

## 次世代型リチウム二次電池用硫黄系正極材料の構造解析に関する研究(4)

## The XAFS Study of the Charge-Discharge Mechanism of Sulfur-Based Composite Positive Electrode Materials for Advanced Lithium Batteries (4)

竹内友成<sup>a</sup>, 蔭山博之<sup>a</sup>, 中西康次<sup>b</sup>, 与儀千尋<sup>c</sup>, 太田俊明<sup>c</sup>, 作田敦<sup>a</sup>, 栄部比夏里<sup>a</sup>, 妹尾博<sup>a</sup>, 境哲男<sup>a</sup>,  
小林弘典<sup>a</sup>, 辰巳国昭<sup>a</sup>

**Tomonari Takeuchi<sup>a</sup>, Hiroyuki Kageyama<sup>a</sup>, Koji Nakanishi<sup>b</sup>, Chihiro Yogi<sup>c</sup>, Toshiaki Ohta<sup>c</sup>, Atsushi Sakuda<sup>a</sup>, Hikari Sakaebe<sup>a</sup>, Hiroshi Senoh<sup>a</sup>, Tetsuo Sakai<sup>a</sup>, Hironori Kobayashi<sup>a</sup>, and Kuniaki Tatsumi<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>産業技術総合研究所, <sup>b</sup>京都大学, <sup>c</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, <sup>b</sup>Kyoto University, <sup>c</sup>SR Center, Ritsumeikan University

Li<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> 複合体を作製し、これを In 負極を用いた全固体電池に適用した。充放電試験の結果、In/Li<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> (Li<sub>2</sub>S : FeS<sub>2</sub> = 3 : 7 wt) セルは正極重量当たりで初期放電容量約 180mAh · g<sup>-1</sup> と、In/Li<sub>2</sub>S セル (約 140mAh · g<sup>-1</sup>) よりも高い値を示した。XRD および S K 端 XAFS 測定結果から、全固体電池 In/Li<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> は有機電解液を用いた電池 Li/Li<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> と同様の充電反応を示すが、放電時には Li<sub>2</sub>S および Fe 金属が生成するところまでは反応が進行しないことが分かった。

Li<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> composite positive electrode materials were prepared for improving the discharge capacity of the all-solid-state In/Li<sub>2</sub>S cells via the electrical conductivity enhancement of Li<sub>2</sub>S. The electrochemical tests demonstrated that the In/Li<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> (Li<sub>2</sub>S : FeS<sub>2</sub> = 3 : 7 wt) cells showed relatively higher discharge capacity (ca. 180 mAh · g<sup>-1</sup>, normalized by the cathode weight) than that of the In/Li<sub>2</sub>S-C cells (ca. 140 mAh · g<sup>-1</sup>), due to the increased fraction of the active materials in the cathodes. The *ex-situ* XRD and S K-edge XAFS results indicated that the In/Li<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> cells showed similar electrochemical reaction to that of the Li/Li<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> cells with liquid electrolytes during charge, but did not proceed to form Li<sub>2</sub>S and metallic Fe during discharge.

**Keywords:** Lithium secondary battery, Lithium sulfide, Iron sulfide, S K-edge XAFS measurement

**背景と研究目的:** 我々は、二硫化鉄 (FeS<sub>2</sub>) を硫化リチウム (Li<sub>2</sub>S) と熱処理することにより、室温で導電率約 10<sup>-5</sup>S · cm<sup>-1</sup> を持つ Li<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> 複合体を作製し、これが有機電解液を用いたセルで約 330mAh · g<sup>-1</sup> の充電容量を示すことを見出している[1]。活物質重量あたりの容量は Li<sub>2</sub>S-C 複合体の場合 (約 920mAh · g<sup>-1</sup>[2]) と比較して低いものの、半導体程度の導電率を持つため、全固体電池の正極活物質に適用した場合、正極層中の炭素および固体電解質 (Solid Electrolyte ; SE) の量を低減して、正極重量当たりの容量を改善できる可能性がある。組成としては、高容量化のために Li<sub>2</sub>S 含有量をなるべく増やす方が有利であるが、導電性付与のためには FeS<sub>2</sub> 含有量が多い方が有利であると考えられ、両者の最適値を探索する必要がある。

本研究では、種々の混合比の Li<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> 複合体を全固体電池に適用し、その充放電特性を調べ、電極重量あたりの容量が改善できな

いか検討するとともに、X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定等を用いて充放電反応機構を調べ、有機電解液を用いたセルにおける充放電反応と比較した。

**実験:** Li<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> 複合体は、市販の Li<sub>2</sub>S と FeS<sub>2</sub> を重量比で 8:2、5:5、3:7 (モル比はそれぞれ 91:9、72:28、53:47) となるよう混合後、黒鉛治具に充填し、通電焼結機 (富士電波工機 (株) SPS-3.20MK-IV) を用いて Ar 雰囲気中 1200°C で熱処理することにより作製した[1]。得られた Li<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> 複合体と固体電解質 Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> を重量比 7:3 で混合して正極合材を作製し、正極合材 / 固体電解質 / In 箔を積層して加圧成型することにより直径 10mm の全固体ペレット電池を作製した。電池特性評価は、電流密度 11.7mA · g<sup>-1</sup> (0.31mA · cm<sup>-2</sup>) で 0.4–3.0V の範囲で充電より実施した。また、各充放電後のセルを解体し、XRD 測定を行うとともに、立命館大学 SR センター BL-10 において S K 吸収端 XAFS を測定した。

