

(様式第4号)

実施課題名 ※EXAFS を用いたリチウムイオン二次電池用正極材料 FeS₂ における充放電後の局所構造変化の解明

English

Local structures of iron sulfide (FeS₂) cathode for lithium ion secondary batteries.

著者氏名 喜多條鮎子 小林栄次 智原久仁子

English Ayuko Kitajou, Eiji Kobayashi, Kuniko Chihara

著者所属 九州大学大学院 先端物質化学研究所

English Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

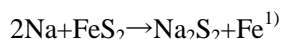
ナトリウム二次電池の正極である FeS₂ の反応機構について検討を行った。充放電後の FeS₂ の Fe K-edge 測定を行った結果、Na の挿入・脱離による Fe の価数変化は見られなかった。このことから、Na/FeS₂ の充放電反応に Fe の酸化還元反応は関与していない可能性が示唆された。さらに、S K-edge の測定を行ったが、充放電による S の電子状態変化についての詳細は得られなかった。

(English)

We analyzed the oxidation state of Fe in cathode pellet after charge or discharge process using Fe K-edge EXAFS. From this result, the oxidation state of Fe hasn't changed with insertion or extraction of Na⁺. This suggested that the redox reaction of Fe hasn't involved for the charge-discharge reaction of Na/FeS₂. In addition, we carried out measurement of SK-edge EXAFS. However, the oxidation state of S can't clear because of imperfect sample condition.

2. 背景と研究目的：

リチウムイオン二次電池はエネルギー密度が高く、携帯電子機器の小型電源などとして多く用いられている。さらに、HEV 向けなどの高容量高出力電源としても実用化されつつある。しかしながら、リチウム二次電池の利用範囲の増加に伴い、リチウム資源の枯渇が懸念されている。一方、ポストリチウムイオン二次電池として注目を集めているナトリウムイオン二次電池は、可動イオンとして資源的制約がリチウムに比べて3桁緩和されるナトリウムイオンを用いることから、資源の枯渇という問題を一気に解決できる。また、本研究の研究対象である頂点共有型パイライト構造を有する FeS₂ は、資源的に豊富であるだけでなく鉄化合物の中でも比較的導電性に優れた正極材料として注目されている。本研究室において、負極に Na を用いた場合の FeS₂ の放電容量は、約 450mAh/g であることを報告しているものの、サイクル特性の低さが大きな課題となっている。このサイクル特性の低さの原因の一つとして、下記の予測反応式¹⁾のように放電過程における Na₂S₂ の生成・溶出が推測されているが、詳細な反応メカニズムは明らかにされていない。また、本研究室で行った Fe K-edge XANES 測定において Fe の価数の変化は見られず、Na/FeS₂ の反応メカニズムの解明には至っていない。そこで本研究では、Na/FeS₂ の反応メカニズムの解明を目的とし、これまで検討されていない S の価数変化および、局所構造を明らかにする。同時に Fe の局所構造についても明らかにすることで、放電生成物の同定を行い、サイクル特性改善の可能性について検討していく。



3. 実験内容：

硫化鉄 (FeS₂) をアセチレンブラック (AB) およびポリテトラフルオロエチレン (PTFE) と混合し、ペレット状に成型したものを正極に用いた。これら各電極を初期状態、放電状態 (Naを挿入させたもの)、充電状態 (Naを挿入後、脱離させたもの) とし、Feの透過法および、Sの蛍光法によるXAFS測定をBL-11で行った。Feの透過法の標準試料にはFe箔、FeS、FeS₂を、Sの蛍光法の標準試料はS、FeS₂、FeSを用いた。Fe箔は真空ラミネートパックし、FeSおよび、FeS₂は各々3.3 mgとポリエチレングリコール43.39mgをメノウ乳鉢で10分間混合し、加圧成型した厚さ0.5 mmの錠剤をそれぞれ用いた。これをAlラミネートに入れ、Ar雰囲気中で密閉した。また、Sの蛍光法の標準試料は試料とABとPTFEを70:25:10で混合した後、ペレット状に成型し、これをAr雰囲気においてカプトン膜を用いて密閉した。

4. 実験結果と考察

Naを挿入 (放電)・脱離 (充電) を行ったFeS₂電極ペレット中のFeのXANESスペクトルをFig. 1に示す。ここで、今回測定を行った電極ペレットは、1~3個のナトリウムをFeS₂に挿入したものおよび、放電後、2つのナトリウムを脱離したものについて行った。各サンプルのXANESスペクトルの結果から、標準試料であるFeS₂とK吸収端位置の変化は見られず、すべての条件下における鉄の価数は2価であった。これは、Na/FeS₂の充放電反応において鉄の酸化還元反応によるものではないと考えられる。即ち、予測反応式で示されている放電過程での生成物はFeとNa₂S₂ではなく、別の反応が起きている可能性が示唆された。一方、Li/FeS₂では、下記に示すような電極反応であることをEXAFSなどの結果から明らかにされており、Li₂FeS₂²⁾のような中間生成物が生成された後、コンバージョン反応が進むことでLi₂SとFeが生成する。そのため、Na/FeS₂においても同様な物質が生成されると推測できる。しかしながら、3つのナトリウムがFeS₂と反応した場合、XANESスペクトルの形状は、Feの標準試料のXANESスペクトルの形状に似ているが、K吸収端の位置からでは0価の鉄であると断定することは難しい。そのため、EXAFSスペクトルから動径分布関数を計算しFe-S間及び、Fe-Fe間距離がNaの挿入脱離によってどのように変化するのかについて検討する必要があるが、今回の測定結果ではサンプルの状態が悪かったため、計算可能なスペクトルの測定ができなかった。

