

立 S22-04

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 (2)

The XAFS Study of the Charge-discharge Mechanism of Li₂S-C Composite Positive Electrode Materials for Advanced Lithium Batteries (2)

蔭山 博之^a, 竹内 友成^a, 中西 康次^b, 太田 俊明^b,
 妹尾 博^a, 柴部 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),
^bSR Center, Ritsumeikan University

通電焼結法により調製された硫化リチウム-炭素複合体を正極材料とし、Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ ガラスを電解質とする全固体リチウム二次電池において、充放電に伴う正極材料の構造変化および硫黄の価数変化をトランスファーベッセルにより正極試料の状態を維持したまま、*ex-situ* で S K 吸収端の XAFS 測定を行うことにより追跡した。その結果、充放電に伴い硫化リチウム-炭素複合体正極材料中で、ほぼ理想的に $\text{Li}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{Li} + \text{S}$ の可逆な反応が進行していることが判明した。

Electrochemically active lithium sulfide-carbon (Li₂S-C) composite positive electrodes, prepared by the spark plasma sintering process, were applied to all-solid-state lithium secondary batteries with a Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ glass electrolyte. The *ex-situ* S K-edge XAFS measurements suggested the appearance and disappearance of elemental sulfur in the positive electrodes after charging and discharging, respectively, indicating that the ideal electrochemical reaction $\text{Li}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{Li} + \text{S}$ proceeded in the all-solid state cells.

Keywords: solid electrolyte Li battery, spark plasma sintering, composite materials, Li₂S, carbon, XAFS

背景と研究目的: Li₂Sは電位が低い(~2.0V vs Li)ものの、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、Li₂S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、Li₂Sと炭素を強固に接合したLi₂S-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Li₂S-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、Li₂S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、Li₂S-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。前課題(1)では、その手始めとして、目標とする充放電前後のLi₂S-C複合体試料を不活性雰囲気下で移送し、真空チャンバー中でS K吸収端XAFS

を*ex-situ*で測定する手法を確立した。本課題ではこの手法により、Li₂S系正極材料の充放電機構を詳細に検討した。

実験: XAFS測定に用いた試料は、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、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、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=6.532Å)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。

XAFS 測定に用いた試料は、以下の通りである: 1) 参照試料: Li₂S, S, SiS₂, 硫黄系固

体電解質 0.63Li₂S-0.36SiS₂-0.01Li₃PO₄ (SE)
 (共立マテリアル製)、2) 正極合材：
 Li₂S:C:SE = 15:15:70wt% (Bef)、3) 充放電
 後の正極合材： 1回目の充電後 (1c)、1回
 目の放電後 (1d)、2回目の充電後 (2c)、2
 回目の放電後 (2d) (充放電後 Ar グローブボ
 ックス中で電池から正極部分を取り出した)。

結果、および考察：

図 1 に今回測定された Li₂S-C 複合体正極の
 活物質 Li₂S、硫黄系固体電解質 (SE)、及び
 S K 吸収端の参照試料 (S,
 SiS₂) の XANES 領域の比較
 を示す。正極合材 (硫化物系
 固体電解質 (SE) を 70wt% 含
 む) の充電後 (1c, 2c) の
 XANES スペクトルには、硫
 黄単体と思われる吸収ピーク
 が重畳して出現することが分
 かる。SE の吸収の寄与を差し
 引いた「差 XANES スペクトル」
 では、硫黄単体の吸収ピー
 クが明瞭に観測される。図
 2 に各試料の S K-EXAFS 関
 数を示す。正極合材 (SE を
 70wt% 含む) の充放電後の
 EXAFS 関数には、充放電前
 の Bef と比べて明瞭な変化が
 見られない。Bef、および SE
 の寄与を差し引いた場合、充
 電後に硫黄単体が生成し放電
 後に Li₂S が生成することを示
 唆する明瞭な EXAFS 振動パ
 ターンの相違が見られる。以
 上の結果から、充放電に伴い
 Li₂S-C 複合体正極材料中で、
 ほぼ理想的に Li₂S ⇌ 2Li +
 S の可逆な反応が進行して
 いることが分かった。

文 献

[1] M. N. Obrovac et al.,
 Electrochem. Solid-State Lett. **5**
 (2002) A70
 [2] T. Takeuchi et al., J. Power
 Sources **195** (2010) 2928

論文・学会等発表 (予定)

[1] T. Takeuchi, H. Kageyama,
 K. Nakanishi, M. Tabuchi, H.
 Sakaebe, T. Ohta, H. Senoh, T.
 Sakai, and K. Tatsumi, J.

