

次世代型リチウム二次電池用硫黄系正極材料の構造解析に関する研究 - (1) The XAFS Study of the Charge-discharge Mechanism of Li_2S -C Composite Positive Electrode Materials for Advanced Lithium Batteries (1)

蔭山博之^a, 竹内友成^a, 中西康次^b, 太田俊明^b,
妹尾博^a, 栄部比夏里^a, 境哲男^a, 辰巳国昭^a
Hiroyuki Kageyama^a, Tomonari Takeuchi^a, Koji Nakanishi^b, Toshiaki Ohta^b,
Hiroshi Senoh^a, Hikari Sakaebe^a, Tetsuo Sakai^a, and Kuniaki Tatsumi^a

^a 独立行政法人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), ^bRitsumeikan University SR Center

Li_2S -C 複合体正極材料の充放電に伴う局所構造の変化を検討するための第 1 段階として、 Li_2S 、硫黄系固体電解質 Li_2S - SiS_2 - Li_3PO_4 、及び参照試料 (硫黄, SiS_2) などの S K-XAFS 測定を行った。

The S K-edge XAFS spectra of Li_2S , Li_2S - SiS_2 - Li_3PO_4 solid electrolyte, elemental sulfur and SiS_2 were measured as the first step study to investigate the charge-discharge mechanism of Li_2S -C composite cathode materials.

背景と研究目的： Li_2S は電位が低い (~ 2.0V vs Li) もの、約 1170mAh/g の理論容量を持ち、次世代の高エネルギー電池用正極活物質として有望である。しかしながら、 Li_2S は導電性が低いため、利用率が低いという問題があった¹⁾。我々は、通電焼結法を用い、 Li_2S と炭素を強固に接合した Li_2S -C 複合体を作製し、有機電解液を用いたセルにおいて充放電可能であることを見出した²⁾。現在、我々は、通電焼結法により作製した Li_2S -C 複合体を、硫黄系固体電解質を用いた全固体電池に適用し、充放電挙動などの検討を行っている。しかしながら、 Li_2S 系正極材料の充放電機構は、未だ明らかでないところが多い。本研究では、 Li_2S -C 複合体正極材料を対象として、硫黄系固体電解質を用いた全固体電池における充放電に伴う構造変化を、S K 吸収端 XAFS 測定を用いて解析することを目的とする。本課題 (1) では、その手始めとして、充放電後の Li_2S -C 複合体試料を不活性雰囲気下で *ex-situ* 測定する手法の確立を目標とした。

実験： X 線吸収スペクトルの測定は、BL-10 において、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。

測定試料は、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、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³⁾。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を測定用チャンバーに移送した。

最初にまず試料として充放電前の初期状態の Li_2S -C 複合体正極の活物質 Li_2S 、市販の硫黄系固体電解質 Li_2S - SiS_2 - Li_3PO_4 (共立マテリアル製)、及び S K 吸収端の参照試料 (硫黄, SiS_2) などの測定を行い、測定時の問題点の洗い出しと今後の測定に最適な条件の検討を行った。

結果および考察： 図 1 に今回測定された Li_2S -C 複合体正極の活物質 Li_2S 、硫黄系固体電解質 (Li_2S - SiS_2 - Li_3PO_4 , SE)、及び S K 吸収端の参照試料 (S, SiS_2) の XANES 領域の比較を示す。各試料の吸収端の 2.470 ~ 2.474 keV には、 $1s \rightarrow 3p$ 遷移によると推定される吸収ピークが見られる。この吸収ピークの高さは、S, SiS_2 、硫黄系固体電解質 SE, Li_2S の順になっている。形式電荷としては、 SiS_2 と Li_2S の S は、-2 価であるが、 SiS_2 の吸収ピークが Li_2S のものよりも高いのは、 SiS_2 の共有結合性が、 Li_2S に比べて大きいと考えられる。また、 SiS_2 と Li_2S を主成分とする硫黄系固体電解質 SE の吸収ピークの高さは、組成から予想される通り両者の間になっている。

図 2、及び図 3 に、それぞれ、S K-XAFS 測定データから抽出された複合体正極の活物質 Li_2S の EXAFS 振動、及び S 原子周りの動径構造関数を示す (比較のために F_{eff} で計算した EXAFS 振動、及び S 原子周りの動径構造関数も示した)、

EXAFS 振動は、電子収量法 (EY) で測定した場合の方が、蛍光法 (FY) の場合より、全般にノイズが少なく、自己吸収の影響も小さいと思われる。同様に動径構造関数も電子収量法 (EY) の方が、蛍光法 (FY) に比べて、より Feff 計算に近いパターンを示していると思われる。

