

S18010・S18029

軟 X 線吸収分光法を用いた全固体電池硫黄正極の 電子構造解析

Electronic structure analysis of sulfur electrode for all-solid-state batteries by soft X-ray absorption spectroscopy

山本 健太郎, 肖 遙, 内本 喜晴^a
Kentaro Yamamoto, Xiao Yao, Yoshiharu Uchimoto

京都大学大学院人間・環境学研究科
Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University,

e-mail: yamamoto.kentaro.4e@kyoto-u.ac.jp

固体電解質を電解質に用いる Li/S 電池は高重量エネルギー密度が見込めることから次世代の蓄電池として期待されている。しかしながら、固体電解質中での硫黄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。本研究では固体電解質を電解質に用いた際の硫黄正極の初回放電過程における電子構造を S K-edge の XAFS 測定により解析した。初回放電時には反応進行に伴い、ポリスルフィドを経由して S₈ から Li₂S へと変化していくことが明らかとなった。

The all-solid-state lithium-sulfur battery is one of the promising candidates for next generation batteries because of the high gravimetric energy density. However, the reaction mechanism has not been clearly understood, and the material design principle has not been determined. In this study, the electronic structure of the sulfur electrode for all-solid-state batteries system in the initial discharge process was examined by soft X-ray absorption spectroscopy for S K-edge. The measurements proved that the sulfur electrode structure changed from S₈ to Li₂S via polysulfide during discharge process.

Keywords: All-solid-state batteries, sulfur electrode, soft X-ray absorption spectroscopy

背景と研究目的

リチウムイオン電池はパソコン・携帯電話のポータブルデバイスを超えて、自動車用および定置用の大型蓄電デバイスへの用途拡大が進んでいる。近年は世界的なシェア獲得争いが顕著であり、我が国の地位を確固たるものにするべく、研究開発が産官学連携で進められている。開発課題として、特にリチウムイオン電池の高容量化が至上命題であり、その中でも容量を制限している正極材料の革新が必須である。しかしながら、リチウムイオン電池の商用化から25年となる現在でも、3d遷移金属を用いた酸化物が主流であり、正極材料の理論エネルギー密度は向上していないのが現状である。次世代の正極材料として高い理論容量 (1672 mAh/g) を有する硫黄正極が注目されている。しかし、硫黄正極にはLi挿入反応時に生じるLi₂Sn(n = 8-4)が電解液に溶出するため、サイクル特性が乏しいという欠点がある。この問題を解決するには液体の電解質ではなく固体の電解質を用いることが有効であると考えられる。しかし、固体電解質を用いた際の硫黄正極の電子構造変化は明らかになっておらず、材料設計指針が確立していないのが現状である。本課題では固体電解質を用いた初回充放電過程における硫黄正極の電子・局所構造を軟X線吸収分光法により解析し、電気化学特性との相関性を明らかにすることを目的とする。得られた知見は固体電解質を電解質として用いた場合の硫黄正極の電気化学特性の向上につながる事が期待される。

実験

硫黄 : メソポーラスカーボン : 硫化物固体電解質 = 40 : 20 : 40 wt% で混合したものを正極、Li-I

合金を負極として用い、硫化物固体電解質を正極、負極で挟んだ圧粉体型の二極式を作製した。定電流放電測定により、放電深度を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、正極を取り出した。正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に搬送した。XAFS測定はGe(111)分光結晶を用い、S K-edgeのエネルギー領域について電子収量法にて行った。

結果、および、考察：

硫黄正極は初期放電において約 1.25 V (vs. Li-In)で単一の電位平坦部が見られ、約 1050 mAh/g の容量を示した。電位平坦部が単一であったことから、液体電解質とは異なる機構で反応が進行していると考えられる[1]。

今回測定した XAFS からは放電反応により、硫黄の電子構造が大きく変化することが明らかとなった。Figure 1 に各放電状態における S K-edge XANES スペクトルを示す。このスペクトルは S の 1s 軌道から 3p 軌道への遷移に対応している。充電前 (pristine) では 2472 eV 付近にピークが観測された。このピークは S_8 由来のものと考えられる[2]。放電反応の初期から中期にかけては、2472 eV 付近のピーク強度が減少し、2470 eV と 2476 eV 付近のピーク強度が増大した。放電反応の中期から後期にかけては、2470 eV と 2472 eV 付近のピーク強度が減少し、2476 eV 付近のピーク強度が増大した。2476 eV 付近のピークは Li_2S 由来のものと考えられる[2]。2470 eV 付近のピークはポリスルフィド由来だと考えられる[2]。この結果は全固体電池において硫黄正極がポリスルフィドを経由して S_8 から Li_2S へと変化していることを示すものである。

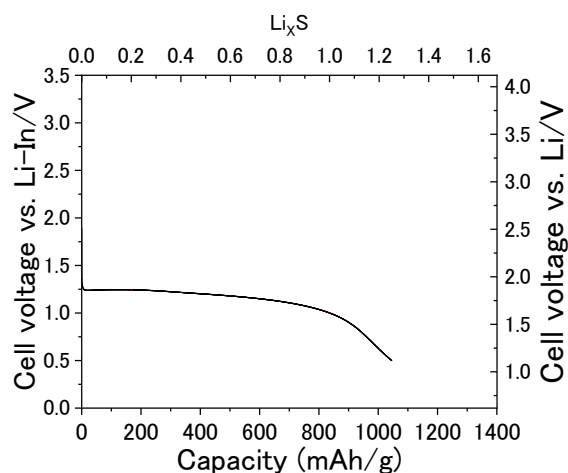


Fig. 1. Initial discharge curve of the sulfur electrode.

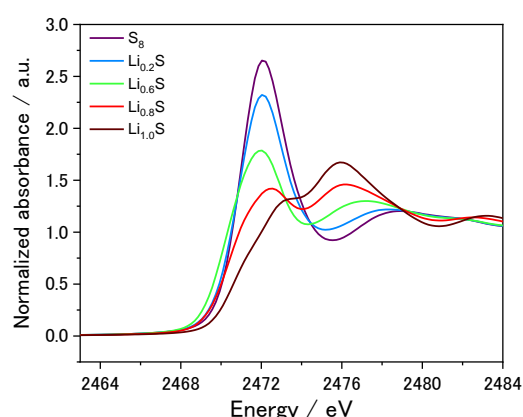


Fig. 2. S K-edge XANES spectra of the sulfur electrode in initial discharge process.

参考文献

- [1] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick and J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2012**, 11, 19.
 [2] A. Vizintin, L. Chabanne, E. Tchernychova, I. Arcon, L. Stievano, G. Aquilanti, M. Antonietti, T.-P. Fellinger, R. Dominko, *J. Power Sources* **2017**, 344, 208.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は第 60 回電池討論会にて成果公開予定である。