

B-T-009-R1

大気非暴露下における全固体電池の固体電解質(酸化物・硫化物)の イオン伝導性向上のための比表面積・緻密性評価 —AIRGUARD 測定システム—

概要

近年、全固体電池は高出力密度、安全性の観点で注目を集めています。固体電解質(酸化物系・硫化物系)の粒子が小さく(比表面積が高い)、欠陥がなく緻密性(無孔性)が高いことが、イオン伝導性を向上させる上で非常に重要となります。一方で、それ

ぞれの固体電解質は、大気暴露により炭酸塩の析出や硫化水素の発生が懸念されるため、大気非暴露下により比表面積・緻密性の評価を行う事が必要不可欠となります。

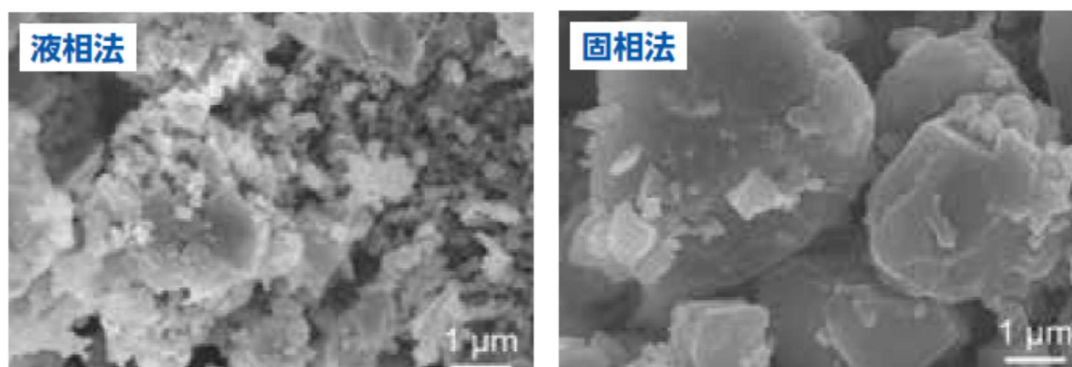


Fig.1 液相・固相合成 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ の SEM 画像

実験

$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 固体電解質を液相法とボールミルによる固相法で合成した SEM 画像を Fig.1 に示します。数十～数百ナノの粒子が凝集した液相合成試料に対し、固相合成ではサブミクロンオーダーの試料が得られました。それぞれ、約 0.5g のサンプルをアルゴン雰囲気下のグローブボックス内にて試料管に秤量し、Fig.2 に示した大気非暴露測定用フィッティング(カップリングポート(装置側)並びにカップリングアダプター(試料管側))からな

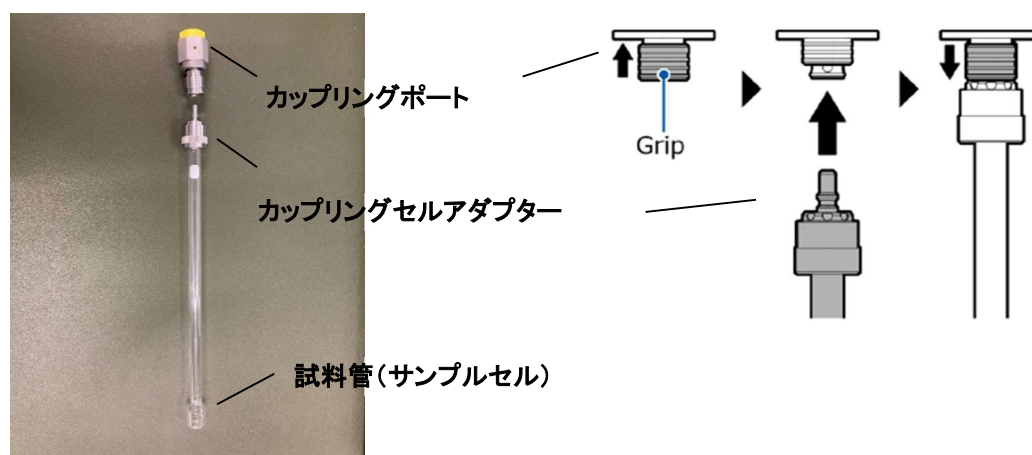


Fig.2 大気非暴露吸着測定: AIRGUARD 測定システム

る AIRGUARD 測定システムを利用して、120°Cで6hの真空下で BELPREP VAC II により前処理後、大気暴露することなく N_2 (77.4K) 吸着等温線を BELSORP MINI X にて取得しました。

