

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5990703号
(P5990703)

(45) 発行日 平成28年9月14日(2016.9.14)

(24) 登録日 平成28年8月26日(2016.8.26)

(51) Int. Cl. F I
CO3C 10/02 (2006.01) CO3C 10/02
HO1M 10/0562 (2010.01) HO1M 10/0562

請求項の数 8 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2014-503749 (P2014-503749)	(73) 特許権者	503360115 国立研究開発法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(86) (22) 出願日	平成25年2月20日(2013.2.20)	(74) 代理人	100065248 弁理士 野河 信太郎
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/054159	(74) 代理人	100159385 弁理士 甲斐 伸二
(87) 国際公開番号	W02013/133020	(74) 代理人	100163407 弁理士 金子 裕輔
(87) 国際公開日	平成25年9月12日(2013.9.12)	(74) 代理人	100166936 弁理士 稲本 潔
審査請求日	平成27年10月27日(2015.10.27)	(74) 代理人	100174883 弁理士 富田 雅己
(31) 優先権主張番号	特願2012-49189 (P2012-49189)		
(32) 優先日	平成24年3月6日(2012.3.6)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン伝導性ガラスセラミックス、その製造方法及びそれを含む全固体二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(I) : $Na_xS - M_yS_z - N_tS_u$ (MとNは異なってP、Si、Ge、B、Al、Gaから選択され、x、y、a及びbは、M及びNの種類に応じて、化学量論比を与える整数であり、 Na_xS が60モル%より大きく、80モル%未満含まれる)で示されるイオン伝導性ガラスセラミックス。

【請求項2】

前記 $Na_xS - M_yS_z - N_tS_u$ が、 $Na_xS - P_2S_3 - SiS_2$ 、 $Na_xS - P_2S_3 - GeS_2$ 、 $Na_xS - P_2S_3 - B_2S_3$ 、 $Na_xS - P_2S_3 - Al_2S_3$ 、 $Na_xS - P_2S_3 - Ga_2S_3$ 、 $Na_xS - SiS_2 - GeS_2$ 、 $Na_xS - SiS_2 - B_2S_3$ 、 $Na_xS - SiS_2 - Al_2S_3$ 、 $Na_xS - SiS_2 - Ga_2S_3$ 、 $Na_xS - GeS_2 - B_2S_3$ 、 $Na_xS - GeS_2 - Al_2S_3$ 、 $Na_xS - GeS_2 - Ga_2S_3$ 、 $Na_xS - B_2S_3 - Al_2S_3$ 、 $Na_xS - B_2S_3 - Ga_2S_3$ 又は $Na_xS - Al_2S_3 - Ga_2S_3$ である請求項1に記載のイオン伝導性ガラスセラミックス。

【請求項3】

前記 $Na_xS - M_yS_z - N_tS_u$ が、 $Na_xS - P_2S_3 - SiS_2$ である請求項1又は2に記載のイオン伝導性ガラスセラミックス。

【請求項4】

前記 $Na_xS - P_2S_3 - SiS_2$ が、0.1~10モル%の SiS_2 を含む請求項3に記載のイオン伝導性ガラスセラミックス。

【請求項 5】

前記イオン伝導性ガラスセラミックスは、対応するガラスが有していたガラス転移点を示さない請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載のイオン伝導性ガラスセラミックス。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載のイオン伝導性ガラスセラミックスの製造方法であって、

前記一般式 (I) : $\text{Na}_2\text{S} - \text{M}_x\text{S}_y - \text{N}_z\text{S}_3$ を与える Na_2S と M_xS_y と N_zS_3 とを所定割合で含む原料混合物をメカニカルミリング処理に付してガラスを得る工程と、前記ガラスをその結晶化温度以上の温度で熱処理することでイオン伝導性ガラスセラミックスに変換する工程とを含むイオン伝導性ガラスセラミックスの製造方法。

10

【請求項 7】

前記メカニカルミリング処理が、遊星型ボールミルを用いて、50 ~ 600 回転 / 分、0.1 ~ 50 時間、1 ~ 100 kWh / 原料混合物 1 kg の条件下で行われる請求項 6 に記載のイオン伝導性ガラスセラミックスの製造方法。

