

## 固体電池材料の XAFS による化学状態分析

### Chemical analysis of solid electrolyte by XAFS

辰巳 砂 昌弘<sup>a</sup>, 今田 真<sup>b</sup>, 寺嶋 健成<sup>b</sup>, 林 晃敏<sup>a</sup>, 山田 将太郎<sup>b</sup>, 与儀 千尋<sup>c</sup>,  
小島 一男<sup>d</sup>, 太田 俊明<sup>c</sup>

Masahiro Tatsumisago<sup>a</sup>, Shin Imada<sup>b</sup>, Kensei Terashima<sup>b</sup>, Akitoshi Hayashi<sup>a</sup>, Shotaro Yamada<sup>b</sup>,  
Chihiro Yogi<sup>c</sup>, Kazuo Kojima<sup>d</sup>, Toshiaki Ohta<sup>c</sup>

<sup>a</sup>大阪府立大学大学院工学研究科, <sup>b</sup>立命館大学理工学部, <sup>c</sup>立命館大学 SR センター,

<sup>d</sup>立命館大学生命科学部

<sup>a</sup>Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University,

<sup>b</sup>College of Science and Engineering, Ritsumeikan University, <sup>c</sup>The SR Center, Ritsumeikan University,

<sup>d</sup>College of Life Sciences, Ritsumeikan University

Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>系無機硫化物ガラスは全固体二次電池に用いるリチウムイオン伝導性固体電解質材料の候補である。固体電解質中の各元素の化学状態を明らかにすることは基本的な課題である。よって硫化物ガラスの化学状態分析を行うために真空紫外光および軟 X 線を用いた XAFS 測定を行った。

Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glasses are a group of the sulfide-based glassy materials, which are candidates of high lithium ion conducting solid electrolytes of all-solid-state lithium secondary batteries. It is important to clarify the chemical states of constituent elements of the solid electrolytes. XAFS studies using vacuum ultraviolet and soft x-ray lights have been performed in order to study these chemical states.

**Keywords:** all-solid-state lithium secondary battery, sulfide-based glassy solid electrolyte, XAFS

**背景と研究目的:** 電気自動車等で用いる 2 次電池には大幅な技術革新が必要とされている。全固体電池は理想的な 2 次電池を実現できる可能性を持っている。全固体電池に用いる固体電解質にはいくつか候補があるが、その一つが無機のガラス系材料である。

本研究では、リチウムイオン伝導性固体電解質の一つである Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 系硫化物ガラス [1] に着目した。固体電解質中の各元素の化学状態を明らかにすることは基本的な課題である。また、酸素を微量に添加することで固体電解質の熱的・電気的特性が向上することが明らかになっており [2]、酸素の化学状態分析も重要である。これらの化学状態分析を行うために真空紫外光および軟 X 線を用いた XAFS 測定を行った。

**実験:** メカニカルミリング法を用いて、3Li<sub>2</sub>S・P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 組成 (モル比) のガラス粉末を製作した [1]。これをコールドプレスして得られた試料 (1) とし、ガラス転移点付近である 200°C にて 4 時間ホットプレスしたものを試料 (2)、ガラス粉末を結晶化温度以上の 230°C で熱処理して得られたガラスセラミックス粉末

[3] をコールドプレスしたものを試料 (3) とした。参照試料として、Li<sub>2</sub>S をコールドプレスしたものを (試料 (4)) を用意した。このほかに参照試料として、リン酸鉄 III (FePO<sub>4</sub>)、硫酸カリウム (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、酸化鉄 III (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を用意した。

立命館大学 SR センター BL-10 にて、試料 (1)-(3) および FePO<sub>4</sub> の P の K 吸収端 XANES 測定と、試料 (1)-(4) および K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の S の K 吸収端 XANES 測定を、また、BL-2 にて、試料 (1)-(4) および Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の O の K 吸収端 XANES 測定を行った。測定は、全電子収量法、部分電子収量法および蛍光収量法を用いて行った。

**結果、および、考察:** Fig. 1 に P-K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。FePO<sub>4</sub> のメインピークが 2153 eV 付近にあるのに対して試料 (1)-(3) とともにメインピークが 2148 eV 付近に観測された。2140 eV から 2250 eV のエッジジャンプ (XANES 強度の差) で規格化したところ、メインピークの強度は試料 (1), (2), (3) の順に減少している。ピーク位置がほとんど変わらないことから、試料 (1)-(3) の P の化学状態は互いによく似ているものと考えられるが、強度に差があることからわずかな違いがあると考

えられる。試料(1)-(3)におけるPの局所構造は、四面体的にSに囲まれた $PS_4$ 構造と考えられるので、 $FePO_4$ 中の $PO_4$ 構造におけるPとの化学状態の違いがXANESスペクトルの違いに反映していると考えられる。

