



硫化物固体電解質の水蒸気劣化機構の解析 2

渡邊 稔樹, 潘 雯麗, 山本 健太郎, 内本 喜晴
京都大学大学院人間・環境学研究所

キーワード：全固体リチウムイオン電池, 硫化物系固体電解質, 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、その製造プロセスである。硫化物固体電解質は水と容易に反応し、硫化水素が発生するため、製造プロセスにおいて徹底した水分管理が求められ、製造コストが上昇してしまう。製造コスト削減のためには、水分管理条件の見極めを行う必要があるが、硫化物固体電解質と水との反応機構についての知見は乏しく、水分管理条件の見極めが出ていないのが現状である。硫化物固体電解質と水との反応はルイスの酸塩基反応に引き起こされることが報告されているが[1]、その反応が硫化物固体電解質表面からバルクにかけてどのように伝搬するのかは明らかになっていない。また水と反応すると硫化物固体電解質のイオン伝導度が下がることが報告されているが[2]、反応量とイオン伝導度の定量的な関係は明らかになっていない。これらは水蒸気雰囲気下における硫化物固体電解質の深さの構造変化を捉えることが困難なためである。本課題では水蒸気との反応後における硫化物固体電解質の構造変化を捉えるために X 線吸収分光法を用いる。X 線吸収分光法は測定対象の形状を選ばないため、水と反応し構造が乱れた硫化物固体電解質の解析も可能である。また電子収量法と蛍光収量法を使い分けることによって硫化物固体電解質の深さ方向の電子・局所構造の分析が期待できる。そこで種々の水蒸気雰囲気下で反応させた Li_3PS_4 硫化物固体電解質に対して、電子収量法と蛍光収量法の X 線吸収分光測定を行うことで水蒸気雰囲気下での硫化物固体電解質の深さ方向の構造変化を捉え、反応機構を明らかにすることを目的とする。

2. 実験内容

Li_2S , P_2S_5 を量論比でボールミル混合することで Li_3PS_4 を合成した。合成した Li_3PS_4 に対して 0°C 露点の水蒸気雰囲気下で 1 h 暴露、もしくは水を滴下した。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 について全電子収量法および部分蛍光収量法により行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に 0°C 露点の水蒸気雰囲気下で 1 h 暴露した Li_3PS_4 と水を滴下した Li_3PS_4 に対して全電子収量法と部分蛍光収量法で測定した S, P K-edge の XANES を示す。 0°C 露点で水蒸気暴露したサンプルにおいては全電子収量、部分蛍光収量で測定した S, P K-edge XANES とともに水蒸気暴露前後において変化が見られなかった。一方で、水を滴下したサンプルにおいては全電子収量、部分蛍光収量で測定した S, P K-edge XANES とともに高エネルギー側へのシフトが見られた。 0°C 露点での水蒸気暴露で変化が見られ

なかった原因としては、この露点下では XANES に変化が見られるほど十分に反応が進行していない、または軟 X 線吸収分光測定が超高真空下で行われているため Li_3PS_4 に吸着した水が測定時に脱離した、という可能性が考えられる。本課題において過剰に水と反応させることで、硫化物固体電解質の電子構造変化を観測可能であることがわかった。

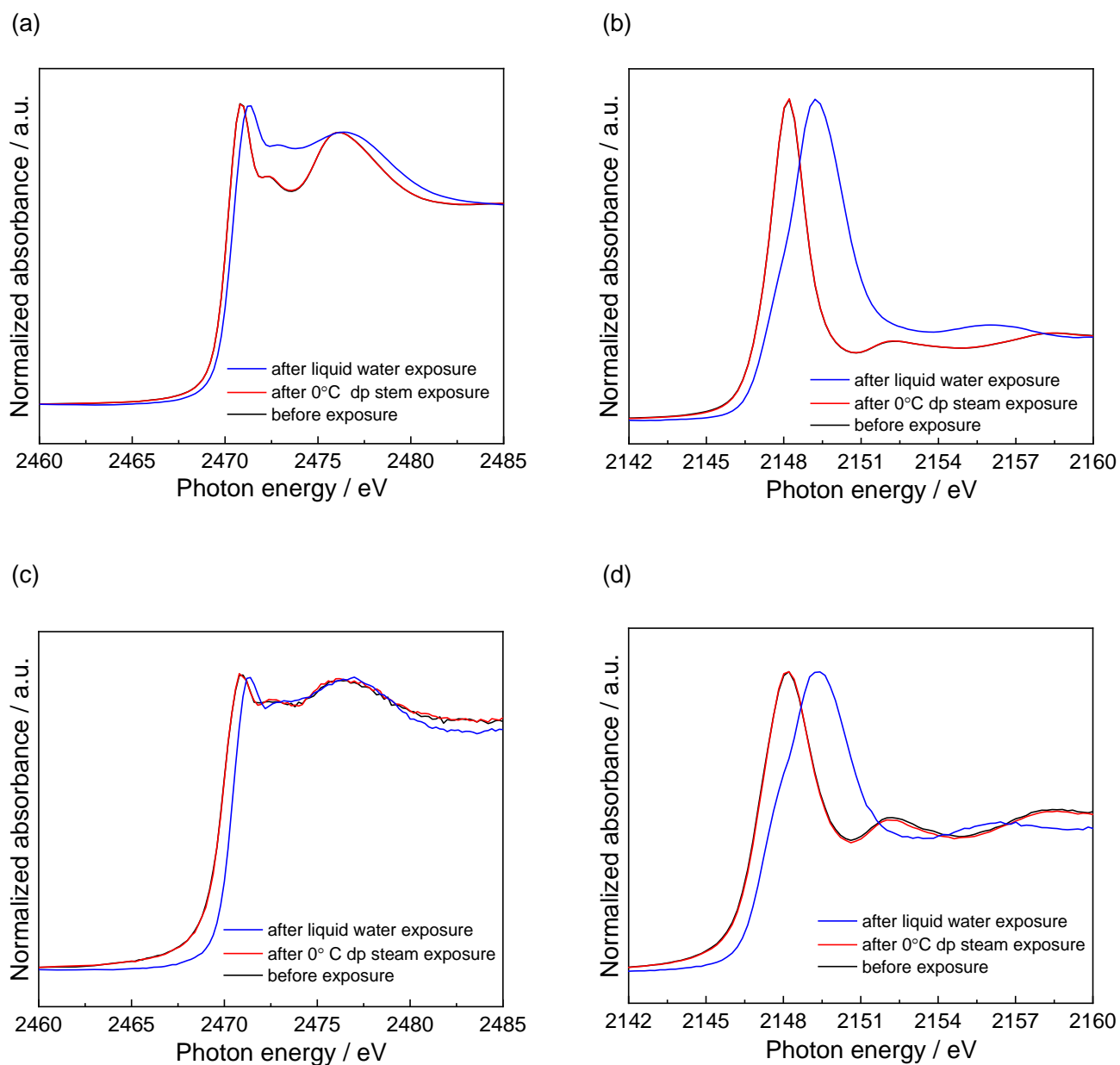


Fig. 1. 初期状態、0°C 露点の水蒸気雰囲気下で 1 h 暴露後、水を滴下後の Li_3PS_4 に対して、全電子収量法で測定した(a)S K-edge, (b)P K-edge XANES, 部分蛍光収量で測定した(c)S K-edge, (d)P K-edge XANES

4. 参考文献

- 1.G. Sahu, et al.,and C. Liang, *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 1053–1058
- 2.H. Muramatsu, et al., and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics* 2011, 182, 116-119.