



硫化物固体電解質粒子表面の深さ分解解析

引間 和浩, 松葉 大志, 岸 遼太, 大畠 新大, 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

全固体電池用固体電解質の候補材料のうち、硫化物系固体電解質は有機電解液に匹敵する高いリチウムイオン伝導性、優れた可塑性を有するため注目を集めている。一方で、代表的な硫化物材料である $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ など大気不安定であり、大気暴露によって H_2S の発生や構造変化に起因する Li イオン伝導性低下を引き起こす。固体電解質の安定性は HSAB 理論(Hard and soft acids and bases theory)に基づき説明され、 H_2O が P-S 結合に作用すると O(硬い塩基)が P^{5+} (硬い酸)と容易に反応する。これまで、大気安定性向上の手法として Li_4SnS_4 などの P フリーな固体電解質の溶液合成^[1]や、粒子の表面修飾によるコアシェル型構造をもつ固体電解質の合成^[2]などが検討されているが、大気安定な硫化物系固体電解質の設計には大気暴露後の劣化状態の解析が重要である。本課題では、大気に安定な SnS_4 ユニットを含む LGPS 型構造の $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 固体電解質を溶液合成し、大気暴露前後の表面状態変化を調査した。

2. 実験内容

Li_2S 、 SnS_2 、 P_2S_5 、および S をモル比 5 : 1 : 1 : 10 で混合し、ACN : THF=1:1(体積比)の混合溶媒(20 ml)に溶解させた。その後 EtOH(50 μl)を加え、攪拌することで前駆体溶液を得た。得られた前駆体溶液は 130°C で 2 時間真空乾燥し、管状炉で 600°C、8 時間の熱処理を行い $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ (Solution synthesis(SS))を合成した。また、比較検討のため固相法による $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ (MM)を合成した。 Li_2S 、 SnS_2 、 P_2S_5 をモル比で 5 : 1 : 1 となるように秤量し、乳鉢混合を行った。その後、メカニカルミリング(500 rpm, 10 h)、管状炉による熱処理(600°C, 8 h)を行い、 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ (Mechanical milling(MM))粉末を得た。その後、各固体電解質粉末を -15°C 露点の大気に 30 分間暴露させ $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ (Air exposure(AE))を得た。大気暴露の過程で発生する H_2S は、 H_2S センサー(Cosmos XPS-7II)を用いて測定した。得られた試料に対して、X 線光電子分光法(XPS)を用いて、入射エネルギー $E_i=380$ eV または 650 eV とした C 1s 軌道の深さ分解測定を行った。得られたスペクトルは C 1s(285 eV)を用いて補正した。

3. 結果および考察

Fig.1 に大気暴露前後における $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ の C 1s XPS スペクトルを示す。Fig.1(a)より、大気暴露前の溶液法と固相法のスペクトルを比較すると、固相法では 285 eV のみにピークが観測された一方で、溶液合成試料では 284 eV 付近に新たな成分を確認した。この結果は、溶媒由来の表面層の存在を示唆している。Fig.1(b)より大気暴露後、固相法では 291 eV 付近にカーボネートに由来するピークを観測し、大気に含まれる CO_2 の加水分解によって Li_2CO_3 が生成したと考えられる^[3]。一方で、溶液法ではカーボネートのピークが認められず、C-O 結合に由来するピークが見られた。以上のことから、溶液合成は表面層の存在によって、固相合成と比較して表面劣化が抑制されていると推察される。

4. 参考文献：[1] R. Matsuda *et al.*, *Solid State Ionics*, **345**, 115190

(2020)., [2] S. Lee, *et al.*, *Small*, 2411349 (2025)., [3] Y. morino, *et al.*, *ACS Omega*, **9**, 38523-38531 (2024).

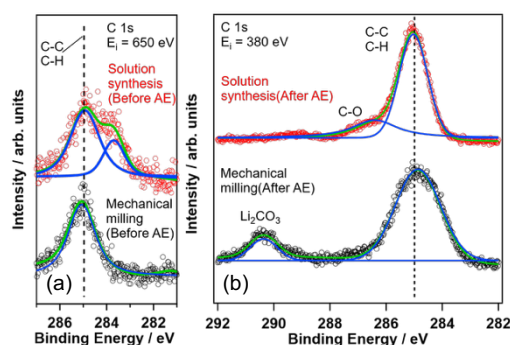


Fig.1 C 1s XPS spectra of a $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ synthesized by solution synthesis and mechanical milling methods (a) before air exposure (AE) measured at incident energy of 650 eV. (b) after air exposure (AE) measured at an incident energy of 380 eV.