

(豊橋技科大) ○小久保拓実, 松田麗子, Nguyen Huu Huy Phuc, 武藤浩行, 松田厚範

問合せ先: Email matsuda@ee.tut.ac.jp

【緒言】

現在、難燃性で高エネルギー密度が期待できる全固体リチウムイオン二次電池の実用化に向け、高 Li⁺イオン伝導性を持つ固体電解質の研究が進められている。その中でも硫化物系固体電解質は優れた可塑性と有機電解液に匹敵する伝導性を示すが、大気に対して不安定であるという欠点がある。一方で、硫化物系でありながら大気安定性を示す Li₄SnS₄ 電解質が固相合成法により調製できることが報告されている^[1]。そこで本研究では、合成プロセスをすべて液相で行うことができ、低コストという利点があるイオン交換法により Li₄SnS₄ 固体電解質の調製および特性評価を行った。

【実験方法】

Na₂S および SnCl₄ · 5H₂O を出発原料として mol 比で 1:2 となるように秤量し、イオン交換水中に溶解させ、遠心分離を行うことで反応時に生じる NaCl を除去した。得られた SnS₂ ペーストと Na₂S を mol 比で 1:2 となるようにイオン交換水中で攪拌することにより Na₄SnS₄ 溶液を調製した。得られた溶液を Li⁺を吸着させたイオン交換樹脂で 1~3 回イオン交換し、エバポレータを用いて濃縮、凍結乾燥を行った。その後、熱処理を加えることで Li₄SnS₄ 固体電解質を調製し、XRD などによって構造および特性評価を行った。

【結果と考察】

Fig.1 にイオン交換回数の異なる試料の XRD パターンを示す。得られた全ての試料において Na₄SnS₄ とは異なるピークを確認できた。また、イオン交換の回数が 1 回の試料では Na₄SnS₄ に起因すると考えられるピークが現れており、Na⁺と Li⁺の交換が完全に行われていないことが示唆される。しかし、イオン交換を 2 回以上行うことで Na₄SnS₄ に起因するピークが消失し、Li₄SnS₄ 結晶が析出することが明らかとなった。また、ICP 発光分光分析においても、Li と Sn の比が 4:1 となっていることを確認でき、イオン交換法により Li₄SnS₄ 固体電解質を調製できることが確認された。当日の発表では、調製した固体電解質の電気化学的特性についても報告する。

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。

[1] Y. E. Choi et al., “Coatable Li₄SnS₄ solid electrolytes prepared from aqueous solutions for all-solid-state lithium-ion batteries”, *ChemSusChem.*, (2017)2605-2611

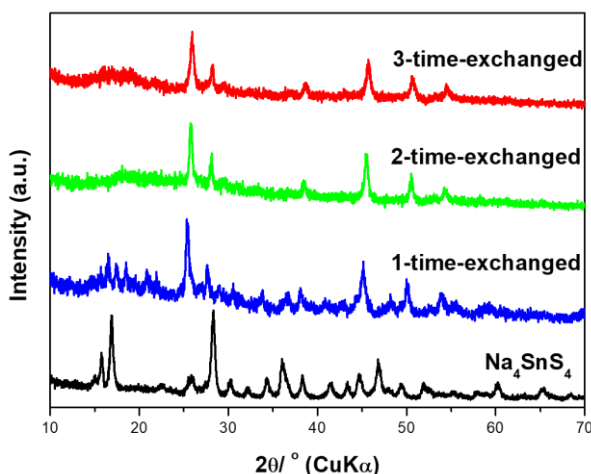


Fig.1 XRD patterns of samples obtained by ion-exchange method from Na₄SnS₄ after heat treatment at 150°C for 1h under reduced pressure.