



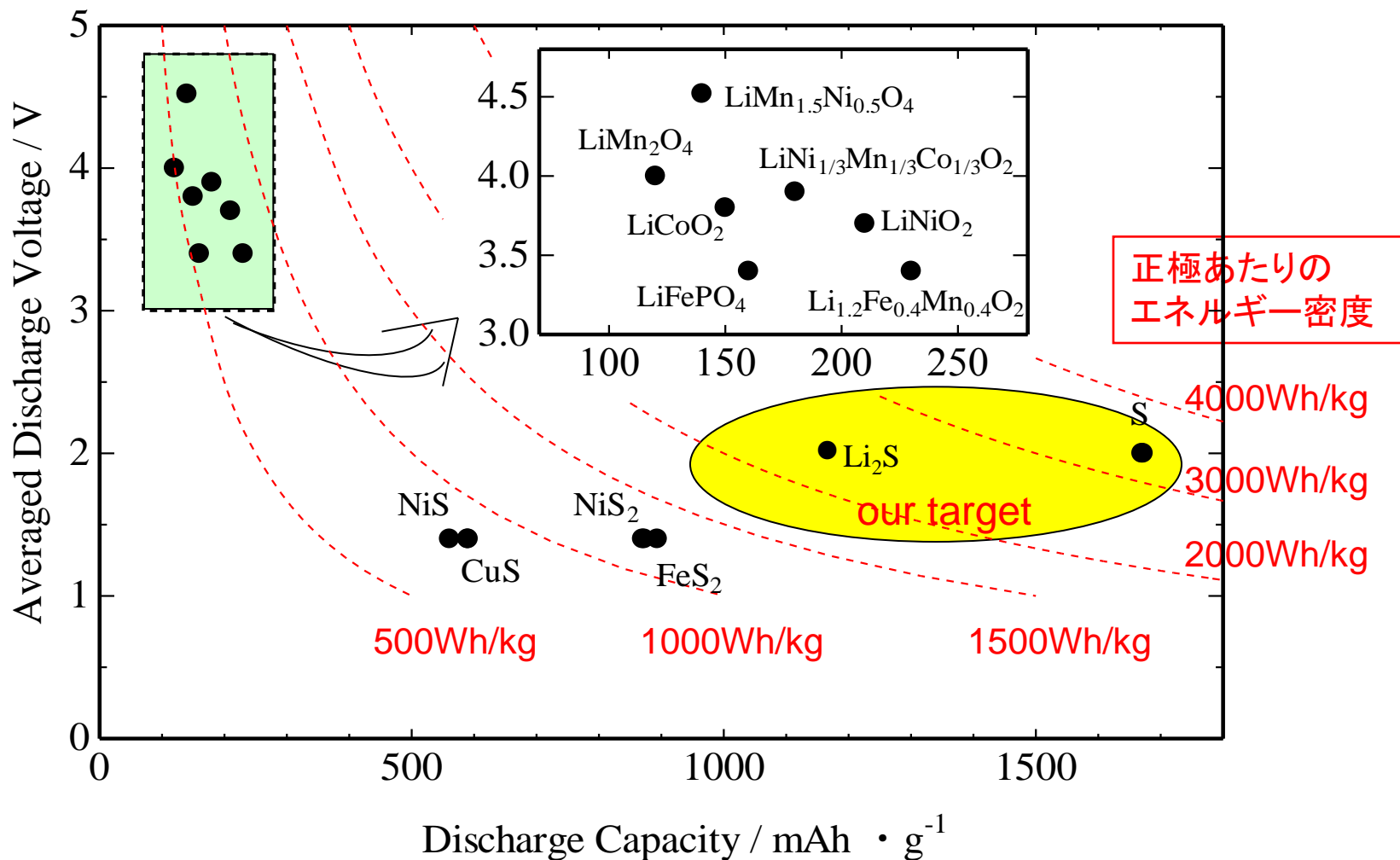
軟X線分光を用いた二次電池研究の最前線

2016年11月11日(金) 12:30~19:00

立命館大学びわこ・くさつキャンパス ローム記念館5階大会議室 / 3階レセプションホール

硫化物電極材料の開発と今後の軟X線分光、 理論への期待

(産業技術総合研究所)竹内友成

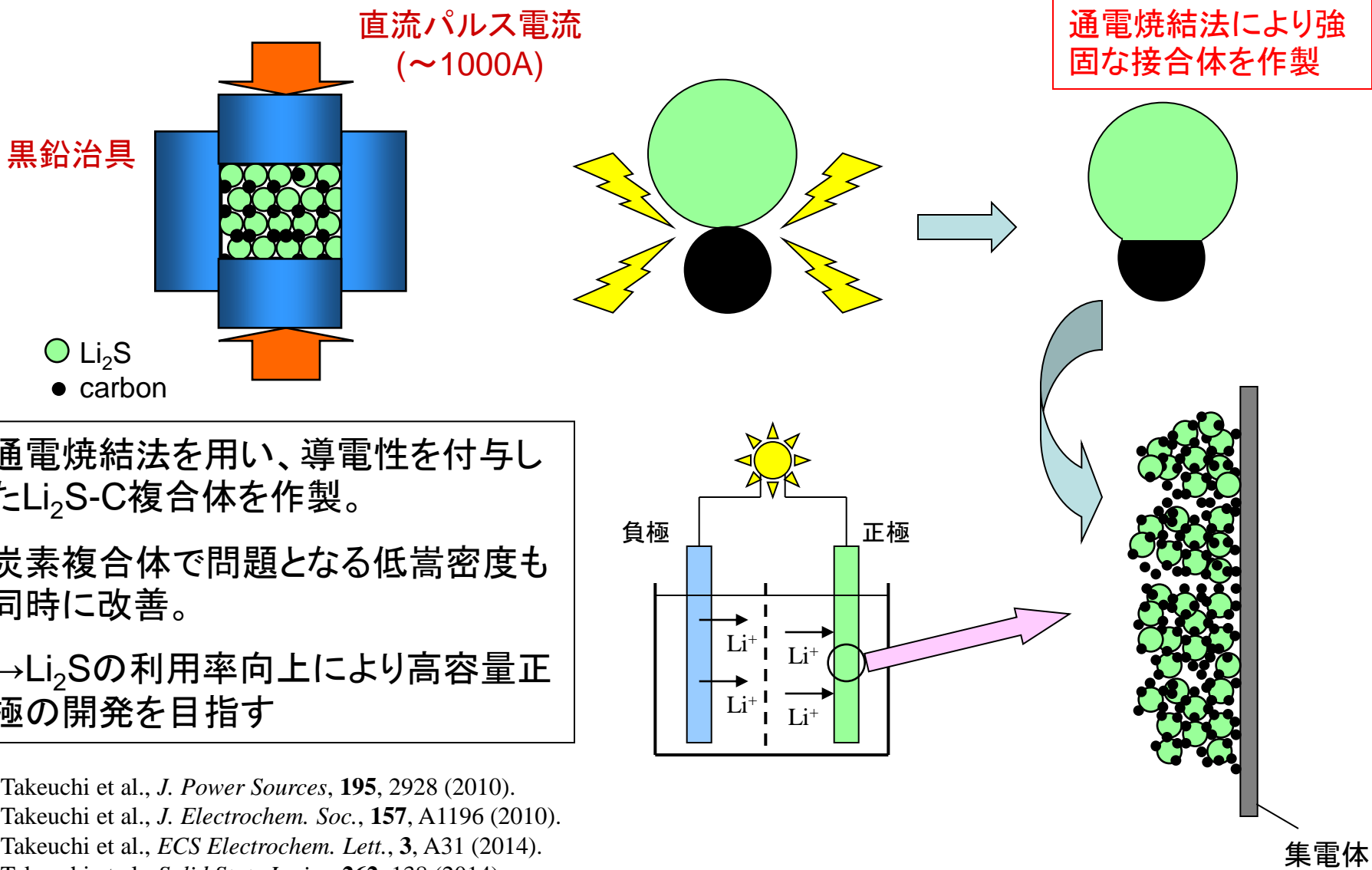


硫黄系材料は次世代の高エネルギー密度型電池の正極材料候補の一つ。
 単体硫黄(S) (理論容量~1670mAh/g)、硫化リチウム(Li₂S) (~1170mAh/g)は非常に高い理論容量を持つが、多量の導電助剤(炭素等)が必要。
 金属硫化物は比較的導電性が高く、電極中の活物質重量比を比較的高められる。

S, Li₂Sを用いたリチウム二次電池(Li-S電池)

- ・S 理論容量 ~1670mAh/g Li₂S 理論容量 ~1170mAh/g
 安価(\$240/ton(2011))で資源的な制約が少ない(産出量6,800万ton(2010)日本は6%)
 →次世代高エネルギー密度型電池の電極材料候補の一つ。
- ・**問題点**
 - 低電子伝導性
 - 有機電解液を用いたセルでは充放電に伴い生成する多硫化リチウムが電解液に溶出。
- ・**低電子伝導性の改善と多硫化リチウム溶出抑制の取組み**
 - ①炭素との複合化(多孔性カーボン、PAN、グラフェンなど、各種炭素材料に担持・複合化)
 - (メソポーラスカーボン; X. Ji et al., *Nat. Mater.*, **8**, 500 (2009).)
 - (PAN; 幸 他、繊維学会誌、**68**, 179 (2012).
 - ; J. Guo et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 763 (2013).
