

S22013

硬 X 線 XAFS を用いた Fe 含有多硫化物電極材料の局所構造に関する研究

Local structure analysis for Fe-containing polysulfide electrode materials using hard X-ray XAFS measurements竹内 友成^a
Tomonari Takeuchi^a^a産業技術総合研究所^aNational Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

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

次世代の高容量型蓄電池として有望なリチウム硫黄電池の電極材料候補の一つとして鉄含有多硫化物 Li_xFeS_y を開発した。XRD 測定からは、作製した Li_xFeS_y はいずれも低結晶性の Li_2S 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。Fe K 端 XAFS 測定からは、従来の Li_2S -FeS 複合体と類似の吸収端および動径関数を示し、Fe 原子周りの局所構造は非常に似ていることが示唆された。

We have developed Fe-containing polysulfide electrode material Li_xFeS_y as one of the candidate materials being applicable for next-generation high capacity lithium batteries. XRD measurements demonstrated that Li_xFeS_y has low-crystalline Li_2S -based structure, and it showed initial discharge capacity of 700 – 800 mAh/g in a coin-type cell with liquid electrolyte. Fe K-edge XAFS measurements showed similar energy jump and radial distribution to that of the previously reported Li_2S -FeS composite materials, suggesting that the local structure around Fe atoms could be very similar to that of Li_2S -FeS.

Keywords: Fe-containing polysulfide, Fe K-XAFS, 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（ Li_xFeS_y ）を対象に、その充放電挙動の解析を目指す中でまずは硬 X 線 XAFS（Fe K-XAFS）を用いて Fe 原子周りの局所構造を調べたので報告する。

実験

Li_xFeS_y 試料は既報[3]をもとに合成した。まず、市販の Li_2S および 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、 Li_xFeS_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、1M $\text{LiPF}_6/(\text{EC}+\text{DMC})$ 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。

Fe K 端 XAFS 測定は、立命館大学 SR センター-BL-3 において行った。測定用モノクロメーターには Si(220)結晶 ($2d=3.840 \text{ \AA}$) を用い、透過法により測定を行った。各試料はアルゴンガス雰囲気グローブボックス内でアルミラミネートに封入した。

結果、および、考察

得られた Li_xFeS_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 Li_2S 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 に代表的な試料である $\text{Li}_{10}\text{FeS}_6$ の Fe K 端 XAFS 測定結果およびその動径関数を示す。図から、 $\text{Li}_{10}\text{FeS}_6$ 試料は従来の $\text{Li}_2\text{S}-\text{FeS}$ 複合体[4]と類似の吸収端を示し、また第一近接原子間距離は、位相シフト補正後の値として 2.28 \AA と見積もられた。この値は、既報の $\text{Li}_2\text{S}-\text{FeS}$ 複合体試料[4]での Fe-S 原子間距離と良い一致を示しており、従来の Li_xFeS_y 系試料と類似の Fe 原子周りの局所構造を有していることが示唆された。現在、他の組成の試料、およびこれを充放電させた試料の測定を進めており、これら一連の結果を解析することにより、 Li_xFeS_y 試料の充放電機構および劣化メカニズムを解明する予定である。

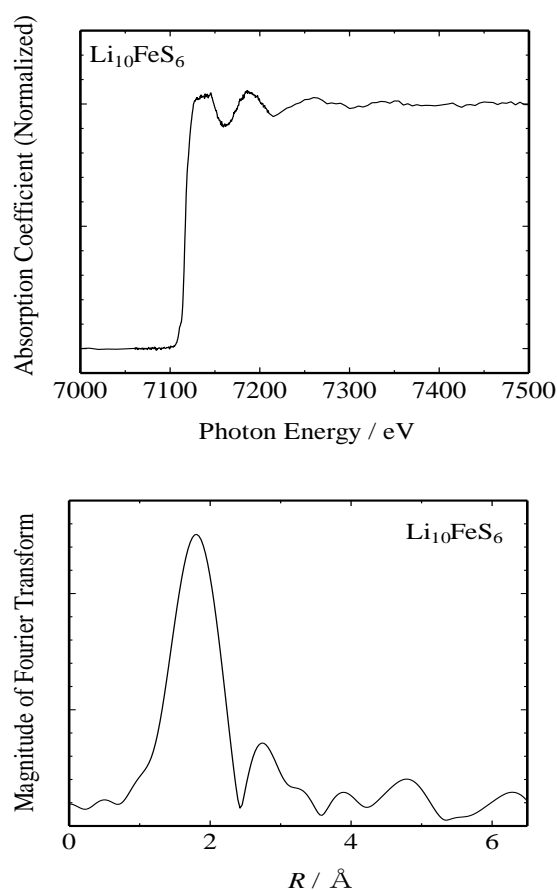


Fig. 1 Fe K-edge XAFS spectra and k^3 -weighted EXAFS Fourier transform magnitude for $\text{Li}_{10}\text{FeS}_6$ sample.

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] T. Takeuchi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A75 (2012).

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 Li_xFeS_y ” (仮題) として論文投稿予定である。