

立S23-09

## 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— (3)

### The XAFS Study of the Charge-discharge Mechanism of $\text{Li}_2\text{S-C}$ Composite Positive Electrode Materials for Advanced Lithium Batteries (3)

蔭山博之<sup>a</sup>, 竹内友成<sup>a</sup>, 中西康次<sup>b</sup>, 太田俊明<sup>b</sup>,

妹尾博<sup>a</sup>, 田淵光春<sup>a</sup>, 栄部比夏里<sup>a</sup>, 境哲男<sup>a</sup>, 辰巳国昭<sup>a</sup>, 小林弘典<sup>a</sup>

Hiroyuki Kageyama<sup>a</sup>, Tomonari Takeuchi<sup>a</sup>, Koji Nakanishi<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup>, Hiroshi Senoh<sup>a</sup>, Mitsuharu Tabuchi<sup>a</sup>, Hikari Sakaebe<sup>a</sup>, Tetsuo Sakai<sup>a</sup>, Kuniaki Tatsumi<sup>a</sup> and Hironori Kobayashi<sup>a</sup>

<sup>a</sup>独立行政法人産業技術総合研究所, <sup>b</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>Ritsumeikan University SR Center

$\text{Li}_2\text{S-C}$  複合体正極材料を用いた全固体電池に負極としてグラファイトを用いるため、通電焼結 (SPS) 法によるグラファイト- $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  系固体電解質複合体 (graphite-SE 複合体) の調製を行った。この graphite-SE 複合体を用いた全固体電池では、通常のグラファイト負極と比べて、10 サイクル後の容量維持率が大幅に改善された。SPS 法で調製された graphite-SE 複合体の P K および S K-XAFS 測定を行った結果、グラファイト共存下における SPS 処理によって固体電解質の構造が、若干変化することが示唆された。

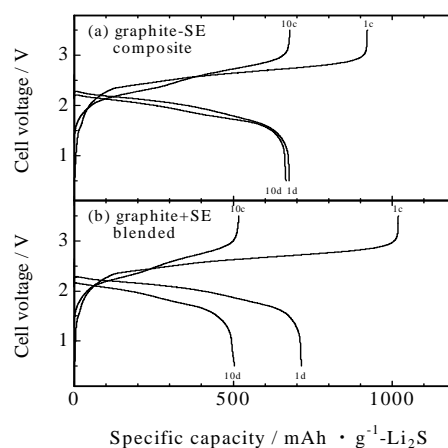
Graphite anode was applied for all-solid-state lithium secondary battery with  $\text{Li}_2\text{S-C}$  composite positive electrode. By forming the graphite and  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  solid electrolyte (graphite-SE) composites using the spark-plasma-sintering (SPS) process, the capacity retention of *ca.* 98% was achieved with the averaged discharge voltage (*ca.* 1.9 V) nearly unchanged. We measured the P K and S K-edge XAFS spectra of the graphite-SE composites formed by the SPS process. The results suggest that some structural changes of the SE would occur during the SPS process under the coexistence with graphite.

**Keywords:** Li rechargeable battery, electrode materials, sulfur containing compounds, XAFS measurement

**背景と研究目的:** 我々は、通電焼結法を用いて炭素と強固に接合した  $\text{Li}_2\text{S-C}$  複合体を作製し、硫化物系固体電解質 ( $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$ ) および In 負極を用いた全固体電池に適用することにより、比較的高い利用率 (約 80%) で充放電可能であることを見出した[1]。本研究では、更に電池の放電電圧を高めるため、負極活物質に黒鉛を適用することを検討し、通電焼結 (SPS) 法によるグラファイト- $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  系固体電解質複合体 (graphite-SE 複合体) の調製を試みた。

本課題では、SPS 法で調製された graphite-SE 複合体の P K および S K-XAFS 測定を行い、graphite-SE 複合体中の  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  系固体電解質の SPS 処理に伴う構造変化を解析することを目的とした。

**実験:**  $\text{Li}_2\text{S-C}$  複合体は、市販の  $\text{Li}_2\text{S}$  とアセチレンブラック (AB) を重量比 5:5 で混合後、約 30MPa 加圧下、Ar 雰囲気中 600°C で通電焼結することにより作製した[1]。また、固体電解質は文献[2]に準じ、市販の  $\text{Li}_2\text{S}$  と



**Fig. 1.** Charge and discharge profiles for all-solid-state cell with the graphite anodes.

$\text{P}_2\text{S}_5$  をモル比 7:3 で混合後、Ar 雰囲気中 2h ミリング処理した (試料略称 **SEddz(MM)**) 後、300°C で熱処理することにより作製した (試料略称 **SEdz(MM+ SPS 300°C)**)。得られた  $\text{Li}_2\text{S-C}$  複合体と  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  固体電解質を重