 - ; J. E. Trevey et al., *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1019 (2012).)
 - ②金属との複合化(金属多硫化物の作製)
 - (TiS_xなど; A. Hayashi et al., *Chem. Lett.*, **41**, 886 (2012).)
 - (NbS_xなど; A. Sakuda et al., *ECS Electrochem. Lett.*, **3**, A79 (2014).)
 - (Li₈FeS₅など; T. Takeuchi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A1745 (2015).)

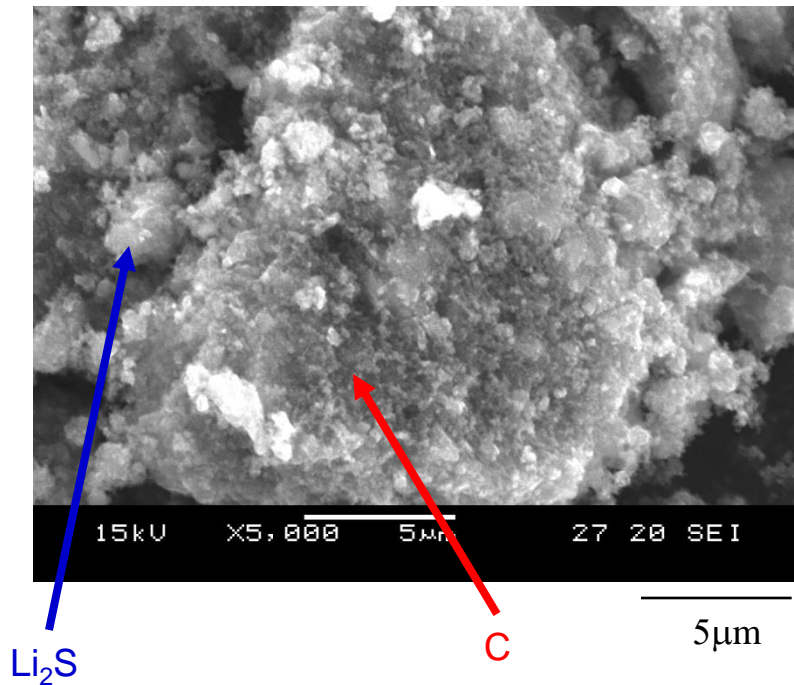
通電焼結法 (SPS; Spark-Plasma-Sintering) を用いた Li_2S -C 複合体の作製



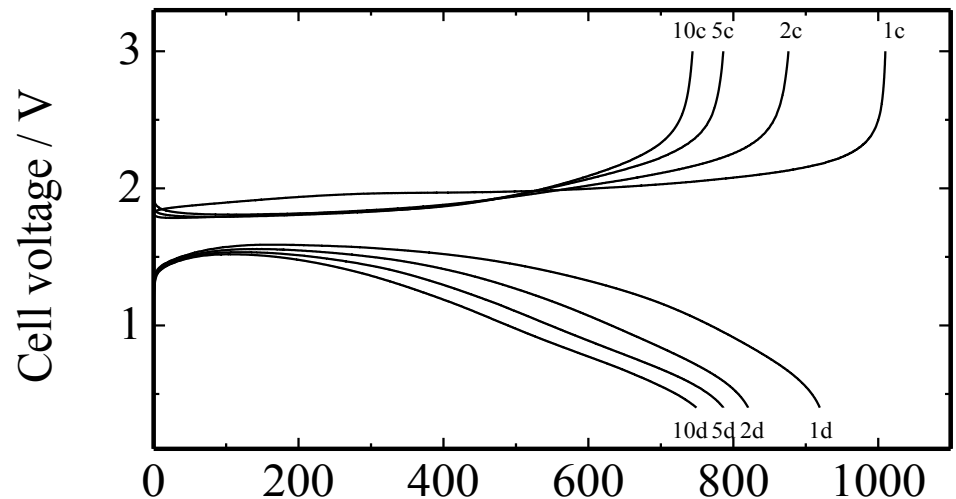
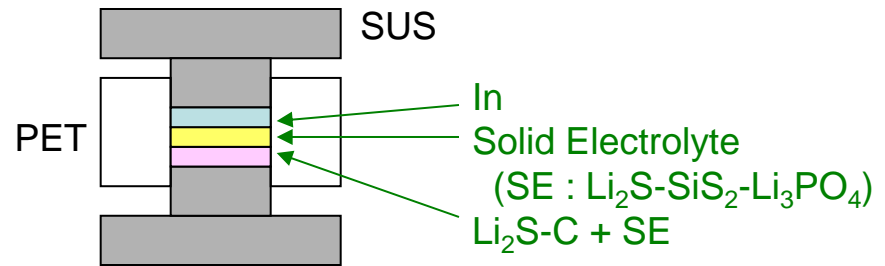
- T. Takeuchi et al., *J. Power Sources*, **195**, 2928 (2010).
- T. Takeuchi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A1196 (2010).
- T. Takeuchi et al., *ECS Electrochem. Lett.*, **3**, A31 (2014).
- T. Takeuchi et al., *Solid State Ionics*, **262**, 138 (2014).

