

硫化物系固体電解質の元素組成分析 ～ 全固体電池の研究開発を支援する評価・解析 ～

愛媛ラボラトリー 明槻 伸介

1 はじめに^{1) 2)}

リチウムイオン電池 (LIB) は近年さまざまな分野で利用されています。しかし、有機溶媒を電解液に使用する従来のLIBにとって、液漏れや発火は避けて通ることのできない課題となっています。一方、全固体電池では、高イオン導電率を発現する固体電解質が用いられ、電解液特有の液漏れや発火の課題が解決されます。固体電解質の中でも硫化物系固体電解質は、酸化物系と比較して高いイオン導電率を示す材料が多く報告され、界面形成がしやすいことから実用化に向けて開発が進められています。硫化物系固体電解質のさらなる高イオン伝導性発現に向け、固体電解質の各元素組成比とイオン伝導性の相関を正しく評価するためには各元素組成の正確な評価が重要となります。

2 低露点環境下での前処理

元素の測定には誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) やイオンクロマトグラフ (IC) を用いますが、装置性能を最大限に活用するためには、前処理操作が非常に重要になります。硫化物系固体電解質は微量の水分によっても硫化水素を発生して組成が変化するため、正確な元素組成評価には低露点環境下での取り扱いが必要となります。当社では露点 -70 °C 以下、酸素 1 ppm 以下に管理されたグローブボックス内で硫化物系固体電解質のサンプリングを実施した後、不活性ガス雰囲気下において溶解処理を実施することで、前処理時の硫化水素発生による元素組成の変化を抑制しています。

3 分析事例^{2) 3)}

分析事例としてLGPS型固体電解質の組成元素定量結果をご紹介します。LGPSは $\text{Li}_4\text{GeS}_4\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 系のチオリシコン材料の継続的な開拓と相図作成によって見いだされ、一般式は $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ で表されます。X=0.65の設計値で合成された材料を低露点環境下で前処理を実施し、ICP-AESを用いて定量した結果を表1に示します。n=2の繰り返し精度が良く、Li、Ge、P、Sの4元素の合計で100%に近い結果が得られています。また各元素の定量結果からGeを0.35に固定して、モル比に換算した結果を表2に示します。設計値とよく一致した結果が得られています。

4 おわりに

硫化物系固体電解質においては様々な組成において陽イオン置換材料の探索が行われ、またハロゲンや酸素を添加した材料など多くの種類が報告されています。

当社では低露点環境下で前処理することにより、様々な種類の硫化物系固体電解質の元素組成を正確に評価することが可能です。電解質合成法の改善や量産化の品質評価などに当社の技術をお役立てください。

5 謝辞

本稿掲載データの取得にあたり、東京工業大学 菅野・平山研究室様より多大なご協力を賜りました。ここに深謝の意を表します。

表1 LGPS 型固体電解質の組成元素定量結果^(*)

	単位: % (質量分率)				合計
	Li	Ge	P	S	
真空法 LGPS	11.7	13.4	10.2	64.4	99.7
	11.6	13.0	10.0	63.7	98.3

(*) n=2 分析の繰り返し結果を記載

表2 モル比換算結果⁽¹⁾

	Li	Ge ⁽²⁾	P	S
真空法 LGPS	3.20	0.35	0.62	3.80
	3.27	0.35	0.63	3.88
設計値 ⁽³⁾	3.35	0.35	0.65	4

(1) n=2 分析の繰り返し結果を記載

(2) Ge を 0.35 に固定して換算

(3) 設計値: $\text{Li}_{3.35}\text{Ge}_{0.35}\text{P}_{0.65}\text{S}_4$

文献

- 菅野次, 鈴木耕太: "全固体電池入門", (2019), (日刊工業新聞社).
- 菅野次, 平山雅章, 鈴木耕太: SCAS NEWS, 49, 3, (2019).
- 林 大稀, 堀 智, 鈴木耕太, 平山雅章, 菅野次: 粉体粉末冶金協会2019年度春季大会, 2-15B, (2019).



明槻 伸介
(あかつき しんすけ)
愛媛ラボラトリー