

S20008

## 硫化物系アニオンレドックスの可逆性に影響する因子の検討

### Study of factors affecting anion redox for sulfide-based electrodes

篠田 美雪<sup>a</sup>, 藪内 直明<sup>a</sup>, 光原 圭<sup>b</sup>, 太田 俊明<sup>b</sup>  
Naoaki Yabuuchi<sup>a</sup>, Miyuki Shinoda<sup>a</sup>, Kei Mitsuhara<sup>b</sup>, and Toshiaki Ohta<sup>b</sup>

<sup>a</sup>横浜国立大学大学院理工学府, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National University,

<sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: yabuuchi-naoaki-pw@ynu.ac.jp

リチウムイオン二次電池用リチウム過剰硫化物正極材料である  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  は可逆的なアニオンレドックスにより理論容量に匹敵する可逆容量を示す。これまでに  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  は結晶構造により電気化学特性が異なることがわかっている。本課題では  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  の電気化学的可逆性に影響する因子を調べるために、Ti および S の K 吸収端 XANES 測定を行った。

A Li-excess sulfide-based positive electrode material,  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ , shows a reversible redox reaction with anionic species, and reversible capacity as the electrode material reaches a nearly theoretical capacity with two-electron redox in  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ . It is also known that  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  shows different electrochemical properties depending on the crystal structures. In this study, factors affecting electrochemical reversibility of  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  with different structures are studied by S and Ti K-edge XANES measurements.

**Keywords:** Sulfides, S K-XANES, Ti K-XANES, Anionic redox

#### 背景と研究目的

近年、リチウムイオン二次電池は電気自動車や蓄電池など、多くの分野での利用が拡大している。それに伴い、さらなる性能の向上が求められ、新しい高容量正極材料の研究が行われている。高容量化が期待される新規材料として、リチウム過剰硫化物正極材料（リチウムイオンが遷移金属イオンに対して過剰に存在する材料）の研究が行われている。リチウム過剰硫化物正極材料である  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  は充電時にアニオン種である硫化物イオンが酸化されることにより高容量を示すことが知られている。[1] これは同じ 4 価のチタンから構成されるリチウム過剰酸化物である  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  とは全く異なる電気化学特性である。また  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  は岩塩型構造と層状構造では電気化学特性が異なることがわかっている。本研究では、 $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  の電荷補償機構と電気化学特性に影響する因子の検討を行うため、XAFS 測定を行った。

#### 実験

$\text{TiS}_2$  と  $\text{Li}_2\text{S}$  を原料に用い、アルミナ乳鉢で混合後、遊星型ボールミル装置を用いてメカニカルミル法により岩塩型  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  の合成を行った。層状型は岩塩型を熱処理することで得た。試料の結晶構造は粉末 X 線回折測定を用いて評価し、粒子形態は走査型電子顕微鏡を用いて観察した。試料の電気化学特性は、二極式電気化学セルを用いて評価した。軟 X 線吸収分光測定試料は電気化学セル中において、異なる充電深度まで充電後、セルを解体、電極を洗浄・乾燥することで調製した。得られた電極試料はトランスファーベッセルを用い、大気非暴露の状態測定装置に導入した。充電深度の異なる電極試料について、S K 吸収端と Ti K 吸収端 XANES 測定を行った。比較として、リチウム過剰酸化物材料の  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  の合成、および Ti K 吸収端 XANES 測定を行い、局所構造を解析した。

## 結果、および、考察

Figure 1 に岩塩型構造と層状構造を有する $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ のS K吸収端の測定結果を示す。層状構造を有する $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ は岩塩型とは異なり、Pre-edgeピークが二つに分裂しており、硫黄周りの局所構造が異なることに起因すると考えられる。岩塩型構造を有する $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ は充電に伴いピークが高エネルギー側へとシフトし、満放電後にはスペクトルは元の状態に戻っていることが確認された。これは、充放電に伴い硫黄の可逆的なアニオンレドックスが進行することを示す結果である。