Li₂S-C複合体を用いたリチウム二次電池

Li₂S-C複合体のSEM像



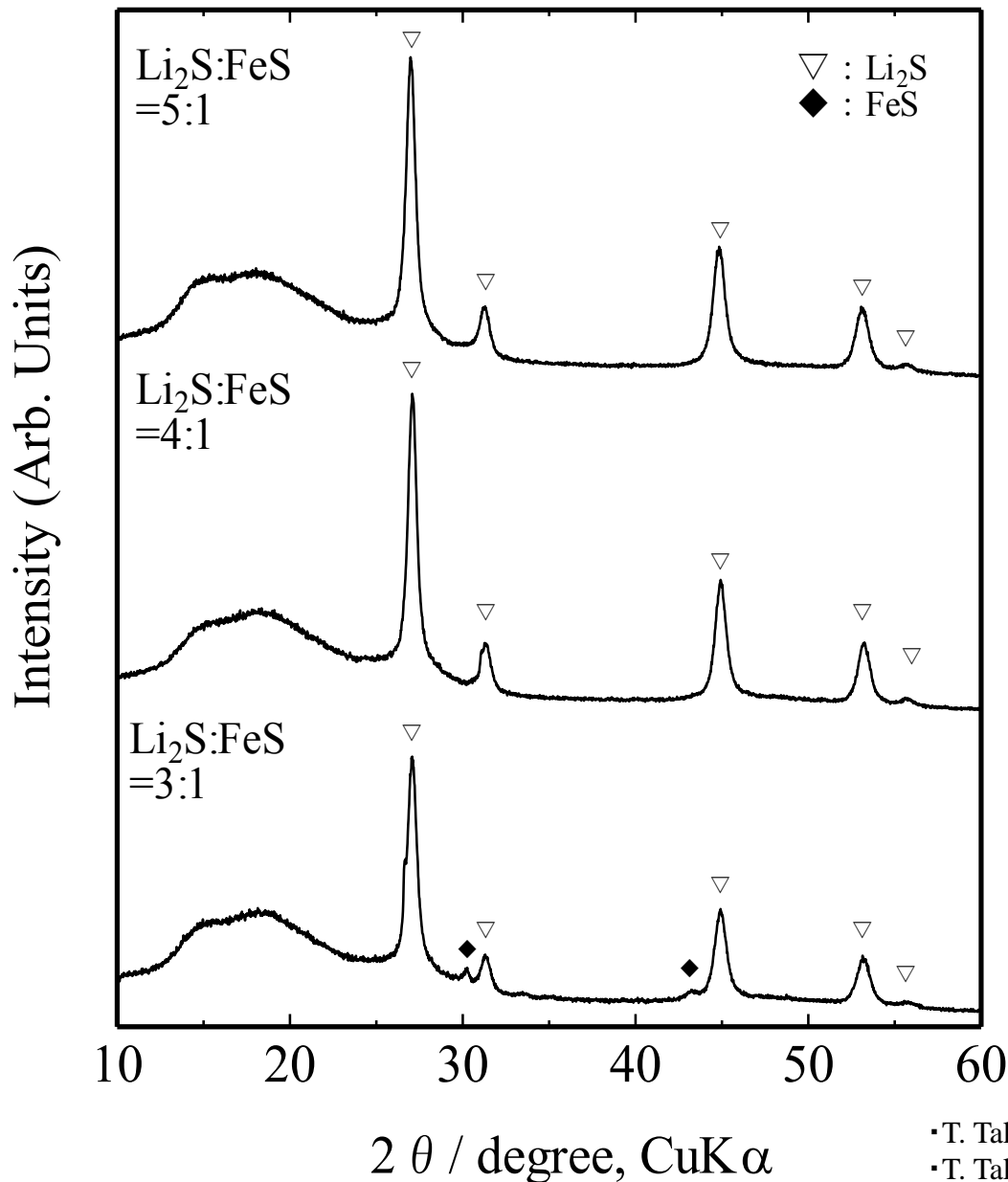
Li₂S粒子にC粒子が埋め込まれるように強固に接合し、10µm以上の凝集体を形成。



Specific capacity / mAh · g⁻¹-Li₂S

初期放電容量 920 mAh · g⁻¹-Li₂S
(1220 mWh · g⁻¹-Li₂S)

- T. Takeuchi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A1196 (2010).
- T. Takeuchi et al., *ECS Electrochem. Lett.*, **3**, A31 (2014).
- T. Takeuchi et al., *Solid State Ionics*, **262**, 138 (2014).



元素分析結果
 (原子吸光、ICP発光分析)

$\text{Li}_2\text{S}:\text{FeS} = 4:1$ 試料
 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{S} = 7.8:1.0:4.8$
 (仕込み組成 8:1:5 に近い)

