



# 全固体電池における黒鉛負極/固体電解質界面の電子状態解析

山本 健太郎, 梁 勝勳, 内本 喜晴  
京都大学大学院人間・環境学研究科

キーワード：全固体リチウムイオン電池, 黒鉛負極, 軟 X 線吸収分光法

## 1. 背景と研究目的

電気自動車の本格的な普及に向けて、蓄電池のエネルギー密度、パワー密度、高低温特性、安全性、寿命の大幅な向上が求められている。中でも安全性は蓄電池の高エネルギー密度化、大型化に伴い、その問題が顕著となる。蓄電池の安全性を抜本的に改善する方策として、硫化物型全固体電池の開発が進められている。現在開発されている最も高性能な蓄電池であるリチウムイオン二次電池は電解質に可燃性の有機溶媒を用いた液体電解質を用いている。一方、硫化物型全固体電池は電解質に不燃性の硫化物固体電解質を用いているため、高い安全性が期待される。硫化物型全固体電池を実用化する上で課題となるのが、その黒鉛負極の高入出力化である。これは黒鉛負極と固体電解質の界面の抵抗が大きいことが要因であるが、その充放電時における界面の電子構造は明らかになっていない。本研究では充放電前後における黒鉛・固体電解質の界面の構造変化を捉えるため、充放電測定を行なった黒鉛・ $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  硫化物複合体に対して、蛍光収量法の X 線吸収分光測定を行うことで硫化物固体電解質の構造変化を明らかにすることを目的とする。

## 2. 実験内容

$\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$  を量論比でボールミル混合することで  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  を合成した。合成した  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  を黒鉛と混合し、合剤電極を作製した。黒鉛合剤電極を作用極、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$  を電解質、 $\text{Li-In}$  を対極・参照極として、二極式の電気化学セルを組み上げ、温度  $25^\circ\text{C}$ 、電流密度  $0.13 \text{ mA/cm}^2$  でカットオフ電圧  $-0.62 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li-In}$ ) で定電流充電を行った。得られたサンプルをグローブボックス中でトランスファーベッセルに充填し、大気非暴露状態のまま軟 X 線吸収分光測定を行った。測定はあいちシンクロトン光センターの BL6N1 にて S, P K-edge について行った。

## 3. 結果および考察

Fig. 1 に充電前後における黒鉛合剤電極の S, P K-edge の XANES を示す。S K-edge の位置と一致していることから、充電時に  $\text{Li}_2\text{S}$  が形成している可能性を示唆している。一方、P K-edge については充電前の XANES は  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  とよく一致していたが、充電後では  $2148 \text{ eV}$  付近のピーク強度が減少し、 $2144 \text{ eV}$  付近のピーク強度が増加した。 $2144 \text{ eV}$  付近のピーク強度の増加は、充電時に  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  が還元したことを示唆している。以上から、充電時に黒鉛電極上で  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  の還元分解が起こっていると考えられる。この結果は、先行研究の  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  が黒鉛へのリチウムイオンの挿入が起こる電位では熱力学的に不安定という先行研究の計算結果とも一致している。

## 4. 参考文献

1. Y. Zhu, X. He, Y. Mo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 23685–23693

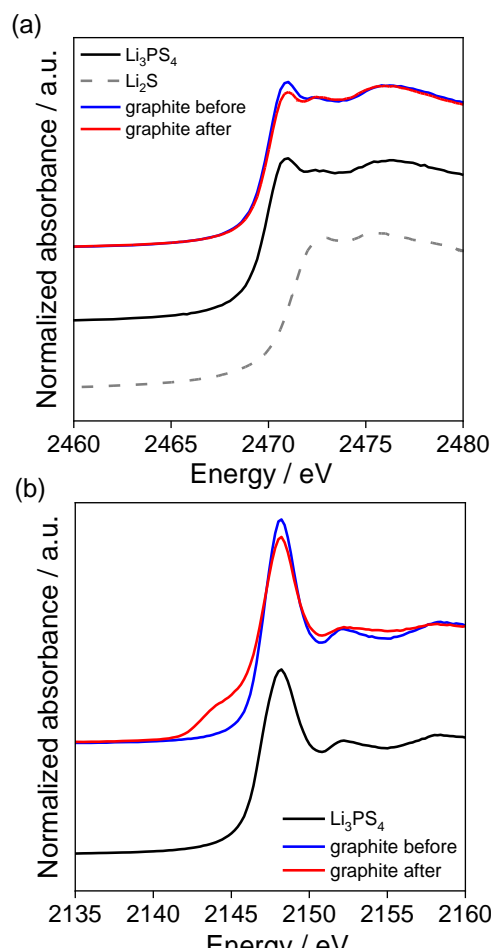


Fig. 1. 充電前後の黒鉛負極の XANES (a) S K-edge, (b) P K-edge.