結果

液相法と固相法で合成したリチウム硫黄系固体電解質の吸着等温線(Fig.3)は、IV型、II型の等温線となり、BET 比表面積はそれぞれ $20.6\text{m}^2/\text{g}$ 、 $2.8\text{m}^2/\text{g}$ となりました。BJH 法(吸着枝)にて細孔分布(Fig.3内)を評価したところ、液相法にて合成したサンプルには1~50nm程度のメソ細孔がありますが、固相法で合成した材料はほぼ無孔性でした。液相合成で得られた粒子のメソ細孔は、非常に少なく(Fig.3)、ナノ粒子間の空隙によるものと推測(Fig.1)できます。一方、固相合成で得られた粒子は、粒子径はミクロンオーダーと大きく(Fig.1)、無孔性であることから、比表面積が液相法に比べ小さくなる事がわかります。

以上のように、全固体電池の固体電解質の大気非暴露下での吸着測定を可能とした AIRGUARD 測定システムを用いることで、安全に BET 比表面積、緻密性評価が可能です。また、SEM 観察や電気化学的測定と共に行うことで、イオン伝導性のメカニズムを定量的に把握可能な有効的な手段となります。

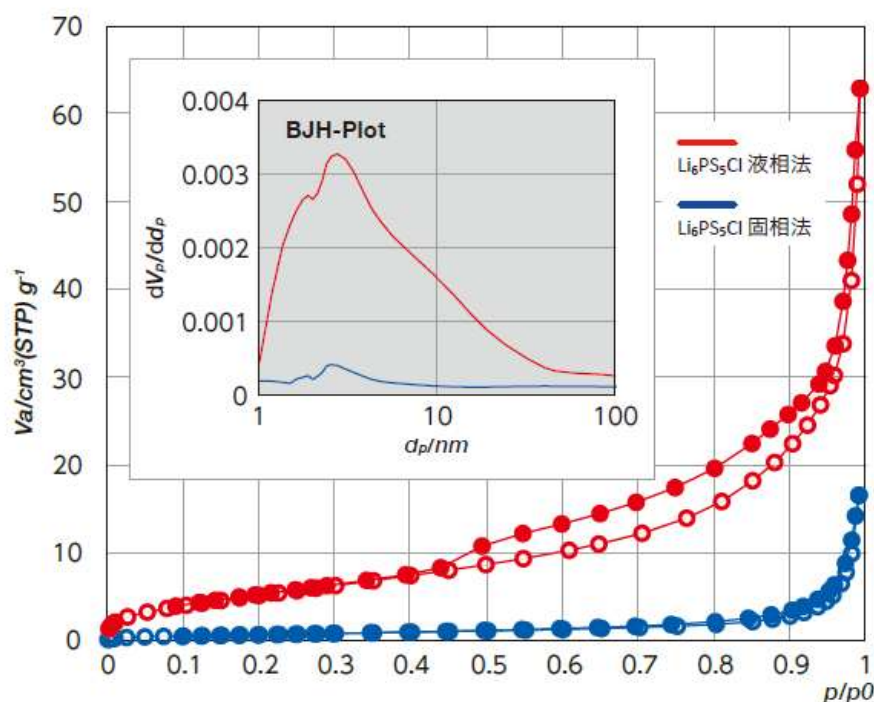


Fig.3 液相・固相合成法による Li_6PS_5Cl の N_2 (77.4K) 吸着等温線および緻密性評価

試料・SEM 画像提供: 北海道大学大学院 工学研究院 教授 忠永 清治 先生

文責: 吉田将之

(参考文献)

- M. Yamamoto et al. ACS Appl. Mater. Interfaces, 13 [32] 38613–38622 (2021)
K. Suzuki et al. Journal of the Ceramic Society of Japan 131 [10] 717-722 (2023)

【測定装置】



BELSORP MINI X

[BELSORP MINI X | 比表面積・細孔分布測定装置 | マイクロトラック・ベル株式会社 | MicrotracMRB](#)

AIRGUARD measurement system

[Flyer_A4_AirGuard_jp_0522](#)