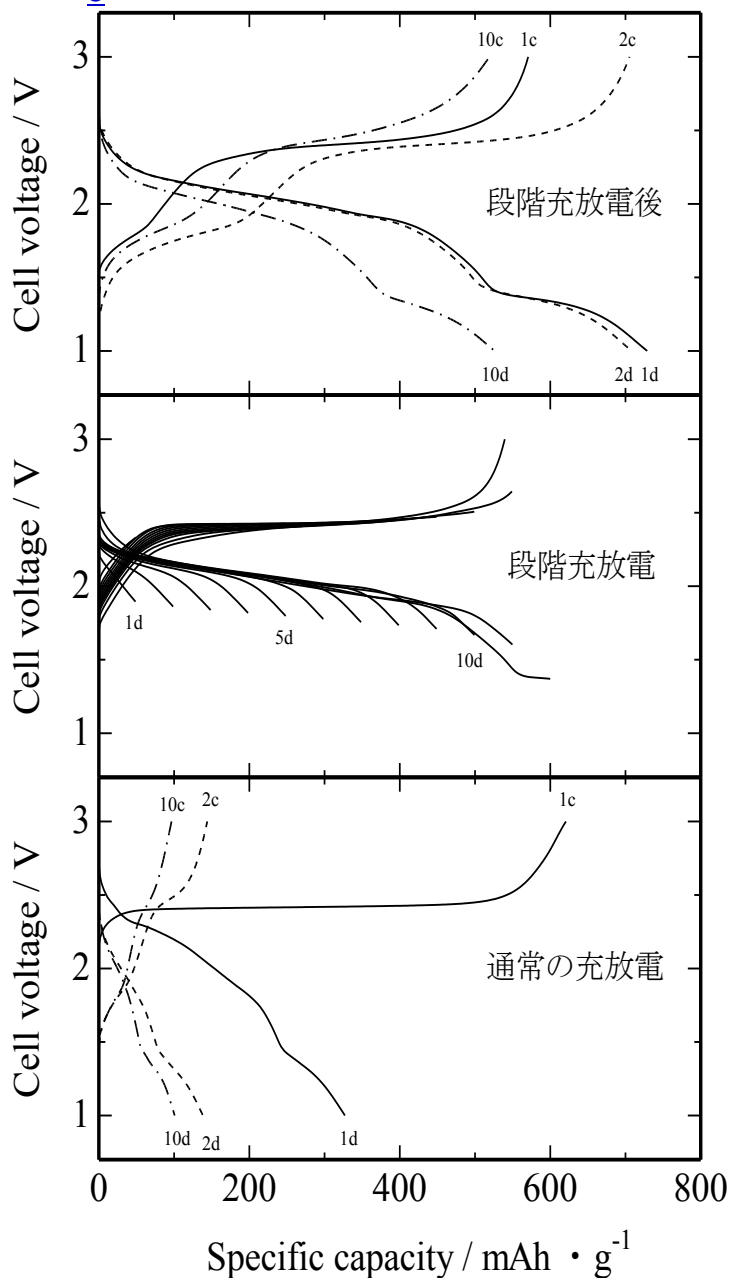
導電率測定結果

$\text{Li}_2\text{S}:\text{FeS} = 4:1 \text{ mol}$	6.9×10^{-3}
--	----------------------

- T. Takeuchi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A75 (2012).
- T. Takeuchi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A1745 (2015).

S含有量から予想される容量 (mAh/g)

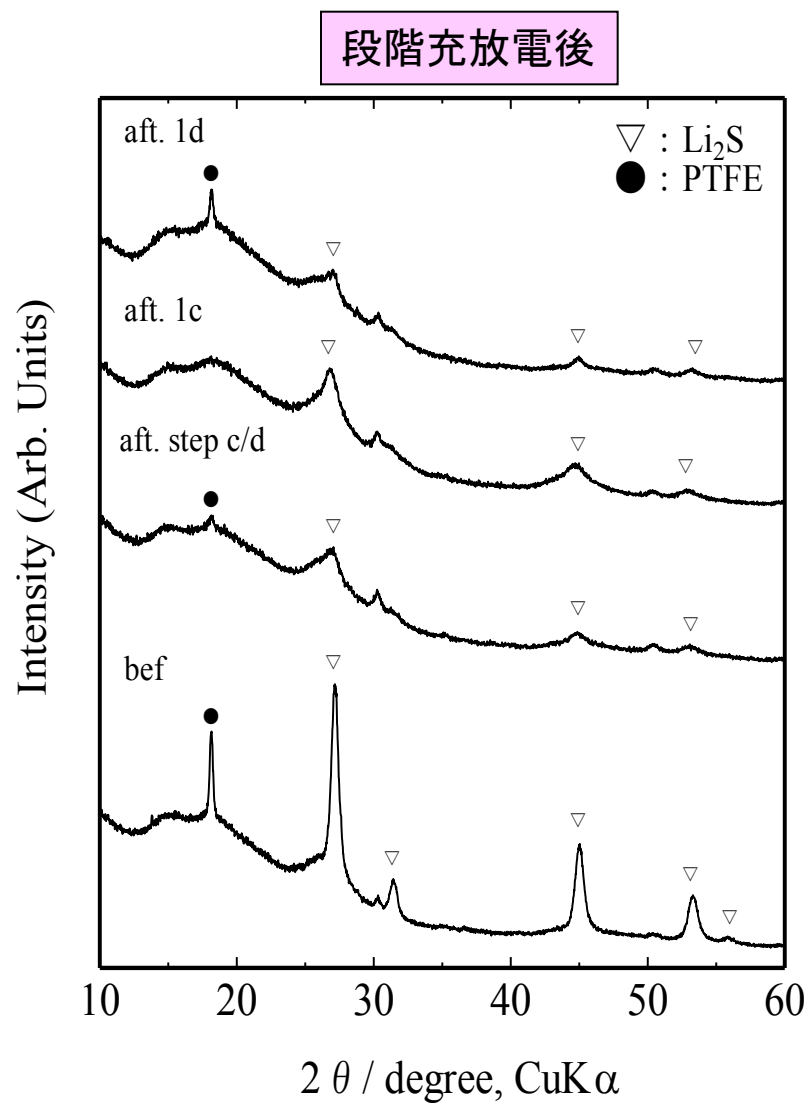
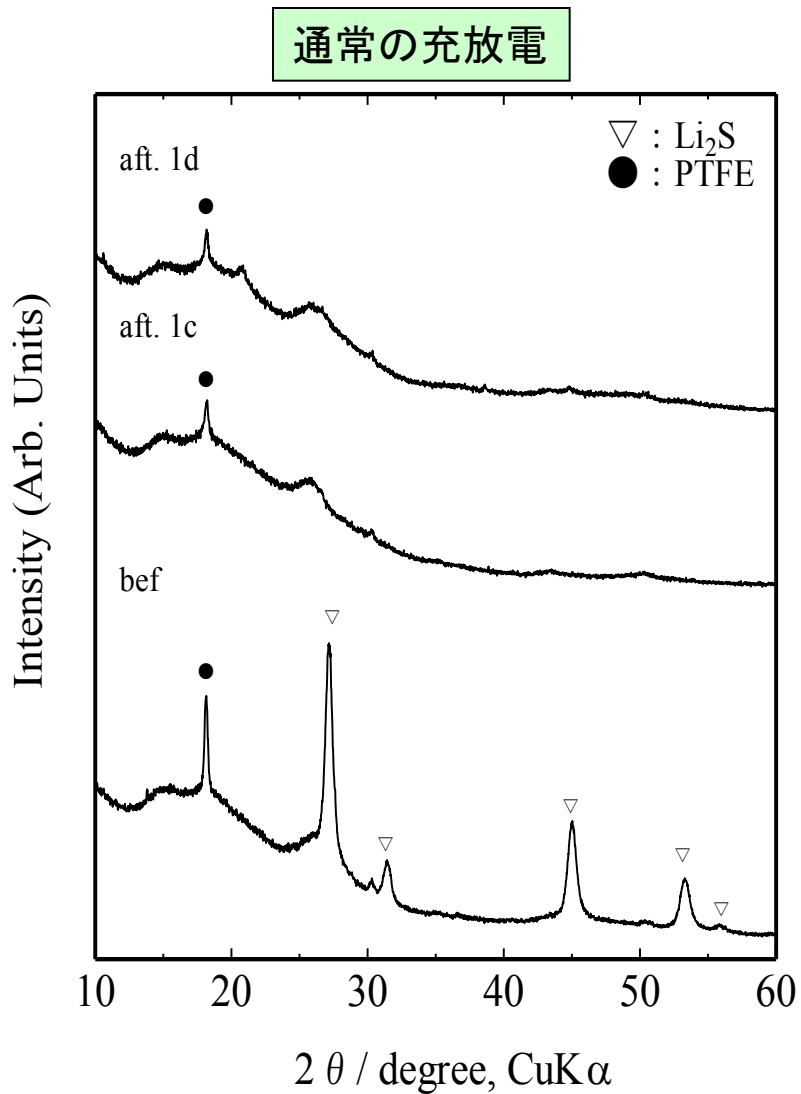
Li₂S:FeS=4:1mol 987 mAh/g



