathode using XANES measurement

喜多條 鮎子、雷文輝、木寺孝文、小林栄次、堀博伸

Ayuko Kitajou<sup>1</sup>, Wenhui Lei<sup>2</sup>, Takafumi Kidera<sup>2</sup>, Eiji Kobayashi<sup>1</sup>, Hironobu Hori<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 京都大学触媒・電池元素戦略ユニット、<sup>2</sup> 九州大学院総合理工学府量子プロセス理工学専攻、<sup>3</sup> 九州大学先導物質学研究所

<sup>1</sup> Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University,

<sup>2</sup> Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University,

<sup>3</sup> Institutes for Materials Chemistry and Engineering, 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）

ナトリウムイオン二次電池用正極として検討している  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  の充放電メカニズムについて、S K-edge XANES スペクトルの測定を行った。その結果、初期の硫黄の価数は、 $\text{S}^{2-}$  と  $(\text{S-S})^{2-}$  の混合状態である可能性が示された。また、得られた  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  の充放電反応は S のレドックス反応により充放電が進行していることが示唆された。

### (English)

The mechanism of discharge-charge reaction for  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  cell was investigated using S K-edge XANES measurement. The pre-edge feature for initial  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  pellet showed the coexistence of  $(\text{S-S})^{2-}$  and  $\text{S}^{2-}$ . On the other hand, the charge neutrality of the  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  is kept by S valence change.

### 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、 $300^\circ\text{C}$  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  $1600 \text{ mAh/g}$  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<sup>1)</sup> 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  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  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  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  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。そこで本研究では、 $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  の詳細な充放電機構の解明を目的として、XANES 及び、EXAFS を用いた Ti 及び、S 周辺の局所構造解析を行っていく。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

$\text{Na}_2\text{TiS}_3$ の充放電試験には、2032コインタイプセルを用いた。電極ペレットは、 $\text{Na}_2\text{TiS}_3$ 、導電材であるアセチレンブラック及び、結着剤であるポリテトラフルオロエチレンを70 : 25 : 5 (重量比) で混合し、成形したものを用いた。電解液には1 M- $\text{NaClO}_4/\text{PC}$ 、負極にはナトリウム金属を用いた。S K-edge EXAFに用いた電極ペレットは、放電、充電後のコインセルを解体しPC溶液で洗浄したものを用いた。ここで、すべての電極ペレットは大気に触れさせないため、S K-edge XANES測定用サンプルはカプトン膜で密閉した。また、Sの標準試料としてS、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{FeS}$ を用いた。XANES測定は、XANESのシグナル強度を稼ぐため、九州シンクロトロン光研究センターのシンクロトロン光を光源 (BL 11) に用い、蛍光法で行った。

### 4. 実験結果と考察

Fig. 1 に電圧範囲 0.8-3.0 V、電流密度  $0.2 \text{ mA/cm}^2$  で充放電測定を行った  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  の充放電曲線を示す。その結果、初回充電容量は 1.7 電子反応に相当する  $220 \text{ mAh/g}$  であり、初回放電容量は 3.1 電子反応に相当する  $400 \text{ mAh/g}$  となった。この時の充放電効率は、100 % を超えており正極中に含まれる Na のみの反応ではなく、負極として用いている Na を利用しているためであると考えられる。充電時の予測反応式としては、 $\text{Na}_2\text{Ti}^{4+}\text{S}^{2-}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{Ti}^{4+}(\text{S-S})^{2-} \cdot \text{S}^{2-}$  と推測しているが、実際の充放電反応がどのようなメカニズムで進行しているかは明らかではない。そのため、充放電後ペレットについて構成元素であるチタン及び、硫黄の XANES 測定を行うこととした。

