

## 遷移金属酸硫化物を用いた ハイブリッドキャパシター負極材料の XAFS 解析

### X-ray absorption spectroscopic study on metal sulfide anode for hybrid capacitor

岩間 悦郎<sup>a</sup>, 工藤 安未<sup>a</sup>, 鈴木 瑛人<sup>b</sup>, 折笠 有基<sup>b</sup>, 直井 勝彦<sup>a</sup>  
Etsuro Iwama<sup>a</sup>, Yasumi Kudo<sup>a</sup>, Akito Suzuki<sup>b</sup>, Yuki Orikasa<sup>b</sup>, Katsuhiko Naoi<sup>a</sup>

<sup>a</sup>東京農工大学大学院工学研究院, <sup>b</sup>立命館大学生命科学部

<sup>a</sup>Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, <sup>b</sup>College of Life Sciences, Ritsumeikan University

e-mail: iwama@cc.tuat.ac.jp

$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ は、結晶構造内にカチオン欠陥サイトを持ち、高いリチウムイオン拡散性を有していることから、ハイブリッドキャパシター用の負極材料としての魅力がある。しかしながら、この材料を負極として広い電位範囲で動作させると急速に劣化し、この原因究明が必要である。本研究では劣化状態の解析のために、S K-edge X線吸収分光法により、その電子状態を解析し、硫化物による影響の有無について調査した。

$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ (YTOS) has cation defect sites in its crystal structure, and high lithium ion conductivity, which can be applied for anode materials of hybrid capacitors. However, when this material is charge-discharged as anode in a wide potential range, it is suffered from heavy degradation, and it is necessary to understand the mechanism. In this study, in order to analyze the degradation state, the electronic structure of YTOS was analyzed by S K-edge X-ray absorption spectroscopy.

**Keywords:** Hybrid capacitor, S K-XANES, Energy storage, Degradation mechanism

#### 背景と研究目的

$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ (YTOS) (Fig. 1)は、その結晶構造(Ruddlesden-Popper型)内にカチオン欠陥サイトを持つ負極材料である<sup>1,2)</sup>。その理論容量は  $128 \text{ mAh g}^{-1}$  ( $\text{Li}_x\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$  [ $0 \leq x \leq 2$ ])、平均反応電位は  $0.84 \text{ V vs. Li/Li}^+$ である。特に真密度( $4.24 \text{ g cm}^{-3}$ )が他負極材料と比較して高く(炭素系:  $2.26 \text{ g cm}^{-3}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO):  $3.54 \text{ g cm}^{-3}$ )、また電気伝導度( $10^{-2} - 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )、Liイオン拡散性( $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )も高い点の特徴である<sup>3)</sup>。これらの利点を生かし、活性炭正極と組み合わせることで、出力、体積エネルギー密度に優れた高電圧型ハイブリッドキャパシタ(4V級)の構築が期待できる<sup>4)</sup>。事実、各負極の真密度を用いて活性炭を正極としたハイブリッドキャパシタの体積エネルギー密度を算出すると、活性炭( $49 \text{ Wh L}^{-1}$ )、LTO( $137 \text{ Wh L}^{-1}$ )、YTOS( $192 \text{ Wh L}^{-1}$ )であり、YTOSは最大でEDLCの約4倍の体積エネルギー密度という試算結果となる。電流密度  $0.1\text{-}20 \text{ A g}^{-1}$ における定電流充放電試験(Liハーフセル)の結果より、電流密度  $0.1 \text{ A g}^{-1}$ において、 $0.1\text{-}1.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$ の広範囲において、スローな充放電カーブが得られ、理論容量の90%に当たる電流密度  $120 \text{ mAh g}^{-1}$ を発現することを見出している。また  $20 \text{ A g}^{-1}$  ( $150 \text{ C}$ 相当)の高い電流密度において、 $0.1 \text{ A g}^{-1}$ に対して87%の容量を維持する結果が得られている。次に、Liハーフセルの測定結果を元

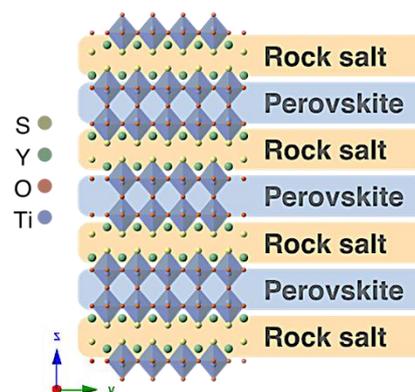


Fig. 1 Crystal structure of  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ .