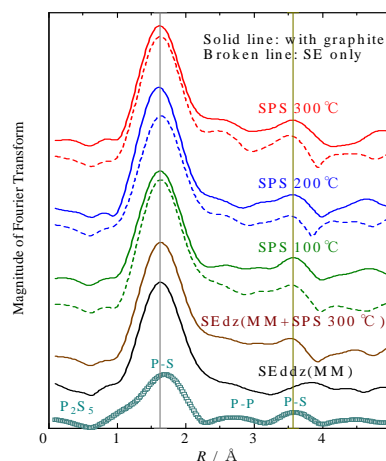
量比 4:6 でミリング混合して正極合材を作製した。一方、負極合材 (graphite-SE複合体) は、市販の黒鉛粉末と  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  系固体電解質を重量比 6:4 で混合し、これを約 30MPa 加圧下、Ar 雰囲気中 100°C、200°C、300°C で通電焼結して調製した (試料略称 SPS 100°C、SPS 200°C、SPS 300°C)。また、比較のための参照試料として黒鉛粉末を加えず 100°C、200°C、300°C で熱処理した固体電解質 (SE) 試料も調製した。

電池特性評価には、これら正極合材/固体電解質/負極合材 (Ar 雰囲気中 100°C で通電焼結) を積層して加圧成型することにより直径 10mm の全固体ペレット電池を作製し、電流密度 11.7mA/g ( $74\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) で 0.5-3.5V の範囲で充電より実施した。

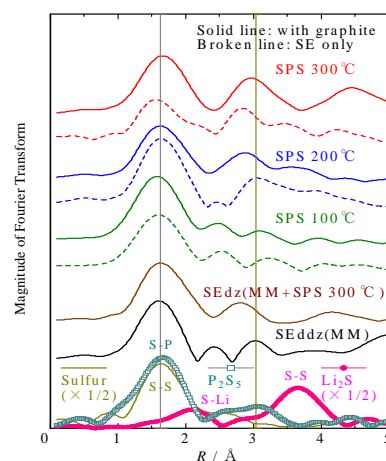
負極合材 (graphite-SE 複合体) および参照試料の X 線吸収スペクトルの測定は、BL-10 において、燐の K 吸収端 (2146 eV)、および硫黄の K 吸収端 (2472 eV) の XAFS スペクトルを測定した。測定試料は、全て Ar グローブボックス中で粉末試料をカーボンテープに塗布して試料ホルダーに張り付けてトラスファーベッセルに封入し、そのままビームラインの測定用チャンバーに移送した。分光結晶には Ge(111) ( $2d = 6.532\text{\AA}$ ) を用い、分子ターボポンプの排気下で、電子収量法 (試料電流測定法、EY)、及びシリコンドリフト検出器 (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：** 負極合材として黒鉛と固体電解質の混合粉を用いたセルでは、Fig. 1 (b) に示す通り、初期放電容量は約 720mAh/g と、In 負極を用いた場合よりも約 20% 低下したが、平均放電電圧は約 2.0V に上昇し、初期放電電力量は約 1410mWh/g となって、In 負極の場合に比べ約 16% の電池の高エネルギー密度化が図れることが分かった。しかしながら、サイクル特性が低下し、10 サイクル後の容量維持率は約 70% であった (In 負極の場合は約 81%)。一方、graphite-SE 複合体を負極合材に用いたセルでは、Fig. 1 (a) に示す通り、初期放電容量は約 680mAh/g、平均放電電圧は約 1.9V と同程度であったが、10 サイクル後の容量維持率が約 98% に改善されることが分かった。

測定された graphite-SE 複合体の P K および S K 吸収端の XANES 領域は、試料間での差異は小さく、ほぼ同様のスペクトルとなった。このことは、各試料中の P 原子および S 原子の価数および配位環境が類似していることを示唆する。一方、各試料の P 原子まわり、および S 原子まわりの動径構造関数 (Fig. 2 および Fig. 3) の比較から、黒鉛共存する場合 (実線) と黒鉛が共存しない場合 (破線) で熱処理温度による動径分布の変化が、若干異なることが分かった。この様に黒鉛共存下



**Fig. 2.** The radial structure functions around the P atoms of the graphite-SE composites together with the reference samples.



**Fig. 3.** The radial structure functions around the S atoms of the graphite-SE composites together with the reference samples.

と非共存下での固体電解質の通電焼結試料において、P 原子、および S 原子周りの局所構造に若干の差異があることが全固体電池のサイクル特性の違いに影響を及ぼしているのではないかと推定している。

## 文献

- [1] T. Takeuchi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010) A1196.
- [2] F. Mizuno et al., *Adv. Mater.*, **17** (2005) 918.

## 論文・学会等発表 (予定)

- [1] 竹内友成、蔭山博之、中西康次、太田俊明、妹尾 博、田淵光春、柴部比夏里、境哲男、辰巳国昭、小林弘典、第 52 回電池討論会、3E14 (2011).
- [2] 蔭山博之、竹内友成、近藤繁雄、大浦勇士、町田信也、中西康次、太田俊明、粉体粉末冶金協会平成 24 年度春季大会、3-62B (2012). (予定)