

次世代型リチウム二次電池用金属硫化物系複合正極材料の 構造解析に関する研究 - (1)

The XAFS Study of the Charge-discharge Mechanism of Metal Sulfides and the Composites with Li_2S as Positive Electrode for Advanced Lithium Batteries (1)

蔭山博之^a, 竹内友成^a, 稲田康宏^b, 片山真祥^c, 中西康次^c, 太田俊明^c,
妹尾博^a, 栄部比夏里^a, 境哲男^a, 辰巳国昭^a

Hiroyuki Kageyama^a, Tomonari Takeuchi^a, Yasuhiro Inada^b, Misaki Katayama^c, Koji Nakanishi^c,
Toshiaki Ohta^c, Hiroshi Senoh^a, Hikari Sakaebe^a, Tetsuo Sakai^a, and Kuniaki Tatsumi^a

^a独立行政法人産業技術総合研究所, ^b立命館大学, ^c立命館大学 SR センター

^aNational Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),

^bRitsumeikan University, ^cRitsumeikan University SR Center

次世代型リチウム二次電池用正極材料として期待される金属硫化物 FeS_2 、及び Li_2S を複合化した $\text{Li}_2\text{S}-\text{FeS}_2$ について、充放電に伴う局所構造の変化を Fe K-XAFS 測定によって検討した。EXAFS 関数の比較から、 FeS_2 正極材料では、10 サイクルを経過すると充電後と放電後の Fe 原子周りの局所構造が類似したものになることが分かった。一方、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{FeS}_2$ 複合体正極材料では、10 サイクルを経過した後も、充電後と放電後の Fe 原子周りの局所構造が変化することが分かり、このような局所構造変化の可逆性が、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{FeS}_2$ 複合体正極材料のサイクル特性の向上に寄与しているものと考えられる。

Fe K-edge XAFS measurements were carried out for FeS_2 and $\text{Li}_2\text{S}-\text{FeS}_2$ composite positive electrode materials. The measured EXAFS profiles after charge and discharge became similar each other after 10 cycles for the FeS_2 electrodes, while they were rather distinguishable for the $\text{Li}_2\text{S}-\text{FeS}_2$ electrodes. This difference indicates that the structural reversibility of $\text{Li}_2\text{S}-\text{FeS}_2$ was improved as compared with FeS_2 , which would be responsible for the improved cycle capability of the cells.

背景と研究目的： 金属硫化物の一つである

FeS_2 は作動電位が低い ($\sim 1.4\text{V vs Li}$) もの、約 890mAh/g の理論容量を持ち、次世代の高エネルギーリチウム二次電池用正極活物質として有望な材料である。しかしながら、現行の有機電解液を用いたセルにおいてはサイクル劣化が大きいという問題があり、その主な原因として、Li 挿入・脱離に伴う活物質の構造的な不可逆性が挙げられる¹⁾。我々は、 FeS_2 のサイクル特性向上を目的に、あらかじめ Li を含んだ $\text{Li}_2\text{S}-\text{FeS}_2$ 複合体を作製し、その電池特性について検討している。本課題では、 FeS_2 、及び $\text{Li}_2\text{S}-\text{FeS}_2$ 複合体の充放電に伴う局所構造の変化に関して放射光を用いた Fe K-XAFS によって検討した。

実験： $\text{Li}_2\text{S}-\text{FeS}_2$ 複合体は、市販の Li_2S と FeS_2

をモル比 1 : 1 で混合後、黒鉛治具に充填し、Ar 雰囲気中 1200°C で通電焼結処理することにより作製した。充放電後の正極材料試料は、 $1\text{M LiPF}_6/(\text{EC}+\text{DMC})$ 電解液を用い、対極金属リチウ

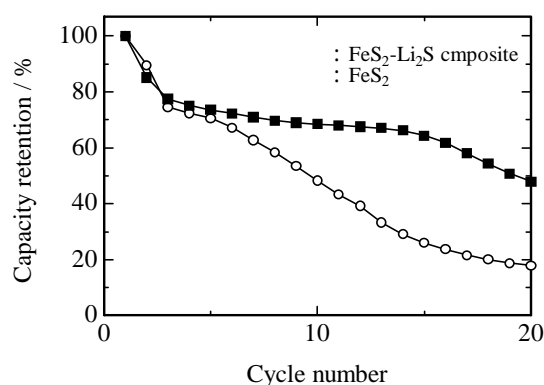


Fig. 1. Cycle performances for the cells with FeS_2 and $\text{Li}_2\text{S}-\text{FeS}_2$ composite electrodes.

ム、電流密度 46.7mA/g で $1.0\text{--}3.0\text{V}$ の範囲で充放電することにより作製した。正極材料試料は、大気との接触を避けるため、Ar グローブボックス中で電池を解体して取り出し、アルミラミネート中に封入した状態にして測定に使用した。X線吸収スペクトルの測定は、BL-4において透過法により行い、Fe K 吸収端 (7111eV) の XAFS

スペクトルを測定した。分光結晶には Si(220) ($2d = 3.840 \text{ \AA}$)を用いた。また、Fe K 吸収端の参照試料 (Fe 箔、 Fe_2P 、及び FeP) も併せて測定した。

