



硫化物固体電解質粒子表面の深さ分解解析

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、入射 X 線エネルギーを変えて X 線光電子分光(XPS)測定をして、液相合成した硫化物固体電解質の粒子表面の深さ分析を行うことを目的とした。本課題では硫化物系固体電解質として $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)を選定した。

2. 実験内容

溶液法 LGPS の最適組成である $\text{Li}_{10.35}\text{Ge}_{1.35}\text{P}_{1.65}\text{S}_{12}$ の量論比で Li_2S 、 GeS_2 、 P_2S_5 、 S を秤量し、乳鉢混合した。その後、アセトニトリル、テトラヒドロフランを体積比 1:1 で混合した溶媒を加えて 10 分間攪拌した。エタノールを加えてから再度 10 分間攪拌して前駆体溶液を作製し、減圧乾燥および乳鉢粉碎を行って前駆体を得た。前駆体を Ar フロー管状炉を使用して 675°C で 1 時間保持し、8 時間かけて徐冷することで熱処理を行った。比較のため、メカニカルミリング(MM)法(450 rpm, 24 時間)でも LGPS を合成した。得られた LGPS について、BL7U にて、 650 eV と 380 eV の入射 X 線を用いて C 1s 軌道の深さ分解 XPS 測定を行った。光電子の運動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、LGPS 固体電解質の XPS 測定結果を示す。入射 X 線のエネルギーを 650 eV で測定した C 1s スペクトルについて、MM 合成試料は 285 eV のみにピークを観測した一方で、溶液合成試料では 284 eV にもピークが見られた。さらに、入射 X 線のエネルギーを 380 eV に変更した場合、MM 合成試料では新たなピークは観測されなかったが、溶液合成試料では 286 eV , 287 eV 付近に新たなピークを観測した。 284 eV 付近のピークは入射 X 線のエネルギーに関わらず観測されたことから、比較的厚い成分として存在している一方で、 286 eV , 287 eV 付近の成分は最表面にのみ存在していることが推測された。以上の結果は、溶液法で合成した粒子上に、有機溶媒に起因する表面成分が複数存在することを示唆している。

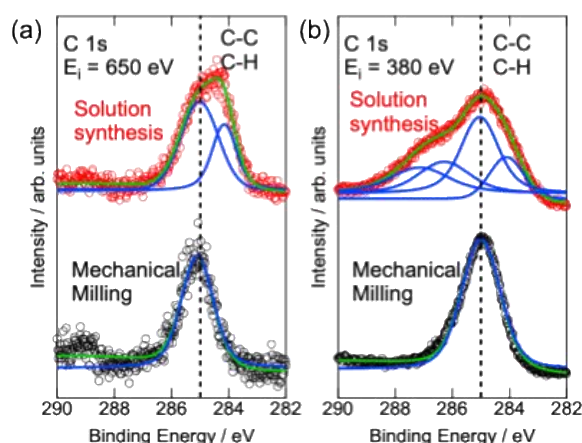


Fig. 1 C 1s XPS spectra of a $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ solid electrolytes synthesized by solution synthesis and mechanical milling methods with (a) 650 eV , (b) 380 eV of incident X-rays.