

S22007 S22020

## 軟 X 線 XAFS を用いた金属多硫化物電極材料の局所構造に関する研究

### Local structure analysis for metal polysulfide electrode materials using soft X-ray XAFS measurements

竹内 友成<sup>a</sup>  
Tomonari Takeuchi<sup>a</sup>

<sup>a</sup>産業技術総合研究所

<sup>a</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

e-mail: takeuchi.tomonari@aist.go.jp

次世代高容量型リチウム電池の候補材料になりうる鉄系多硫化物電極材料  $\text{Li}_x\text{FeS}_y$  を開発した。XRD 測定からは、作製した  $\text{Li}_x\text{FeS}_y$  はいずれも低結晶性の  $\text{Li}_2\text{S}$  構造を有しており、電解液を用いた充放電試験では、初期放電容量 700~800 mAh/g を示した。S K 端 XAFS 測定からは、 $\text{Li}_2\text{S}$  と類似のピークの他に、Fe-S 結合からの遷移に帰属しうるピークが認められ、そのピーク強度が Fe 含有比とともに増加する傾向が認められた。このことから、 $\text{Li}_x\text{FeS}_y$  は  $\text{Li}_2\text{S}$  構造中の Li が一部 Fe に置換した構造を有することが示唆された。

We have developed Fe-containing polysulfide electrode material  $\text{Li}_x\text{FeS}_y$  as one of the candidate materials being applicable for next-generation high capacity lithium batteries. XRD measurements demonstrated that  $\text{Li}_x\text{FeS}_y$  has low-crystalline  $\text{Li}_2\text{S}$ -based structure, and it showed initial discharge capacity of 700 – 800 mAh/g in a coin-type cell with liquid electrolyte. S K-edge XAFS measurements showed that the spectra consisted of peaks ascribed to  $\text{Li}_2\text{S}$ -based structure, as well as a peak ascribed to the transition of Fe – S bond, of which peak intensities increased with the Fe content in  $\text{Li}_x\text{FeS}_y$ . This is indicative that some Li ions are substituted by Fe ions with remaining the  $\text{Li}_2\text{S}$ -based structure in  $\text{Li}_x\text{FeS}_y$ .

**Keywords:** Fe-containing polysulfide, S K-XANES, electrode material, lithium battery, electrochemical charge/discharge

#### 背景と研究目的

電気自動車やドローン等の移動体用電源としてリチウムイオン電池の研究開発が進められており、更なる高性能化（航続距離の延伸など）に向けた研究開発が盛んに行われている。現行のリチウムイオン電池の性能（容量、電圧等）を決定付けているのは主に正極材料であり、現行の正極材料である遷移金属酸化物（ $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ ）をはるかに上回る理論容量を持つ次世代材料もいくつか開発されてきている。硫化物材料はそのような材料候補の一つであり、中でも金属多硫化物は、有機電解液を用いた電池性能試験で高容量（>700 mAh/g）を示す材料が複数見出されてきている[1-3]。これら材料の性能向上には、充放電機構や劣化メカニズムの解明が必要であるが、金属多硫化物は一般に充放電を繰り返すと低結晶化するものが多く、通常の回折法等での分析が難しい場合が多い。そのため、XAFS をはじめとする分光法の手法が有効である。

本研究では、Fe 含有の多硫化物（ $\text{Li}_x\text{FeS}_y$ ）を対象に、その充放電挙動の解析を目指す中でまずは軟 X 線 XAFS（S K-XAFS）を用いて S 原子周りの局所構造を調べたので報告する。

#### 実験

$\text{Li}_x\text{FeS}_y$  試料は既報[3]をもとに合成した。まず、市販の  $\text{Li}_2\text{S}$  および  $\text{FeS}$  を最終生成物の組成になる

よう混合し、これを通電焼結機により600 °Cで熱処理した。更に、得られた熱処理物を振動ミルを用いて2 hミリング処理し、 $\text{Li}_x\text{FeS}_y$ を得た。得られた試料はXRD測定により同定し、また、電解液を用いたセルで充放電容量を確認した。充放電試験は、1 M  $\text{LiPF}_6/(\text{EC}+\text{DMC})$ 電解液を用い、対極金属リチウム、電流密度46.7 mA/gで1.0-2.6 Vの電圧範囲で行った。