Electrochem. Soc. **157** (2010) A1196

[2] 蔭山 博之、竹内 友成、中西 康次、
 太田 俊明、妹尾 博、栄部 比夏里、境 哲男、
 辰巳 国昭, 第 13 回 XAFS 討論会 (ポスター
 発表), 6P-07

[3] 竹内 友成、蔭山 博之、中西 康次、田
 淵 光春、栄部 比夏里、太田 俊明、妹尾 博、境
 哲男、辰巳 国昭, 第 51 回電池討論会, 1G10

[4] 竹内 友成、蔭山 博之、中西 康次、田
 淵 光春、栄部 比夏里、太田 俊明、妹尾 博、境
 哲男、辰巳 国昭, 第 15 回 SPS 研究会要旨, 1

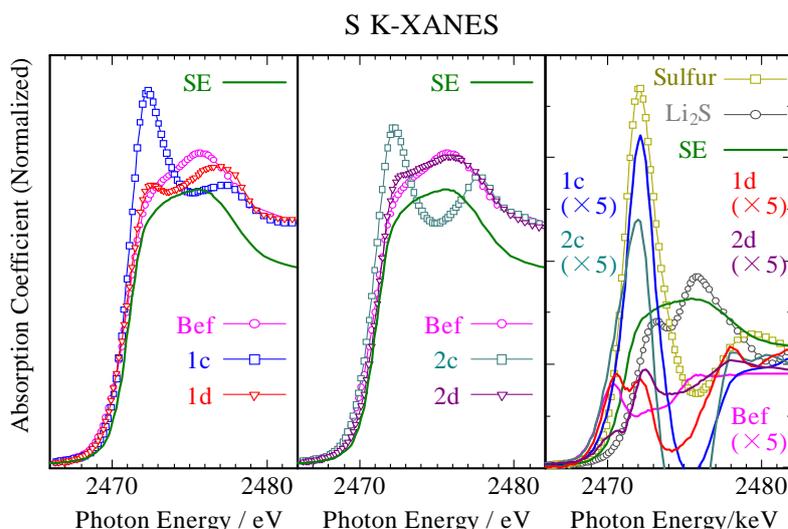


図 1. 充放電後の Li₂S-C 複合体正極合材の S K-XANES 領域の比較 (左、中)、
 および 70wt% 分の硫化物系固体電解質 (SE) の XANES スペクトルを差し引
 いた XANES 領域の比較 (右)。

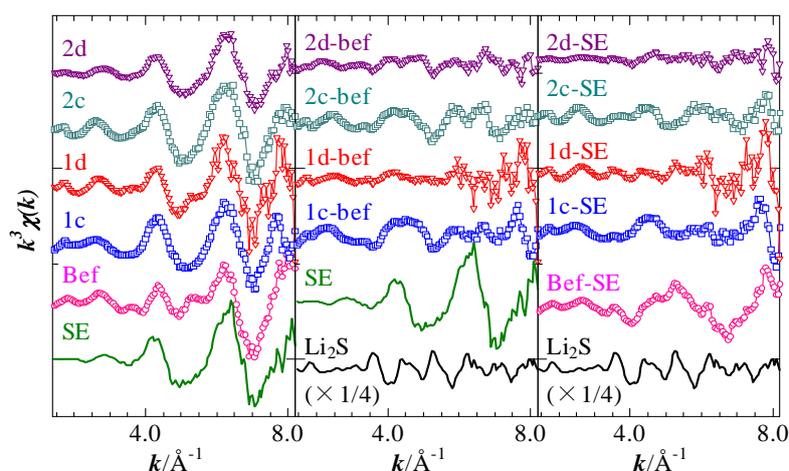


図 2. 充放電後の Li₂S-C 複合体正極合材の EXAFS 関数 (左)、各 EXAFS 関
 数から初期状態 (Bef) の EXAFS 関数を差し引いた「差」EXAFS 関数 (中)、
 および各 EXAFS 関数から 70wt% 分の硫化物系固体電解質 (SE) の EXAFS
 関数を差し引いた「差」EXAFS 関数 (右) の比較。