

(様式第4号)

## EXAFS を用いたナトリウムイオン二次電池用正極材料 $\text{FeS}_2$ における充放電後の局所構造変化の解明

### Local structures of iron sulfide ( $\text{FeS}_2$ ) cathode for sodium-ion secondary batteries

小林 栄次<sup>(1)</sup>、喜多條 鮎子<sup>(2)</sup>、山口 純平<sup>(3)</sup>  
Eiji Kobayashi<sup>(1)</sup>, Ayuko Kitajou<sup>(2)</sup>, Junpei Yamaguchi<sup>(3)</sup>

(1)九州大学 先導物質化学研究所

(2)九州大学 炭素資源国際教育研究センター

(3)九州大学大学院 総合理工学府

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

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

(3) Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, 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

$\text{Na}/\text{FeS}_2$  の充放電反応機構を明らかにするため、Na 挿入・脱離時の S K-edge XANES 測定を行った。その結果、2.8 V 充電後の S XANES スペクトルの結果から、放電後に生成した  $\text{S}^{-2}$  と  $(\text{S-S})^{-2}$  が共存していることが明らかとなった。さらに、電圧範囲を広げた 0.6 V 放電後の結果では、 $\text{Na}_2\text{S}$  由来の  $\text{S}^{-2}$  のスペクトルが検出され、その後充電反応では、FeS 由来の  $\text{S}^{-2}$  と  $(\text{S-S})^{-2}$  が共存していることが明らかとなった。

The mechanism of discharge-charge reaction for  $\text{FeS}_2/\text{Na}$  cell was investigated using S K-edge XANES measurement. The edge position was shifted to lower energy with increasing sodium content until 2.0Na discharge reaction. In the case of charge process, the oxidation state of sulfur included  $\text{S}^{-2}$  and  $(\text{S-S})^{-2}$ . The pre-edge feature until 3.5 Na discharge reaction correspond to that of  $\text{Na}_2\text{S}$ , while the oxidation state of sulfur in the charge process included two condition of  $\text{S}^{-2}$  and  $(\text{S-S})^{-2}$ .

#### 2. 背景と研究目的:

リチウムイオン二次電池は、携帯電話やノートパソコンの小型用電源からハイブリッド自動車・電気自動車などの大型電源としての利用分野の拡大が著しい。さらに、エネルギーシステムの改革が検討され始めており、太陽光や風力といった再生可能エネルギーが注目され始めている。このような自然エネルギーから発電する場合、電力平準化のためのエネルギー貯蔵システムの構築が求められている。これまでの大型蓄電池は、リチウムイオン電池に比べ、安価で環境負荷の小さな NaS 電池がもっぱら実用に供されてきたが、300°Cもの高温でないとう動作できないことがネックとなっており、室温駆動可能なナトリウムイオン二次電池の実現が期待されている。ナトリウムイオン二次電池の正極活物質候補として、400 mAh/g 以上の放電容量を有する  $\text{FeF}_3$  や  $\text{FeS}_2$  のようなコンバージョン反応系正極材料が挙げられている<sup>1,2)</sup>。しかしながら、このようなコンバージョン反応系正極材料において、サイクル寿命が短いという克服すべき課題を抱えており、その充放電メカニズムがサイクル特性へ影

響を与えていると考えられており、放電反応メカニズムの解明は、コンバージョン反応系正極材料の実用化に向けて必要不可欠であると考えている。これまで本研究室では、他のコンバージョン反応系正極活物質と比較して過電圧の小さい硫化鉄 ( $\text{FeS}_2$ ) に着目し、*ex situ* XRD や EXFAS を用いた  $\text{FeS}_2$  の放電過程における結晶構造変化及び、局所構造変化について検討を行ってきた。しかしながら、充電過程での構造変化については明らかにできていない。そこで本研究では、サイクル特性の改善の糸口を探るため、 $\text{FeS}_2/\text{Na}$  の充電過程における Fe 及び、S の価数変化と局所構造変化を明らかとした。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

$\text{FeS}_2$  の充放電試験には、2032 コインタイプセルを用いた。電極ペレットは、 $\text{FeS}_2$ 、導電材であるアセチレンブラック及び、結着剤であるポリテトラフルオロエチレンを 69 : 24 : 7 (重量比) で混合し、成形したものを用いた。電解液には 1 M- $\text{NaClO}_4/\text{PC}$ 、負極にはナトリウム金属を用いた。S K-edge EXAF に用いた電極ペレットは、放電、充電後のコインセルを解体し PC 溶液で洗浄したものを用いた。ここで、すべての電極ペレットは大気に触れさせないため、S K-edge XANES 測定用サンプルはカプトン膜で密閉した。また、S の標準試料として S、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{FeS}$  を用いた。XANES 測定は、XANES のシグナル強度を稼ぐため、九州シンクロトロン光研究センターのシンクロトロン光を光源 (BL 11) に用い、蛍光法で行った。

### 4. 実験結果と考察

図 1 に電圧範囲 0.8 - 2.6 V、電流密度 0.2 mA/cm<sup>2</sup> で充放電測定を行った  $\text{FeS}_2$  対 Na の充放電曲線を示す。この結果から、初回放電は二相平衡反応型の平坦な放電プロファイルを示し、その容量は 2Na 放電 (理論容量 : 446 mAh/g) に相当する約 450 mAh/g であったが、2 サイクル目以降は、均一反応的な単調減少プロファイルに変化した。この原因を探るため、0.8 V 放電後、2.6 V 充電後の  $\text{FeS}_2$  電極ペレット中の S の XANES 測定を行った (図 2)。その結果、0.8 V 放電後の S XANES スペクトルは、これまでの知見通りプリエッジの形状が  $(\text{S-S})^2$  に由来するピークから  $\text{S}^2$  に由来するピークの形状に変化している。一方、充電過程においては、 $(\text{S-S})^2$  と  $\text{S}^2$  が共存していることがわかる。これは、*ex situ* XRD 測定において明らかとしている  $\text{FeS}_2$  及び、 $\text{FeS}$  の両方が共存しているという結果と一致している。しかしながら、今回の結果では 2 サイクル目の放電プロファイルの違いについて明らかとすることはできなかった。また、XRD の結果ではバックグラウンドが極めて高いことから、結晶化していない Fe と S が数多く存在していることが推測できる。そのため、S 単体も含まれている可能性があるため、今後 XPS 測定など S の価数変化などさらに詳細な検討が必要であると考えている。

