



# 充放電前後における電極活物質の化学状態解析

藤井 雄太  
北海道大学

キーワード：全固体リチウム二次電池，電極活物質，バナジウム

## 1. 概要

全固体電池は、高い安全性と高入出力特性を実現する次世代電池として注目されており、その研究開発が進められている。我々の研究グループでは全固体電池の電極活物質の研究を行っており、遷移金属硫化物の一種である  $VPS_3$  を全固体電池の電極活物質として利用できることを新たに見出した<sup>[1]</sup>。そこで本研究では、全固体電池での  $VPS_3$  のバナジウムの化学状態の変化を調べるため、充放電前後における  $VPS_3$  の V-K 吸収端 XAFS スペクトルを測定した。

$VPS_3$  の V-K 吸収端 XAFS スペクトルの吸収端の立ち上がりは、 $VPS_3$  に  $Li^+$  を反応させた 1 サイクル目の放電後、低エネルギー側にシフトした一方、 $Li_{1.5}VPS_3$  から  $Li^+$  を脱離した 1 サイクル目の充電後、高エネルギー側にシフトし、充放電前と 1 サイクル目の充放電後のスペクトルの形状は類似していた。従って、充放電前後で  $VPS_3$  の V の化学状態が可逆的に変化することが示唆された。

## 2. 背景と研究目的

全固体電池は、難燃性の固体電解質の使用により、高い安全性と高入出力特性を実現する次世代電池として期待されており、近年、国内外の自動車メーカーによる車載利用や量産化に関するニュースが取り沙汰されている。全固体電池の重要な課題の一つは高容量化であり、これまでには高容量な電極活物質として  $FeS_2$  や  $MoS_3$  など遷移金属硫化物が研究されている<sup>[2,3]</sup>。その中では、遷移金属硫化物の遷移金属や硫黄の酸化還元反応を理解することは重要であり、充放電時における遷移金属や硫黄の化学状態を明らかにすることは必須である。これまでに我々の研究グループでは、遷移金属硫化物の一種である  $VPS_3$  を全固体電池の電極活物質として活用できること（反応式： $VPS_3 + 1.5Li^+ + 1.5e^- \rightleftharpoons Li_{1.5}VPS_3$ ）を見出してきた<sup>[1]</sup>が、その充放電時の遷移金属の化学状態の変化は未解明のままである。そこで本研究では、全固体電池における  $VPS_3$  のバナジウムの化学状態の変化を明らかにすることを目的に、充放電前後における  $VPS_3$  の V の化学状態を XAFS により調べた。

## 3. 実験内容

バナジウム、赤リン、硫黄の単体を石英管中に真空封入し、470 °C で 1 か月間加熱することにより、 $VPS_3$  を合成した。得られた  $VePS_3$  を正極活物質として、メカニカルミリング法により作製した  $75Li_2S \cdot 25P_2S_5$  ガラスを固体電解質として、Li-In 箔を負極活物質として用いて、一軸加圧成型することにより全固体リチウム二次電池(Li-In/ $75Li_2S \cdot 25P_2S_5$  ガラス/ $VPS_3$ )を構築し、充放電試験をおこなった。(a) 充放電前、(b) 1 サイクル目の放電後、(c) 1 サイクル目の充電後の  $VPS_3$  正極活物質を回収し、それらの V-K 吸収端 XAFS スペクトルを測定した。

## 4. 結果および考察

充放電前後における  $VPS_3$  と V 金属の V-K 吸収端 XAFS スペクトルを、Figure 1 に示す。 $VPS_3$  に  $Li^+$  を反応させた(b) 1 サイクル目の放電後の XAFS スペクトルの吸収端の立ち上がりは、(a) 充放電前と比較して低エネルギー側にシフトした。一方、 $Li_{1.5}VPS_3$  から  $Li^+$  を脱離した(c) 1 サイクル目の充電後の

