

(様式第5号)

軟 X 線 XAFS 測定による金属多硫化物電極材料の微細構造解析 Local structural analyses for metal polysulfide electrode materials by soft X-ray XAFS measurements

著者・共著者 氏名

竹内友成、乙山美紗恵、倉谷健太郎

Tomonari Takeuchi, Misae Otoyama, Kentaro Kuratani

著者・共著者 所属

産業技術総合研究所

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

次世代の高エネルギー密度用リチウムイオン電池の研究開発が進められており、中でも有望な電極材料候補として硫化物材料の研究開発が盛んに行われている。金属多硫化物は、そのような硫化物電極材料の候補の一つであり、産総研では、有機電解液を用いた電池性能試験で高容量を示すことを明らかにしてきた。更に寿命等の特性改善を目的に、この金属多硫化物を全固体電池に組み込み、性能評価を行ったところ、電解液を用いたセルと同等程度の容量を示し、更にサイクル特性が改善することが分かった。今後の特性改善のためには、充放電機構を詳細に調べ、Liの挿入・脱離に伴う局所構造変化や構成原子の価数変化を調べ、それを材料設計にフィードバックさせる必要がある。本課題では、弊所が開発した金属多硫化物を対象に、軟 X 線 XAFS を用いて充放電に伴う S 原子等の価数変化および局所構造変化を調べ、充放電機構を解明することを目的に、まずは充放電前の微細構造を調べた。

本トライアルユースにおいては、組成式 $\text{Li}_w\text{V}_x\text{Fe}_y\text{S}_z$ で表される金属多硫化物電極材料を対象とし、まずは充放電前の状態での測定を行った。測定時間の関係で、今回は軟 X 線 XAFS として S K 端 XANES の測定を行った。得られた測定データは、いずれも複数の吸収ピークを示し、硫黄原子内での電子遷移に帰属されるもの、および硫黄原子と遷移金属原子、硫黄原子とリチウム原子の結合軌道からの電子遷移に起因するものが観測された。詳細な解析は、今後、構造モデルとの対比を中心に進める予定である。

2. 背景と目的

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、中でも次世代高エネルギー型電池の電極材料として硫化物材料の研究開発が盛んに行われている。金属多硫化物は、そのような硫化物電極材料の候補の一つであり、産総研では、有機電解液を用いた電池性能試験で高容量を示すことを明らかにしてきた。更に寿命等の特性改善を目的に、今回、この金属多硫化物を全固体電池に組み込み、性能評価を行ったところ、電解液を用いたセルと同等程度の容量を示し、更にサイクル特性が改善することが分かった。今後の特性改善のためには、充放電機構を

詳細に調べ、Li の挿入・脱離に伴う局所構造変化や構成原子の価数変化を調べ、それを材料設計にフィードバックさせる必要がある。本課題では、弊所が開発した金属多硫化物を対象に、軟 X 線 XAFS を用いて充放電に伴う S 原子等の価数変化および局所構造変化を調べ、充放電機構を解明することを目的に、まずは充放電前試料の微細構造を調べた。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

本課題では、組成式 $\text{Li}_w\text{V}_x\text{Fe}_y\text{S}_z$ で表される金属多硫化物を対象とし、これを測定に用いた。測定は、軟X線XAFSを用いて行い、蛍光法でスペクトルを得た。主にXANES部分で硫黄原子の価数変化を調べ、EXAFS部分を解析することにより、S原子周りの局所構造変化を調べた。対象とする金属多硫化物は、構造内の結合原子に対応して複数のピークを示し、担体硫黄等とは異なる変化を示すことが今までの結果から分かっており、これら知見を元に今回の結果を解析する。解析は、主に今までの結果 (有機電解液を用いたセルでの測定結果) との比較を中心に進める予定である。

表 1. 今回測定の概要

測定試料：組成式 $\text{Li}_w\text{V}_x\text{Fe}_y\text{S}_z$ で表わされる金属多硫化物。 参照試料はS, Li_2S , V_2S_3 。 測定方法：S K端XAFS (蛍光法) 試料数：10個 測定範囲：2340~2930eV (S K端を中心とした範囲)。 測定時の試料温度：室温近傍
--

4. 実験結果と考察

今回の S K 端 XAFS 測定結果の一部を図 1 に示す。図には各試料の XANES 部分を示してあり、鉄含有多硫化物である $\text{Li}_{10}\text{FeS}_6$ 、および参照試料 S, Li_2S について示した。参照試料 S および Li_2S のスペクトルは既報の文献と良い一致を示しており、今回の測定方法が妥当であったことを示している。 $\text{Li}_{10}\text{FeS}_6$ については、XANES 部分に大きく 3 つのピークが認められ、既報の文献等から、S-Li 結合に起因する電子遷移、S 原子内部の電子遷移、および S-Fe 結合に起因する電子遷移、にそれぞれ由来するピークに帰属されることが分かった。今後は、構造モデルを想定し、それと対比しながら解析を進めていく予定である。

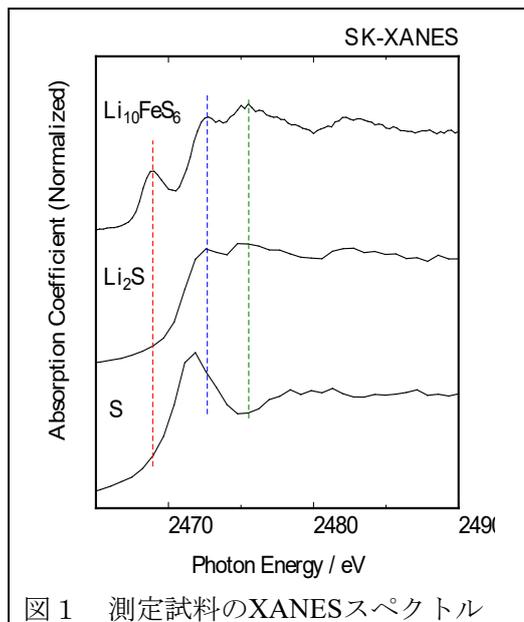


図 1 測定試料のXANESスペクトル

5. 今後の課題

今回のトライアルユースでは、BL11において金属多硫化物のS K端XAFS測定を初めて行ったが、既報と同程度の結果が得られることが分かり、有意義であった。今後は、得られたデータを解析することにより、金属多硫化物の微細構造についての検討を進めていきたい。

なお、今回のBL11での測定に際し、ご担当の瀬戸山様には、測定手順から解析手法に至るまで大変お世話になりました。この場を借りて感謝申し上げます。

6. 参考文献

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

なし

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

金属多硫化物、リチウム電池、XAFS

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告	（報告時期：	年	月）
② 研究成果公報の原稿提出	（提出時期：	年	月）

トライアル利用のため該当しない