



新奇リチウム硫黄電池正極の充放電反応メカニズムの解析

渡邊 稔樹, 潘 雯麗, 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, 硫化物系固体電解質, 軟 X 線吸収分光法

1. 背景と研究目的

電気自動車の本格的な普及に向けて、蓄電池のエネルギー密度、パワー密度、高低温特性、安全性、寿命の大幅な向上が求められている。特に負極にリチウム、正極に硫化リチウムを使用した全固体リチウム硫黄電池（ASSLSB）は、高い理論容量と全固体であるための高い安全性により、典型的なリチウムイオン電池（LIB）の性能を超えることが期待されている。しかし、ASSLSB の正極合材には比較的大きな電子・イオン伝導体が必要なため、一般的に、カーボンや固体電解質などを正極材料に混ぜて電子・イオン伝導性を確保している。そのため、実用的なエネルギー密度は一般的な LIB よりもはるかに低くなっている。そこで、本研究では、金属硫化物を正極合材に添加することでカーボンや固体電解質を用いずに比較的高い電子・イオン伝導度を有する新規な正極合材を開発した。この正極合剤を組み込んだ ASSLSB は、室温で高い重量および体積エネルギー密度を示し、その性能は 500 サイクル以上減衰することなく安定であった。しかし、この正極合材の反応メカニズムは明らかになっていないため、各充電状態において各構成元素の化学状態を明らかにすることで、反応機構を明らかにすることを目的とした。

2. 実験内容

リチウム硫黄電池の正極に添加材を加えた電池を作製し、充放電を行い、初期状態から初回充電、初回放電までのいくつかのサンプルを用意した。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 S, P K-edge について全電子収量法および部分蛍光収量法により行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に各充放電状態の正極の部分蛍光収量法で測定した S K-edge の XANES を示す。標準試料 Li_2S 、 S_8 との比較から、初期状態から初回充電にかけては、 Li_2S から S_8 へと直接酸化されていることが分かる。一方、放電時には、2470 eV にショルダーピークが観察されたことから、 S_8 から Li_2S へと反応が進行する際に S_n^{2-} の多硫化物を生成しながら還元されていることが明らかになった。

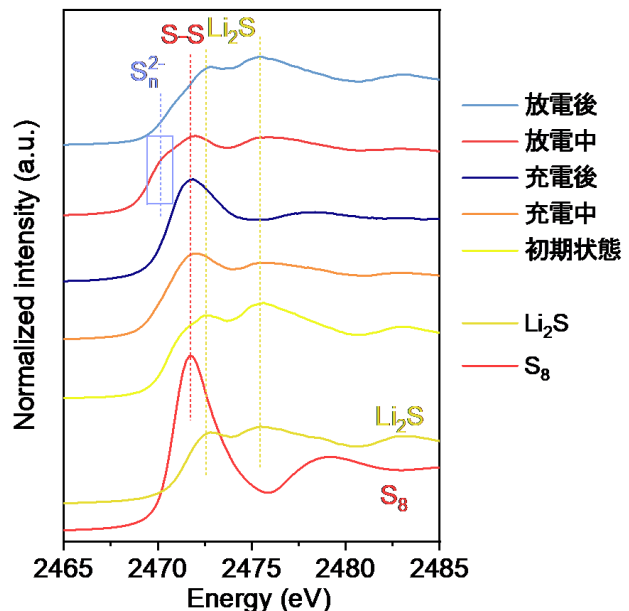


Fig. 1. 各充電状態における正極活物質の S K-edge XANES スペクトル