次に、さらに充放電電圧を広げた電圧範囲 0.6 - 3.0 V では約 340 mAh/g 増加した 781 mAh/g であり、これは 3.5 電子反応に相当する放電容量が得られた (図 1)。一方、初回充電容量は 430 mAh/g 程度となり、不可逆容量は電圧範囲 0.8 - 2.6 V の場合、50 mAh/g 程度であったのに対し、220 mAh/g と大きく増加することが明らかとなった。この原因を探るため、先ほどと同様に 0.6 V 放電後、3.0 V 充電後の  $\text{FeS}_2$  電極ペレット中の S の XANES 測定を行った (図 3)。その結果、0.6 V 放電後の S XANES スペクトルは、0.8 V 放電後のスペクトルからさらに変化していた。このピークの形状は、標準試料の  $\text{Na}_2\text{S}$  に由来する  $\text{S}^2$  によく似ており、*ex situ* XRD 測定結果で放電深度が深まるにつれて  $\text{Na}_2\text{S}$  のピークが高くなるという結果と一致している。また、放電過程における鉄の価数変化については XPS 測定において金属鉄の存在が確認されており、 $\text{FeS}_2/\text{Na}$  の放電過程における全反応は、 $4\text{Na} + \text{FeS}_2 \rightarrow \text{Fe} + 2\text{Na}_2\text{S}$  の反応であることが明らかとなった。一方、充電後の S XANES スペクトルを見てみると、先ほどの結果と同様に  $(\text{S-S})^2$  と  $\text{S}^2$  が共存していることがわかった。しかしながら、電圧範囲 0.8 - 2.6 V の場合と同様、XRD 測定結果はバックグラウンドが高く、ハローピークのみが得られたため、どのような構造であるかは明らかとできていない。また、S の価数についても詳細が明らかとできていないため、XPS 測定など他の測定結果と合わせた考察が必要であると考えている。

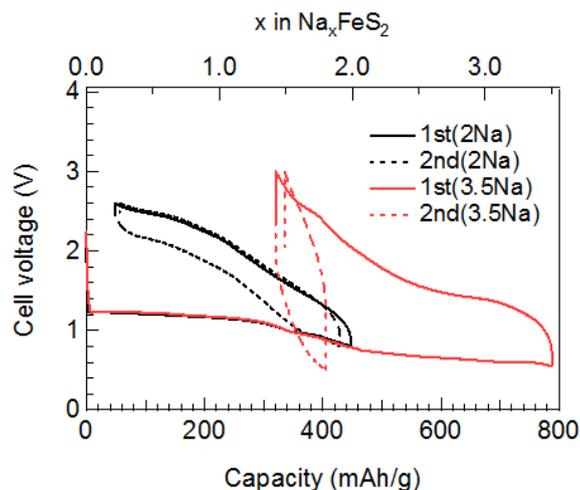


図1 FeS<sub>2</sub>/Na 充放電プロファイル

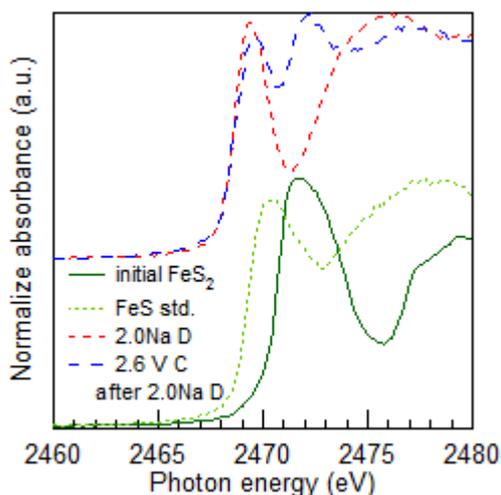


図2 2.0Na 充放電過程における S K-edge XANES スペクトル

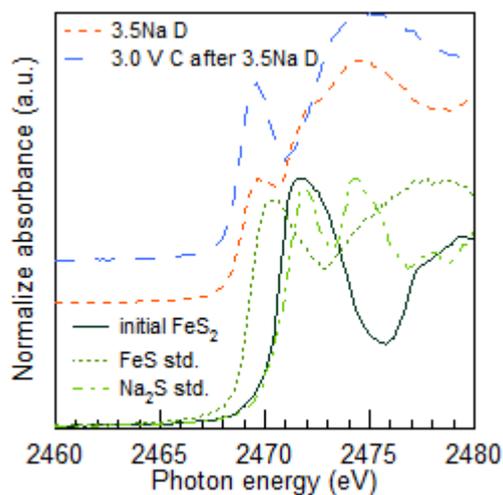


図3 3.5Na 充放電過程における S K-edge XANES スペクトル

## 5. 今後の課題：

XRD 測定や XPS 測定、Mössbauer 測定を用いることで、充放電反応過程の各段階における生成物の特定を行い、詳細な Na/FeS<sub>2</sub> 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/LiCoO<sub>2</sub> 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。