

メカニカルミリング法による Na_3PS_4 をベースとする固体電解質の開発

日大生産工(院) ○謝 淵弘

日大生産工 山根 庸平 山田 康治

1 緒言

固体電解質は固体でありながら格子中を高速でイオンが移動する性質を持つ物質であり、ガスセンサーや燃料電池、二次電池で重要な役割を果たしている。携帯やノートパソコンなどの携帯機器の開発により、高性能で小型軽量なリチウムイオン二次電池(以下は LIB) を目指し、電極、電解質材料の研究が行われている。代表的な LIB で、体積が小さくて軽く、容量が高い。その結果、LIB はエネルギー密度が高いことが知られている。しかし、LIB は満充電に近いほど劣化が早くなる為、保存特性が悪い、過放電に弱いなどのデメリットがある。また、今 LIB は大型用途への展開が進むにつれ、低コスト化や脱希少金属への要請が強まることが予想される。

Na は地球で大量が存在している、原子番号もアルカリ金属の中で Li より 2 番目に小さいである、比較的エネルギー密度の大きな電池を組むことが出来る、LIB によりコストも低い、今後 LIB に代わる電池として研究が行われている。

近年、 Na_3PS_4 が室温付近で高いイオン伝導性を示す固体電解質として報告された。非晶質は結晶質より、電気伝導性は低い。また、室温で $(1-x)\text{Na}_3\text{PS}_4 \cdot x\text{NaI}$ ($0 \leq x \leq 0.33$) の結晶質は高いイオン伝導性を示すことを報告された。本研究はメカニカルミリング法を用い、高いイオン伝導性を示す結晶質試料を作製することを目標とする。

2 実験方法

2.1 試料合成

2.1.1 Na_3PS_4 の調製

Na_2S と P_2S_5 はモル比 3 : 1 を取り、 ZrO_2 製のボール(5mm, 40 個)と一緒に ZrO_2 製の円筒に入れ、2 時間(回転数 510rpm)調製した。

2.1.2 $0.9\text{Na}_3\text{PS}_4 \cdot 0.1\text{NaCl}$ の調製

Na_2S 、 P_2S_5 と NaCl はモル比 27 : 9 : 1 を取り、 ZrO_2 製のボール(5mm, 40 個)と一緒に ZrO_2 製の円筒に入れ、2h で(回転数 510rpm)調製した。

2.1.3 $0.8\text{Na}_3\text{PS}_4 \cdot 0.2\text{NaCl}$ の調製

Na_2S 、 P_2S_5 と NaCl はモル比 24 : 8 : 2 を取り、 ZrO_2 製のボール(5mm, 40 個)と一緒に ZrO_2 製の円筒に入れ、2h で(回転数 510rpm)調製した。

これら三つの試料は真空乾燥後、ガラス管に真空封管し 270°C で 2 時間焼成した。

2.2 測定

調製した試料は焼成前の試料も含め XRD と DTA で同定した。導電率の評価は焼成後の試料に対して複素インピーダンス法で行った。

3 結果及び考察

ボールミル直後と焼成した各試料の XRD パターンを Na_3PS_4 (ボールミル直後) と比較し Fig.1 に示す。何れの試料も NaCl による回折ピークは観察されなかった。ボールミル直後の試料はガラス状態特有のブロードなピー

Development of the solid electrolytes based on Na_3PS_4
by mechanical milling method
Enko SHA, Yohei YAMANE, and Koji YAMADA

クを示しているが、 Na_3PS_4 の回折ピークも観察できた。 $x=0.10$ の試料では焼成により結晶性はよくなり回折ピーク強度が増加しているが、ガラス特有のパターンは維持されていた。一方、 $x=0.2$ の試料では Na_3PS_4 とは異なった新たな回折パターンを示した。

