

全固体リチウム二次電池の反応機構解明 (1) (2)

Reaction Mechanism of All-Solid State Lithium Battery

折笠 有基^a, 陳 科政^a, 林 晃敏^b, 辰巳砂 昌弘^b, 光原 圭^c, 小川 雅裕^c,
太田 俊明^c, 内本 喜晴^a

Yuki Oriksa^a, Kezheng Chen^a, Akitoshi Hayashi^b, Masahiro Tatsumisago^b,
Kei Mitsuhashi^c, Masahiro Ogawa^c, Toshiaki Ohta^c, Yoshiharu Uchimoto^a

^a京都大学人間・環境学研究科, ^b大阪府立大学大学院工学研究科, ^c立命館大学 SR センター

^aGraduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, ^bGraduate School of Engineering,
Osaka Prefecture University, ^cThe SR Center, Ritsumeikan University

Li_3PS_4 とアセチレンブラック (AB) を混合させた電極は高容量全固体リチウム二次電池の正極として高い容量が発現することが知られている。しかしながら、電極内での反応機構が明らかになっておらず、材料設計指針が定まっていない。本研究では Li_3PS_4 -AB 複合体の充放電過程における電子局所構造を S K-edge, P K-edge XAFS により解析した。電極複合体を充電することにより S の電子軌道から電子が引き抜かれ、局所的な構造変化が生じていることが明らかとなった。

Composite of Li_3PS_4 and AB causes high capacity as the positive electrode of high capacity all-solid-state lithium secondary battery. However, reaction mechanism in this electrode is not revealed and material design guidelines are not decided. In this study, we analyzed the electronic and local structure of Li_3PS_4 -AB complex on various charge state by means of S K-edge and P K-edge XAFS. It is revealed that charge reaction in Li_3PS_4 -AB causes the extraction of electron from S 3p orbital and local structural change.

Keywords: All-Solid State Battery, S K-XANES, P K-XANES

背景と研究目的: 電池部材が全て無機固体から構成される全固体リチウム電池は不燃性であり、本質的に安全性に優れるため、究極の電池系としてその実用化が期待されている。その中でも硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウム電池は高い性能を発揮する。さらなる性能の向上を実現するためには、硫化物系固体電解質に適した電極活物質の探索が重要である。既存のリチウムイオン電池に採用されている電極活物質はもちろんのこと、有機電解液を用いた場合には適用が困難とされている高電位正極活物質や高容量電極活物質である硫黄や金属リチウムの適用が期待できる。これまでに硫黄または硫化リチウム活物質、導電材のアセチレンブラック (AB) および $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質をメカニカルミリングによって複合体を作製した電極が全固体電池として高容量を示すことが報告されている[1, 2]。電池のエネルギー密度を大幅に増加させるためには電極中の活物質の利用率を向上させる必要がある。そこで Li を含有する固体電解質も活物質として利用する事ができれば、電極あたりのエネルギー密度の向上が期

待できる。近年、 Li_3PS_4 -AB 複合体が正極としての性能を発現することを見いだしている[3]。しかしながら、その反応機構が明らかになっておらず、材料設計指針をベースにした活物質設計には至っていない。本研究では Li_3PS_4 -AB 複合体の反応機構解明を目的として、充放電過程における S および P の電子・局所構造を軟 X 線 XAFS によって解析した。得られた結果は今後、硫化物系全固体リチウム電池正極の設計への活用が期待される。

実験: Li_3PS_4 ガラスと AB を遊星型ボールミルによりメカノミリング処理を行い、 Li_3PS_4 -AB 複合体を得た、この電極複合体を正極層、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックスを電解質層、In を負極層に用いた全固体セルを作製し、定電流充放電測定を行った。充電状態を 0% から 100% まで制御したサンプルを作製し、グローブボックス中にてセルを解体した。解体した電極をトランスファーベッセルへ封入し、立命館大学 SR センター BL-10 および BL-13 へ搬送した。XAFS 測定は S K-edge, P K-edge を蛍光法にて測定した。

結果、および、考察： $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-AB}$ 複合体は初期充電において200mAh/gを超える容量を示しているが、充電前後ではXRDによる結晶性の変化、ラマンスペクトルから新しいユニットの形成は見られていない。一方で、今回測定したXAFSからは充放電前後による明確な変化が見られた。Fig. 1に各充電状態でのS K-edge XANESスペクトルを示す。このスペクトルはSの3p軌道の空軌道に対応している。充電前では2470 eVと2477 eV付近にピークが観測された。2470 eVのピークは充電により高エネルギー側へシフトするとともに強度が大幅に増加した。一方で、2477 eV付近のブロードなピークは、強度の減少と高エネルギー側へのシフトが見られた。この結果は充電によって、 $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-AB}$ 複合体からLiが脱離し、その電荷補償がS 3p軌道中の電子の減少によってなされていることを示すものである。

