

R1010

## 次世代型リチウム二次電池用硫黄系固体電解質材料の 構造解析に関する研究 –(1)

### The XAFS Study of the Structure of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ System at Processing Steps of Novel Solid Electrolyte Materials for Advanced Lithium Batteries (1)

蔭山 博之<sup>a</sup>, 竹内 友成<sup>a</sup>, 中嶋 聖<sup>b</sup>, 近藤 繁雄<sup>b</sup>, 中西 康次<sup>c</sup>, 太田 俊明<sup>c</sup>  
Hiroyuki Kageyama<sup>a</sup>, Tomonari Takeuchi<sup>a</sup>, Syo Nakashima<sup>b</sup>, **Shigeo Kondo<sup>b</sup>**,  
Koji Nakanishi<sup>c</sup>, Toshiaki Ohta<sup>c</sup>

<sup>a</sup> 独立行政法人産業技術総合研究所, <sup>b</sup> 三重大学工学部分子素材工学科, <sup>c</sup> 立命館大学 SR センター

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

<sup>b</sup>Faculty of Engineering, Mie University, <sup>c</sup>SR Center, Ritsumeikan University

$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  混合物を出発原料として、メカニカルミリングおよび熱処理により調製される新規のリチウムイオン導電性固体電解質を対象として、その調製の各段階における燐原子および硫黄原子の周りの局所構造の変化を P K 吸収端および S K 吸収端の XAFS 測定によって検討した。その結果、反応の初期段階では  $\text{Li}_2\text{S}$  が消費されて P-S 結合を持つ化合物となり、その後、P-S 結合を持つ化合物間で反応が進行し、最終的に高導電性化合物に至ることが判明した。

The P K-edge and the S K-edge XAFS measurements of novel Li-ion conductive solid electrolyte materials, prepared from  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  mixture by repeated mechanical milling and heat treatment process, were made for the samples at each processing step of the repetition. The results suggested that the initial  $\text{Li}_2\text{S}$  was first consumed to form an intermediate compound with P-S bonding, followed by the reactions between the intermediate compounds proceeded, and finally the high-conductive material was produced.

**Keywords:** solid electrolyte,  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ , mechanical milling, heat treatment, XAFS, Li secondary battery

**背景と研究目的:** 電気自動車やモバイル機器などの高性能化の要求が高まる中、その蓄電デバイスとして期待される次世代型のリチウム二次電池には、更なる高容量化や急速充放電が求められている。しかしながら、易燃性で高揮発性の有機系電解液を電解質として用いる現行の方式のリチウム二次電池では、高容量化や急速充放電の際の信頼性、あるいは事故発生時の安全性に関する懸念が払拭できない。このような観点から、次世代リチウム二次電池として難燃性の無機系電解質（固体電解質）材料を用いるものが検討されている[1]。このような固体電解質材料としては、リチウムの酸素塩をベースとするものや硫化物ガラスをベースとするものが知られている[2]。硫化物系固体電解質は、大気中の水分に対する安定性に問題はあるもの、酸化物系に比較して桁違いに高いリチウムイオン導電性を示すため、次世代型リチウム二次電池の電解質材料として有望である。最近、近藤らは、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  混合物を出発原料として、メカニカルミリングおよび熱処理を繰り返すことにより、

高いリチウムイオン導電相（ $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  系固体電解質）が得られることを見いだした[3]。本課題では、この導電相の調製時の各段階における燐原子および硫黄原子の周りの局所構造の変化を P K 吸収端および S K 吸収端の XAFS 測定によって検討した。

**実験:**  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  系固体電解質試料の調製方法の例を図 1 に示す[3]。

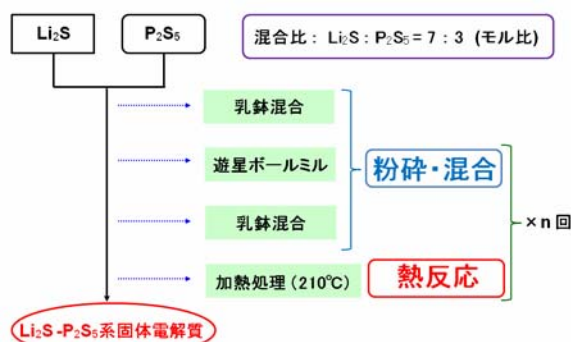


図 1.  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  系固体電解質材料の調製法[3]

XAFS 測定に用いた試料は、以下の通りである： 1) 参照試料： S,  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 2) 調製前の  $\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{P}_2\text{S}_5$  の混合物 (0s)、 3) 乳鉢混合→遊星ボールミルによるメカニカルミリング→乳鉢混合による粉碎・混合および熱処理を N 回繰り返した後の試料 (Ns; N=1,6,7,8) 4) Ns をさらにメカニカルミリングした後の試料 (NsMM; N=5,6,7,8)。