Fig. 2 に充放電後の S の XANES スペクトルの結果を示す。その結果、初期状態では、 $\text{S}^{2-}$  に由来すると思われるピークのほかに、 $(\text{S-S})^{2-}$  と考えられるピークが見られることが明らかとなった。このことから、得られた  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  の S の状態は 2 種類以上の電子状態が混合していると推測される。これを充電した (Na 脱離) 電極ペレットでは、 $(\text{S-S})^{2-}$  や  $\text{S}^{2-}$  だけでなく  $\text{S}^0$  と考えられる XANES ピークが観測された。このことから、初回充電時は、硫黄のレドックス反応により進行している可能性が示唆された。また、放電後のサンプルでは、初期の状態より、さらに  $\text{S}^{2-}$  に由来するピークの成分が増加していることがわかる。このことから、初期の状態で存在していた  $(\text{S-S})^{2-}$  が  $\text{S}^0$  まで酸化し、放電によって  $\text{S}^0$  から  $\text{S}^{2-}$  へ還元された可能性が示された。このことから、得られた  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  の充放電反応は硫黄のレドックス反応によって進行していると考えられるが、放電時にレドックス可能な金属として、チタンが含まれていることから、Ti の XANES 測定についても検討を行うこととした。しかしながら、今回調製したサンプルを用いた透過法 XANES の測定では、試料が厚すぎたことから XANES 測定ができなかった。そのため、今後塗布電極を用いた測定など、測定試料について検討を行う必要があると考えている。

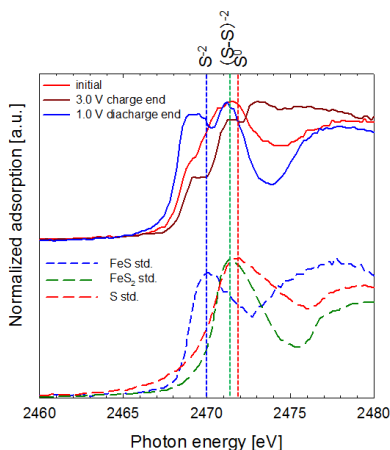


Fig. 1 S K-edge XANES spectra of  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  cathode during initial charge and discharge cycle.

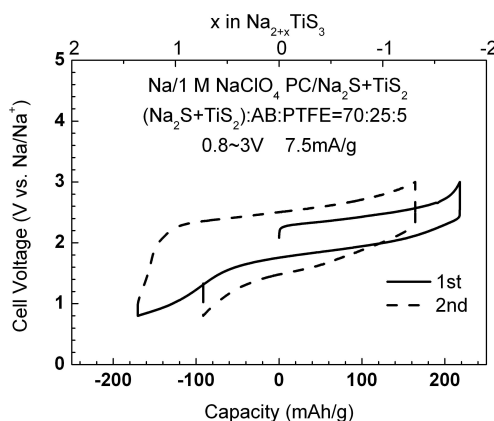


Fig. 2 Charge and discharge profiles of  $(\text{Na}_2\text{S}-\text{TiS}_2)/\text{Na}$  battery at a rate of  $7.5 \text{ mA/g}$ .

### 5. 今後の課題

今回測定に用いた  $\text{Na}_2\text{TiS}_3$  中の硫黄の初期の価数はすべて -2 であると推測していたが、実際の測定では、 $(\text{S-S})^{2-}$  や  $\text{S}^{2-}$  の混合状態である可能性が示唆された。そのため、実際のチタンや硫黄の価数などについて、初期試料についての解析をまず進める必要があると考えられる。最近、 $\text{TiS}_2$  と S をメカニカルミリング法によって  $\text{TiS}_3$  ( $\text{Ti}^{4+}(\text{S-S})^{2-} \cdot \text{S}^{2-}$ ) が合成可能であることが報告されている。本研究で用

いたサンプル中に  $\text{TiS}_3$  が含まれていないかなどについて検討を進める必要があると考えている。

## 6. 参考文献

1) J.W. Park, et al., Phys. Chem. C, 117, (2013) 4431.

## 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).

## 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(2013年度実施課題は2015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: 26年 10月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出  | (提出時期: 25年 11月) |