【請求項 8】

正極、負極、及び前記正極と前記負極間に位置する固体電解質層とを少なくとも備え、前記固体電解質層が、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載のイオン伝導性ガラスセラミックスを含む全固体二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、イオン伝導性ガラスセラミックス、その製造方法及びそれを含む全固体二次電池に関する。更に詳しくは、本発明は、豊富なナトリウム資源を背景に低コストで提供可能なイオン伝導性ガラスセラミックス、その製造方法及びそれを含む全固体二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は、高電圧、高容量を有するため、携帯電話、デジタルカメラ、ビデオカメラ、ノートパソコン、電気自動車等の電源として多用されている。一般に流通しているリチウム二次電池は、電解質として、電解塩を非水系溶媒に溶解した液状電解質を使用している。非水系溶媒には、可燃性の溶媒が多く含まれているため、安全性の確保が望まれている。

30

安全性を確保するために、非水系溶媒を使用せずに、電解質を固体材料である $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ から形成する、いわゆる固体電解質を使用した全固体二次電池が提案されている (非特許文献 1)。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献 1】 M.Tatsumisago et.al., *Funct.Mater.Lett.*, 1(2008)31

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

近年、電気自動車、ハイブリッド自動車等の自動車、太陽電池、風力発電等の発電装置等において、電力を貯蔵するためにリチウム二次電池の需要が増大している。しかし、リチウム二次電池は、埋蔵量が少なく、かつ産出地が偏在しているリチウムを使用するため、需要に供給が追いつかないという懸念があると共に、高コストであるという課題があった。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の発明者等は、上記懸念及び課題が全固体二次電池においても生じると考えてい

50

る。そこで資源量が豊富なナトリウムを使用した電池が、ポストリチウム二次電池として挙げられる。ナトリウムを使用した電池には、ナトリウムイオン伝導性固体が使用されるが、そのナトリウムイオン伝導性固体としては、アルミナが広く知られている。この材料は室温で 10^3 S cm^{-1} 以上のナトリウムイオン伝導性を示す[文献：X. Lu et al., Journal of Power Sources, 195 (2010) 2431-2442.]。しかしながら、この材料の合成には1600℃以上での高温焼成が必要であり、電極活物質との固体界面接合が困難であるという課題があった。高温での焼成を必要とせず、プレスのみで得られる粉末成形体として高い導電率を示す材料が、室温作動型全固体電池の電極-電解質界面構築には重要となる。発明者等は既存の文献を調査したが、室温において粉末成形体として十分なナトリウムイオン伝導性を有する固体材料に関する文献を見い出せていない。

10

【0006】

そこで、発明者等は、 Li_2S に代えて Na_2S の使用を試みたが、イオン伝導性の観点で更なる改善の余地があると考えた。そのため、発明者等は、更に鋭意検討した結果、 Na_2S を含む固体材料の原料をメカニカルミリング処理に付すことでガラスを得、次いで、ガラスをそのガラス転移点以上の温度で熱処理することで変換したガラスセラミックスであれば、イオン伝導性が大幅に改善されることを見出し本発明に至った。

【0007】

かくして本発明によれば、一般式(I)： $\text{Na}_2\text{S} - \text{M}_x\text{S}_y - \text{N}_z\text{S}_b$ (MとNは異なつてP、Si、Ge、B、Al、Gaから選択され、x、y、a及びbは、M及びNの種類に応じて、化学量論比を与える整数であり、 Na_2S が60モル%より大きく、80モル%

20

【0008】

未満含まれる)で示されるイオン伝導性ガラスセラミックスが提供される。
更に、本発明によれば、上記イオン伝導性ガラスセラミックスの製造方法であって、前記一般式(I)： $\text{Na}_2\text{S} - \text{M}_x\text{S}_y - \text{N}_z\text{S}_b$ を与える Na_2S と M_xS_y と N_zS_b とを所定割合で含む原料混合物をメカニカルミリング処理に付してガラスを得る工程と、前記ガラスをその結晶化温度以上の温度で熱処理することでイオン伝導性ガラスセラミックスに変換する工程とを含むイオン伝導性ガラスセラミックスの製造方法が提供される。

【0009】

また、本発明によれば、正極、負極、及び前記正極と前記負極間に位置する固体電解質層とを少なくとも備え、前記固体電解質層が、上記イオン伝導性ガラスセラミックスを含む全固体二次電池が提供される。