Figure 2 にこれら試料のTi K吸収端の測定結果を示す。また比較として酸化物材料である $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ のTi K吸収端の測定結果も示す。岩塩型構造を有する $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ は充放電前後でスペクトルの変化は見られないことから、チタンは電荷補償に寄与していないと考えられる。また層状型構造の $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ のスペクトルは岩塩型に比べて大きな違いはなく、両試料のチタンの電子状態は類似であると考えられる。一方、酸化物である $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ は硫化物とはスペクトルの形状が明確に異なり、硫化物に比べピークが高エネルギー側に観測された。これは $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ が半金属的な性質を示すことに対応していると考えられる。

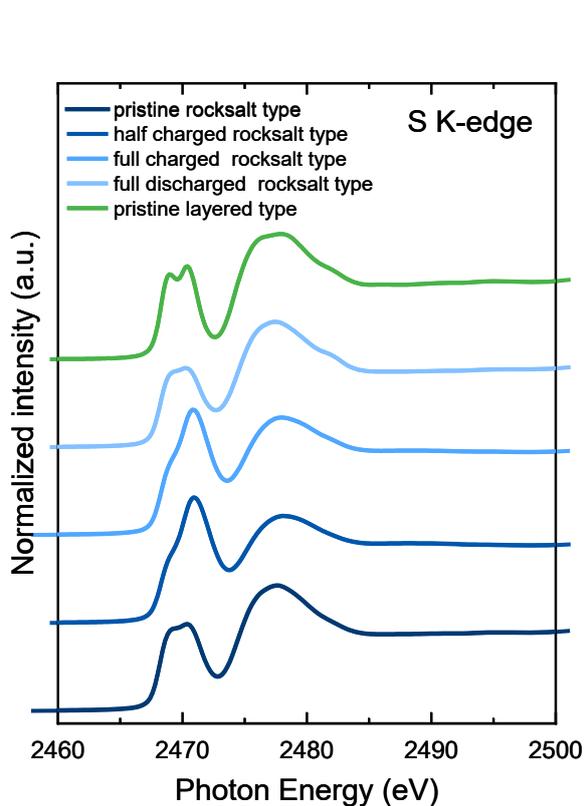
以上より、 $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ は充放電反応に伴い、チタンは電荷補償に寄与していないが、硫黄がレドックスしていることが確認された。今後、本測定で明らかとなった硫黄の局所構造の違いを含め、電気化学特性に影響する因子について系統的な研究を進めていく予定である。

## 参考文献

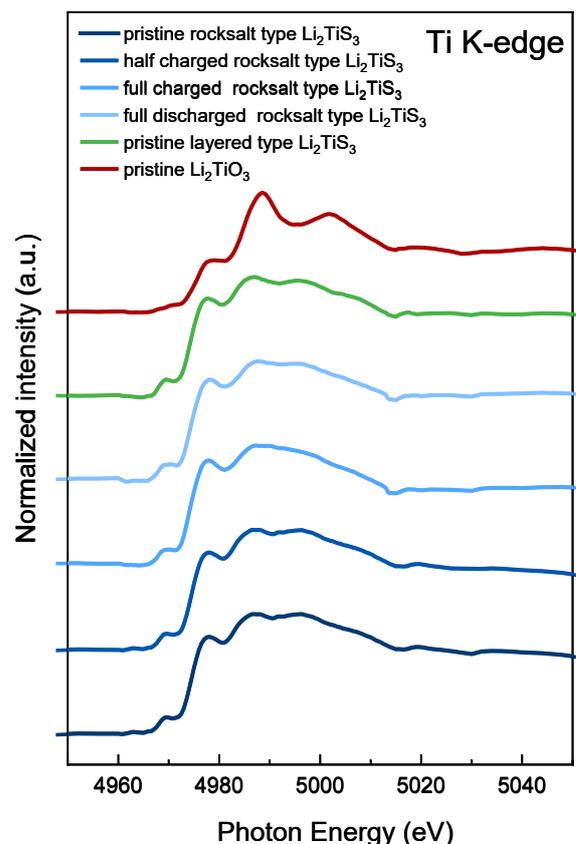
[1] Atsushi Sakuda *et al.*, Scientific Reports. **8**, 15086 (2018).

## 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

本研究成果に関する論文は現在執筆中である。



**Fig. 1.** S K-edge XANES spectra of rocksalt-type  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  and layered-type  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ . The spectra of rocksalt charged/discharged samples are also shown.



**Fig. 2.** Observed Ti K-edge XANES spectra of rocksalt type and layered type,  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  and  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .