

液相加振法による $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質の調製と特性評価

(豊橋技科大) ○森川桂・Nguyen Huu Huy Phuc・河村剛・武藤浩行・松田厚範

現在、リチウムイオン二次電池に広く用いられている有機電解液を、不燃性で高いリチウムイオン伝導性をもつ無機固体電解質に置き換えることにより、安全性を向上させる全固体化に関する研究が盛んに行われている。最も有力な固体電解質の候補として、硫化リチウムを主成分とする硫化物ガラスが注目を集めており、電解液に匹敵する高いリチウムイオン伝導性を実現している。これらの硫化物ガラスはメカニカルリング法により調製することができるが、処理時間が長く実用に供するためには、より簡便で量産性の高い製造手法が望まれている。本研究ではこれまでに提案されている硫化物固体電解質の調製に関する問題点を克服するための、新規な手法を検討した。

硫化リチウム(Li_2S)、五硫化ニリン(P_2S_5)を出発原料として、それぞれモル比で $3:1(75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5)$ および $7:3(70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{P}_2\text{S}_5)$ となるように秤量し、エチルプロピオネート(EP)中に分散した。攪拌メディアとして 4 mm ジルコニアボール(100 個程度)を用いて、遠沈管中で、振盪機を用いて 5 時間攪拌した。得られたスラリー状物質は遠心分離機を用いて回収した。得られた粉末を、室温、および各温度で、4 時間真空乾燥させた後、XRD、Raman 分光法を用いて構造解析を行った。また、各温度で乾燥させた電解質について、一軸プレスによりペレットを作製し、交流インピーダンス法を用いて導電率の温度依存性測定を行った。

Fig.1 に、得られた $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ 粉末の Raman スペクトルを示す。各乾燥温度で、 418 cm^{-1} にピークが観察されたことから、MM 法で調製した固体電解質と同様に、高いリチウムイオン伝導性をもつ Li_3PS_4 が生成していると考えられる。また、室温で乾燥した粉末において、 2900 cm^{-1} 付近に EP 中の C-H 結合に由来するピークが確認できる。このピークは 110°C 以上の温度をかけることにより消失していることから、EP が除去されていることが確認でき、MM 法よりも簡便に固体電解質が得られることが確認できた。Fig.2 にホットプレスによりペレット化した固体電解質について、交流インピーダンス法により測定した導電率の温度依存性測定結果を示す。 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ および $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ の導電率は室温でそれぞれ $1.6\times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$ 、 $1.4\times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$ であり、見かけの伝導の活性化エネルギーは 45 kJ mol^{-1} 、 23 kJ mol^{-1} であった。

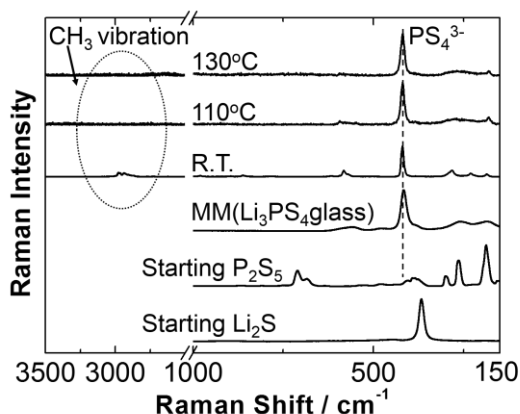


Fig.1. Raman spectra of the prepared $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ samples with EP and starting materials.

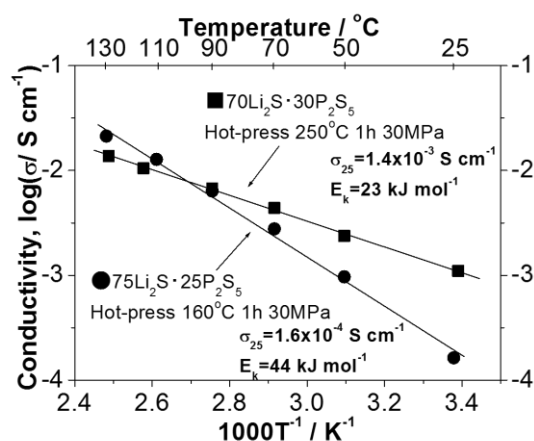


Fig.2. Temperature dependence of ionic conductivities of $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ and $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ samples.

謝辞

本研究は(独)科学技術振興機構(JST)の 先端的低炭素化技術開発 特別重点領域次世代蓄電池 (ALCA-SPRING) によって実施された。