



正極活物質における S の酸化状態解析

奈須 滉, 宮本 理気, 小林 弘明, 松井 雅樹
北海道大学

キーワード：ナトリウムイオン電池, 金属硫化物正極, アニオンレドックス

1. 背景と研究目的

全固体電池開発において、硫化物系固体電解質は高いイオン伝導度と成形性から有望な材料であると考えられている。一方で、その電位窓は狭く、酸化体となる正極との間で酸化還元反応を生じ、固体電解質の分解が生じることが報告されている^[1]。この劣化機構は、S の酸化還元とそれに伴う不可逆的な構造の変化がリチウムイオンの輸送を阻害すると考えられている。つまり、電解質の中の S^{2-} の酸化と構造変化を結びつけることで、劣化挙動の詳細な理解とその抑制に向けた指針が提案可能となることが期待できる。

本研究では、高いイオン伝導性を示す固体電解質である Li_6PS_5Cl を活物質として反応させ、その際の構造中の S の電子状態変化を追跡した。

2. 実験内容

Li_6PS_5Cl は、 Li_2S 、 P_2S_5 、 $LiCl$ を化学両論比で混合し、圧粉成形後、真空下で石英中に封緘した。その後 $550^\circ C$ で 12 時間焼成し、合成した。得られた Li_6PS_5Cl は、Acetylene Black と 90:10 の重量比でボールミル混合し、電子伝導性を付与した。S K-edge XAS 測定は全電子収量法と蛍光収量法にて測定し、解析には Athena を用いた^[2]。

3. 結果および考察

Fig.1 に合成材料(Pristine)と 2 電子酸化反応後(Charged)、還元後(Discharged)の試料および参照試料 Na_2S_2 、 Na_2S_4 の S K-edge XANES スペクトルを示す。 Li_6PS_5Cl は 2470.8 eV にピークを示し、 Na_2S_4 (2470 eV) や Na_2S_2 (2470 eV) で見られるピークよりも高エネルギー側に位置することから、Li-S や S-S 由来ではなく P^{5+} - S^{2-} 混成軌道に対応するピークであると推察される。

また、充電後の P^{5+} - S^{2-} 混成軌道に由来するピーク(2472 eV)では、より高エネルギー側にシフトしており、 S^{2-} の酸化が生じていると考えられる。放電後には、 P^{5+} - S^{2-} 混成軌道に由来するピーク(2471.4 eV)は、再度低エネルギー側にシフトしており、 S^{2-} の酸化が生じている。一方で、Pristine と放電後を比較した場合では、依然高エネルギー側へとなっており、還元反応によって十分に構造が戻ることはなく、不可逆な反応が生じていることが示唆される。

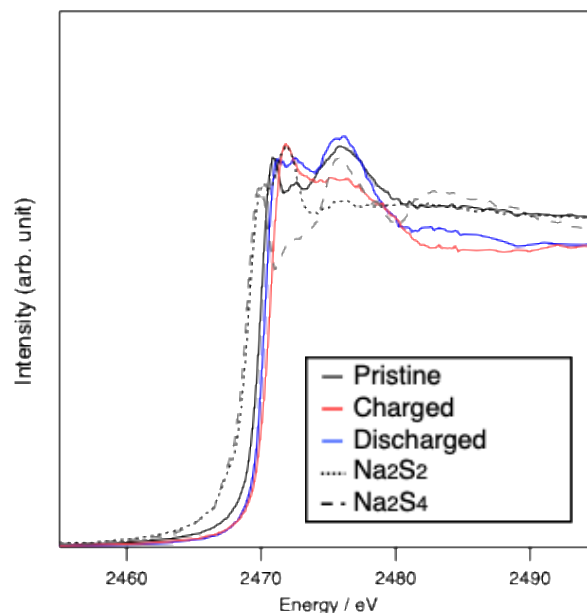


Fig.1 S K-edge XANES スペクトル

4. 参考文献

1. Y. Tian *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **10** (2017) 1150.
2. B. Ravel *et al.*, *J. Synchrotron Rad.*, **12** (2005) 537.