

(様式第4号)

実施課題名 ※EXAFS を用いたリチウムイオン二次電池用正極材料 FeS_2 における充放電後の局所構造変化の解明

English

Local structures of iron sulfide (FeS_2) cathode for lithium ion secondary batteries.

著者氏名 喜多條 鮎子⁽¹⁾ 山口 純平⁽²⁾ 小林 栄次⁽³⁾

English Ayuko Kitajou, Junpei Yamaguchi, Eiji Kobayashi

著者所属 (1)九州大学 炭素資源国際教育研究センター

(2)九州大学大学院 総合理工学府

(3)九州大学大学院 先端物質化学研究所

English (1) Research and Education Center of Carbon Resources, Kyushu University

(2) Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

(3) Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

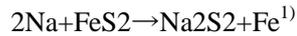
Na/FeS_2 の充放電反応機構を明らかにするため、Na 挿入・脱離時の Fe 及び、S K-edge EXAFS 測定を行った。その結果、2 mol-Na を挿入した場合、Fe の価数はしていないことが明らかとなった。3 mol 以上の Na が挿入した場合、プリエッジの形状は変化しているものの、吸収端の立ち上がり位置は変化していないことから 2 価であると推測される。一方、S K-edge の測定を行った結果、2 mol-Na が挿入するまでは、S の価数が S^{-1} から S^{-2} と変化していることが明らかとなった。

The local structure and oxidation state for Fe or S during discharge-charge cycle were investigated using Fe and S K-edge EXAFS. From Fe K-edge EXAFS, the oxidation state of Fe hasn't changed until the 2 mol Na-inserted state, and the peak shape of XANES have been changed in the case of Na-inserted state more than 3 mol. On the other hand, XANES spectra of S K-edge showed that the oxidation state of S has changed from S^{-1} to S^{-2} until 2 mol Na-inserted state.

2. 背景と研究目的：

リチウムイオン二次電池は、携帯機器用小型電源から電気自動車用電源や定置用電源のような大型電源として利用され始めており、さらなる需要の拡大が予測される。そのため、地殻埋蔵量が少なく採掘地が限られているリチウム資源が枯渇するという懸念がある。一方、ナトリウムは、リチウムと比べて資源的制約が著しく緩和されるだけでなく、リチウムの約 1/10 と極めて安価であることから、コストパフォーマンスを向上させることが可能となる。そのため、ポストリチウムイオン二次電池として「ナトリウムイオン二次電池」の開発が期待されている。このようなナトリウム二次電池の正極材料としての利用が期待されているパイライト構造を有する FeS_2 は、資源が豊富であり、環境的負荷が小さいというだけでなく鉄化合物の中でも比較的導電性に優れているという利点を有している。これまで本研究室では、負極に Na 金属を用いた場合の FeS_2 の初回放電容量が約 450mAh/g であることを明らかとしているものの、サイクル特性の低さが大きな課題となっている。この原因の一つとして、下記の予測反応式¹⁾のように放電過程における生成物である Na_2S_2 の溶出が推測されているが、詳細な充放電反応メカニズムは明らかにされていない。また、過去に実施した Fe K-edge XANES 測定において Fe の価数の変化は見られず、 Na/FeS_2 の充放電反応メカニズムの解明には至っていない。そこで本研究では、 Na/FeS_2 の充放電反応メカニズムの解明を目的として、S K-edge XANES 測定

を行いSの価数変化について検討した。加えて、Fe K-edge EXAFS測定を行い、動径分布関数を算出することによりFeの局所構造変化について検討を行うことにより、サイクル特性改善の糸口を探る。

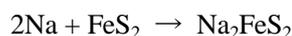


3. 実験内容：

硫化鉄 (FeS₂) をアセチレンブラック (AB) 及び、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) と混合し、ペレット状に成型したものを正極に用いた。この電極ペレットの初期状態 (Initial)、放電状態 (Na挿入状態) をFe及び、S K-edge EXAFS測定用のサンプルとして用いた。Fe及び、S K-edge EXAFS測定は、透過法及び、蛍光法をそれぞれ用いてBL-11にて行った。Feの標準試料はFe、FeS、FeS₂、Sの標準試料はS、FeS₂、FeSを用いた。各標準物質はペレット正極と同様の方法で作製した。ここで、Sの結合状態によるXANESスペクトルの差異を確認するため同じFe²⁺であるFeS、FeS₂の2試料を用いた。すべてのサンプルは、価数変化を防ぐためにAr雰囲気下においてアルミラミネートで密封した。また、Sの標準試料についてもFeの標準試料と同様の方法で作製し、これをAr雰囲気下においてカプトン膜を用いて密封した。Feの動径分布関数の算出は、REX2000 (リガク社製) を用いた。

