



充放電前後における電池部材の化学状態解析

藤井雄太, ナタリー カロリーナ ロゼロ ナバロ
北海道大学

キーワード：硫化物系電池材料, 全固体リチウム二次電池

1. 背景と研究目的

全固体リチウム二次電池は、可燃性有機電解液の代わりに不燃性無機固体電解質を用いており、その高い安全性から、近年盛んに研究がなされている。全固体電池の課題の一つは、高容量化である。これまでは、遷移金属と硫黄の酸化還元反応に基づく高容量な正極活物質として遷移金属硫化物の FeS_2 や MoS_3 が研究されており、活物質の容量を増加させるためには、遷移金属だけでなく硫黄の酸化還元反応が重要となっている。これまでに我々の研究グループでは、全固体電池の活物質として層状遷移金属硫化物の一種である FePS_3 を研究してきた¹⁾。 FePS_3 を用いた全固体リチウム二次電池は充放電挙動を示したが、その硫黄の化学状態の変化は明らかとなっていない。そこで充放電時の FePS_3 における硫黄の化学状態を X 線吸収によって調査した。

2. 実験内容

鉄、赤リン、硫黄を真空石英管中で加熱することにより、 FePS_3 を合成した。正極活物質に得られた FePS_3 を、固体電解質にメカニカルミリング法により作製した $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスを、負極活物質に Li-In を用いて、一軸加圧成型することにより全固体リチウム二次電池を構築し、充放電試験をおこなった。充放電前、1 サイクル目の放電後充電後、2 サイクル目の放電後の正極活物質の S-K 吸収端 XAFS スペクトルを測定した。

3. 結果および考察

Figure 1 には、充放電前後における FePS_3 の S-K 吸収端 XAFS スペクトルを示す。充放電前、2471.2 eV に吸収端のピークが確認された。1 サイクル目の放電後、このピークの強度が小さくなり、充放電前と比較してスペクトルの形状が変化した。1 サイクル目の放電後のスペクトルは、硫黄の吸収端スペクトルとも大きく異なった²⁾。1 サイクル目の充電後、2471.2 eV のピークの強度は再び大きくなり、このスペクトルの形状は充放電前と似た形状であった。2 サイクル目の放電後、再び 2471.2 eV のピークの強度が小さくなり、スペクトルの形状は 1 サイクル目の放電後の形状と類似していた。この結果から、充放電前後で FePS_3 の硫黄の化学状態が可逆的に変化していることがわかった。

4. 参考文献

1. Y. Fujii, A. Miura, N. C. Rosero-Navarro et al., *Electrochim. Acta*, **241**, 370 (2017).
2. T. Takeuchi, H. Kageyama, K. Nakanishi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A1196 (2011).
3. T. Hakari, M. Deguchi, K. Mitsuhashi et al., *Chem. Mater.*, **29**, 4768 (2017).

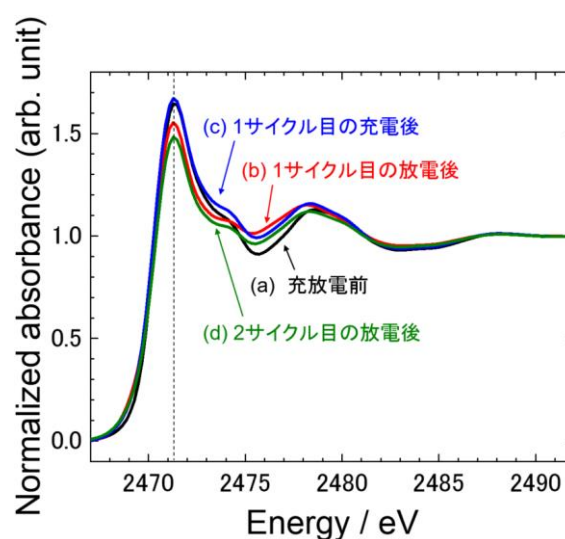


Figure1 (a)充放電前、(b) 1 サイクル目の放電後、(c) 1 サイクル目の充電後、(d) 2 サイクル目の放電後における FePS_3 の S-K 吸収端 XAFS スペクトル