

(様式第4号)

ナトリウムイオン二次電池用正極材料である FeS_2 の各充放電深度
における局所構造解析

Local structure study for sulfide cathode material FeS_2
on sodium ion batteries.

原 聡

Satoshi Hara

九州大学 総合理工学府

Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

岡田 重人

Shigeto Okada

九州大学 先導物質化学研究所

Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

1. 概要

充電可能な二次電池正極として硫化物 FeS_2 を用いたナトリウム二次電池特性を調べてきた。本 XAFS 実験では、充電、放電状態における FeS_2 の配位構造や電子状態について調べるため、Fe の透過法による XAFS 測定を BL11 で行った。

(English)

We have studied the cathode properties of sulfide FeS_2 for Na secondary batteries. In this XAFS experiment, the local structure and valence states of charged and discharged FeS_2 were investigated using the transmission method (BL11) for Fe.

2. 背景と研究目的:

リチウムイオン二次電池は高い動作電位をもつため、携帯電子機器の小型電源などとして多く用いられており、今後、HEV 向けなどの大容量・高出力な二次電池の需要が大きくなると思われる。しかし、リチウムイオン二次電池に用いられている Li、Co は高価でありコストの面で大型化への大きな障害となっている。そこで、ポスト Li イオン二次電池としてインターカレーションゲストに Na イオンを用いた Na イオン二次電池が注目を集めている。本研究の研究対象である頂点共有型パイライト構造 FeS_2 は、環境負荷の小さな正極材料として注目を集めている。これまでに、 FeS_2 は約 450mAh/g もの放電容量を示すことを明らかにした。しかし、その可逆メカニズムの詳細は不明で、サイクル特性は悪いものであった。この原因として、放電生成物である多硫化ナトリウムの電解液への溶

解によりサイクル特性が悪化したのだと思われる。

本実験では、硫化鉄 (FeS_2) の充放電過程における原子の配位構造や電子状態について調べることを目的としている。 FeS_2 に Na がゲストとして約 450mAh/g もの放電容量を示すことを明らかにしたが、充放電過程で多硫化ナトリウムと Fe が形成されることは予想されるもののそのコンバージョン反応生成物が実際に放電充電過程で生成消滅しているかどうか、過去確かめられたことがない。本研究の目的は、この充放電メカニズムがコンバージョン反応であることを明らかにし、放電生成物の同定により、その可逆性改善のヒントを明らかにすることにある。



3. 実験内容:

硫化鉄 (FeS_2) をアセチレンブラックおよび PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)と混合し、ペレット状に成型したものを正極に用いた。これら各電極を初期状態、放電状態 (Naの挿入させたもの)、充電状態 (Naを挿入、脱離させたもの)とし、Feの透過法による XAFS測定を BL11 で行った。標準試料には Fe箔、 FeS_2 を用いた。Fe箔は真空ラミネートパックし、 FeS_2 は FeS_2 4.5 mg と窒化ホウ素 170.0 mg をメノウ乳鉢で 10 分間混合し、圧粉し厚さ 10mm の錠剤にしたものを用いた。EXAFSデータの解析はリガク社製の REX2000を用いた。 $\mu_0(k)$ は spline-smoothing法を用いて見積もり、バックグラウンドは Victoreen-1式を用いて差し引いた。抽出した EXAFS振動 $c(k)$ はピーク分離を良くするため、 k^3 の重みをかけてフーリエ変換を行い、動径構造関数を得た。この動径構造関数は位相シフトを考慮していないので、それぞれのピークを切り出してフーリエ逆変換を行い、最小二乗法でフィッティングさせることで配位数 N 、原子間距離 R 、電子の平均自由行程、デバイ-ワラー因子を求めた。

4. 結果、および、考察:

