

R1530

X線吸収分光測定による新規硫化物全固体電池正極の 反応機構解明

Reaction Mechanism of new sulfide All-solid-state Lithium Secondary Battery by measuring XAFS

折笠 有基^a, 齋藤 弘平^a, 森 拓弥^a, 計 賢^b, 松山 拓矢^b, 林 晃敏^b, 辰巳砂 昌弘^b,
光原 圭^c, 太田 俊明^c, 内本 喜晴^a

Yuki Oriokasa^a, Kohei Saito^a, Takuya Mori^a, Takashi Hakari^b, Takuya Matsuyama^b, Akitoshi Hayashi^b,
Masahiro Tatsumisago^b, Kei Mitsuhara^c, Toshiaki Ohta^c, Yoshiharu Uchimoto^a

^a 京都大学大学院人間・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

^a Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, ^b Graduate School of
Engineering, Osaka Prefecture University, ^c The SR Center, Ritsumeikan University

有機電解液を不燃性の無機固体電解質に置き換えた全固体リチウム二次電池の研究が盛んに行われている。全固体電池の実用化に向けては、より一層の電池の高容量化が必要となってくる。電池の特性向上のためには、電極活物質の充放電前後における電子状態の変化を明らかにし、電極活物質の充放電反応機構を理解することが重要であると考えられる。そこで本研究では、充放電後のアモルファス TiS_3 電極に対して軟 X 線を用いた XAS 測定を行い、電極活物質中の主に硫黄の電子状態を調べた。

All-solid-state lithium secondary battery using sulfide electrolyte is one of candidate for next-generation energy storage devices. Amorphous MS_3 (M: Ti, Mo) electrode active materials show high capacity for cathodes. The cells with amorphous TiS_3 (a- TiS_3) electrodes showed the reversible capacity of about 550 mAh g⁻¹ for 10 cycles. In order to investigate electronic structure during charge-discharge reaction, soft X-ray absorption spectroscopy of charged-discharged cathode materials were performed.

Keywords: Battery, S K-XANES, Energy storage

背景と研究目的:

近年、エネルギー問題に対する関心の高まりとともに、エネルギー貯蔵用、電気自動車用などの二次電池に注目が集まっている。これらの用途に対し、二次電池には高エネルギー密度、高い安全性、低コスト、高寿命など多岐にわたる性能が要求され、現在これらの用途に対してリチウムイオン二次電池が最有力視されている。しかし、リチウムイオン二次電池の電解質には有機電解液がもちいられており、発火や液漏れといった危険性を含んでいる。

全固体リチウムイオン二次電池は電解質に化学的に安定な無機固体電解質を用いているため、発火や液漏れといった問題が少なく、従来の物に代わる新しいリチウムイオン二次電池として注目を集めている。加えて、硫化物系材料を用いられることや、固体電解質の電位窓が高いため、高電位電極材料を用いられるというメリットも存在する。

しかし、固体電解質にはいくつかの課題が存在する。その1つとして挙げられるのが、電解質の粒子同士、あるいは電解質-電極活物質粒子界面におけるイオン伝導抵抗が高いことである。そこで、注目されているのが硫化物固体電解質である。

硫化物系固体電解質はやわらかく、セルを組む際に加圧することで粒界が少なくなり、比較的高い導電率を示すことが知られており^[1]、近年では有機電解液に匹敵するイオン導電率を示す電解質も報告されており^[2]、実用化が望まれると共に、適合性のある高容量な硫化物正極材料の適用も求められている。

硫化物系正極は反応機構が未知のものが多く、さらなる高容量化の指針を導出するために反応機構の解明が望まれる。本研究では、高容量な正極材料である Amorphous TiS_3 の XAFS 解析を行い、反応モデルを検討した。

実験:

1) Amorphous TiS_3 の合成

モル比1:1のTiS₂(高純度化学,99.9%)とS(99.98%,Aldrich)を370 rpm、40 hの条件でミリングすることでAmorphous TiS₃を得た。

2) Amorphous TiS₃の XAS測定

Amorphous TiS₃の充放電に伴う電子・局所構造変化について検討し、反応機構の違いをS K-edge XAFS解析により検討した。実験は立命館大学SRセンターにて行った。

結果、および、考察：

Amorphous TiS₃の充放電測定結果を以下の図に示す。

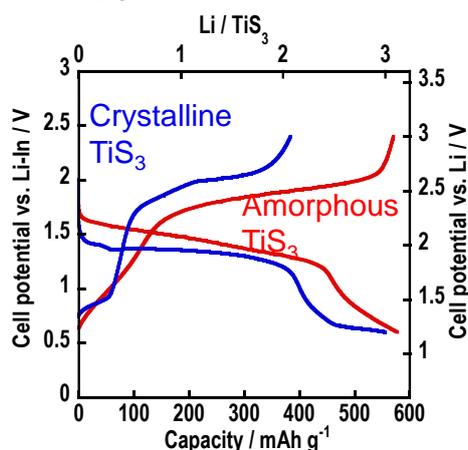


Fig. 1 硫化物固体電解質を用いた際のTiS₃電極の充放電曲線

放電容量は約 550mAh g⁻¹であり、Li⁺が約3mol分反応したことがわかった。この結果からLi⁺が3mol分TiS₃と反応する以下のような反応機構モデルが提案される。このモデルの妥当性を以下のXAFS解析により検証した。