実測容量Q (mAh·g⁻¹)

	Q(1c)	Q(1d)	Q(10d)/Q(1d)
段階充放電後	570	730	0.72
通常の充放電	620	330	0.31

- ・充電容量 (570mAh·g⁻¹) は、Li含有量から見積もった値 (790mAh·g⁻¹) の約72%。
- ・放電容量が著しく向上 (330→730mAh·g⁻¹)。
- ・サイクル特性も著しく改善 (10サイクル後の容量維持率: 31%→72%)。

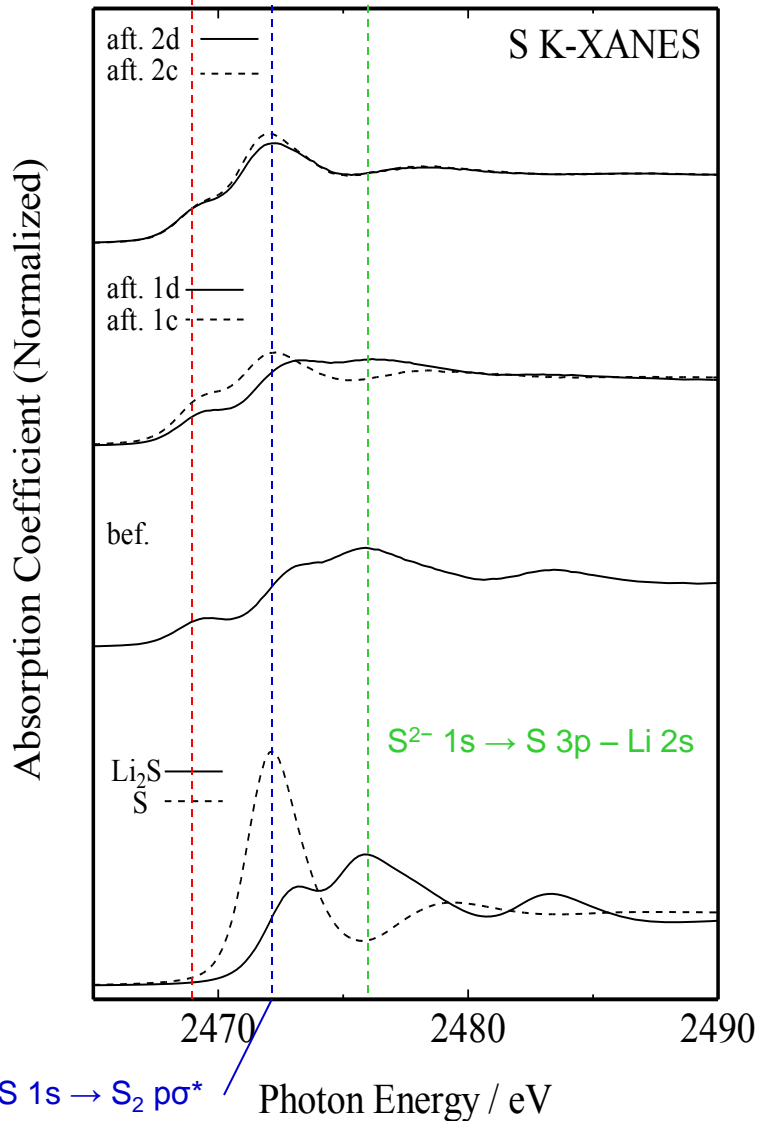


Li₈FeS₅の充放電後のXANES (有機電解液セル)