SK 端 XAFS 測定は、立命館大学 SR センターBL-10 において行った。測定用モノクロメーターには  $\text{Ge}(111)$ 結晶 ( $2d=6.532 \text{ \AA}$ ) を用い、部分蛍光収量 (PFY) および全電子収量 (TEY) により測定を行った。各試料をアルゴンガス雰囲気グローブボックス内で専用のトランスファーベッセルにセットし、移送した。エネルギー補正は  $\text{K}_2\text{SO}_4$  のピーク ( $\text{S } 1s \rightarrow t_2$ ) を 2481.7 eV に合わせることで行った。

### 結果、および、考察

得られた  $\text{Li}_x\text{FeS}_y$  試料はいずれも黒色で、XRD パターンは各ピークが逆蛍石型構造 (空間群  $Fm-3m$ ) で指数付けでき、低結晶性の  $\text{Li}_2\text{S}$  構造であることが確認できた。また、電解液を用いたセルでの充放電試験では、いずれも 700~800 mAh/g 程度の放電容量を示し、高容量を示す電極材料であることが確認できた。

Fig. 1 に  $\text{Li}_x\text{FeS}_y$  試料の SK 端 XAFS 測定結果 (PFY) を示す。図には参照試料として測定した S および  $\text{Li}_2\text{S}$  の結果も併せて示す。図から、 $\text{Li}_x\text{FeS}_y$  試料には 2470、2477 および 2483 eV 近傍にピークが認められた。2477 および 2483 eV のピークは  $\text{Li}_2\text{S}$  のそれに類似しており、 $\text{Li}_x\text{FeS}_y$  は  $\text{Li}_2\text{S}$  類似の構造を有することが示唆された。また 2470 eV のピークは、既報の  $\text{Li}_2\text{FeS}_2$  の XAFS スペクトルの結果[4]から、Fe-S 混成軌道からの遷移に関するものに帰属することができる。このピーク強度は、図に示す通り、 $\text{Li}_x\text{FeS}_y$  中の Fe 含有比とともに増加する傾向が認められ、Fe 原子は  $\text{Li}_2\text{S}$  構造中で Li 原子を置換したサイトに位置することが示唆された。今後、充放電後の試料の XAFS 測定も進め、スペクトルの詳細な解析を含めて充放電に伴う局所構造変化を明らかにしていく予定である。

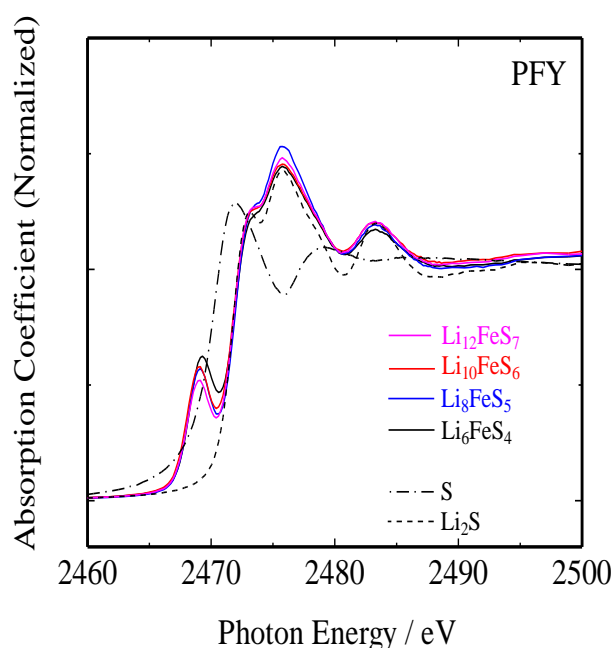


Fig. 1 S K-edge XAFS spectra for  $\text{Li}_x\text{FeS}_y$  samples. Some reference spectra (S and  $\text{Li}_2\text{S}$ ) are also shown for comparison.

### 参考文献

- [1] K. Koganei et al., *Solid State Ionics*, **323**, 32 (2018).
- [2] A. Sakuda et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 8796 (2017).
- [3] T. Takeuchi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A5231 (2019).
- [4] D. A. Totir et al., *Electrochim. Acta*, **47**, 3195 (2002).

### 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は”Local structure analysis and charge/discharge mechanism for Fe-containing polysulfide electrode materials  $\text{Li}_x\text{FeS}_y$ ” (仮題) として論文投稿予定である。