

R1023

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 –(2)

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 (2)

蔭山 博之^a, 竹内 友成^a, 中嶋 聖^b, 近藤 繁雄^b, 町田 信也^c, 中西 康次^d, 太田 俊明^d
Hiroyuki Kageyama^a, Tomonari Takeuchi^a, Syo Nakashima^b, Shigeo Kondo^b, Shinya Machida^c, Koji Nakanishi^d, Toshiaki Ohta^d

^a独立行政法人産業技術総合研究所, ^b三重大学工学部分子素材工学科, ^c甲南大学理工学部, ^d立命館大学 SR センター

^aNational Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), ^bFaculty of Engineering, Mie University, ^cFaculty of Science and Engineering, Konan University, ^dSR Center, Ritsumeikan University

$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系材料において、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組成のリチウムイオン導電性固体電解質を対象に、その各種組成およびそれら調製の各段階における隣原子および硫黄原子周りの局所構造の変化を P K 吸収端および S K 吸収端 XAFS 測定によって検討した。今回はその前段階として、イオン導電性との関連が強い PS_4 構造、 P_2S_6 構造、および P_2S_7 構造を含む標準物質 Li_3PS_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ について測定を行い、これら構造の相違が P K 吸収端および S K 吸収端 XAFS 測定によりどの程度まで検出可能かを検証した。

The P K and the S K-edge XAFS measurements of novel Li-ion conductive solid electrolyte materials ($\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ system), which were prepared by mechanical milling and the subsequent heat treatment processes, were carried out for the samples of various elemental compositions and at each processing step of the preparation. As the first examination, the XAFS spectra were collected for the standard materials, Li_3PS_4 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ which contain PS_4 , P_2S_6 and P_2S_7 units that were responsible for the ionic conductivity of the compounds, and the detectability of such units by the P K and S K-edge XAFS measurements were checked.

Keywords: solid electrolyte, Li_2S , P_2S_5 , mechanical milling, heat treatment, XAFS, Li secondary battery

背景と研究目的: 近年のハイブリッド自動車・電気自動車をはじめとする電動車両の普及や電力貯蔵用の蓄電池の開発に向け、リチウム二次電池に要求される性能が高度化している。特に電動車両用としては、航続距離の伸張のための高容量化や、高度な安全性が求められている。現行の有機電解液を用いた電池系では、内部短絡や過充電時に電解液が高温になって揮発し発火する危険性があるため、電解液を難燃性の電解質（固体電解質）に代替できれば安全性を飛躍的に高めることができる。このような観点から、固体電解質を用いた全固体電池が次世代型リチウム二次電池の有力な候補に挙げられ、現在盛んに研究開発が行われている[1]。全固体電池に用いられる電解質としては、ポリマー系、酸化物系、硫化物系等が知られているが、中でも硫化物系電解質は他系と比べて高いイオン導電性を

示すため[2]、近年研究開発が最も盛んに行われている。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]。この材料系では、 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 近傍の組成のものが高いイオン導電性を示すことが知られているが、出発原料等を工夫することで更に高いイオン導電性を持つ新規材料を見出せる可能性があると考えられる。

本課題では、メカニカルミリングおよび熱処理により新規組成のリチウムイオン導電性固体電解質を探索することを目標に、今回はその前段階として、イオン導電性との関連が強い PS_4 構造、 P_2S_6 構造、および P_2S_7 構造を含む標準物質 Li_3PS_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 、および $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ について P K 吸収端および S K 吸収端 XAFS

測定を行い、これら構造の相違が XAFS 測定によりどの程度まで検出可能かを検証した。

実験： XAFS測定に用いた試料は、以下の通りである： 1) Li_3PS_4 (結晶)、2) Li_3PS_4 (メカニカルミリングを行った非晶質)、3) $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ (結晶)、および4) $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ (メカニカルミリングで作成した非晶質)。

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、燐の 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 1 および図 2 にそれぞれ測定した 4 試料の P K-XANES 領域、および S K-XANES 領域の比較を示す。 Li_3PS_4 (結晶) と Li_3PS_4 (非晶質) の P K-XANES は、後者がやや振動構造がブロードである以外はスペクトルは良く似通っている。 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ (結晶) の P K-XANES では、エッジのピークが Li_3PS_4 (結晶および非晶質) に比べて低エネルギー側にシフトしている。一方、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ (非晶質) の P K-XANES では、エッジのピークが他と比較して非常にブロードになっており、ピーク的位置も高エネルギー側にシフトしている。これに比較して、S K-XANES では、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ (結晶) および $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ (非晶質) のスペクトルパターンは、 Li_3PS_4 (結晶および非晶質) のスペクトルパターンと類似している。しかしながら、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ (結晶) では、2477eV 付近の散乱ピークの強度が他と比べて強くなっている。また、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ では、エッジのピークが他と比較してブロードになっており、ピーク的位置も高エネルギー側にシフトしている。これらの結果から、P K-XANES および S K-XANES に見られる特徴を組み合わせると比較すれば、探索された固体電解質材料に含まれる構造の相違が XAFS 測定から十分に検出できることが分かった。

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, 町田 信也, 中西 康次, 太田 俊明, 第 14 回 XAFS 討論会 (ポスター発表)

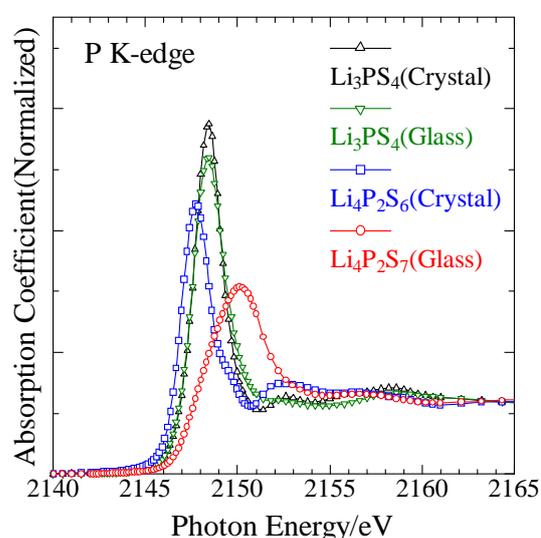


図 1. 標準試料の P K-XANES 領域の比較 (EY 測定)。

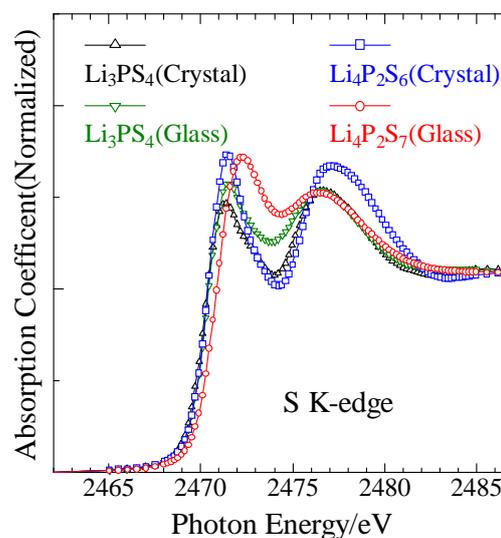


図 2. 標準試料の S K-XANES 領域の比較 (EY 測定)。