

RS1502

次世代リチウム全固体電池の構造解析に関する研究

Structural analysis of the next-generation all-solid-state lithium batteries by XAFS measurements

竹内友成^a, 蔭山博之^a, 小島敏勝^a, 光原圭^b, 小川雅裕^b, 山中恵介^b, 太田俊明^b
Tomonari Takeuchi^a, Hiroyuki Kageyama^a, Toshikatsu Kojima^a, Kei Mitsuhashi^b, Masahiro Ogawa^b,
Keisuke Yamanaka^b, and Toshiaki Ohta^b

^a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

直鎖アルコールおよび単体硫黄を原料に用い、リフラックス反応により作製した新規な有機硫黄材料について、有機電解液を用いたセルにおける充放電機構を XAFS 測定により調べた。また、酸化物正極活物質 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ および硫化物固体電解質 $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ を用いて作製した全固体電池について、イメージング XAFS により遷移金属の価数変化を 2 次元情報として取り出し、電極の反応分布を評価する手法について検討した。

We have prepared new-type organosulfur cathode materials by sulfurizing primary alcohols, and their charge/discharge mechanism with liquid electrolyte was examined by XAFS measurements. Also, we assembled all-solid-state cells with $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ cathode material and $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ solid electrolyte, and the inhomogeneity of the electrochemical reaction was examined via the distribution of valence state of transition metals by a two-dimensional XAFS imaging system.

Keywords: organosulfur cathode material, All-solid-state battery, Ni K-XAFS imaging, S K-XAFS

背景と研究目的: リチウム全固体電池は、安全性の向上や高エネルギー密度化が期待される、次世代型蓄電池の候補の一つである。現在、その充放電特性の向上を目指して研究開発が行われているが、性能向上のキーとなるのは電極活物質/固体電解質界面の設計である。良好な界面構造の構築のためには、まず活物質自体の充放電反応機構を把握し、電解質との界面における微細構造や状態を調べておく必要がある。

本研究では、全固体電池の正極材料の候補である硫化物および酸化物のモデル物質として有機硫黄系材料および $\text{Li}(\text{Ni,Co,Mn})\text{O}_2$ を対象に、XAFS を用いた充放電反応機構等の検討を行った。有機硫黄電極材料については、従来報告例の多い炭素との複合体[1-2]ではなく、直鎖アルコールを硫化した新規材料 (SAC; sulfurized alcohol composite) を対象に、その充放電に伴う構造変化および構成元素の価数変化等を、S K 端 XAFS 測定により調べた。充放電については、全固体電池の前段階として有機電解液を用いたセルで行い、

比較検討用の基礎データとした。一方、 $\text{Li}(\text{Ni,Co,Mn})\text{O}_2$ については、固体電解質との界面を検討する前段階として、全固体電池に組み上げて充放電した際の遷移金属元素 (特に Ni K 端) の 2 次元イメージング XAFS 測定から充放電反応分布を調べ、固体電解質との界面における状態変化を調べるための基礎データとした。

実験: SACは、1-Nonanolと単体硫黄を窒素雰囲気下、400°Cに加熱後、300°Cで未反応硫黄を除去することにより作製した。これを有機電解液 (1M $\text{LiPF}_6/(\text{EC}+\text{DMC})$) を用いて 1-3V の電圧範囲で充放電させた。一方、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ を用いた全固体電池については、固体電解質 $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ と混合したスラリーを塗工した正極層と、同様に黒鉛を用いてスラリー塗工した負極層および電解質層を積層させ、加圧下で 2.5-4.2V の電圧範囲で充放電させた。

上記の SAC 電極については、立命館大学 SR センター BL-13 において S K 端 XAFS 測定を行った。一方、 $\text{Li}(\text{Ni,Co,Mn})\text{O}_2$ 正極を用いた

全固体電池については、BL-4においてNi, Co, Mn K端2次元イメージングXAFS測定を行った[3]。

結果および考察： 得られた SAC は黒色の粉末で、XRD 測定からは明瞭な回折ピークは認められず、高分解能 TEM 観察からも明確な格子縞は観察されなかった。元素分析の結果からは、60 重量%以上の硫黄を含んでおり、炭素は約 35 重量%、水素は約 0.3 重量%の含有量で、酸素および窒素は検出限界以下であることが分かった。有機電解液を用いた充放電試験においては、初期放電容量は約 900mAh/g を超える値を示した。この試料の充放電に伴う S K 端 XANES スペクトルおよび動径構造関数を Fig. 1 に示す。XANES スペクトルに見られる各成分については、2469eV が S=C<または S₂²⁻からの遷移、2472eV が孤立 S または -S-S-S-内部遷移、2473eV が S-CH 混成軌道からの遷移と推察される。充放電に伴い、2473eV 付近のピークが充放電時にも残り、また、2480eV 付近のピークが充電時に再出現することが分かる。また動径構造関数からは、充電時でも硫黄の S-S 結合に近いところにはピークがなく、かなり短い距離に現れることが分かる。この第一近接ピークの高さは、硫黄の S-S 結合ピークの 1/4 程度の高さであり、これは、このピークが、S-軽元素の成分をかなり含んでいることを示唆している。