XAFS 測定に用いたサンプルは、全て Ar グローブボックス中で粉末試料をカーボンテープに塗布して試料ホルダーに張り付け、Ar を充填したトランスファーベッセルに封じたままビームラインに持ち込んだ。測定直前にトランスファーベッセルを測定用チャンバーに取り付けて試料ホルダーを測定用チャンバー内の X 線照射位置まで移送した。X 線吸収スペクトルの測定は、BL-10 において、隣の K 吸収端 (2146eV)、および硫黄の K 吸収端 (2472eV) の XAFS スペクトルを測定した。分光結晶には Ge(111) ( $2d = 6.532\text{\AA}$ ) を用い、分子ターボポンプの排気下で、電子収量法 (試料電流測定法、EY)、及びシリコンドリフト検出器 (SDD) を用いた蛍光法 (FY) を用いて両測定法で同時測定を行った。

### 結果、および考察：

図 2 に調製の各段階における電解質試料および P K 吸収端の参照試料 ( $\text{P}_2\text{S}_5$ ) の XANES 領域の比較を示す。図から分かるように P K 端 XANES 領域の変化は、概ね 3 つの領域に分けられる。即ち、0s~6s、6s~7sMM、および 8s~8sMM である。図 3 に調製の各段階における電解質試料および S K 吸収端の参照試料 (S,  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ , 計算で求めた  $\text{Li}_2\text{S}+\text{P}_2\text{S}_5$  混合物) の XANES 領域の比較を示す。図から分かるように S K 端 XANES 領域の変化は、大別して 2 つの領域に分けられる。即ち、0s~6s、および 6s~8sMM である。両吸収端の変化から、0s~6s の間の反応で、 $\text{Li}_2\text{S}$  が消費されて、P-S 結合を持つ化合物だけになると推測される。その後の調製段階では、P-S 結合を持つ含リチウム化合物間での反応が進行し、8s~8sMM で高リチウム導電性相の生成に至るものと推測される。

### 文 献

- [1] T. Takeuchi et al., J. Electrochem. Soc. **157** (2010) A1196
- [2] S. Kondo et al., Solid State Ionics **53-56** (1992) 1183
- [3] 中嶋 聖、近藤 繁雄、大浦 勇士、町田 信也、平野 敦、今西 誠之、武田 保雄、電気

化学会第 78 回大会, 1009

### 論文・学会等発表 (予定)

- [1] 蔭山 博之、竹内 友成、近藤 繁雄、中西 康次、太田 俊明、第 14 回 XAFS 討論会 (ポスター発表)

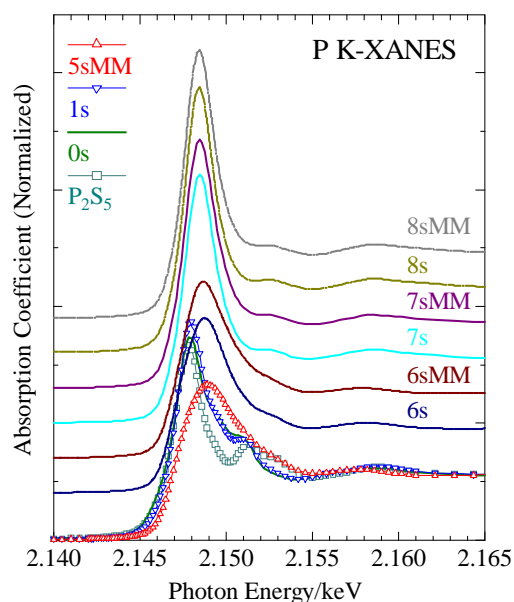


図 2. 調製の各段階における  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  系固体電解質材料、および参照試料 ( $\text{P}_2\text{S}_5$ ) の P K-XANES 領域の比較 (EY 測定)。

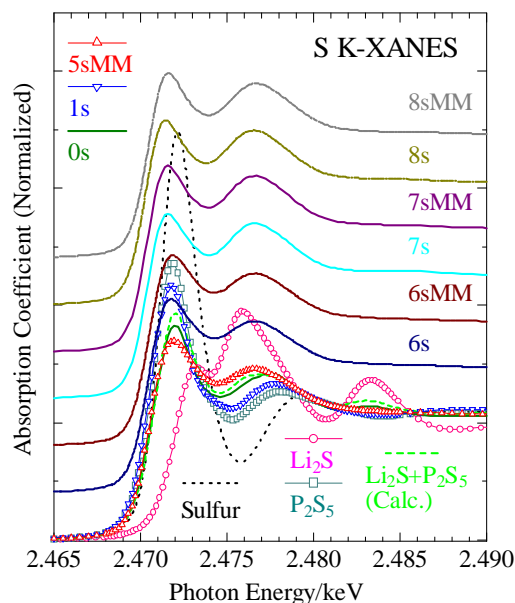


図 3. 調製の各段階における  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  系固体電解質材料、および参照試料 (S,  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ , 計算で求めた  $\text{Li}_2\text{S} + \text{P}_2\text{S}_5$  混合物) の S K-XANES 領域の比較 (EY 測定)。