

S20002

軟 X 線吸収分光法による  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  固体電解質の還元生成物の同定Identification of Reduction Products of  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  Solid Electrolyte by Soft X-ray Absorption Spectroscopy

高橋勝國<sup>a</sup>, 渡邊稔樹<sup>a</sup>, 山本健太郎<sup>a</sup>, 内本喜晴<sup>a</sup>  
Masakuni Takahashi<sup>a</sup>, Toshiki Watanabe<sup>a</sup>, Kentaro Yamamoto<sup>a</sup>, Yoshiharu Uchimoto<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学大学院人間・環境学研究科

<sup>a</sup>Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University

e-mail: watanabe.toshiki.7z@kyoto-u.ac.jp

硫化物固体電解質 ( $\text{Li}_3\text{PS}_4$ ) に LiI を添加すると、Li 負極からの Li デンドライト成長を抑制する効果を示すことが分かっている。この LiI 添加の効果は、Li 負極と  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  界面の電気化学的性質に影響することによると考えられている。そこで LiI を添加した  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  と添加していない  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  の Li 負極との間に生成する分解生成物を調べるために、軟 X 線 XAFS 測定によって分解生成物の同定を行った。その結果、LiI 添加  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  はほとんど還元生成物を形成しない一方で、LiI を添加していない  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  は  $\text{Li}_3\text{P}$  と  $\text{Li}_2\text{S}$  に還元されることが明らかになった。

The addition of LiI to a sulfide solid electrolyte ( $\text{Li}_3\text{PS}_4$ ) has been found to be effective in inhibiting Li dendrite growth from a Li anode. The effect of LiI doping is thought to be due to its influence on the electrochemical properties of the interface between the Li anode and  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ . In order to identify the decomposition products formed between the  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  and Li anode, soft X-ray XAFS measurements were carried out. As a result, it was found that  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  doped with LiI formed almost no reduction products, while  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  without LiI was reduced to  $\text{Li}_3\text{P}$  and  $\text{Li}_2\text{S}$ .

**Keywords:** All solid-state battery, Lithium dendrite, S K-XANES, P K-XANES

### 背景と研究目的

負極として金属リチウムを使用する全固体電池は、高いエネルギー密度を有する。しかし、金属リチウムを負極として利用するには、Li デンドライトの生成を抑制しなければならない。近年、硫化物固体電解質にヨウ化リチウム (LiI) を添加すると、Li デンドライトの生成を抑制する効果を示すことが分かっている [1, 2]。この抑制の理由の一つとして、リチウム負極と固体電解質界面の安定性の向上が考えられる。

そこで、LiI 添加  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  固体電解質と  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  固体電解質を合成し、それぞれ短絡試験を行った。その結果 LiI 添加  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  固体電解質の方がより高い電位まで短絡せず、LiI 添加の効果明らかになった。ここで LiI 添加による安定性向上の効果を検証するために、LiI 添加  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$  のそれぞれの短絡試験前後の化学状態を、P K 端及び S K 端 XANES スペクトル測定により調べた。

### 実験

LiI 添加  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  (70 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ -30LiI) 及び  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  は下記の手順で合成した。LiI 添加量は 30 vol% とした。

(1)  $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、LiI を適切なモル比でメノウ乳鉢を用いて混合した。

(2) 混合粉末を 600 rpm で 10 時間ボールミル処理を行った。

上記の手順は、全て Ar ガス雰囲気で行った。

合成した固体電解質をそれぞれ  $\phi 10$  mm のペレットに成形して、Li 金属/固体電解質/Li 金属ラミネートセルを作製した。このラミネートセルの短絡試験を行った。

立命館大学SRセンター BL-10にて、LiI添加Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>及びLi<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>の短絡試験前後のP、SのK吸収端 XANES測定を行った。測定には蛍光収量法を用いた。

### 結果、および、考察

Fig. 1 に(a) P K 端及び(b) S K 端の XANES スペクトルを示す。Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 及び 70Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>-30LiI のスペクトルは短絡試験前後の差分スペクトルで示した。また、P K 端 (Fig. 1a) には Li<sub>3</sub>P の XANES スペクトル、S K 端 (Fig. 1b) には Li<sub>2</sub>S の XANES スペクトル、両方の図に標準の Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> の XANES スペクトルを示した。Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> の短絡試験前後の差分スペクトルでは、短絡試験後に Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> のピークが減少し、Li<sub>3</sub>P 及び Li<sub>2</sub>S のピークが観測されたことから、Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> が分解して Li<sub>3</sub>P 及び Li<sub>2</sub>S が生成したことが明らかになった。一方、70Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>-30LiI では、短絡試験前後で XANES スペクトルの変化はほとんど観察されず、試験後も Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> の状態であることが明らかになった。このため LiI を Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> に添加することによって、固体電解質の分解が抑制されることが分かった。Suyama らの報告[2]によれば、短絡試験後では Li 負極と Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 固体電解質の界面に分解生成物が形成し界面にき裂が形成することが報告されている。一方、LiI 添加 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 固体電解質では、短絡試験後も均一な界面が保たれることを SEM による観察で明らかにしている。以上のことから Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 固体電解質に LiI を添加することによって、電解質の Li<sub>3</sub>P 及び Li<sub>2</sub>S への分解を阻害して、均一な界面を保持することから Li デンドライトの成長を抑制すると考えられる。

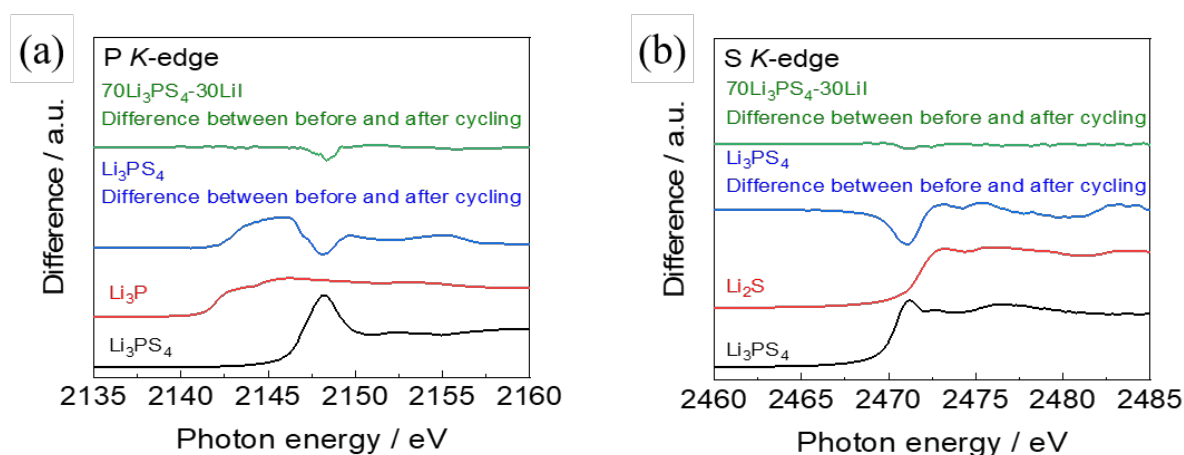


Fig. 1. (a) P K-edge XANES and (b) S K-edge XANES difference spectra of two samples.

### 参考文献

- [1] F. Han, J. Yue, X. Zhu, and C. Wang, *Adv. Energy Mater.* **8** (2018) 2–7.  
 [2] M. Suyama, A. Kato, A. Sakuda, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *Electrochim. Acta* **286** (2018) 158–162.

### 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は、第 62 回電池討論会にて成果報告予定である。