**結果、および、考察：** 得られた複合体の充放電結果をFig. 1 に示す。Li<sub>2</sub>S:FeS<sub>2</sub>=8:2wt については、Liが含まれるにも関わらず、ほとんど充放電容量を示さなかった (<3mAh · g<sup>-1</sup>)。Li<sub>2</sub>S:FeS<sub>2</sub>=5:5wtについては、初期充電容量約 120mAh · g<sup>-1</sup>、放電容量約 80mAh · g<sup>-1</sup> を示し、理論容量 (約 580mAh · g<sup>-1</sup>) の約 20%程度のLi量しか充電に寄与していないことが分かった。Li<sub>2</sub>S:FeS<sub>2</sub>=3:7wtについては、初期充電容量約 310mAh · g<sup>-1</sup>、放電容量約 250mAh · g<sup>-1</sup> を示し、理論容量 (約 350mAh · g<sup>-1</sup>) に近い値を示した。前二者の複合体に比べて利用率が著しく改善された理由は、電気化学的に活性で導電性を有する相 (Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub> およびLi<sub>2.33</sub>Fe<sub>0.67</sub>S<sub>2</sub>) が生成したためと考えられる。

Li<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> 複合体の充放電機構については、In/Li<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> セルの各充放電後のセルを解体し、正極の S K 吸収端 XAFS 測定を行うことにより調べた。得られた XANES スペクトルを Fig. 2 に示す。なお、これらのスペクトルは、各測定結果から別途測定した Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> のデータを差し引いたものである。同図には Li/Li<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> セルの結果[1]も併せて示した。スペクトルは主に 3つのピーク (2469、2472 ~2473、2476~2477eV) から成り、低エネルギー側からそれぞれ、S<sup>2-</sup>の 1s から S 3p-Fe 3d 混成軌道への遷移、S<sub>2</sub><sup>2-</sup>の S 1s→S 3p 遷移、S<sup>2-</sup>の 1s から S 3p-Li 2s 混成非占有軌道への遷移に帰属される[1]。充放電前試料 (bef.) は、2472~2473eV ピークの強度が低く、主に 2469 および 2476~2477eV ピークから成っており、既報の FeS[3]および Li<sub>2</sub>S に類似のプロファイルを示した。これは、この試料が S<sup>2-</sup>を持つ Fe 含有硫化物と Li<sub>2</sub>S 類似の混合物から成ることを示唆している。Li/Li<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> セルにおいては、充電時に 2472~2473eV ピークの強度が増大して、S または FeS<sub>2</sub> 類似のプロファイルを示し、また放電時に 2476~2477eV ピークの強度が増大して Li<sub>2</sub>S 類似のプロファイルを示した。これは、充電時に S が 2S<sup>0</sup>→2S<sup>+</sup>または S<sub>2</sub><sup>2-</sup>に酸化して S-S または S-Fe 結合を生成し、放電時に 2S<sup>+</sup>または S<sub>2</sub><sup>2-</sup>→2S<sup>0</sup>に還元して S-Li 結合を生成することをそれぞれ示すものである[1]。一方、今回の In/Li<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> セルにおいては、ピーク強度の変化が比較的小さく、充放電に伴う活物質の S 原子周りの変化が比較的少ないことを示した。初期充電後のスペクトル (1c) は Li/Li<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> セルのそれと良く似ており、充電は類似の反応が進行しているこ

とが示唆されたが、放電後のスペクトル (1d) は Li/Li<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> セルのそれとは異なっており、初期充電後のスペクトル (1c) に近かった。

## 文 献

- [1] T. Takeuchi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A75 (2012).
- [2] T. Takeuchi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A1196 (2010).
- [3] C. Sugiura, *J. Chem. Phys.*, **74**, 215 (1981).

## 論文・学会等発表 (予定)

- [1] T. Takeuchi et al., *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **60**, 13 (2013).
- [2] 竹内友成、蔭山博之、中西康次、太田俊明、作田敦、栄部比夏里、妹尾博、境哲男、辰巳国昭、小林弘典、小久見善八、第 17 回 SPS 研究会 (2012).

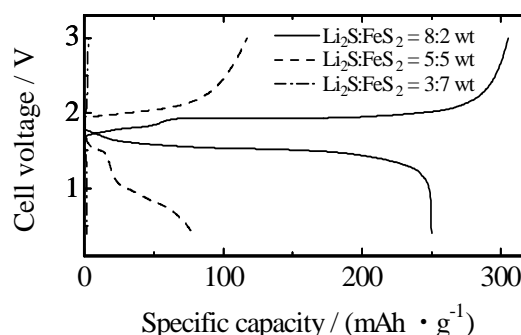


Fig. 1 Initial charge and discharge profiles for the Li<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> composite sample cells.

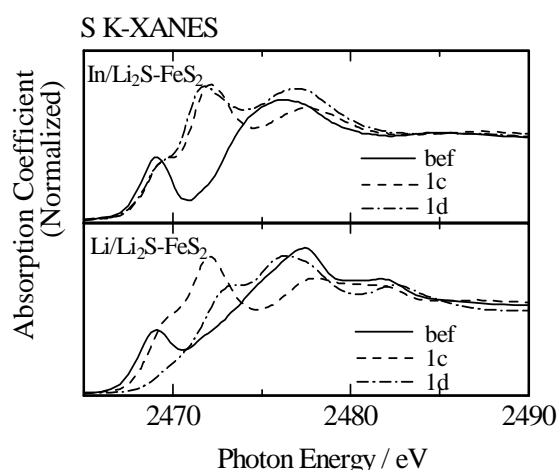


Fig. 2 S K-edge XANES spectra for the Li<sub>2</sub>S-FeS<sub>2</sub> (Li<sub>2</sub>S:FeS<sub>2</sub>=3:7wt) positive electrodes before electrochemical tests (bef) and after the 1st charge (1c) and discharge (1d) cycling.