一方、Li(Ni,Co,Mn)O₂ 正極を用いた全固体電池については、まずベンチマークとして、各遷移金属原子の充放電に伴う価数変化を有機電解液を用いたセルで確認した。SOC 0% および 100% の試料について Ni, Co, Mn の各 K 端 XAFS 測定を行ったところ、Mn K 端 XAFS については、XANES 部分はほとんど変化せず、動径構造関数もほぼ同一であった。また Co K 端 XAFS については、XANES 部分および動径構造関数が若干変化したもの、その変化量は比較的小さく、遷移金属原子の価数の 2 次元マッピングへの適用は難しいと考えられた。一方、Ni K 端 XAFS については、Fig. 2 上に示す通り、XANES スペクトルが明瞭にシフトし、更に動径構造関数も Ni-O 距離が明瞭にシフトすることが分かり、価数変化を 2 次元表示することで電極の反応分布を表示できる可能性が示唆された。

そこで、上述した全固体電池 Graphite/SE/Li(Ni,Co,Mn)O₂ について、充電状態の異なる試料 (sample 1C : 充電容量約 40mAh/g、sample 1X : 充電容量約 120mAh/g) の Ni K 端

XAFS 測定を行い、吸収強度を 2 次元表示した。結果は Fig. 2 下に示す通り、各充電深度で Ni 価数の分布状態、すなわち充電反応分布状態が異なることが分かった。

文 献

[1] X. Ji et al., *Nature*, **8**, 500 (2009).
 [2] J. Fanous et al., *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1169 (2013).
 [3] M. Katayama et al., *J. Synchrotron Rad.*, **19**, 717 (2012).

論文・学会等発表 (予定)

[1] 竹内友成、小島敏勝、蔭山博之、長井龍、太田璋、第 56 回電池討論会 (名古屋 2015.11)
 [2] T. Takeuchi, T. Kojima, H. Kageyama, H. Kobayashi, K. Mitsuhara, M. Ogawa, K. Yamanaka, T. Ohta, R. Nagai, and A. Ohta, IMLB2016 (Chicago, 2016.6)

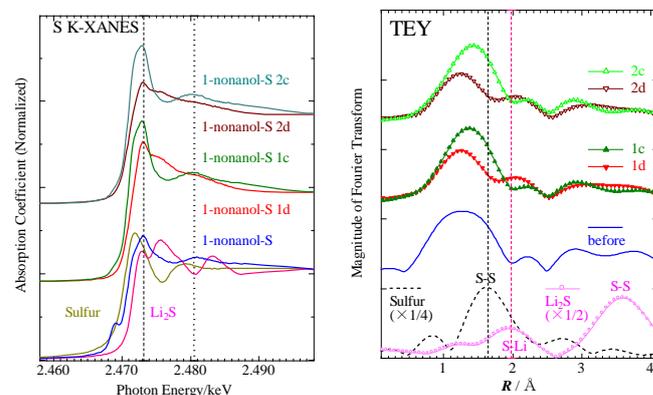


Fig. 1 S K-edge XANES spectra and radial distribution function for the SAC sample.

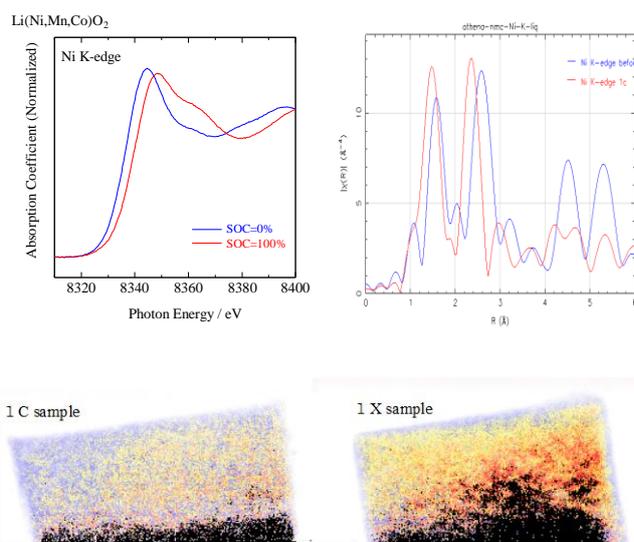


Fig. 2 Ni K-edge XANES spectra (top left) and radial structure functions (top right) for SOC 0% and 100% electrode; (bottom) two dimensional XAFS images for all-solid-state Graphite/SE/Li(Ni,Co,Mn)O₂ cells at different charged state.