4. 実験結果と考察

Naの挿入 (放電) したFeS₂電極ペレットのFe K-edgeのXANESスペクトルをFig. 1に示す。測定を行った電極ペレットは、初期状態 (Initial) および、Na挿入量 (1, 2, 3, 3.5 mol-Na) の異なる状態のFeS₂について行った。このXANESスペクトルの結果から、ナトリウムをFeS₂へ電気化学的に挿入量を1 molから3.5 molまで変化させてもFe K吸収端位置に変化は見られなかった。これは、すべてのサンプル中のFeの価数は2価であると推測できる。しかしながら、3 mol-Na, 3.5 mol-Na挿入サンプルのXANESスペクトルの形状は変化しており、特にプリエッジの形状が大きく変化していることから、鉄の電子状態はNaの挿入により変化していると考えられる。しかしながら、鉄の価数変化に関する知見はXANESスペクトルのみでは決定することができないため、メスバウワー測定など他の測定結果とあわせた考察が必要であると考えられる。次に、Fe周辺の局所構造を明らかにするためにEXAFSスペクトルをフーリエ変換し、動径分布関数を算出した。その結果をFig. 2に示す。さらに、第一配位圏ピークのカーブフィッティングを行って得られたFeの配位数と原子間距離をTable 1に示す。この結果から、Na挿入量が増加するにつれFe-S間距離が伸びていることがわかる。また、Naの挿入量が増加するにつれて、Fe-Fe結合のピークが小さくなり、2 mol-Na挿入時には、完全に消失している。純粋なFeS₂の結晶構造である場合、Fe-S-Feの結合を形成しており、第一配位圏にFe-S、第二配位圏にFe-Fe間距離のピークが得られる。しかしながら、Naが電気化学的にFeS₂結晶構造中に挿入されFe-S-Naと結晶構造が変化することによって、原子散乱因子の小さいNaの散乱が小さくなることでFe-Na間距離を示す第二配位圏のピークが消失していると考えられる。さらに、2 mol-Naが挿入した場合のFe及び、FeS₂のFeのどちらの場合においても6配位であることから、2 mol-Na挿入した放電反応は、FeS₂の構造を維持したままNaが結晶構造に挿入するインサクション反応である可能性が示唆された。しかしながら、この反応では、Feの価数変化は伴っていないことが明らかとなるため、Sの酸化還元により放電が進んでいる可能性が示唆された。そのため、S K-edge XANES測定を行いSの価数変化についても同時に検討を行った。Fig. 3に示すように、1 mol-Na挿入及び、2 mol-Na挿入した場合のS K吸収端の位置は、初期状態よりも低エネルギー側にシフトし、S²⁻標準試料であるFeSのK吸収端位置に近付いていることがわかる。この結果から、Naが挿入することによりSの価数が-2から-1へ変化していることが明らかとなった。これは、2 mol-Na挿入までのFeS₂の放電反応は、Feの価数変化ではなくSの価数変化により進行していることを示唆している。一方、3.5 mol-Na挿入した場合のSのXANESスペクトルは、FeSやFeS₂の形状と大きく異なっている。これは、3.5 mol-Na挿入した場合の電極ペレットのXRD測定を行った際に確認された放電生成物Na₂Sの影響によるものであると考えている。しかしながら、これらの結果から2 mol-Na挿入時までの放電反応は、Straussらによって報告されているLi/FeS₂²⁾の場合と同様に、Na₂FeS₂のような中間生成物が生成されていると推測できる。一方、3 mol-Na挿入以降のNa/FeS₂放電反応については、コンバージョン反応であることが示唆される放電生成物Na₂SがXRD測定やSのXANESスペクトル変化から推測できるものの、Fe⁰の存在が確認できていない。しかしながら、Na/FeS₂において2 mol-Na挿入時までの放電反応は下記に示すような反応であることを初めて明らかにすることに成功した。