XAFS スペクトルの吸収端の立ち上がりは、(b) 1 サイクル目の放電後と比較して高エネルギー側にシフトし、その吸収端の立ち上がりは、(a) 充放電前と一致した。また、(a) 充放電前のスペクトルの形状は (c) 1 サイクル目の放電後のスペクトルの形状と類似しており、充放電前後で VPS<sub>3</sub> の V の化学状態が可逆的に変化していることが示唆された。

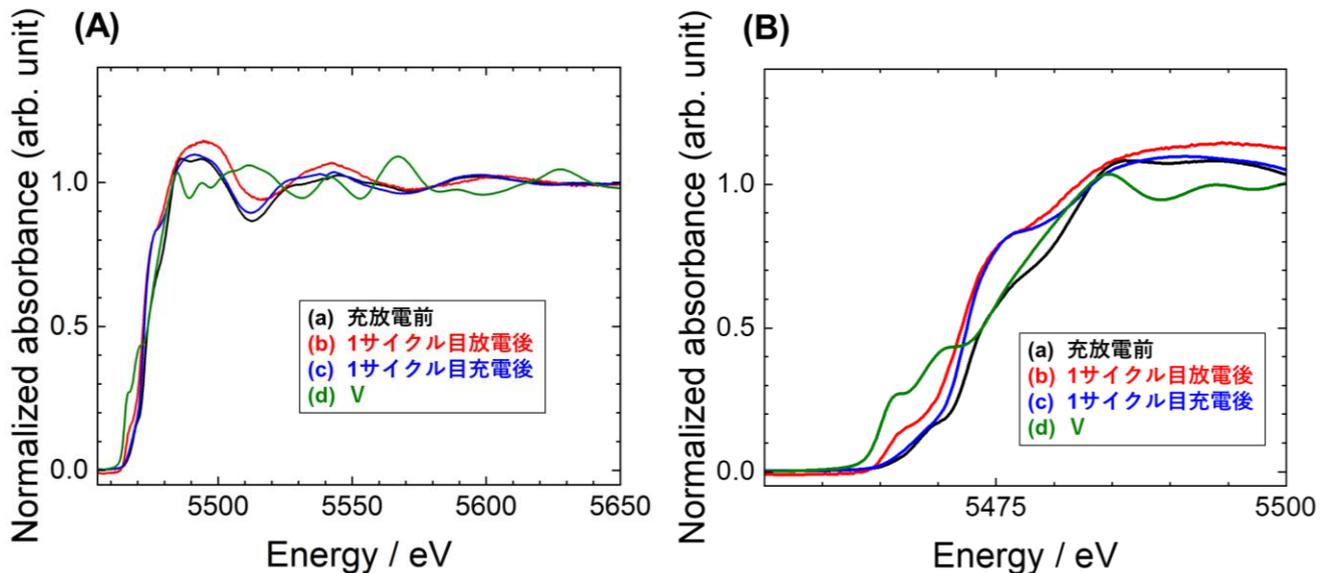


Fig. 2. (A) 充放電前後における VPS<sub>3</sub> の V-K 吸収端 XAFS スペクトルと、(B) その拡大図

## 5. 今後の課題

今回、充放電前後における VPS<sub>3</sub> の V-K 吸収端 XAFS スペクトル測定の結果、初期の充放電前後では、VPS<sub>3</sub> の V の化学状態が可逆的に変化していることが示唆された。しかしながら、VPS<sub>3</sub> を電極活物質に用いた全固体リチウム二次電池の可逆容量は、サイクルを繰り返すごとに徐々に低下することが確認されている。従って、VPS<sub>3</sub> を電極活物質に用いた全固体電池の劣化挙動の要因を解明することが、今後の重要な課題であると考えられる。

## 6. 参考文献

1. J. P. Mwiszerwa et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12, 18519.
2. T. Matsuyama et al., *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 14142.
3. 小市ら、日本セラミックス協会第 37 回秋季シンポジウム、要旨集 1L09.