



液相合成した硫化物系固体電解質の表面状態解析

引間 和浩, 松下 琢哉, 濱崎 陽介, 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発現する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。溶媒を用いた液相法では、合成品における溶媒の影響を評価する必要があるが、現時点では十分にされていない。そこで本課題では、液相合成した硫化物固体電解質粒子の表面分析を X 線光電子分光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 : x ($x=5, 10, 15$) 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、得られた粉末を 550°C の管状炉で 12 時間熱処理することで、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 固体電解質を合成した[1]。比較として、メカニカルミリング法を用いた $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の合成も行った。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, S 2p, P 2p 軌道の XPS 測定を行い、光電子を検出した。なお、S 2p, P 2p の測定時は入射 X 線を 260eV、C 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、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 固体電解質の XPS 測定結果を示す。S 2p, P 2p スペクトルについて、液相合成、メカニカルミリング合成した試料ともに、類似した結合エネルギー位置にピークを観測した。このことから、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ のバルク体は類似した電子構造を持つことが分かった。また、XPS で S 2p, P 2p でピークが明瞭に観測されたことから、液相合成品で粒子表面を覆っている表面層は数 nm 程度であることが示唆された。一方で C 1s について、C-C 結合に由来する 285 eV 付近のピークが両者の試料で観測されたが、液相合成した試料のみ 284 eV 付近にピークを確認した。これは有機溶媒により生成した表面層由来の C を観測したことが示唆される。以上より、液相合成とメカニカルミリングで合成した $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 固体電解質では、表面状態が異なることを初めて実測した。

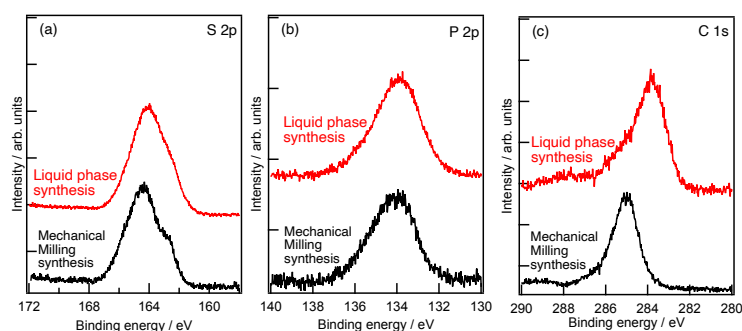


Fig. 1 (a) S 2p, (b) P 2p and (c) C 1s XPS spectra of a $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ solid electrolytes synthesized by Liquid phase synthesis and mechanical milling methods.

4. 参考文献

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