に、YTOS 負極および活性炭正極を組み合わせたハイブリッドキャパシタを構築し、充放電試験を行った。電流密度  $0.4 \text{ Ag}^{-1}$  における長期サイクル試験結果から、10000 サイクル後においても、初期容量に対して 87.8% の容量維持率を示し、充放電クーロン効率も 99.8% であった。以上より、YTOS の高出力特性、並びに YTOS/活性炭ハイブリッドキャパシタの良好なサイクル特性を確認でき、YTOS のキャパシタ負極としての有望性を示すことに成功している<sup>5)</sup>。

しかしながら、YTOS の充放電反応を広い電位範囲で動作させた場合、急速に劣化する問題が存在する。これまでに、Ti K-edge XAFS の解析から Ti3 価の状態から 4 価への反応が不可逆であることが判明している。この原因について、現在のところアニオンの寄与を想定しており、特に溶質の可能性や結合状態の変化が大きい硫黄について電子・局所構造を解析することが重要であると考えられる。そこで、本研究では YTOS の異なる劣化状態の電極試料について、S K-edge XAFS を解析することで、表面とバルクの硫黄の電子構造解析を行い、劣化メカニズムの解明を目指した。

## 実験

YTOS 粉末、アセチレンブラック、およびポリフッ化ビニリデンを重量比 7:2:1 で混合し、銅箔上に塗布し電極とした。リチウムを対極とした 2023 型コインセルを作製し、充放電測定を行った。XAFS 測定は 4C レートで 100 サイクルしたものをグローブボックス内で解体し、洗浄、乾燥した電極を用いた。大気非解放条件でトランスファーベッセルへ封入し、測定チャンバーへ移動した。S K-edge XAFS 測定を立命館大学 SR センターの BL-13 で行った。測定モードは SDD を用いた蛍光収量および全電子収量法にて行われた。

## 結果、および、考察：

Fig. 2(a) および (b) にサイクル前および異なる上限・下限電圧で 100 サイクルの充放電試験を実施した後の蛍光法および全電子収量法による S K-edge XAFS 測定の結果を示す。Fig. 2(a) に示すように、バルク情報を反映する蛍光法のスペクトルでは、サイクル前とサイクル後および動作電圧によるスペクトル形状に変化は見られず、YTOS の全体としては硫黄の状態は変化していないことがわかる。その一方で、Fig. 2(b) に示す表面情報に由来する全電子収量法のスペクトルでは、サイクル前の形状と比較して、0.1–2.0 V の広い電圧領域で充放電した後の試料のみ、2482 eV 付近のピークが明確に増加している。このピークは  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  を計測したときに観測されるメインピークと同じエネルギーであり、YTOS の表面では、広い電圧間での充放電反応による状態変化が起きていることを示すものである。実際にサイクル特性試験では 0.1–2.0 V のサイクルで顕著な劣化が見られる。詳細な機構解明にはさらなる情報の取得が必要であるが、YTOS の表面状態変化はその一因となっている可能性がある。

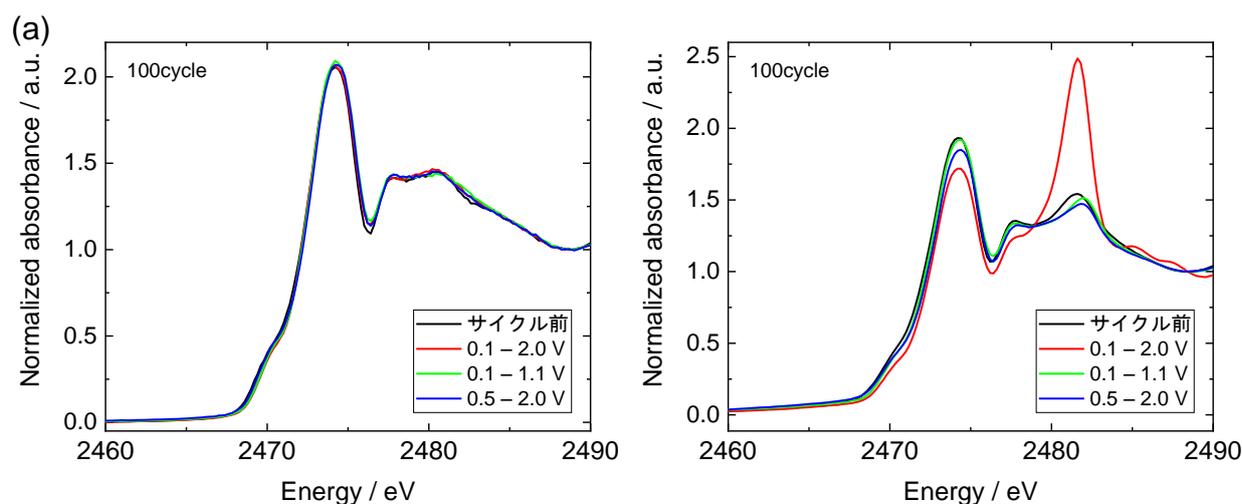


Fig. 2 異なる電圧範囲で 100 サイクル充放電試験を行った後の YTOS の S K-edge XAFS. (a) 蛍光法, (b) 全電子収量法にて測定.

参考文献

- [1] O. J. Rutt *et al.*, *Inorg. Chem.*, **42** (24), 7906 (2003)
- [2] G. Hyett *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (7), 1980 (2004)
- [3] H. Oki *et al.*, *Solid State Ionics* **276**, 80-83 (2015).
- [4] 秋山 他, **3F06**, 第 58 回電池討論会, 福岡 (2017).
- [5] 秋山 他, **3H15**, 第 59 回電池討論会, 大阪 (2018).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は第 60 回電池討論会にて成果公開予定である。