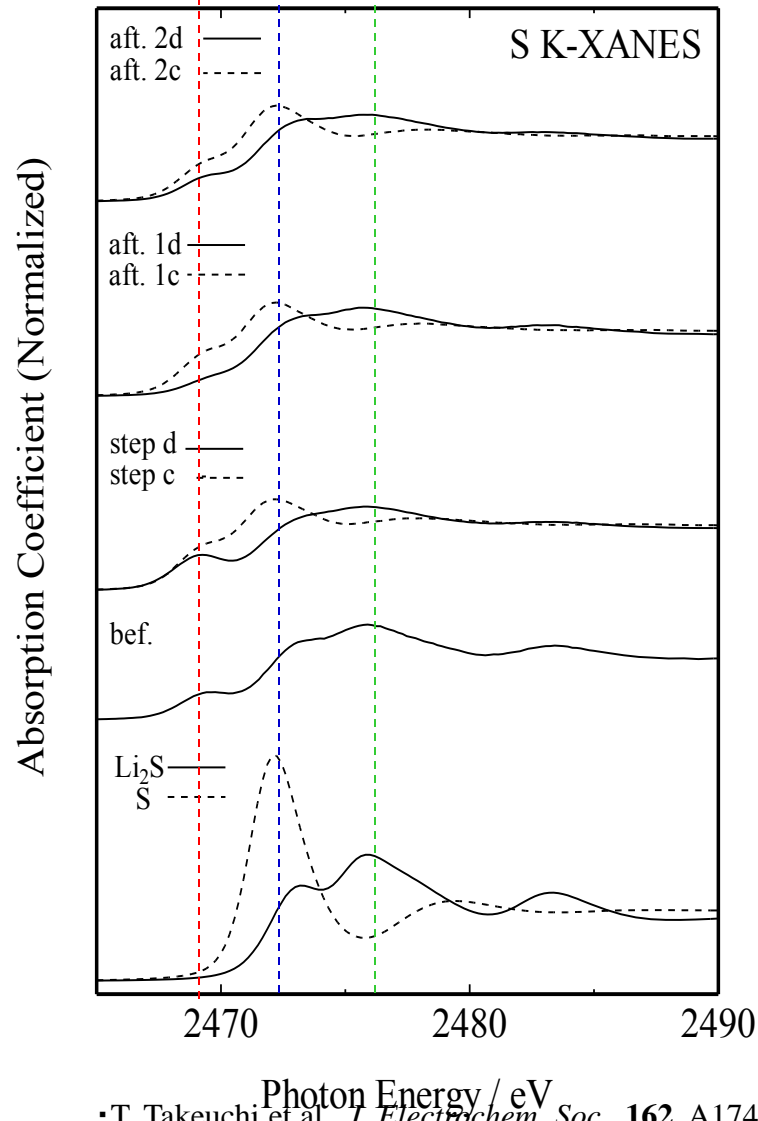
Li₂S:FeS=4:1mol 試料

S²⁻ 1s → Fe p-3d

通常の充放電

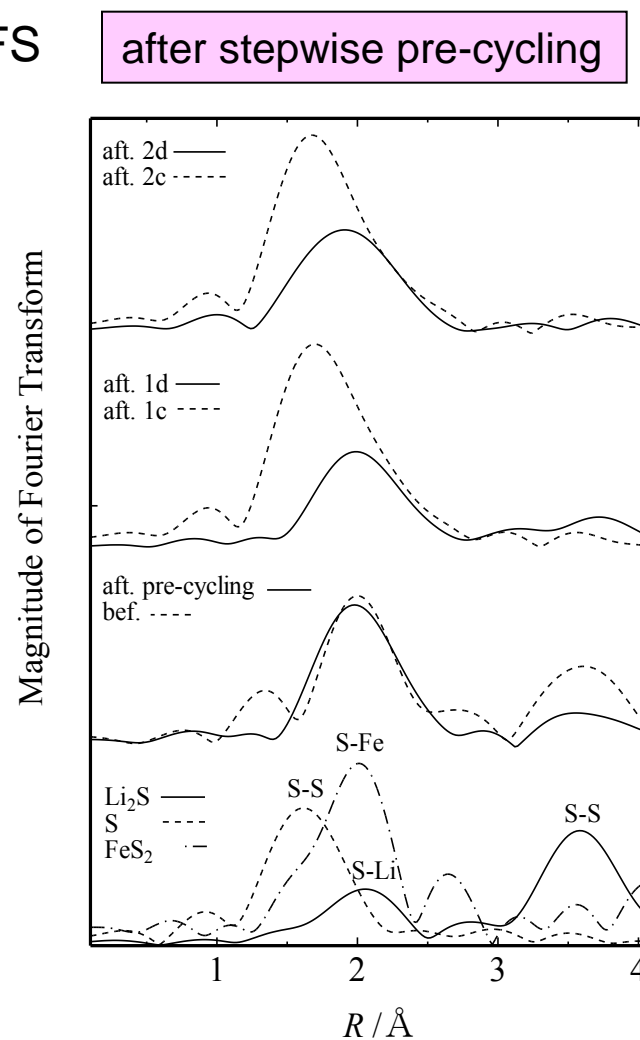
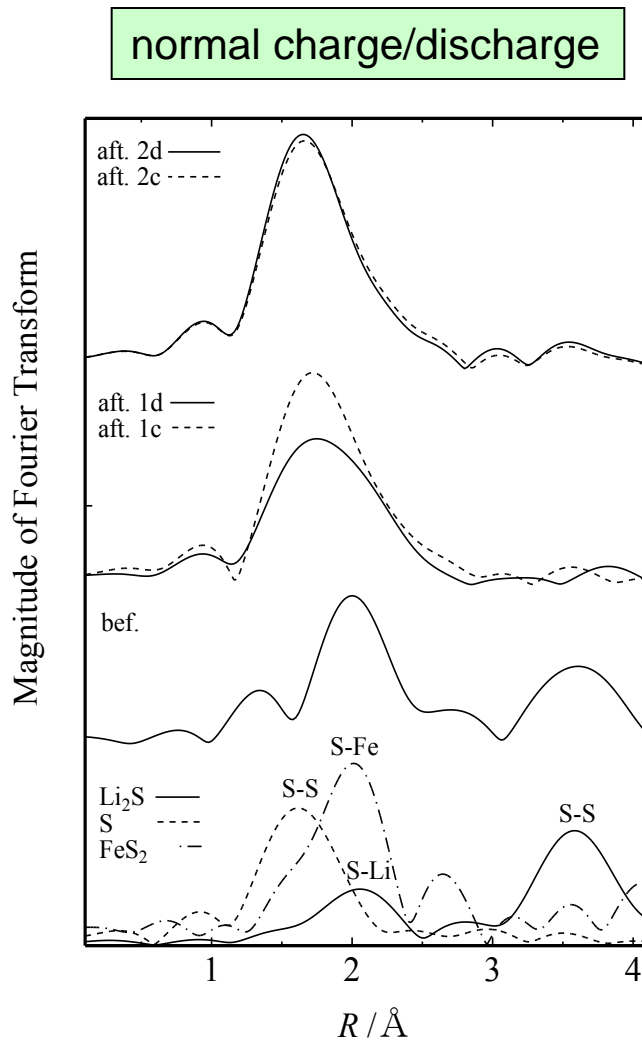


