



## 硫化物正極の電子状態解析

肖 遥, 山本 健太郎, 内本 喜晴  
京都大学大学院人間・環境学研究科

キーワード：全固体リチウムイオン電池, 硫化物正極, 軟 X 線吸収分光法

### 1. 背景と研究目的

電気自動車用電源としてリチウムイオン二次電池(LIB)を利用する場合には、エネルギー密度、パワー密度、高低温特性、安全性、寿命を大幅に向上させる必要がある。近年では高い安全性と高いエネルギー密度を両立するため、全固体 LIB の開発が求められている。エネルギー密度向上のためには新規正極材料の開発が必要とされており、硫化リチウム正極は高い理論容量 (1166 mAh/g) を有していることから、次世代の正極材料として期待されている。しかしながら、硫化リチウム正極は電子伝導度、イオン伝導度が低いため、出力特性が悪いことが課題となっている。申請者らのグループは硫化リチウムを金属硫化物およびヨウ化リチウムと均一に混合した電極を作製することで、出力特性を向上させられることを見出している。これは遷移金属硫化物が電子伝導体として寄与しているためだと予想されるが、充放電時に遷移金属がどのような電子状態で存在するのかは明らかになっていない。本研究では種々の充放電測定を行なった硫化リチウム/金属硫化物/ヨウ化リチウム混合電極に対して、X 線吸収分光測定を行うことで金属硫化物の電子構造変化を捉え、反応機構を明らかにすることを目的とした。

### 2. 実験内容

$(100-x)(0.75\text{Li}_2\text{S}-0.25\text{V}_2\text{S}_3)-x\text{LiI}$  ( $x=0, 10$ ) は  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{V}_2\text{S}_3$ ,  $\text{LiI}$  を量論比でボールミル混合することで合成した。合成した  $(100-x)(0.75\text{Li}_2\text{S}-0.25\text{V}_2\text{S}_3)-x\text{LiI}$  を正極、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$  を固体電解質、 $\text{Li-In}$  を負極として二極式の圧粉体セルを構築し、 $25^\circ\text{C}$ ,  $0.13 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度で定電流充放電試験を行った。2 サイクル目の充電後セルをグローブボックス中で解体し、トランスファーベッセルに充填して大気非暴露状態のまま軟 X 線吸収分光測定を行った。測定はあいちシンクロトン光センターの BL1N2 にて V L-edge について行った。

### 3. 結果および考察

Fig.1 に充電前後の  $(100-x)(0.75\text{Li}_2\text{S}-0.25\text{V}_2\text{S}_3)-x\text{LiI}$  ( $x=0, 10$ ) の V L-edge の XANES を示す。  $0.75\text{Li}_2\text{S}-0.25\text{V}_2\text{S}_3$  (Fig. 1a) では  $100 \text{ mAhg}^{-1}$  までは XANES が高エネルギー側へシフトしていることから、 $0-100 \text{ mAhg}^{-1}$  の領域では V による電荷補償が起こっていることが明らかとなった。  $90(0.75\text{Li}_2\text{S}-0.25\text{V}_2\text{S}_3)-10\text{LiI}$  (Fig. 1b) では  $200 \text{ mAhg}^{-1}$  までは XANES が高エネルギー側へシフトしていることから、 $0-200 \text{ mAhg}^{-1}$  の領域では V による電荷補償が起こっていることが明らかとなった。

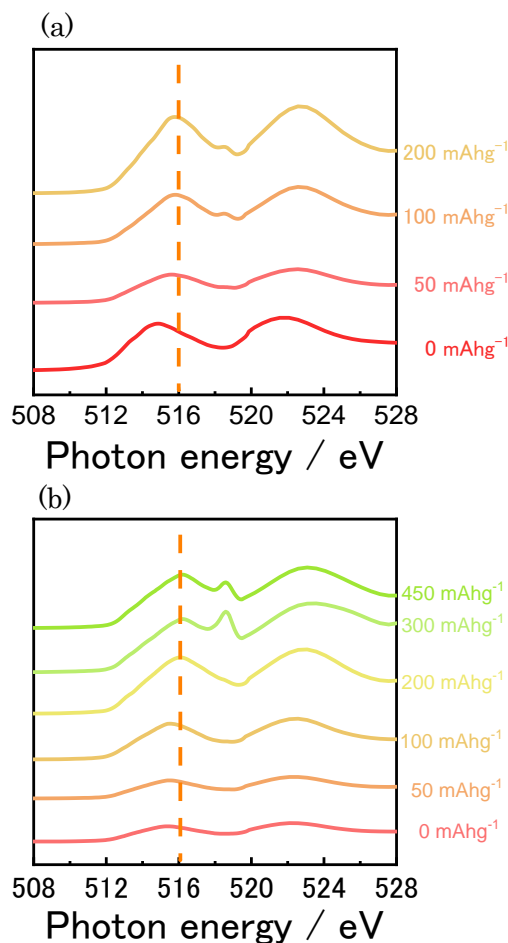


Fig. 1. 2nd 充電時における(a) $0.75\text{Li}_2\text{S}-0.25\text{V}_2\text{S}_3$  と (b) $90(0.75\text{Li}_2\text{S}-0.25\text{V}_2\text{S}_3)-10\text{LiI}$  の V L-edge の XANES