

S22003

岩塩型硫化物系材料におけるアニオンレドックス反応に関する研究

Study on anionic redox for sulfide-based metal materials with disordered rocksalt structure

篠田 美雪^a, 藪内 直明^a, 柴田 大輔^b, 太田 俊明^b
Miyuki Shinoda^a, Naoaki Yabuuchi^a, Daisuke Shibata^b, and Toshiaki Ohta^b^a横浜国立大学理工学府, ^b立命館大学 SR センター^aDepartment of Chemistry and Life Science, Yokohama National University,^bThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: yabuuchi-naoaki-pw@ynu.ac.jp

アニオンレドックスを利用するリチウムイオン二次電池用酸化物正極材料が広く研究されている。しかし、これら材料は高いエネルギー密度を有している一方で、サイクル特性の向上が課題となっている。本研究ではアニオンレドックスのモデル材料として硫化物系材料である $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{S}_2$ に着目して研究を行った。硫化物系材料ではアニオンレドックスの可逆性が高く、また、硫化物イオンの電荷補償が可逆的に進行することが、硫黄の K 吸収端での X 線吸収分光測定を行うことで明らかとなった。

In recent years, the demand for lithium-ion batteries is growing rapidly all over the world. To further increase the energy density, oxide-based electrode materials with anionic redox have been extensively studied as advanced positive electrode materials. However, the reversibility of anionic redox reaction for oxide-based materials is not acceptable for practical applications. In this study, to study the factors affecting reversibility of anionic redox, sulfide-based positive electrode material, $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{S}_2$, with a cation-disordered rocksalt structure, is studied. Much improved reversibility of anionic redox is achieved for $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{S}_2$, and the reversible anionic redox is evidenced by S K-edge X-ray absorption spectroscopy.

Keywords: Li-ion Battery, Positive Electrode, S K-edge, Anionic Redox**背景と研究目的**

近年、リチウムイオン電池の需要が世界中で急速に高まっている。そのエネルギー密度を向上させるため、リチウム過剰系酸化物材料が酸化物のアニオンレドックスを利用する高容量正極材料として研究されている。しかし、現状では電池材料として実用化するためにはアニオンレドックスの可逆性が不十分であり酸素脱離を生じるという課題を有している。一方、酸化物系ではなく硫化物系正極材料で岩塩構造を有する Li_2TiS_3 はアニオン種である硫化物イオンの可逆的な酸化還元反応により、理論容量に相当する高容量を示す¹⁾。また、酸素と同じアニオンレドックスにも関わらず、硫化物材料では高い可逆性を示すという特徴を有している。一方、層状型構造を有する Li_2TiS_3 は電気化学的に不活性であり²⁾、このような構造の異なる材料におけるアニオンレドックスの活性化・不活性化の起源は明らかにはなっていない。

そこで、本研究では、リチウム含有硫化物系正極材料である $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{S}_2$ をモデル材料として研究対象に設定し、電気化学特性に与える各種の要因を検討するため、テングダー-X 線を用いた吸収分光法アニオンレドックスに立脚した高エネルギー密度を実現する新規酸化物・硫化物系正極材料の実現の可能性について議論する。

実験

$\text{LiMn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{S}_2$ は原料の Li_2S 、 MnS 、及び TiS_2 を混合後、遊星型ボールミル装置を用いてメカニカルミリングにより合成した。また、メカニカルミリング後の試料を $500\text{ }^\circ\text{C}$ で 3 時間熱処理を行い、高結晶性の試料を得た。合成した各試料の結晶構造は X 線回折測定を用いて確認した。合成した試料を正極活物質として使い、導電助材にアセチレンブラック、バインダーに PVdF を用いて合材電極を作成した。集電体にはアルミ箔を用いた。電解液には電気化学特性評価に一般的に用いられる $1\text{ M LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC} = 30:70\text{ vol}\%$ を使用した。電気化学特性は室温で二極式電気化学セルを用いて定電流充放電試験により評価した。