充電反応はSの局所構造にも大きな変化をもたらしている。Fig. 2にS K-edgeのEXAFS振動をフーリエ変換した動径構造関数を示す。初期状態での最近接ピークはS-P結合、二つ目のピークはS-S結合に対応している。最近接のピーク強度は充電により増加、第二近接のピークは若干の強度減少が観測された。これは充電によりLiが引き抜かれた結果、Sの最近接配位数が増加していると推定される。現在そのメカニズムを検討しているところであるが、 Li_3PS_4 ユニット中の非架橋なSが酸化され、ジスルフィドを結合したため、配位数が増加した可能性がある。

局所構造の変化はP周りにおいても観測された。Fig. 3はP K-edgeのEXAFS振動をフーリエ変換した動径構造関数である。メインピークは4配位のP-S結合に対応するものであるが、充電によりその強度が著しく減少した。ラマン測定の結果から PS_4 ユニットが保たれていることから、充電により、局所的な歪みが発生し、強度の減少が見られたものと推定される。

文献

- [1] M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Electrochim. Acta*, **56**, 6055 (2011).
- [2] M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Mater. Chem.*, **22**, 10015 (2012).
- [3] 計 賢, 長尾 元寛, 林 晃敏, 辰巳砂 昌弘, 第54回電池討論会要旨集, p.346

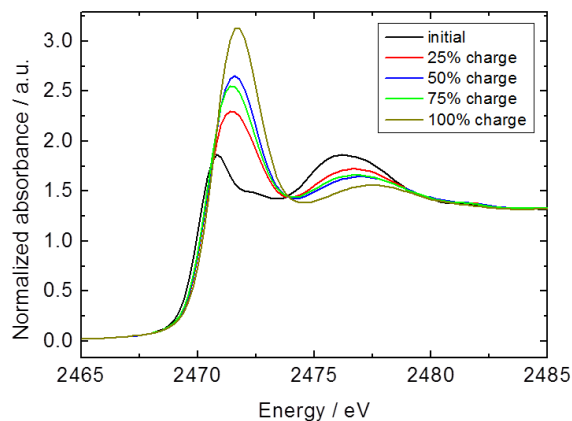


Fig. 1. S K-edge XANES spectra of charged $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-AB}$ electrodes.

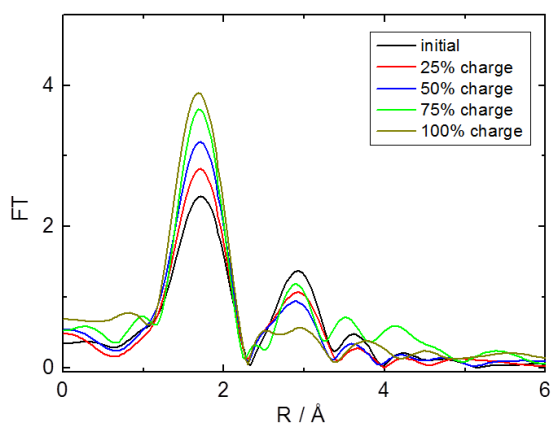


Fig. 2. Fourier transform of EXAFS oscillation at S K-edge for charged $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-AB}$ electrodes.

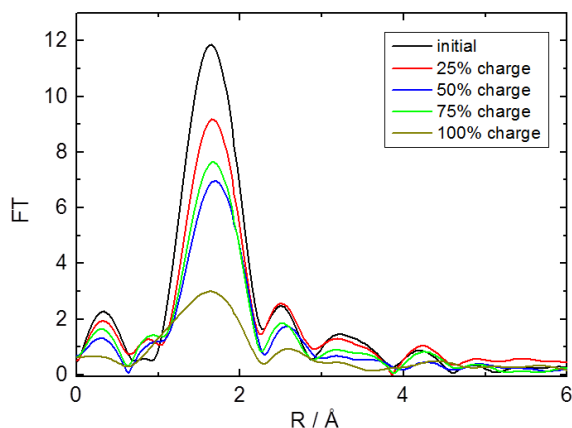


Fig. 3. Fourier transform of EXAFS oscillation at P K-edge for charged $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-AB}$ electrodes.