



Li₂S 正極活物質の活性化機構解析

引間 和浩, 大畠 新大, Chaleunphonh Somvang, 松田 厚範
豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系

キーワード：Li₂S 系正極活物質，リチウム硫黄電池，硫化物系固体電解質，全固体電池

1. 背景と研究目的

正極活物質に Li₂S を利用した全固体リチウム硫黄(Li-S)電池は、理論容量が 1167 mAh g⁻¹ と従来の正極活物質と比較して高いことから、近年研究が進められている。しかし、Li₂S は絶縁体であり、伝導性の改善や酸化還元活性の向上などが必要である。これまで Y₂S₃ や MnS などの金属硫化物の微量添加により電気化学特性が改善され、得られる放電容量が増加することを見出した¹。しかし、金属硫化物微量添加 Li₂S 正極活物質の充放電中における反応機構は明らかにされていない。そこで、充放電反応中での添加した金属硫化物の価数変化を調べるため、硬 X 線光電子分光(HAXPES)測定を試みた。

2. 実験内容

Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5} 固体電解質は、Li₂S、P₂S₅、LiCl を乳鉢混合、遊星型ボールミルによるミリング処理 (600 rpm, 20 h)、熱処理 (440 °C, 2 h)を行うことで作製した。正極活物質は Li₂S、マンガン硫化物(MnS)をそれぞれモル比 75:25 で秤量し、遊星型ボールミルを用いることで 75Li₂S-25MnS を得た。全固体電池特性の観点では正極活物質と添加物の割合は 99:1 が望ましいが、検出対象が微量となって検出が困難になると予想されたため、過剰量添加した正極活物質を合成した。さらに、75Li₂S-25MnS、Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}、導電助剤 KB を重量比 50:40:10 で、ミリング処理を行うことで 50[75Li₂S-25MnS]-40Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}-10KB(C-[75Li₂S-25MnS])正極複合体を得た。全固体電池は Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5} を電解質層、各正極複合体 C-[75Li₂S-25MnS]を正極層、Li-In 合金を負極層として構築した。その後、定電流充放電試験により電池特性を評価した。各充放電状態の電池を分解して得られた正極複合体について、硬 X 線光電子分光(HAXPES)法を用いて電子構造解析を行った。具体的には、BL6N1 にて S 2p, Mn 2p 軌道の HAXPES 測定を行った。なお、入射 X 線を 3 keV として測定を行い、光電子エネルギーを結合エネルギーに変換してから解析を行った。解析にはソフトウェア Casa XPS を用いた。

3. 結果および考察

Fig.1 に、Li₂S 正極複合体の合成時および 30 サイクル後の充電時における HAXPES 測定結果を示す。まず、S 2p について、合成時、充電時の両者ともに 162 eV 付近にピークを観測した。合成時と充電時での大きな変化は観測されなかった。S は Li₂S 正極活物質、添加物である MnS、Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5} 固体電解質に含まれており、どの成分を見ているか区別することは困難であるため、今後、構成要素に分けて詳細に解析を進める予定である。また、Mn 2p スペクトルについては、合成時、充電時の両者ともにピークを検出することはできなかった。正極複体内において添加物である Mn が微量であること、表面敏感な測定手法を用いているため、添加物が正極複合体の表面側に存在しないことに起因すると考えられる。今後、XAFS 測定により検出できないか検証する。

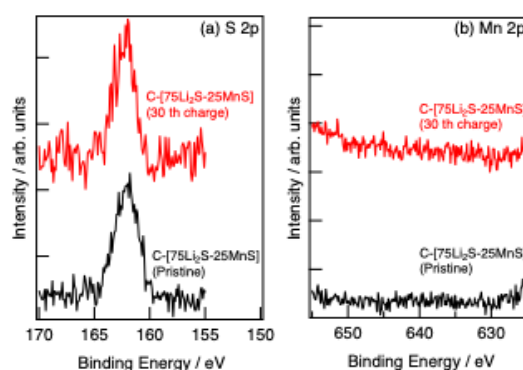


Fig. 1 (a) S 2p, (b) Mn 2p HAXPES spectra changes of 75Li₂S-25MnS (mol%) cathode composites at the pristine and 30th charging state.

4. 参考文献

1. K. Hikima *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry C*, **127**, 13511-13517, (2023).