Fig. 2に、S-K吸収端XANES測定の結果を示す。試料(1)-(4)のスペクトルは $K_2SO_4$ のスペクトルよりも8 eV以上低エネルギー側に有る。 $3Li_2S \cdot P_2S_5$ ガラスは、熱処理の違いのある試料(1)-(3)のあいだではほとんど違いが見られなかった。一方、 $3Li_2S \cdot P_2S_5$ ガラス(試料(1)-(3))と $Li_2S$ (試料(4))では、低エネルギー側のピークが後者において約2 eV高エネルギー側にシフトしているが、高エネルギー側のピーク位置は約2476 eVとほとんど変わらなかった。

Fig. 3に、O-K吸収端XANES測定の結果を示す。試料(1)-(4)はいずれも533 eV付近の鋭いピークと、535-550 eVの領域のブロードのピークを持っている。前者は $Fe_2O_3$ に比べて高エネルギー側に見られ、後者は $Fe_2O_3$ に比べて高エネルギー側に広がっている。出発原料である $Li_2S$ (試料(4))を含め、全ての試料についてピークが観測されたことから、出発原料中もしくはXAFS装置へのサンプル導入時に、不純物としての酸素が一部混入したことが示唆される。533 eV付近のピークは、コールドプレス試料(試料(1))とガラスセラミックス試料(試料(2))でほぼ同程度で、 $Li_2S$ (試料(4))、ホットプレス試料(試料(2))の順に強度が増加している。また、これと同じ順に、高エネルギー側のピーク位置が低エネルギーから高エネルギー側にシフトしている。熱処理プロセスの違いによって、不純物酸素が異なる化学状態で存在していることが考えられる。

今後、化学状態についての更に詳しい考察を行うことで、固体電解質の特性の発現機構についての情報が得られると期待される。

## 文 献

- [1] A. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago and T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** (2001) 477.
- [2] T. Minami, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **136-137** (2000) 1015.
- [3] A. Hayashi, S. Hama, T. Minami and M. Tatsumisago, *Electrochem. Commun.*, **5** (2003) 111.

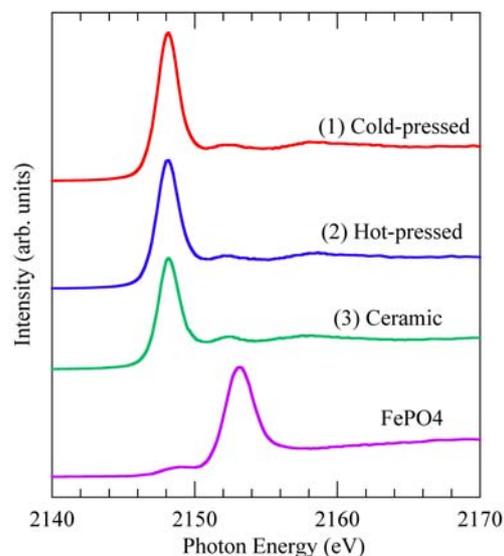


Fig. 1. Observed P K-edge XANES Spectra

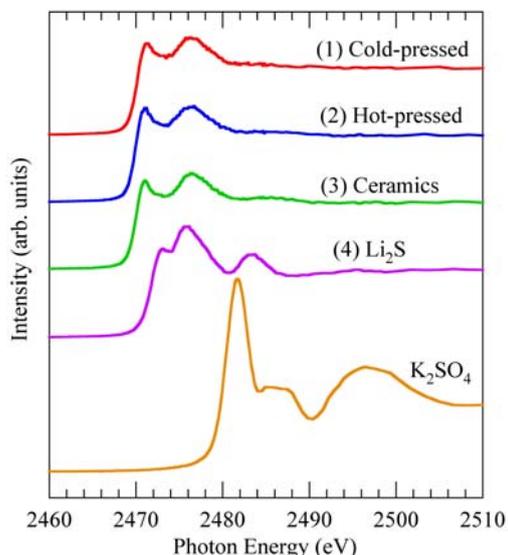


Fig. 2. Observed S K-edge XANES Spectra

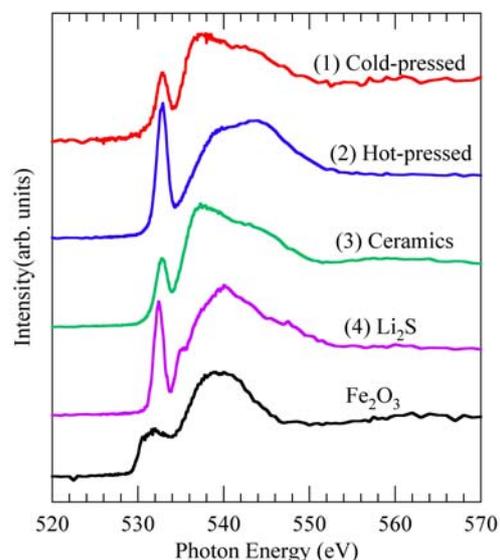


Fig. 3. Observed O K-edge XANES Spectra