



## 硫化物正極内モルフォロジー変化の解析

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, 硫化物正極, X線小角散乱

### 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。これは充放電反応時に電極内でヨウ化リチウムのドメインが形成し、イオン伝導パスとして機能しているためだと予想される<sup>1</sup>。しかし、実際にどのような状態で存在するのかは明らかになっていない。本研究では充放電反応後における硫化リチウム/金属硫化物/ヨウ化リチウム混合電極内の構造変化を捉えるために X 線小角散乱を用い、反応機構を明らかにすることを試みた。

### 2. 実験内容

(100-x)(0.75Li<sub>2</sub>S-0.25V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)-xLiI (x = 0, 10, 20) は Li<sub>2</sub>S, V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 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)(0.75Li<sub>2</sub>S-0.25V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)-xLiI を正極、Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> を固体電解質、Li-In を負極として二極式の圧粉体セルを構築し、25°C, 0.13 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度で定電流充電試験を行った。充電後セルをグローブボックス中で解体し、正極をキャピラリーに充填し、密閉した。X線小角散乱測定はいちシンクロトン光センターの BL8S3 にて行った。X線の波長は 0.92 Å とし、検出器には二次元検出器 (PILATUS) を用いた。

### 3. 結果および考察

Fig.1 に充電前後の(100-x)(0.75Li<sub>2</sub>S-0.25V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)-xLiI (x = 0, 10, 20) の X 線小角散乱の結果を示す。充電前(Fig. 1a)ではいずれのサンプルにおいても  $q = 0.6 \text{ nm}^{-1}$  付近にブロードなピークが見られたことからヨウ化リチウムの有無によらず規則的な構造が存在していることがわかった。充電後(Fig. 1b)ではいずれのサンプルにおいても充電前に見られた  $q = 0.6 \text{ nm}^{-1}$  付近のブロードなピークは無くなっており、新たなピークは観測されなかった。このことから充電時において形成していると予想されるヨウ化リチウムのドメイン構造の規則性は低いことが明らかとなった。

### 4. 参考文献

1. Takashi Hakari, Akitoshi Hayashi, and Masahiro Tatsumisago, *Adv. Sustainable Syst.* **2017**, 1, 1700017.

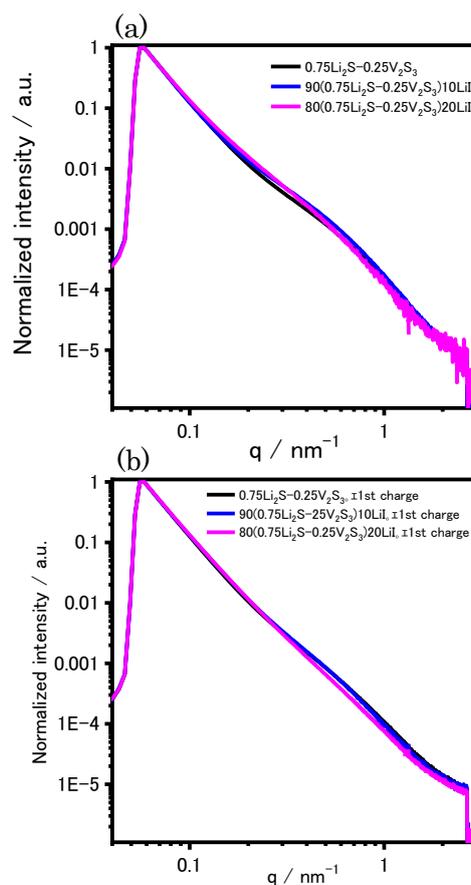


Fig. 1. 充電前(a)と充電後(b)の(100-x)(0.75Li<sub>2</sub>S-0.25V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)-xLiI (x = 0, 10, 20) の X 線小角散乱パターン