

(豊橋科技大学) ○蒲生浩忠・Nguyen Huu Huy Phuc・松田麗子・武藤浩行・松田厚範*

*問い合わせ E-mail: matsuda@ee.tut.ac.jp

【緒言】

全固体ナトリウムイオン二次電池(ASSIBs)は高いエネルギー密度を有し、低コストであるため大規模エネルギー貯蔵システム実現に向けた有望な電池である。ASSIBs に用いる固体電解質において、高いイオン伝導性および可塑性を示す硫化物系固体電解質が注目されているが、一般的に大気中で不安定という問題がある。そこで本研究では、大気安定性を示す Na_3SbS_4 に着目し、新規 Na イオン伝導体として $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-Na}_4\text{SnS}_4$ 固溶体固体電解質を液相中で調製し、その構造および特性評価を行った。

【実験方法】

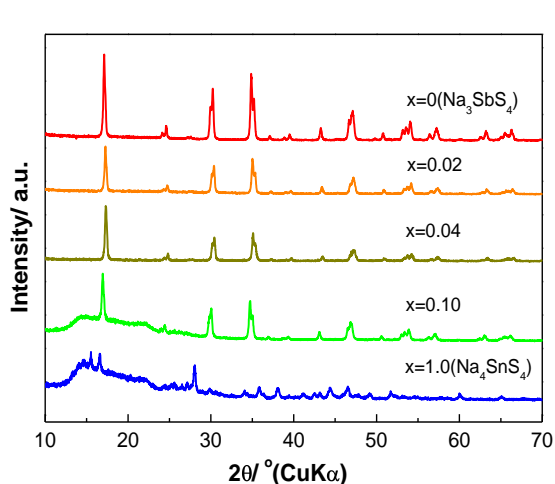
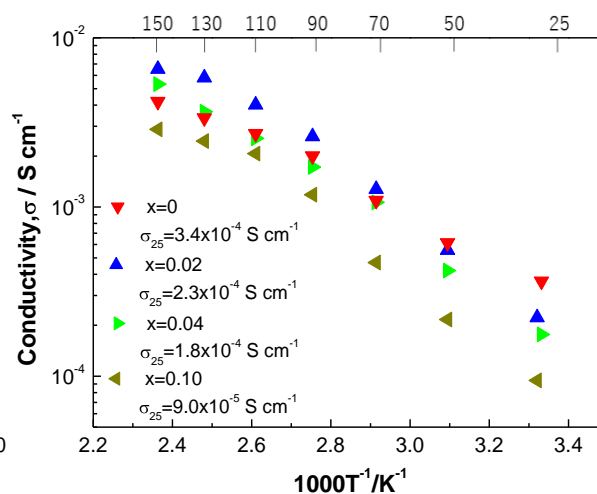
Na_2S と $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ をイオン交換水(IEW)中で攪拌し、遠心分離を行うことで SnS_2 ペーストを調製した。得られた SnS_2 ペーストと Na_2S 粉末を IEW 中に溶解させて透明溶液とし、アセトンを加えることで Na_4SnS_4 前駆体を析出させた。また、 Na_2S と Sb_2S_3 、 S を IEW 中に溶解し、得られた黄色透明水溶液にアセトンを加えることで Na_3SbS_4 前駆体を析出させた。得られた Na_3SbS_4 と Na_4SnS_4 の前駆体粉末を IEW 中に溶解させて凍結乾燥を行うことで $\text{Na}_{3+x}\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$ 前駆体粉末を調製した。その後、得られた前駆体粉末を 130°C で 1 h 真空乾燥することで固溶体固体電解質を調製し、XRD 測定などを用いて構造解析および特性評価を行った。

【結果と考察】

Fig.1 に $\text{Na}_{3+x}\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$ の XRD パターンを示す。 $\text{Na}_{3+x}\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4(x=0.02\sim 0.10)$ では Na_3SbS_4 に帰属するピークのみを観測した。また、 $x=0.10$ の試料においてブロードなピークが確認でき、これは欠陥により現れたものと考えられる。Fig.2 に $\text{Na}_{3+x}\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4(x=0\sim 0.10)$ の導電率温度依存性を示す。室温における導電率は x の増加に伴い低下し、 $3.4 \times 10^{-4} \sim 9.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ という値を示した。

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)によって実地された。

Fig.1 XRD patterns of $\text{Na}_{3+x}\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4(x=0\sim 1.0)$ Fig.2 Temperature dependence of ionic conductivity of $\text{Na}_{3+x}\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4(x=0\sim 0.10)$