

XAFS による鉄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 material by XAFS measurements

竹内 友成^a, 蔭山 博之^a, 家路 豊成^b

Tomonari Takeuchi^a, Hiroyuki Kageyama^a, Toyonari Yaji^b

^a産業技術総合研究所, ^b立命館大学 SR センター

^aNational Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

^bThe SR Center, Ritsumeikan University

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

高容量型の次世代リチウム二次電池の候補材料の一つである鉄系多硫化物電極材料 Li_xFeS_y の局所構造解析を行った。XRD 測定からは、 Li_xFeS_y はいずれも低結晶性の Li_2S 構造を有しており、S K 端 XAFS 測定からは、 Li_2S 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た。後者のピーク強度は Fe 含有比とともに増加する傾向が認められ、 Li_xFeS_y は Li_2S 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。動径分布のカーブフィッティングから得られた各原子間距離をもとに構造モデルを推定した。

We have examined the local structure of Fe-containing polysulfide electrode material Li_xFeS_y , which is one of the candidate materials for next-generation high capacity lithium secondary batteries. XRD measurements showed that Li_xFeS_y has low-crystalline Li_2S -based structure, and S K-edge XAFS measurements exhibited that the spectra consisted of the peaks ascribed to Li_2S -based structure, as well as that ascribed to the electronic transition from Fe – S bond orbital. We also carried out the profile analyses of radial structure function of the $\text{Li}_{10}\text{FeS}_6$ sample, and the estimated atomic distances were in good agreement with the structure model.

Keywords: Fe-containing polysulfide, S K-XANES, electrode material, lithium-sulfur battery

背景と研究目的

電気自動車等の車載用電源としてリチウムイオン電池の研究開発が盛んに進められており、現行電池の性能向上や次世代電池の開発が進展を見せている。現行のリチウムイオン電池では、その性能（容量、電圧等）を決定付けているのは主に正極材料であり、現行電池の正極材料である遷移金属酸化物（ $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ ）を超え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。硫化物正極材料はそのような次世代材料候補の一つであり、高エネルギー密度が期待されるリチウム硫黄電池への適用が種々検討されている。金属多硫化物はそのような材料系の一種であり、有機電解液を用いたセルや全固体電池における電池性能試験で高容量（ $>500\text{mAh/g}$ ）を示すものがいくつか見出されてきている[1-3]。これら材料の性能改善には、劣化メカニズムや充放電機構の解明が必要となるが、金属多硫化物は低結晶性のものが多く、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機構解明に有効である。

本研究では、Fe 含有の多硫化物（ Li_xFeS_y ）特に $\text{Li}_{10}\text{FeS}_6$ 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

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 2h ミリング処理し、 Li_xFeS_y を得た。得られた試料は XRD 測定により同定した。S K 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 K_2SO_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

作製した Li_xFeS_y 試料はいずれも黒色で、XRD ピークは逆蛍石型構造 (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。S K 端 XAFS 測定からは、 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 Li_2S のスペクトルと類似のピーク位置に見られ、 Li_xFeS_y は Li_2S 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 Li_2FeS_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させることができた。このピーク強度は、 Li_xFeS_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 Li_2S 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。

更に試料の構造を詳細に検討するため、 $\text{Li}_{10}\text{FeS}_6$ 組成の試料を対象に、XAFS スペクトルをフーリエ変換し、動径構造関数を求めた。結果は図 1 に示す通り、PFY および TEY いずれの場合も複数のピークが認められた。既知の参照試料 (S、 Li_2S 、 FeS_2 、FeS) の結果との比較から、S-S、S-Li および S-Fe 原子間距離を仮定し、それぞれの動径構造関数をカーブフィッティングすることで各原子間距離を求めた。PFY および TEY いずれの場合も第 2 近接原子との距離は $2.17 \sim 2.34 \text{ \AA}$ 、第 3 近接原子との距離は $2.52 \sim 2.71 \text{ \AA}$ と見積もられ、 Li_xFeS_y 試料の構造モデル (逆蛍石型構造で Li 原子サイトの一部を Fe に置換) から計算されるそれぞれの原子間距離 (2.33 、 $2.63 \text{ \AA}$) と良い一致を示した。構造モデルからの差異は、置換した Fe 原子サイトが元の Li 原子サイト位置 ($8c$) から若干ずれていることを示唆するものと推測された。今後、充放電後の XAFS スペクトル解析等も進め、構造解析を更に進めていく予定である。

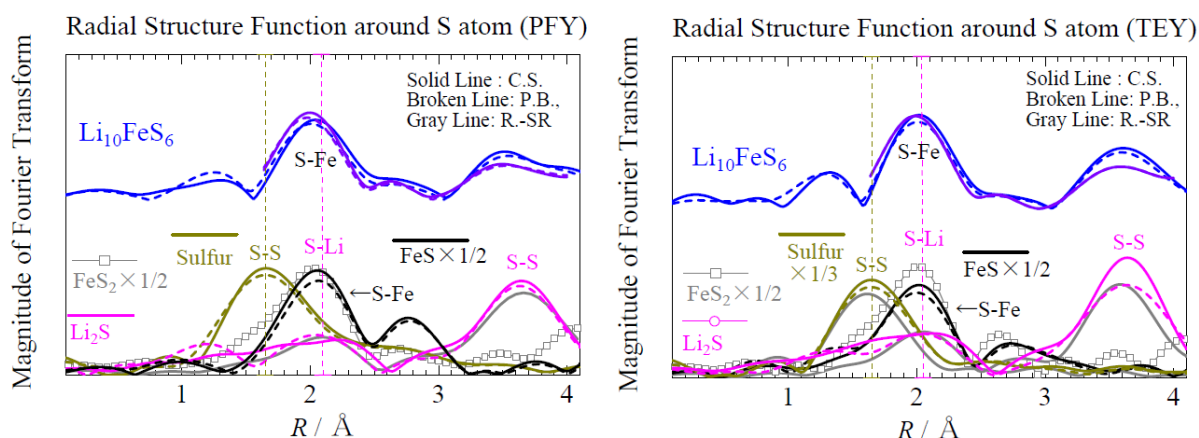


Fig. 1 Radial structure functions around S atoms for $\text{Li}_{10}\text{FeS}_6$ sample (PFY and TEY). Results of the curve fitting are shown as dark violet line. Spectra for some reference samples (S, Li_2S , FeS_2 , FeS) are also shown for comparison.

参考文献

- [1] A. Sakuda et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 8796 (2017).
- [2] K. Koganei et al., *Solid State Ionics*, **323**, 32 (2018).
- [3] T. Takeuchi et al., *RSC Adv.*, **14**, 7229 (2024).
- [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 Li_xFeS_y ” (仮題) として 論文投稿予定 である。