結果および考察： 図1に FeS_2 と $\text{Li}_2\text{S-FeS}_2$ 複合体正極試料の充放電サイクル特性の例を示す。Fe K-XAFS 測定は、 FeS_2 と $\text{Li}_2\text{S-FeS}_2$ 複合体正極試料の初期状態、及び n サイクル ($n=1, 2, 3, 10, 15, 30$) の充電後 (nc) と放電後 (nd) の試料について行った (FeS_2 では、初期状態は、1c と同じ)。図2、及び図3に、それぞれ、 FeS_2 と $\text{Li}_2\text{S-FeS}_2$ 複合体の各試料の Fe K-EXAFS 振動を示す。 FeS_2 では、10 サイクルを経過すると充電後と放電後の Fe K-EXAFS のパターンがよく類似したものになり、充放電を行っても Fe 原子周りの局所構造があまり変化しないことが分かる。一方、 $\text{Li}_2\text{S-FeS}_2$ 複合体では、10 サイクルを経過した後も、充電放電により Fe 原子周りの局所構造が変化することが分かる。このような局所構造変化の可逆性が、 $\text{Li}_2\text{S-FeS}_2$ 複合体正極材料のサイクル特性の向上に寄与しているものと考えられる。

今後の課題：当初目的としていた FeS_2 系正極材

料の充放電時の劣化機構および Li_2S との複合化による劣化抑制効果に関する全体的な描像が、ほぼ明らかになった。今後は、本成果をより充放電サイクル特性の向上した金属硫化物系正極材料の探索・開発に役立てて行く。

参考文献

1) R. Fong et al., *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3206 (1989).

キーワード

・ 次世代型リチウム二次電池

現行の LiCoO_2 を正極材料として用いたリチウム二次電池の後継として、更に高容量、急速充放電可能、低コストなどの特徴を有し、ハイブリッド車、電気自動車などの大型車載電池に適用が期待されているリチウム二次電池。

・ 金属硫化物系正極材料

金属硫化物を主たる構成成分とし、従来の LiCoO_2 をなどの金属酸化物系正極材料を用いるリチウム二次電池よりは、電池電圧は劣るものの格段に多くの電気量を充電放電することで、低コストが期待される新規の正極材料。

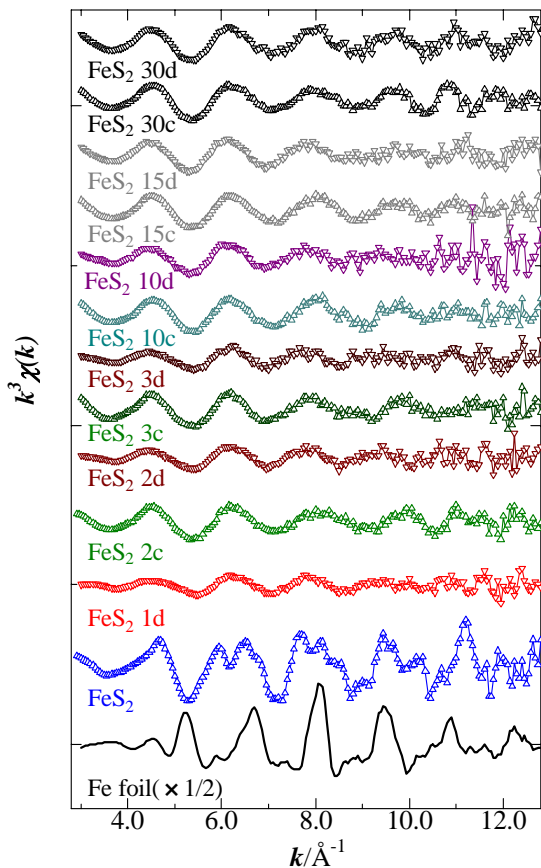


Fig. 2. k^3 -weighted Fe K-EXAFS oscillations for the FeS_2 electrode.

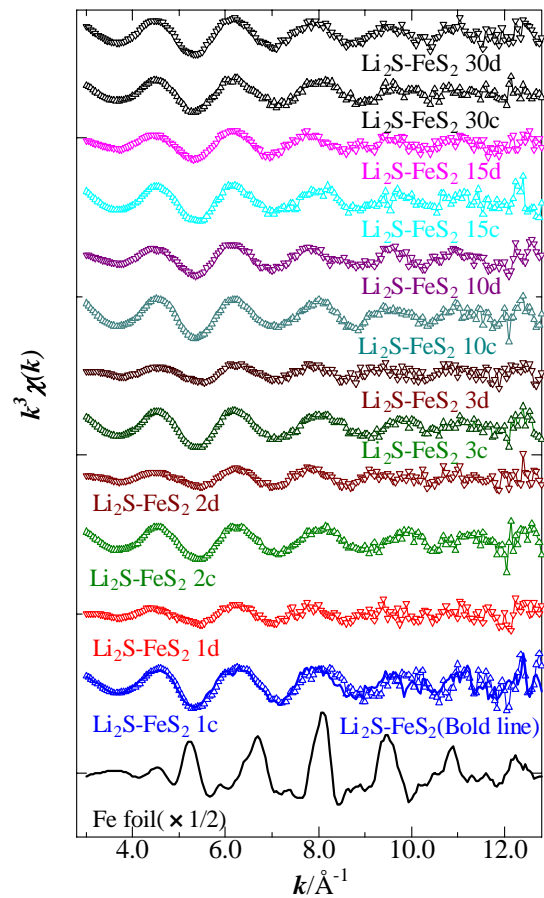


Fig. 3. k^3 -weighted Fe K-EXAFS oscillations for the $\text{Li}_2\text{S-FeS}_2$ composite electrode.