段階充放電後

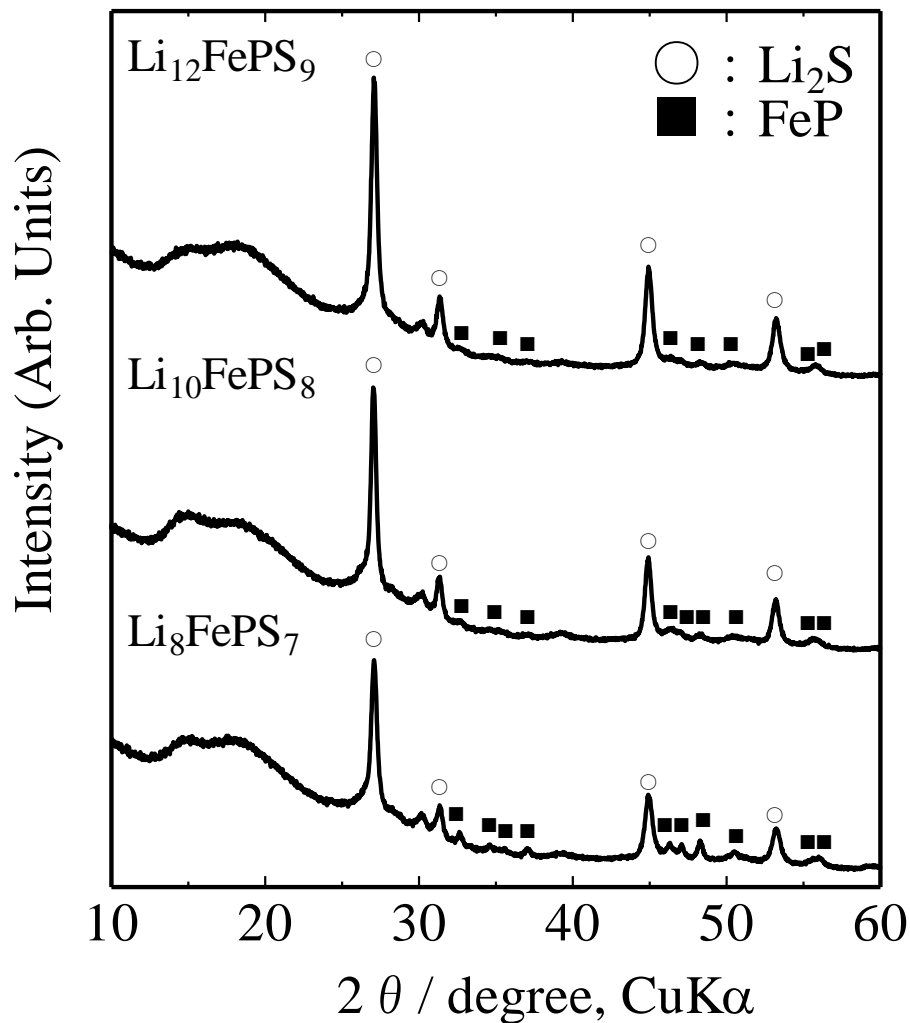


• T. Takeuchi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A1745 (2015).

S K-EXAFS



FePS₃を原料に用いたLi_xFePS_yの作製



低結晶性のLi₂Sおよび少量の不純物 (FeP) から成る。Li₈FePS₇の場合、

Li ₂ S	92%
FeP	8%

低結晶性Li₂Sの格子定数

$$a = 5.7016(6) \text{ \AA}$$

(Li₂S文献値 $a = 5.7158(1) \text{ \AA}$ と良い一致)

F. Kubel et al., *Kristallogr.*, **214**, 302(1999).

・結晶子サイズ

$$D_{111} = 42 \text{ nm}$$

元素分析結果

(原子吸光、ICP発光分析)

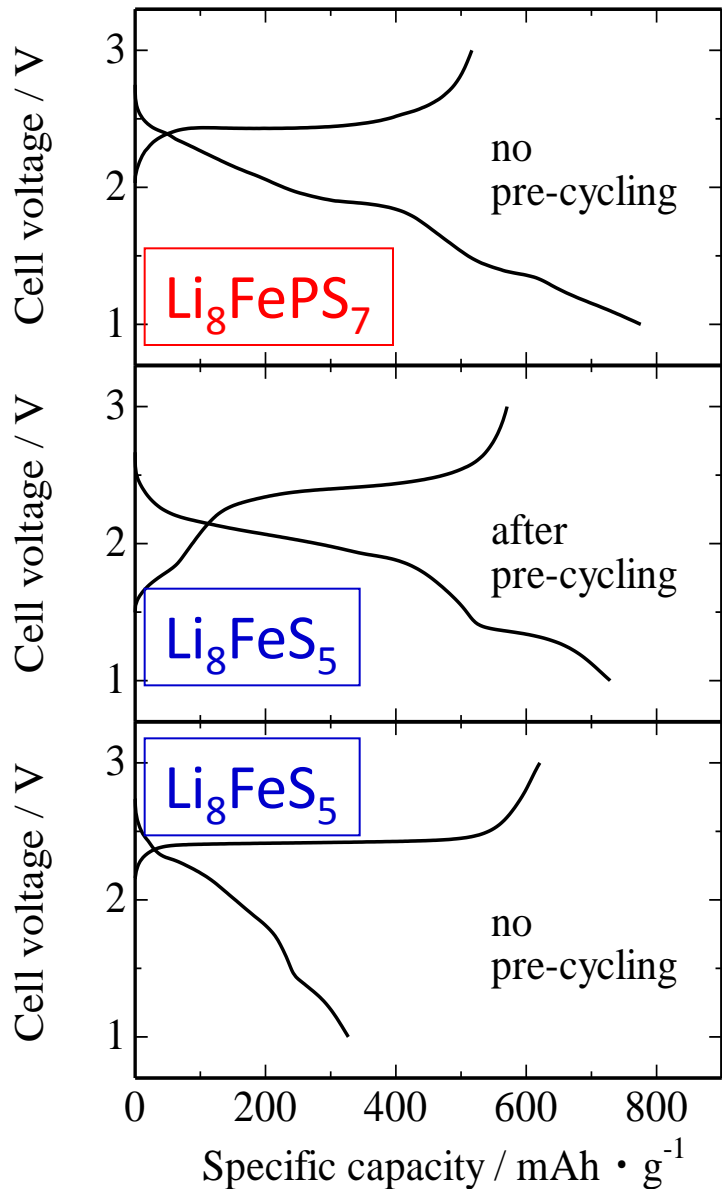
Li₈FePS₇の場合、

Li:Fe:P:S=8.0:1.1:1.0:6.3

(仕込み組成 8:1:1:7 に近い)

・T. Takeuchi et al., *Solid State Ionics*, **288**, 199 (2016).

Li₈FePS₇の充放電特性



電解液: 1M LiPF₆/(EC+DMC)
 負極: Li
 電流密度: 46.7mA/g(0.04C)
 電圧範囲: 1.0 – 3.0 V

S含有量から予想される容量 (mAh · g⁻¹)

	Q(S)
Li ₈ FePS ₇	1023
Li ₈ FeS ₅	987

実測容量Q (mAh · g⁻¹)

	Q(1c)	Q(1d)
Li ₈ FePS ₇ (no pre)	520	780
Li ₈ FeS ₅ (pre)	570	730
Li ₈ FeS ₅ (no pre)	620	330

