

次世代リチウム二次電池用硫化物正極材料の構造解析に関する研究 (1)

Local structure analysis of the sulfur-based positive electrode material for next-generation lithium secondary battery by XAFS竹内 友成^a, 蔭山 博之^a, 小川 雅裕^b, 中西 康次^c, 太田 俊明^bTomonari Takeuchi^a, Hiroyuki Kageyama^a, Masahiro Ogawa^a, Koji Nakanishi^c, Toshiaki Ohta^b^a産業技術総合研究所, ^b立命館大学 SR センター, ^c京都大学^aNational Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ^bSR Center, Ritsumeikan University, ^cKyoto University

熱処理およびメカニカルミリング法を併用することにより、 $\text{Li}_2\text{S}\text{-FePS}_3$ 複合体電極材料を作製した。得られた複合体は XRD 測定からは主として低結晶性の Li_2S から成ることが分かった。 Li 金属を負極にした充放電試験では、 $4\text{Li}_2\text{S}\text{-FePS}_3$ 複合体は予備段階充放電無しで約 $780\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ の放電容量が得られた。試料の S K 端 XAFS 測定から、各充放電後にスペクトルが可逆的に変化していることが分かった。

$\text{Li}_2\text{S}\text{-FePS}_3$ composite positive electrode materials were prepared using the thermal heating and the mechanical milling processes. The obtained samples showed the XRD profiles similar to that of Li_2S with broader peak width. The electrochemical tests of the $4\text{Li}_2\text{S}\text{-FePS}_3$ composite cells showed the discharge capacity of ca. $780 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ without any pre-cycling treatments. S K-edge XAFS results showed reversible spectral changes for the Li extraction / insertion reactions.

Keywords: Lithium secondary battery, Sulfur-based positive electrode materials, S K-XANES

背景と研究目的: 硫化リチウム (Li_2S) は約 $1170\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ の理論容量を持つため、高エネルギー密度電池用正極活物質として有望な材料の一つである。しかしながら、電子伝導性に乏しいため高率充放電特性に欠けるといった問題があった。我々は、硫化鉄 (FeS , FeS_2) との複合化を試みており [1]、熱処理および炭素とのメカニカルミリング処理を組み合わせることで $\text{Li}_2\text{S}\text{-FeS}_x$ 複合体を作製し、これが予備的段階充放電を行うことで放電容量約 $730\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ を示すことを見出した [2]。製造プロセスの観点からは、予備的段階充放電の必要がない方が望ましく、そのための材料探索が必要である。最近、 Li_2S に P_2S_5 等を複合化して部分的に Li_3PS_4 等の Li イオン導電体を含む Li_2S 系活物質が、比較的高い容量およびサイクル特性を示すことが報告されている [3]。本研究では、 $\text{Li}_2\text{S}\text{-FeS}_x$ 複合体への P 添加を試みるため、 FePS_3 を原料に用いて $\text{Li}_2\text{S}\text{-FePS}_3$ 複合体を作製し、その充放電特性を調べ、充放電に伴う微細構造変化を S K 端 XAFS 測定により調べた。

実験: FePS_3 は、市販の Fe スポンジ、P、S をモル比 1:2:6 で混合後、還元雰囲気下 550°C で熱処理することにより作製した。得られた FePS_3 を市販の Li_2S とモル比 1:4 で混合後、還元雰囲気下 600°C で熱処理し、更にアセチレンブラックを 10 重量% 混合して 8 時間メカニカルミリング処理することにより $\text{Li}_2\text{S}\text{-FePS}_3$ 複合体を作製した。得られた複合体は、XRD 測定、SEM 観察等を行うとともに、 $1\text{M LiPF}_6(\text{EC}+\text{DMC})$ 電解液を用い、対極金属リチウム、電流密度 $46.7\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (0.04C) で $1.0\text{--}3.0\text{V}$ の範囲で充放電特性を評価した。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 および BL-13 において S および P K 吸収端 XAFS を測定した。

結果、および、考察: 得られた $\text{Li}_2\text{S}\text{-FePS}_3$ 複合体は黒色で、XRD パターンから低結晶性の Li_2S および少量の不純物 (FeP) から成ることが分かった。ピーク位置から見積もった Li_2S の格子定数は $a = 5.7016(6)\text{\AA}$ と、既報値 ($5.7158(1)\text{\AA}$) [4] よりも小さく、また Rietveld

解析から見積もった Li_2S と FeP の存在比は 92:8 であるため、低結晶性 Li_2S に P または Fe が含まれる可能性が示唆された。

有機電解液 $\text{LiPF}_6/(\text{EC}+\text{DMC})$ を用いたセルでは、Fig. 1(a) に示す通り、充電容量約 $520\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ を示した。これは、Li 含有量から見積もった容量値 (約 $580\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) の約 89% の値であった。また、放電容量は予備的段階充放電なしで約 $780\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ を示した。P を含まない $\text{Li}_2\text{S}-\text{FeS}$ 複合体では、Fig. 1(b)(c) に示す通り、充電容量約 $620\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ を示すものの、予備的段階充放電なしでは放電容量は約 $330\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ と低い値であり、段階充放電を行うことで放電容量約 $730\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ が得られる。