結果、および、考察：

Figure 1 に $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{S}_2$ の Mn K 吸収端、及び、S K 吸収端の測定結果を示す。Mn K 吸収端のスペクトルより、構造中の全てのリチウムが脱離可能な 3.5 V まで充電したにもかかわらず³⁾、ピークの変化は確認されなかった。このことから、 3.5 V 以下の電圧範囲では Mn の酸化還元による電荷補償の寄与が無いことが観測された。これは、酸化物系材料とは明確に異なる挙動である。一方、S K 吸収端のスペクトルは、 3.5 V まで充電すると S K 吸収端の明確なスペクトルの変化と一部のピークが高エネルギー側にシフトすることが確認された。このピーク変化より、硫黄のアニオンレドックスが活性化していることを明確に示す結果である。また、放電後には元のスペクトルに戻っており、その可逆性は高いことがわかる。これらの結果より、 $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{S}_2$ では電荷補償機構は主にアニオンレドックスで進行しており、カチオン種の影響は非常に限定されると考えられる。これは酸化物材料と比較して硫化物系材料では作動電圧は低いが、アニオンレドックスが安定に進行することで優れたサイクル特性を実現していると考えられる。

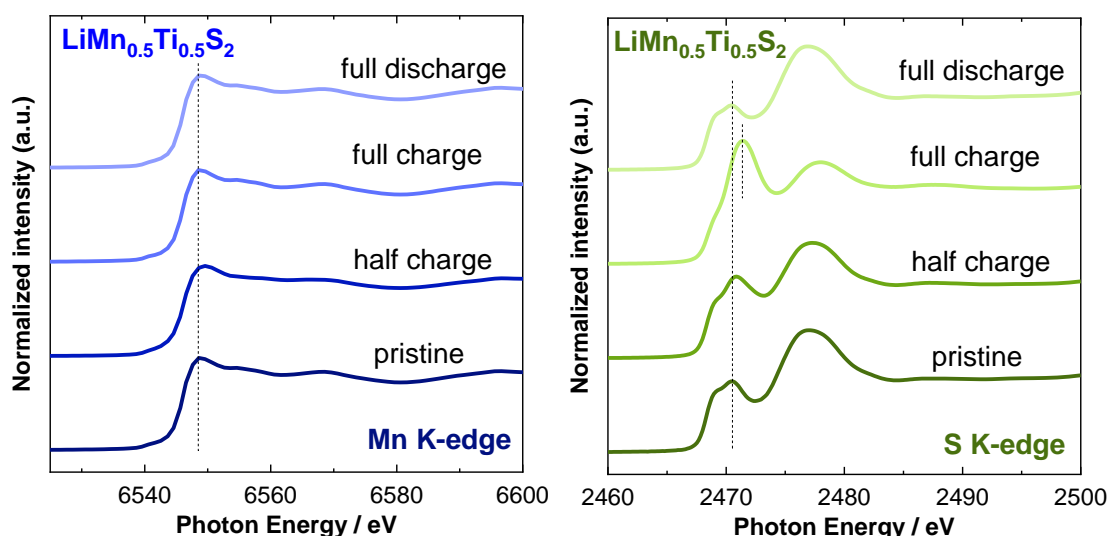


Fig. 1. Mn K-edge and S K-edge XAS spectra of $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{S}_2$ before and after charge.

参考文献

- [1] Atsushi Sakuda *et al.*, *Scientific Reports*, **8**, 15086 (2018).
- [2] F Flamary-Mespoulie *et al.*, *Energy Storages Materials*, **26**, 213 (2020).
- [3] Miyuki Shinoda, Hongahally Basappa Rajendra, and Naoaki Yabuuchi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **5**, 2642 (2022).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

本研究成果に関する論文は、Fig. 1 の結果を使った論文を執筆中である。