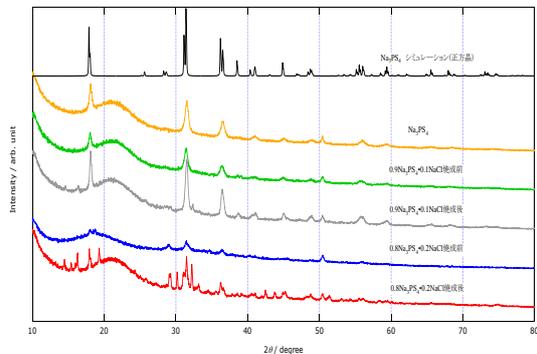


Fig.1 各試料の XRD パターン

Fig.2 にボールミル直後の試料 ($x=0, 0.1, 0.2$) に対する DTA 測定結果を示す。 $x=0.1$ の試料では $350\sim 400\text{ K}$ の温度範囲で結晶化に伴うブロードな発熱ピークが観察されたが、 $x=0.2$ の試料では $370\sim 470\text{ K}$ で吸熱ピークが観察された。Fig.1 に示す新たな回折パターンの出現と関連していると考えられる。

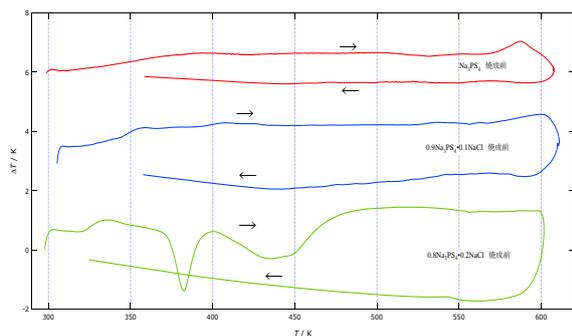


Fig.2 三つの試料の XRD 結果

調製した三つの試料($x=0, 0.1, 0.2$)の導電率の温度依存性を Fig.3 に示す。

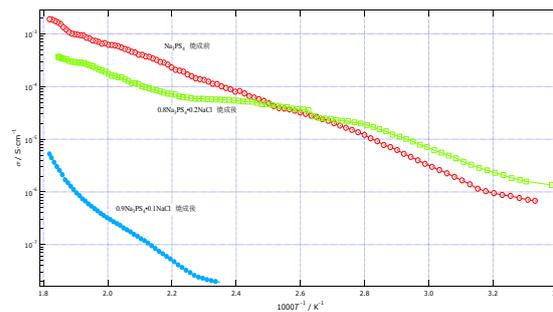


Fig.3 三つの試料の導電率温度依存性

Fig.3 に示すように、 550 K 付近で Na_3PS_4 ($x=0$)の導電率は $1 \times 10^{-2}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 $x=0.1$ では $5 \times 10^{-5}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 $x=0.2$ では $3 \times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ であった。 $x=0$ と 0.2 の試料の導電率は結晶性 Na_3PS_4 の導電率とよく一致した。

4 まとめ

Na_2S と P_2S_5 及び NaCl をボールミルで混合後、焼成して試料を作製した。試料は結晶性で高いイオン導電率をもつ Na_3PS_4 とガラス状態である NaCl の混合物であった。一般に固体のイオン伝導性はバルクの導電率だけではなく粒界に発生する界面抵抗が大きく妨害する。今回調製した試料では導電率の増加は観測できなかったが、今後、界面のガラス状試料としてより適切なものを選択する必要がある。

5 参考文献

- 1) Y. Hibi, *et al.*, “Preparation of sodium ion conducting $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-NaI}$ glasses by a mechanochemical technique”, *Solid State Ionics*, 270(2015)6-9
- 2) A. Hayashi, *et al.*, “High sodium ion conductivity of glass-ceramic electrolytes with cubic Na_3PS_4 ”, *Journal of Power Sources*, 258 (2014) 420-423
- 3) 林 晃敏, 辰巳砂 昌弘, 全固体ナトリウム電池にむけた硫化物系ガラスセラミックスの開発 *New Glass Vol.27 No. 107* 2012