30

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、リチウムの資源量に依存しない、高いイオン伝導性を有するガラスセラミックスを提供できる。

また、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{M}_x\text{S}_y - \text{N}_z\text{S}_b$ が、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{SiS}_2$ である場合、より高いイオン伝導性を有するガラスセラミックスを提供できる。

本発明のガラスセラミックスの製造方法によれば、メカニカルミリング処理と熱処理という簡便な方法で、リチウムの資源量に依存しない、高いイオン伝導性を有するガラスセラミックスを提供できる。

40

【0011】

メカニカルミリング処理が、遊星型ボールミルを用いて、50～600回転/分、0.1～50時間、1～100kWh/原料混合物1kgの条件下で行われる場合、より高いイオン伝導性を有するガラスセラミックスを提供できる。

本発明の全固体二次電池は、ナトリウムを含む固体電解質層を使用するため、豊富なナトリウム資源を背景に低コストで提供可能である。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】実施例1のガラスセラミックスの室温での導電率を示すグラフである。

【図2】実施例2のガラスセラミックスの導電率の温度依存性を示すグラフである。

50

【図3】実施例3のガラスセラミックスのXRDパターンである。

【図4】実施例3のガラスセラミックスのラマンスペクトルである。

【図5】実施例4のガラスセラミックスのサイクリックボルタモグラムである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

(イオン伝導性ガラスセラミックス)

ガラスセラミックスは、非晶質状態のガラス成分中に、結晶質部が分散した状態であってもよい。結晶質部の割合は、ガラスセラミックス全体に対して、50重量%以上であることが好ましく、80重量%以上であることがより好ましい。上限は100重量%である。なお、結晶質部の割合は固体NMRにより測定可能である。

10

更に、ガラスセラミックスは、対応するガラスに存在していたガラス転移点が存在しないものであることが好ましい。

【0014】

本発明のイオン伝導性ガラスセラミックスは、一般式(I)： $Na_2S - M_xS_y - N_zS_a$ (MとNは異なってP、Si、Ge、B、Al、Gaから選択され、x、y、a及びbは、M及びNの種類に応じて、化学量論比を与える整数であり、 Na_2S が60モル%より大きく、80モル%未満含まれる)で表される。具体的には、 $Na_2S - P_2S_5 - SiS_2$ 、 $Na_2S - P_2S_5 - GeS_2$ 、 $Na_2S - P_2S_5 - B_2S_3$ 、 $Na_2S - P_2S_5 - Al_2S_3$ 、 $Na_2S - P_2S_5 - Ga_2S_3$ 、 $Na_2S - SiS_2 - GeS_2$ 、 $Na_2S - SiS_2 - B_2S_3$ 、 $Na_2S - SiS_2 - Al_2S_3$ 、 $Na_2S - SiS_2 - Ga_2S_3$ 、 $Na_2S - GeS_2 - B_2S_3$ 、 $Na_2S - GeS_2 - Al_2S_3$ 、 $Na_2S - GeS_2 - Ga_2S_3$ 、 $Na_2S - B_2S_3 - Al_2S_3$ 、 $Na_2S - B_2S_3 - Ga_2S_3$ 、 $Na_2S - Al_2S_3 - Ga_2S_3$ 等が挙げられる。この内、 $Na_2S - P_2S_5 - SiS_2$ が特に好ましい。更に、NaI、 Na_3PO_4 等の他のイオン伝導性材料を加えてもよい。

20

【0015】

本発明のイオン伝導性材料は、3成分から構成されるため、 $Na_2S - P_2S_5$ のような、2成分の材料に比べて、より多くのNaイオンを含有したガラスおよびガラスセラミックスを作製することができる。発明者等は考えている。

更に、 $Na_2S - M_xS_y - N_zS_a$ は、60モル%より大きく、80モル%未満の Na_2S を含む。この範囲であれば、対応するガラスより、イオン伝導性を向上できる。また、65モル%より大きく、80モル%未満の Na_2S を含むことがより好ましく、67~78モル%の Na_2S を含むことが更に好ましい。