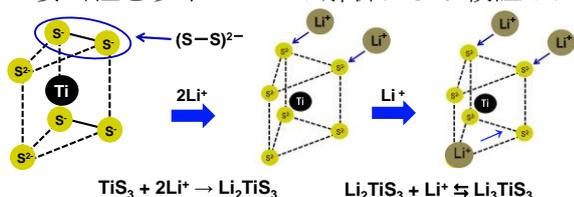


Fig. 2 TiS₃の反応機構モデル

S K-edge,XANES スペクトルを Fig. 3 に示す。この結果から1サイクル後には元の構造には完全に戻らないことがわかった。2 mol discharge以降の放電終期に電子構造の大きな変化が伴うことがわかった。これは充放電結果とも一致する。ピークトップの減少から(S-S)²⁻結合の減少が予測される。また、discharge後のピーク形状がpristineのものとは比べると大きく変化し、このことからSがredoxに寄与していることがわかった。

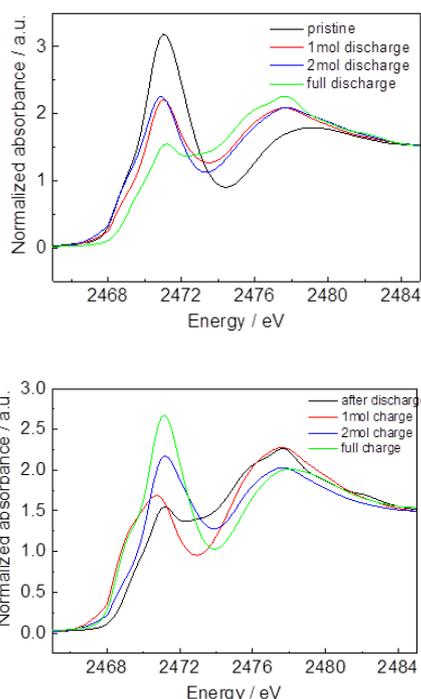


Fig. 3 (上)放電過程および(下)充電過程のTiS₃電極におけるS K-edge XANES

S K-edge EXAFSの動径構造関数を Fig. 4 に示す。このデータの第一近接のピークの低エネルギー側にS-Sに起因するピーク、高エネルギー側にS-Tiに起因するピークが存在するが、距離が近いために重なり、1つのピークに見える。また、満放電時に大きな構造の乱れが予測され、これは充放電結果と一致する。

充放電測定から2Li⁺反応以降は反応機構が異なる。S K-edge XANESから放電時に(S-S)²⁻が減少・full放電時のスペクトルが大きく変化したことから、構造の大きな変化が予測される。S K-edge EXAFSでは放電時にS-S結合の大きな構造の乱れが生じることが予測された。これらの結果から、2 mol dischargeまではTiS₃にLi⁺がインターカレーションする反応が進行するが、full dischargeではTiの一部がredoxする反応が起こることが予測される。

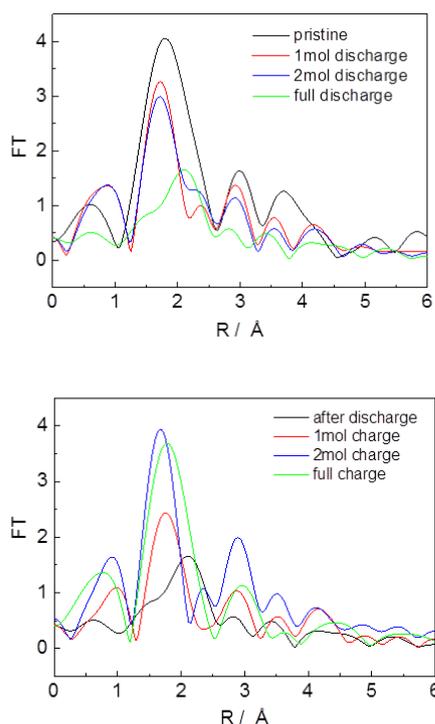


Fig. 4 (上)放電過程および(下)充電過程の TiS_3 電極における S K -edge EXAFS 動径構造関数

文 献

- [1] A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Sci. Rep.*, **3**, 2261 (2013).
 [2] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nature Materials*, **10**, 682 (2011).

論文・学会等発表 (予定)

- [1] T. Matsuyama, M. Deguchi, K. Mitsuhashi, T. Ohta, T. Mori, Y. Orihara, Y. Uchimoto, Y. Kowada, A. Hayashi, M. Tatsumidago, *J. Power Sources*, **313**, 104 (2016).
 [2] 計 賢, 出口 美奈子, 光原 圭, 太田 俊明, 齊藤 弘平, 折笠 有基, 内本 喜晴, 小和田 善之, 林 晃敏, 辰巳砂 昌弘, 第 56 回電池 討論会, 1F13
 [3] 松山 拓矢, 出口 三奈子, 光原 圭, 太田 俊明, 森 拓弥, 折笠 有基, 内本 喜晴, 小 和田 善之, 林 晃敏, 辰巳砂 昌弘, 第 56 回 電池討論会, 1F09