

液相加振法による $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 系固体電解質の高速合成

(豊橋科大) ○山本常春, Nguyen Huu Huy Phuc, 平原栄人, 武藤浩行, 松田厚範*

OT. Yamamoto, N. H. H. Phuc, E. Hirahara, H. Muto, A. Matsuda*

*問合せ先 : E-mail matsuda@ee.tut.ac.jp

【緒言】

全固体リチウムイオン二次電池は難燃性の無機系固体電解質を用いて作製されるため、従来の電池に用いられる有機系電解液に比べ発火の危険性が少なく、また負極にリチウム金属を用いることで、エネルギー密度の向上も見込めることから、現在広く研究されている。我々の研究室では、簡便に固体電解質を調製できる液相加振法⁽¹⁾を用いて、リチウム金属に対して高い安定性を示す $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ 固体電解質の調製に成功した。本研究では固体電解質の高速合成を目指して、液相における加振時間を短縮して $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 系固体電解質を調製し、得られる電解質の構造および特性評価を行った。

【実験方法】

出発原料である Li_2S 、 P_2S_5 および LiI を $\text{Li}_{7-0.08x}\text{P}_2\text{S}_{8-0.04x}\text{I}$ ($x=0\sim7$) となるように秤量し、エチルプロピオネート (10 ml) と攪拌メディアである 4 mm ジルコニアボール (約 150 個) と共に遠沈管に加えた後、市販の振盪器を用いて加振処理を 0.5~6 h 行った。得られた固体電解質前駆体サスペンションを 170°C で真空乾燥し、固体電解質を調製した。調製した試料を XRD 測定および交流インピーダンス法によって構造および特性評価を行った。

【結果と考察】

Fig.1 に $x=0, 1$ で加振時間を 0.5~6 h と変化させた試料の室温での導電率を示す。Fig.1 より、 $x=0$ で調製した試料の導電率は加振時間による大きな変化は見られなかったのに対し、 $x=1$ の試料の導電率は、加振時間が 0.75 h の時に $4.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ と $x=0$ の試料よりも高い値を示すことがわかる。Fig.2 には $x=1$ の試料の XRD パターンを示す。これより、加振時間が 0.75 h の試料からは $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ 結晶相に起因するピークに加え、 $2\theta=20.2^\circ$ 付近に不明な結晶相に起因するピークを確認することができた。この結晶相は高い導電率を示すことが報告されており⁽²⁾、加振時間が 0.75 h の試料が最も高い導電率を示したのは、この結晶相の析出が原因であると考えられる。

謝辞

本研究の一部は(独)科学技術振興機構(JST)の先端的低炭素化技術開発、特別重点技術領域「次世代蓄電池」(ALCA-SPRING)によって実施された。

(1) N. H. H. Phuc et al., *Solid State Ionics.*, **288**, 240-243 (2016).

(2) Y. Aihara et al., *Front Energy Res.*, **18**, 4 (2016).

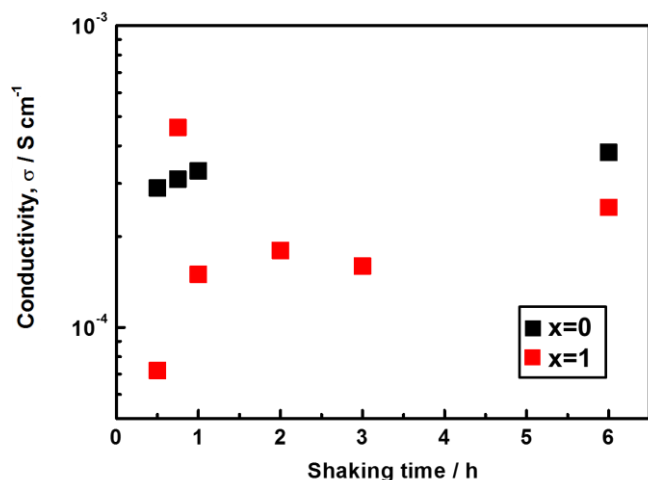


Fig.1 Room temperature ionic conductivity of $\text{Li}_{7-0.08x}\text{P}_2\text{S}_{8-0.04x}\text{I}$ ($x=0$ and 1) as functions of shaking time.

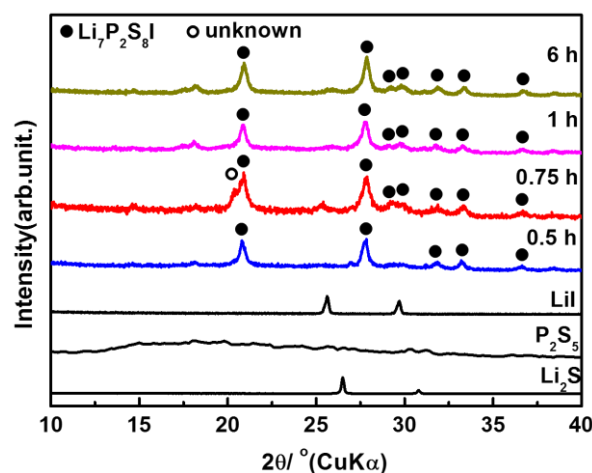


Fig.2 XRD patterns of the samples ($x=1$) prepared at different shaking times after dried at 170°C and raw materials.