

R1235

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

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

^a産業技術総合研究所, ^b京都大学, ^c立命館大学 SR センター

^aNational Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ^bKyoto University, ^cSR Center, Ritsumeikan University

Li₂S-FeS₂ 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/Li₂S-FeS₂ (Li₂S : FeS₂ = 3 : 7 wt) セルは正極重量当たりで初期放電容量約 180mAh · g⁻¹ と、In/Li₂S セル (約 140mAh · g⁻¹) 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/Li₂S-FeS₂ は有機電解液を用いた電池 Li/Li₂S-FeS₂ と同様の充電反応を示すが、放電時には Li₂S 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。

Li₂S-FeS₂ composite positive electrode materials were prepared for improving the discharge capacity of the all-solid-state In/Li₂S cells via the electrical conductivity enhancement of Li₂S. The electrochemical tests demonstrated that the In/Li₂S-FeS₂ (Li₂S : FeS₂ = 3 : 7 wt) cells showed relatively higher discharge capacity (ca. 180 mAh · g⁻¹, normalized by the cathode weight) than that of the In/Li₂S-C cells (ca. 140 mAh · g⁻¹), 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/Li₂S-FeS₂ cells showed similar electrochemical reaction to that of the Li/Li₂S-FeS₂ cells with liquid electrolytes during charge, but did not proceed to form Li₂S 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 (FeS₂) を硫化リチウム (Li₂S) と熱処理することにより、室温で導電率約 10⁻⁵S · cm⁻¹ を持つ Li₂S-FeS₂ 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⁻¹ 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 Li₂S-C 複合体の場合 (約 920mAh · g⁻¹[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 Li₂S 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 FeS₂ 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 Li₂S-FeS₂ 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: Li₂S-FeS₂複合体は、市販のLi₂SとFeS₂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℃で熱処理することにより作製した[1]。得られたLi₂S-FeS₂複合体と固体電解質Li₇P₃S₁₁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⁻¹ (0.31mA · cm⁻²) 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。Li₂S:FeS₂=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⁻¹)。Li₂S:FeS₂=5:5wtについては、初期充電容量約 120mAh · g⁻¹、放電容量約 80mAh · g⁻¹ を示し、理論容量 (約 580mAh · g⁻¹) 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。Li₂S:FeS₂=3:7wtについては、初期充電容量約 310mAh · g⁻¹、放電容量約 250mAh · g⁻¹ を示し、理論容量 (約 350mAh · g⁻¹) 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 (Li₃Fe₂S₄ およびLi_{2.33}Fe_{0.67}S₂) が生成したためと考えられる。

Li₂S-FeS₂ 複合体の充放電機構については、In/Li₂S-FeS₂ 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 Li₇P₃S₁₁ のデータを差し引いたものである。同図には Li/Li₂S-FeS₂ 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、S²⁻の 1s から S 3p-Fe 3d 混成軌道への遷移、S₂²⁻の S 1s→S 3p 遷移、S²⁻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 Li₂S に類似のプロファイルを示した。これは、この試料が S²⁻を持つ Fe 含有硫化物と Li₂S 類似の混合物から成ることを示唆している。Li/Li₂S-FeS₂ 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 FeS₂ 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 Li₂S 類似のプロファイルを示した。これは、充電時に S が 2S⁰→2S⁰または S₂²⁻に酸化して S-S または S-Fe 結合を生成し、放電時に 2S⁰または S₂²⁻→2S²⁻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/Li₂S-FeS₂ 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/Li₂S-FeS₂ 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/Li₂S-FeS₂ 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).

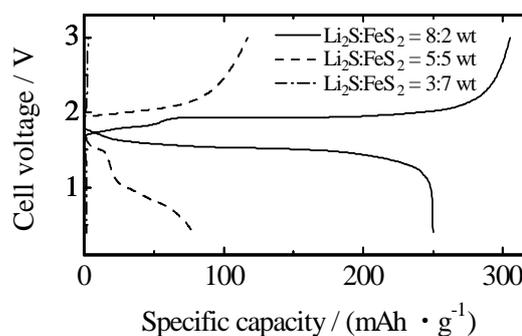


Fig. 1 Initial charge and discharge profiles for the Li₂S-FeS₂ composite sample cells.

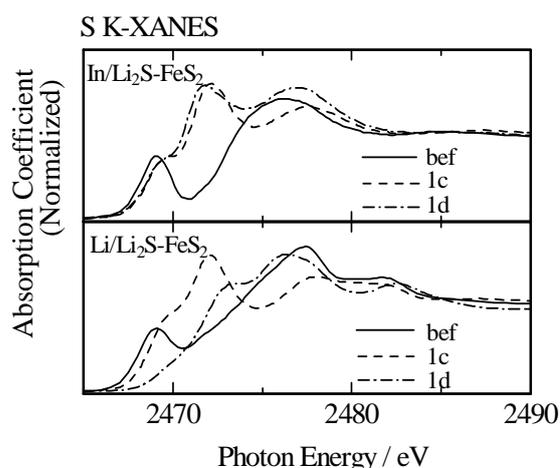


Fig. 2 S K-edge XANES spectra for the Li₂S-FeS₂ (Li₂S:FeS₂=3:7wt) positive electrodes before electrochemical tests (bef) and after the 1st charge (1c) and discharge (1d) cycling.