



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・環境学研究所

キーワード：全固体リチウムイオン電池, 硫化物固体電解質, 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。特に安全性については、蓄電池の大型化と共にその問題が顕著となり、これを早急に克服する必要がある。申請者は、電解質に硫黄系無機固体電解質を用い飛躍的にエネルギー密度を向上させた電池系の開発を行っている。この電池系は、既存の LIB と比較して、有機電解液による発火の危険性が抑えられ、非常に高い安全性を確保できる。これまでに、開発されてきた無機固体電解質は、既存の有機電解液系と比較して、導電率が劣っている。今後、液系電解質を上回る導電率を実現するためには、無機固体電解質の局所構造を正確に把握し、これを材料設計指針に反映させることが重要なのは言うまでもない。典型的な $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系硫化物固体電解質にヨウ化物イオンをドーピングするとイオン伝導度が向上し、熱処理を行うとイオン伝導度が変化することが報告されているが、その理由は明らかになっていない。本研究ではヨウ化物イオンをドーピングした Li_3PS_4 固体電解質の熱処理前後の電子・局所構造変化を X 線吸収分光測定により明らかにすることを目的とした。

2. 実験内容

Li_2S , P_2S_5 , LiI を量論比でボールミル混合することで $70\text{Li}_3\text{PS}_4 - 30\text{LiI}$ を合成した。合成した $70\text{Li}_3\text{PS}_4 - 30\text{LiI}$ を Ar 雰囲気下で 200°C , 2h 熱処理を行った。得られたサンプルをグローブボックス中でトランスファーベッセルに充填し、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 BL6N1 にて P K-edge について行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に熱処理前後の $70\text{Li}_3\text{PS}_4 - 30\text{LiI}$ の P K-edge の XANES と EXAFS より得られた動径分布関数を示す。XANES (Fig. 1a) では熱処理を行うことで 2148 eV のピーク強度の減少が観測された。また動径構造関数(Fig. 1b)では熱処理を行うことで 1.6 \AA における P-S 結合由来のピーク強度の減少が観測された。以上から熱処理により $70\text{Li}_3\text{PS}_4 - 30\text{LiI}$ の P 周りの電子・局所構造が変化していることが明らかとなった。

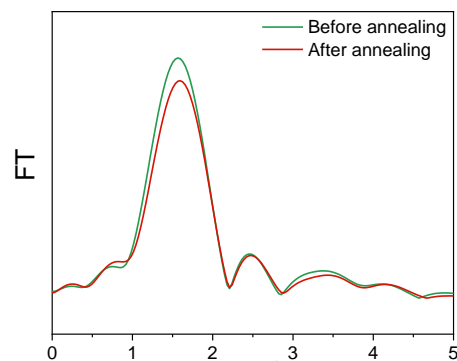
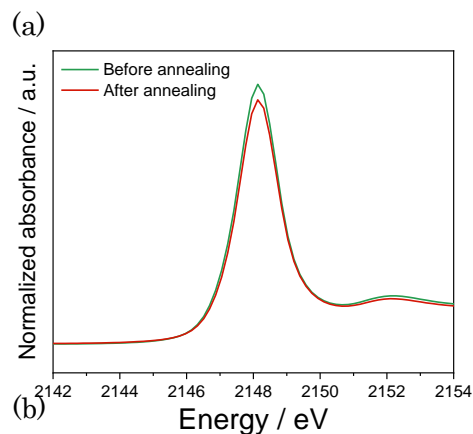


Fig. 1. 熱処理前後の $70\text{Li}_3\text{PS}_4 - 30\text{LiI}$ の P K-edge の (a)XANES, (b)動径分布関数