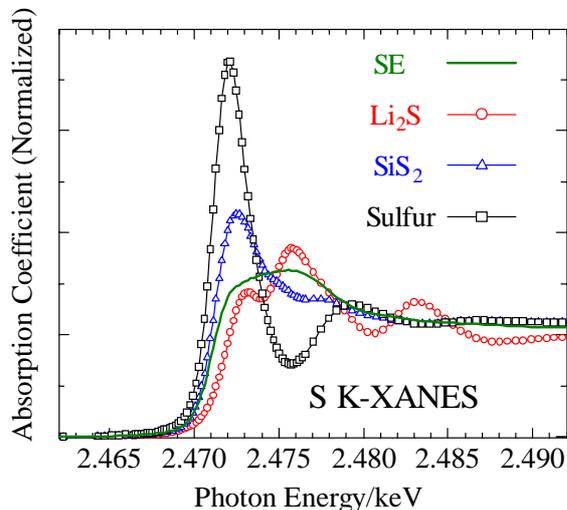


Fig. 1. S K-XANES regions of solid electrolyte (Li₂S-SiS₂-Li₃PO₄, SE), Li₂S, SiS₂ and elemental sulfur which measured by the electron yield method (EY).

今後の課題： 今回の測定では、I₀ メッシュ中の不純物や Mo L ピークの重畳 (試料ホルダー等) など、測定系における問題があり、目的とした硫黄系正極材料の各充放電状態における XAFS 測定を充分行うことができなかった。今後、測定系の問題が解決されれば、EXAFS 領域についても積算時間を長くするなどにより、構造解析に十分なスペクトルの測定を行いたい。これに基づき、より充放電サイクル特性の向上した硫黄系正極材料の探索・開発を行って行きたい。

参考文献

- 1) M. N. Obrovac and J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5**, A70 (2002).
- 2) T. Takeuchi et al., *J. Power Sources*, **195**, 2928 (2010).
- 3) K. Nakanishi, S. Yagi, T. Ohta, *IEEJ Trans. EIS* (submitted).

キーワード

・ 次世代型リチウム二次電池

現行の LiCoO₂ を正極材料として用いたリチウム二次電池の後継として、更に高容量、急速充放電可能、低コストなどの特徴を有し、ハイブリッド車、電気自動車などの大型車載電池に適応が期待されているリチウム二次電池。

・ 硫黄系正極材料

含硫黄無機化合物を主たる構成成分とし、従来の LiCoO₂ をなどの金属酸化物系正極材料を用いるリチウム二次電池よりは、電池電圧は劣るものの格段に多くの電気量を充電放電することで、低コストが期待される新規の正極材料。

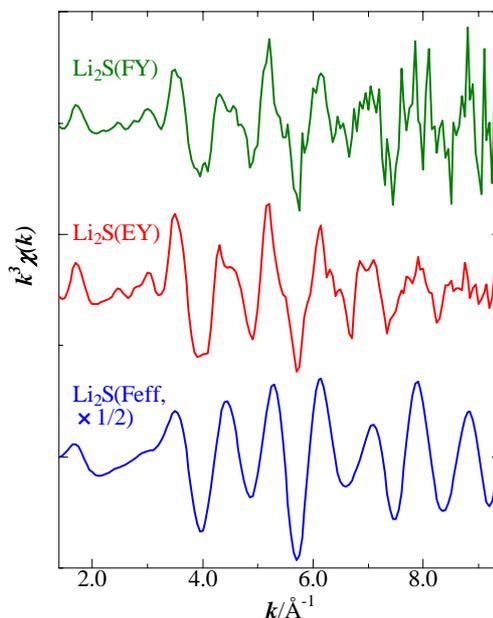


Fig. 2. k³-weighted S K-EXAFS oscillations of Li₂S. FY: Fluorescence yield measurement, EY: Electron yield measurement, Feff: Calculated by feff6 code.

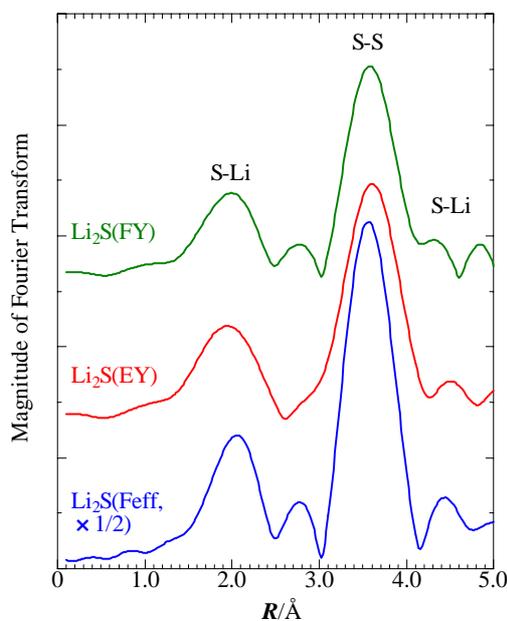


Fig. 3. Radial structure functions around S atoms of Li₂S. FY: Fluorescence yield measurement, EY: Electron yield measurement, Feff: Calculated by feff6 code.