



硫化物固体電解質の粒子表面解析

引間 和浩, 岸 遼太, 松葉 大志, 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：液相合成, 表面状態, 硫化物系固体電解質, 全固体電池

1. 背景と研究目的

有機電解液を難燃性の固体電解質に置き換えた全固体リチウムイオン二次電池は、高い安全性、出力特性などの優れた特性を持つことから注目されている。全固体電池の実用化には、高イオン伝導性硫化物固体電解質の低コストかつ量産性に優れた合成法が求められている。液相法は低コストかつスケールアップが容易なため、有力な合成法の候補である。粒子の表面は、電池の固体電解質層として使う場合に粒界となり、電池特性に影響を与えることが予想される。そのため、液相合成した固体電解質粒子の表面状態を評価することが重要となるが、現時点では十分になされていない。そこで本課題では、液相合成した硫化物固体電解質の粒子表面分析を X 線光電子分光(XPS)測定で行うことを目的とした。本課題では硫化物固体電解質として $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ を選定した。

2. 実験内容

Li_2S , P_2S_5 , GeS_2 , S をモル比 5 : 1 : 1 : 10 で混合し、ACN-THF-EtOH の混合溶媒に添加した。数分間攪拌後、出発原料が溶解し黒色の前駆体溶液が得られた。前駆体溶液を 130°C で 1 時間真空乾燥を行い、Ar フロー管状炉で 8h, 650°C 熱処理して $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 固体電解質粉末を得た。先行研究では、熱処理時に石英ボートを用いていたが、副反応を防ぐため、本研究ではチタンボートを用いて熱処理した[1]。得られた $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ について、X 線光電子分光(XPS)法を用いて表面状態解析を行った。具体的には、BL7U にて C 1s, O 1s 軌道の XPS 測定を行い、光電子を検出した。なお、C 1s, O 1s の測定時は入射 X 線を 650 eV 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。得られたスペクトルは、Au 4f (88 eV, 84 eV), C 1s (285 eV) を用いて補正した。

3. 結果および考察

Fig.1 に、Ti ボートで熱処理した $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 固体電解質の XPS 測定結果を示す。O 1s スペクトルについて、メカニカルミリング合成品では 533 eV に、 Li_2CO_3 に起因すると考えられるピークを観測した。溶液合成品では 534 eV に新たな成分が観測された。一方で、C 1s スペクトルについて、285 eV、286 eV、289 eV にピークが見られ、それぞれ C-C 結合、C-O 結合、 Li_2CO_3 に起因していると考えられる。溶液合成で得られた試料も 285 eV、286 eV、289 eV にピークが観測されたが、286 eV、289 eV のピーク強度が増加した。これらの結果は、溶液合成で調製した粒子上に、溶媒に由来する表面層の存在を示唆している。

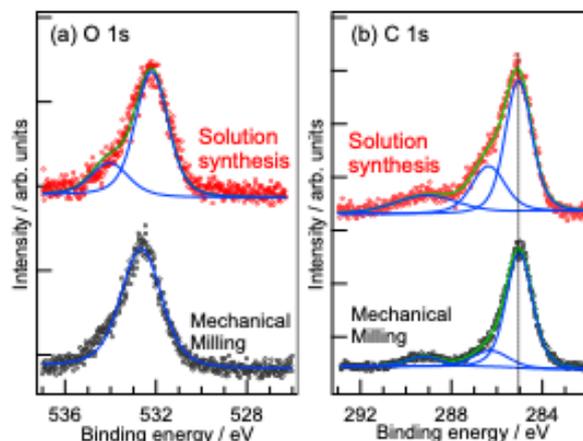


Fig. 1 (a) O 1s, (b) C 1s, XPS spectra of a $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ solid electrolytes synthesized by solution synthesis and mechanical milling methods.

4. 参考文献

1. K. Hikima *et. al.*, *Chem. Commun.*, **59**, 6564-6567 (2023).