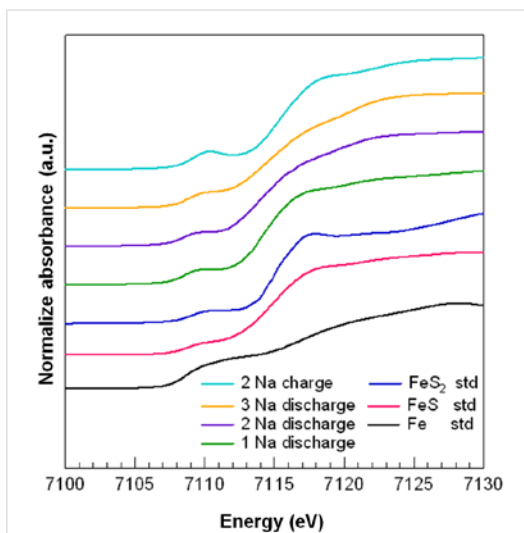
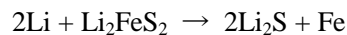
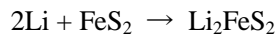


Fig. 1 Fe K-edge XANES スペクトル

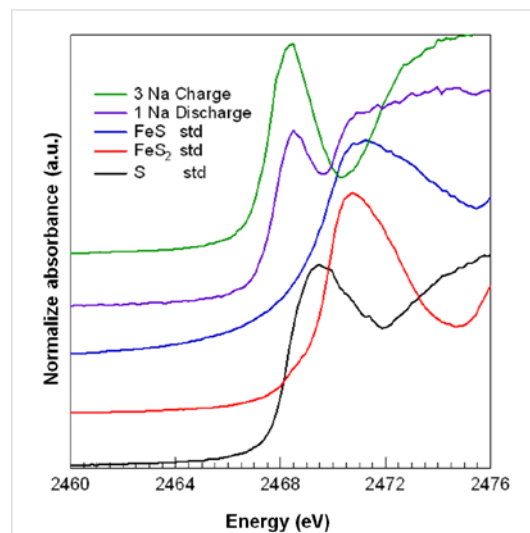


Fig. 2 S K-edge XANES スペクトル

次に、Naを挿入（放電）・脱離（充電）を行った FeS_2 電極ペレット中のSのXANESスペクトルをFig. 2に示す。この結果から、1Na放電後及び、3Na充電後のK吸収端位置から、0価の硫黄が含まれていることが明らかとなった。さらに、1Na放電後は、0価の硫黄を示すプリエッジのだけでなく、-2価の硫黄のプリエッジが見られることから、1Na放電後のペレット電極中に0価と-2価の硫黄が含まれていると考えられる。Na/ FeS_2 の電極反応が硫黄の酸化還元反応であると仮定した場合、0価の存在は考えにくい。これは、電解液と FeS_2 の反応も同時に進行している可能性についても検討する必要があることが明らかとなった。しかしながら、電極ペレットの測定を行うためには、大気中の酸素の反応させないために密閉状態で行う必要があるが、SのK吸収端は2472 eVと低エネルギーであるためサンプルの密閉条件など検討しなければならない。今後、サンプルの密閉条件などの測定方法を確立し、データの信頼性を向上させ、詳細なNa/ FeS_2 の電極反応メカニズムの解明を進めていく。

5. 今後の課題：

S K-edge XANES の蛍光法による測定方法を確立させ、様々な放電深度における Fe および S の状態を同定することにより、詳細な Na/ FeS_2 の充放電反応メカニズムを明らかにしていく。

6. 論文発表状況・特許状況

7. 参考文献

- 1) T. B. Kim et al., *J. Alloys Compd.*, **449**, (2008) 304-307.
- 2) E. Strauss, et al., *J. Power Sources*, **115**, (2006) 323-331.

8. キーワード（試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

・リチウムイオン二次電池

電気化学反応により電極物質の構造中にゲストカチオンであるリチウムイオンが挿入脱離することで、エネルギーを蓄積供給することが可能な電池。現在、Graphite/ LiCoO_2 の電極で商用化されている。

・ポストリチウムイオン二次電池

リチウムイオン二次電池の次世代型二次電池として期待されている電池。ゲストカチオンを資源的制約の大きいリチウムから別の資源への移行が期待されている。現在のゲストカチオンの候補として、ナトリウムが最も期待されているが、そのほかにもカルシウム、マグネシウムについて研究がなされている。

・XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)

照射する X 線の波長を連続的に変化させ、内殻電子の励起に起因して得られる吸収スペクトルを解析することにより、着目元素ごとの情報を得ることができる。