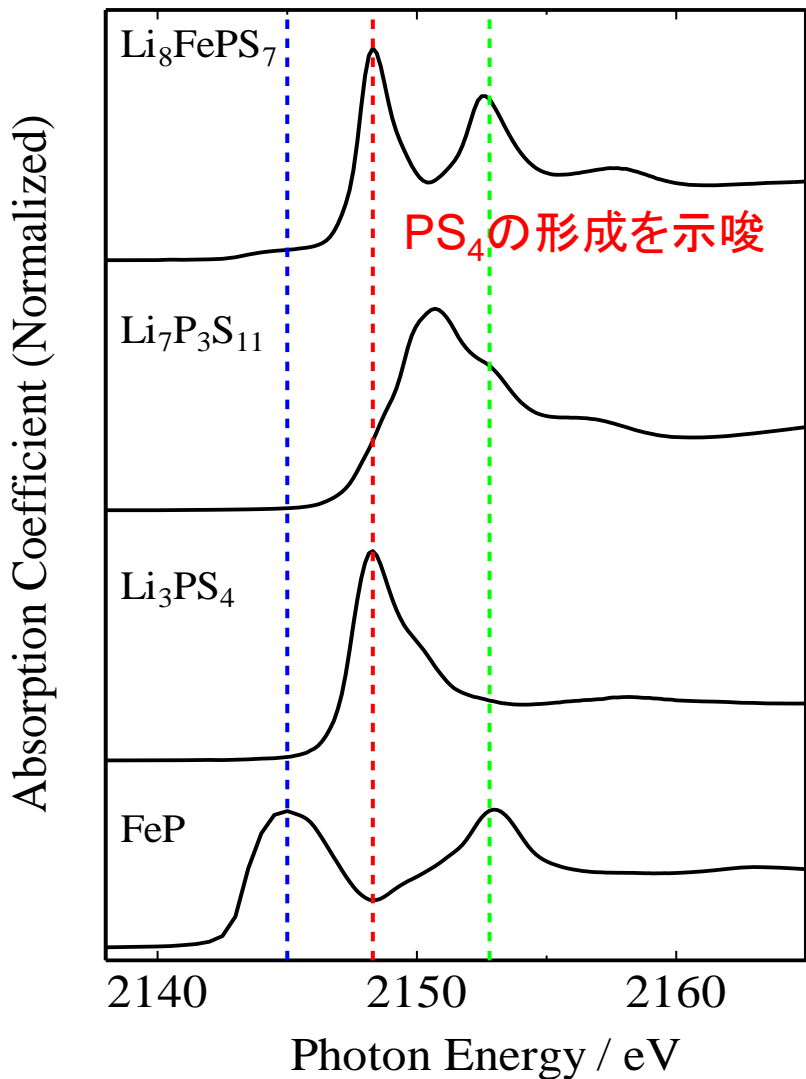
Li₈FePS₇複合体は、段階充放電無しでLi₈FeS₅複合体と同程度の放電容量を示すことが分かった。

・T. Takeuchi et al., *Solid State Ionics*, **288**, 199 (2016).

XAFSを用いた Li_8FePS_7 の構造・充放電機構解明

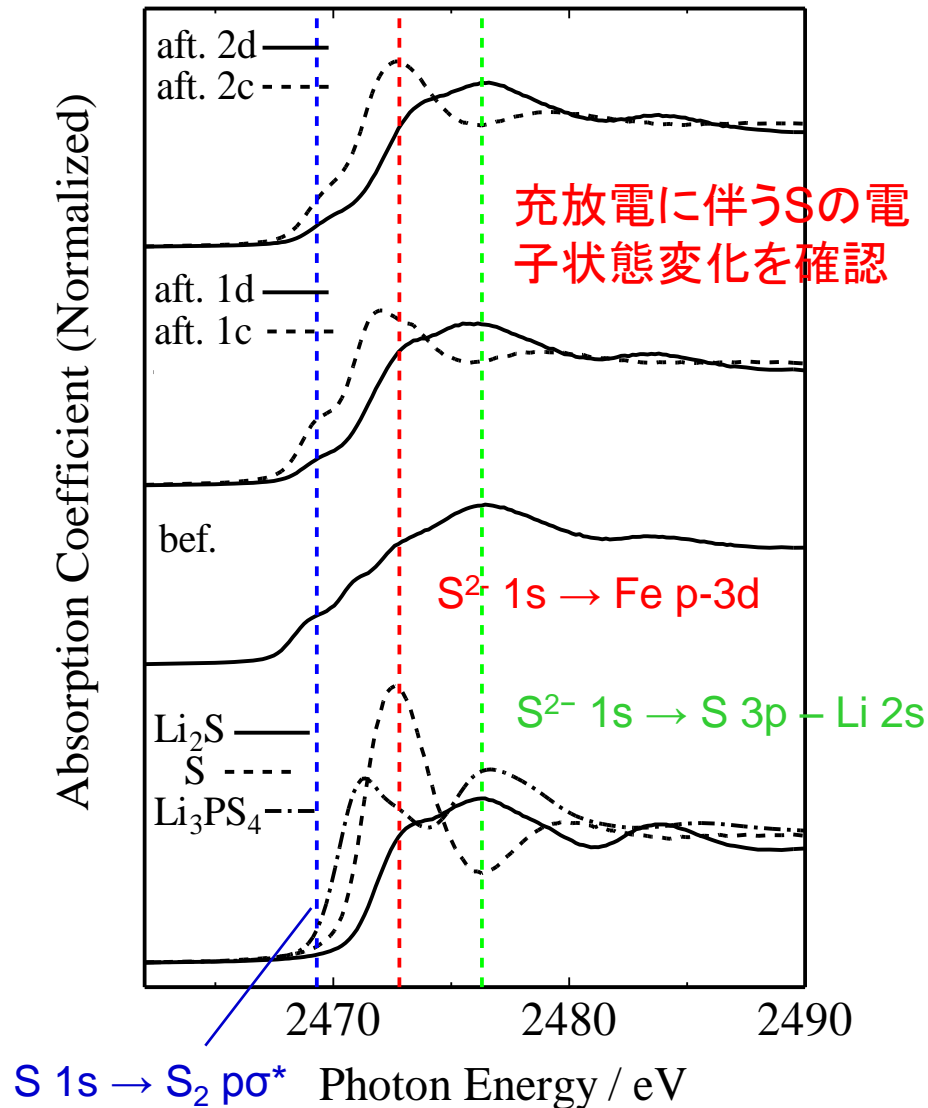
P K-XANES

P K-XANES



S K-XANES

S K-XANES



•T. Takeuchi et al., *Solid State Ionics*, **288**, 199 (2016).

今後の軟X線分光、理論への期待

- オペランド軟X線吸収分光
 - 第一原理計算等による理論的な検証
 - ・XAFSスペクトルの解釈
 - ・充放電機構の計算機シミュレーション
- 材料探索へのフィードバック

謝辞

立命館大学 太田俊明先生 中西康次先生 与儀千尋先生 小川雅裕先生
光原圭先生
京都大学 河口智也先生 尾原幸治先生 福田勝利先生 内本喜晴先生
福永俊晴先生 小久見善八先生 松原英一郎先生
産総研 蔭山博之様 作田敦様 栄部比夏里様 小林弘典様

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託研究(RISING、RISING-II、および先進・革新蓄電池材料評価技術開発)により実施いたしました。関係各位に深く感謝いたします。