$\text{Li}_2\text{S}-\text{FeS}$ 複合体における XRD 測定および S K 端 XAFS 測定からは、予備的段階充放電を行うことで、Li の脱離・挿入に伴う構造の可逆性が保持されることが示唆されている [2]。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{FePS}_3$ 複合体においては、P の含有がこれと類似の効果を発現しているのではないかと推察される。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{FePS}_3$ 複合体の各充放電後の XRD 測定からは、充放電に伴い、 Li_2S のピーク強度が増減することが分かり、構造の可逆性が保持されていることが明らかとなった。また S K 吸収端 XAFS 測定からは、Fig. 2 に示す通り、XANES スペクトルが充放電により可逆的に変化していることが分かり、S の価数および局所構造が可逆的に変化していることが確認できた。これら良好な可逆性が予備的段階充放電無しで良好な充放電特性が得られた原因と推察される。

文献

- [1] T. Takeuchi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A75 (2012).
- [2] 竹内 他、第 54 回電池討論会、3E09 (2013).
- [3] Z. Lin et al., *ACS Nano*, **7**, 2829 (2013).
- [4] F. Kubel et al., *Z. Kristallogr.*, **214**, 302 (1999).

論文・学会等発表 (予定)

- [1] 竹内友成、蔭山博之、小川雅裕、中西康次、太田俊明、作田敦、栄部比夏里、小林弘典、辰巳国昭、小久見善八、第 55 回電池討論会 (京都、2014.11) .
- [2] T. Takeuchi, H. Kageyama, M. Ogawa, K. Nakanishi, T. Ohta, A. Sakuda, H. Sakaebe, H. Kobayashi, and Z. Ogumi, 20th International Conference on Solid State Ionics (Keystone (USA), 2015.6).

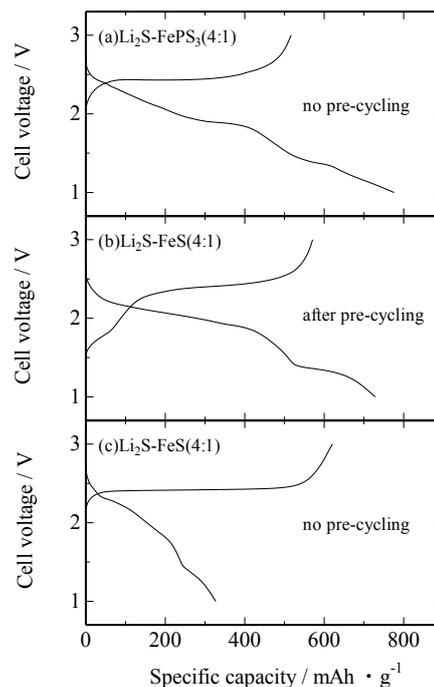


Fig. 1. Charge and discharge profiles for the $\text{Li}_2\text{S}-\text{FePS}_3$ (4:1) and $\text{Li}_2\text{S}-\text{FeS}$ (4:1) composite cells with and without pre-cycling treatment.

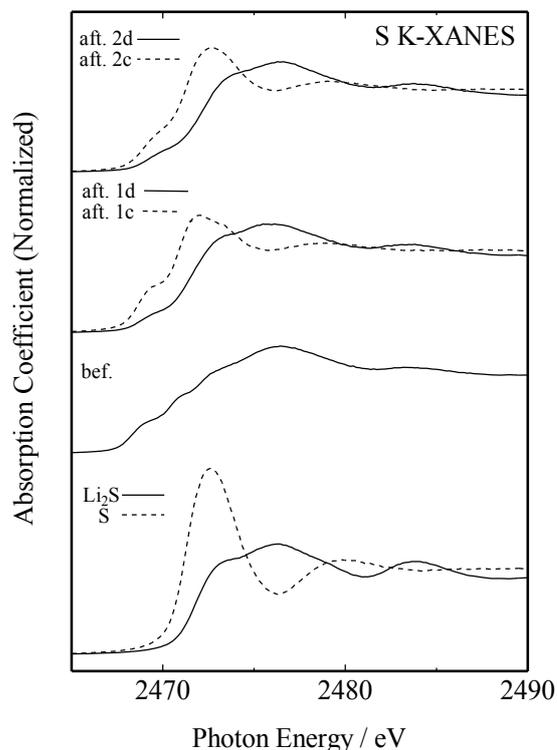


Fig. 2. S K-edge XANES spectra for the $\text{Li}_2\text{S}-\text{FePS}_3$ (4:1) composite cells after charge and discharge. Spectra for Li_2S and S are also shown for comparison.