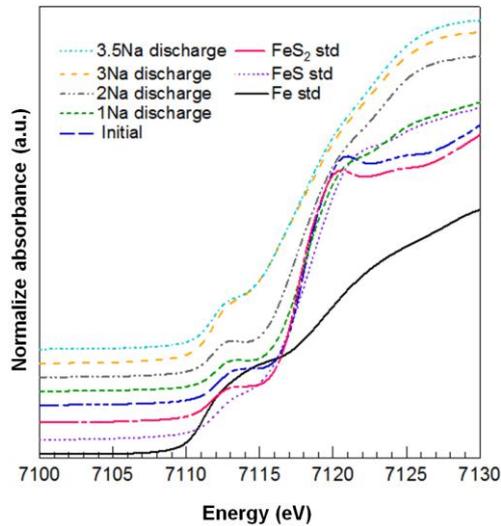


Fig. 1 Fe K-edge XANES スペクトル

Table 1 カーブフィッティングによる鉄の配位数と原子間距離

	鉄の配位数	原子間距離(Å)
Initial	6	2.133
1Na	5.874	2.158
2Na	6.03	2.194
3Na	5.998	2.2
3.5Na	5.992	2.202
Fe	5.967	2.502

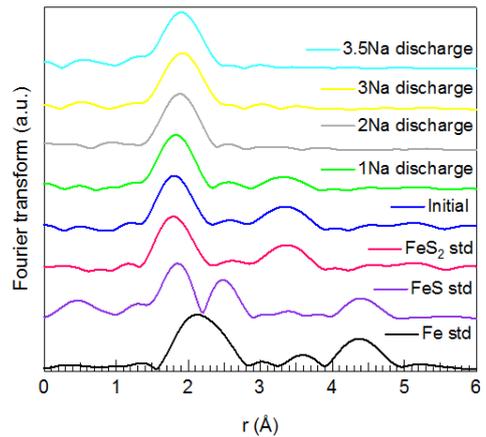


Fig. 2 動径分布関数 (Fe)

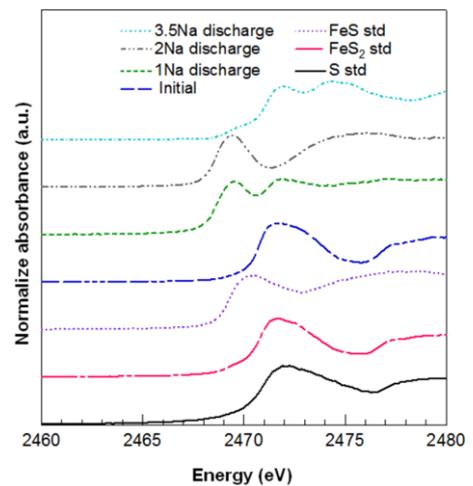


Fig. 3 S K-edge XANES スペクトル

5. 今後の課題：

XRD 測定や XAFS 測定を用いることで、2 サイクル目以降の反応機構など詳細な Na/FeS₂ の充放電反応メカニズムを明らかにしていく。

6. 論文発表状況・特許状況

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 (試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

・リチウムイオン二次電池

現在商用化されている Graphite/LiCoO₂ の電極に代表されるような、電気化学反応により電極物質の構造中にゲストカチオンであるリチウムイオンが挿入脱離することで、エネルギーを蓄積供給することが可能な電池。

・ポストリチウムイオン二次電池

リチウムイオン二次電池の次世代型二次電池として期待されている電池。ナトリウム以外にも多価カチオンを用いたカルシウム、マグネシウムについての研究がなされている。ゲストカチオンをリチウム以外の物質に変えることで、価格を抑え、或いは容量出力を向上することを目指している。

・XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)

照射する X 線の波長を連続的に変化させ、内殻電子の励起に起因して得られる吸収スペクトルを解析することにより、対象元素ごとの情報を得ることができる。