Fig. 1 に FeS_2 における Fe K-edge XANES スペクトルを示す。1Na 放電では、標準試料である FeS_2 粉末の吸収端位置と大きな変化はなく、概ね鉄の価数は 4 価であることが分かった。しかし、7120~7130 eV の範囲での Fe K-edge XANES スペクトルの強度がわずかながら強くなっていた。これは、標準試料である $\text{Fe}(\text{Fe}^0$ の標準試料) の吸収端位置と一致し、 Fe^0 の存在も確認された。2Na 放電では、イニシャル試料に比べて吸収端位置が高エネルギー側にシフトし、 $\text{Fe}(\text{Fe}^0$ の標準試料) の吸収端位置と一致した。これにより、 FeS_2 の 2Na 放電での放電生成物は、主に Fe であることが確認できた。また、1Na 充電では、 FeS_2 粉末の吸収端位置と大きな変化はなく Fe の価数は 4 価であることが確認できた。2Na 充電では、 Fe と FeS_2 両方の吸収端位置が確認され、放電生成物である Fe が FeS_2 への再形成が完全には行われていないことがわかった。

Fe の K-edge EXAFS からバックグラウンドを除去し、フーリエ変換することで求めた動径構造関数を Fig. 2 に示す。放電に伴い原子間距離のピークが正の方向へシフトすることがわかった。また充電後には、原子間距離はほぼイニシャルの位置に戻っていることが確認された。

今回の結果より、 FeS_2/Na セルの充放電過程は FeS_2/Li セルとは異なり、 FeS_2/Li セルでの Li_2FeS_2 (2) のような中間生成体を形成しないで充放電が行われることが明らかになった。

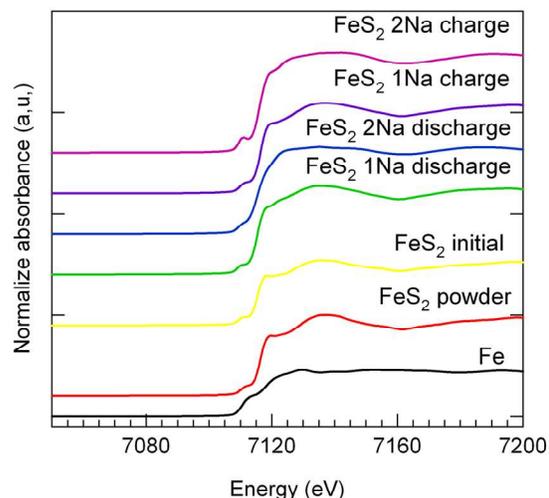


Fig. 1 Fe K-edge spectra of FeS_2

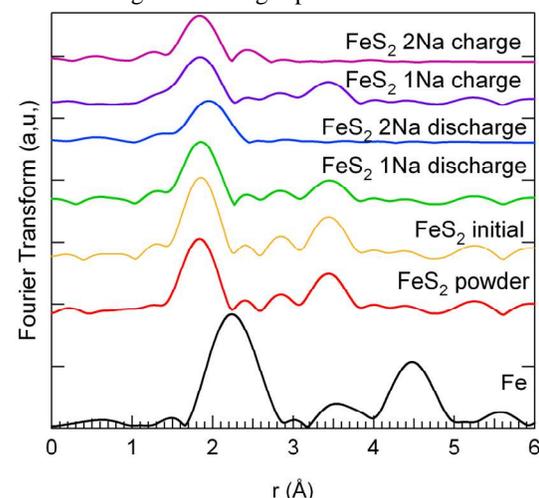


Fig. 2. Fe K-edge FT spectra of FeS_2

5. 今後の課題:

X線光電子分光法、メスbauer測定を用いて FeS_2 の充放電過程における局所構造解析

6. 論文発表状況・特許状況

岡田重人, 原聡, 西嶋学, 土井貴之, 山木準一, 久世智, 山本武継, 特願 2008-190645、「ナトリウム遷移金属カルコゲナイド二次電池」

7. 参考文献

- (1) T. B. Kim et al., *J. Alloys Compd.*, **449**, (2008) 304-307.
- (2) E. Strauss, et al., *J. Power Sources*, **115**, (2006) 323-331.

8. キーワード

リチウムイオン電池、ナトリウム二次電池、正極活物質、パイライト、コンバージョン反応、 FeS_2