30

【0016】

ここで、 M_xS_y が P_2S_5 の場合、 N_zS_a は、 $Na_2S - P_2S_5$ の結晶構造を維持しうる範囲内で、含まれることが好ましい。また、 $Na_2S - P_2S_5 - SiS_2$ の場合、 $Na_2S - P_2S_5 - SiS_2$ 中に SiS_2 が占める割合は、0.1~10モル%の範囲であることが好ましい。この範囲内であれば、 $Na_2S - P_2S_5$ よりも顕著に導電率を向上でき、その結果、充放電効率の向上した全固体二次電池を提供できる。より好ましい SiS_2 が占める割合は、4~8モル%の範囲である。

【0017】

(イオン伝導性ガラスセラミックスの製造方法)

イオン伝導性ガラスセラミックスの製造方法は、

(i)一般式(I)： $Na_2S - M_xS_y - N_zS_a$ を与える Na_2S と M_xS_y と N_zS_a とを所定割合で含む原料混合物をメカニカルミリング処理に付してガラスを得る工程、

(ii)ガラスをその結晶化温度以上の温度で熱処理することでイオン伝導性ガラスセラミックスに変換する工程

とを含んでいる。

【0018】

(1)工程(i)

工程(i)におけるメカニカルミリング処理は、原料を十分混合・反応できさえすれば

40

50

、処理装置及び処理条件は特に限定されない。

処理装置としては、通常ボールミルが使用できる。ボールミルは、大きな機械的エネルギーが得られるため好ましい。ボールミルの中でも、遊星型ボールミルは、ポットが自転回転すると共に、台盤が公転回転するため、高い衝撃エネルギーを効率よく発生させることができるので、好ましい。

【0019】

処理条件は、使用する処理装置に応じて適宜設定できる。例えば、ボールミルを使用する場合、回転速度が大きいほど及び/又は処理時間が長いほど、原料を均一に混合・反応できる。なお、「及び/又は」は、A及び/又はBで表現すると、A、B又は、A及びBを意味する。具体的には、遊星型ボールミルを使用する場合、50～600回転/分の回転速度、0.1～50時間の処理時間、1～100kWh/原料混合物1kgの条件が挙げられる。より好ましい処理条件としては、200～500回転/分の回転速度、1～20時間の処理時間、6～50kWh/原料混合物1kgが挙げられる。

【0020】

(2) 工程(ii)

上記工程(i)で得られたガラスを、熱処理に付すことで、イオン伝導性ガラスセラミックスに変換する。この熱処理は、ガラスの結晶化温度以上の温度で行われる。

ガラス転移点(T_g)は、 Na_2S と M_xS_y と N_2S_3 の割合によって相違するが、例えば、 $Na_2S - P_2S_5$ の場合、180～200の範囲にある。また第一結晶化温度(T_c)は190～240の範囲にある。熱処理温度の上限は、特に限定されないが、通常、第一結晶化温度+100である。

熱処理時間は、ガラスをイオン伝導性ガラスセラミックスに変換し得る時間であり、熱処理温度が高いと短く、低いと長くなる。熱処理時間は、通常、0.1～10時間の範囲である。

【0021】

(イオン伝導性ガラスセラミックスの用途)

イオン伝導性ガラスセラミックスは、イオン伝導性が求められる用途であれば、いずれの用途にも使用できる。例えば、全固体二次電池及び全固体キャパシタの固体電解質層、センサーの導電層等が挙げられる。この内、全固体二次電池の固体電解質層に使用することが好ましい。

全固体二次電池は、特に限定されないが、通常、正極、負極、及び正極と負極間に位置する固体電解質層とを少なくとも備えている。

【0022】

(1) 固体電解質層

固体電解質層には、上記イオン伝導性ガラスセラミックス($Na_2S - M_xS_y - N_2S_3$)が含まれる。上記イオン伝導性ガラスセラミックス以外に、全固体二次電池に通常使用される電解質(例えば、 NaI 、 Na_3PO_4 等)が含まれていてもよい。なお、固体電解質層中、上記イオン伝導性ガラスセラミックスが占める割合は、80重量%以上であることが好ましく、全量であることがより好ましい。固体電解質層の厚さは、1～1000 μ mであることが好ましく、1～200 μ mであることがより好ましい。固体電解質層は、例えば、その原料をプレスすることで、ペレット状として得ることができる。

【0023】

(2) 正極

正極は、特に限定されない。正極は、正極活物質のみからなってもよく、結着剤、導電剤、電解質等と混合されていてもよい。

正極活物質としては、 $Na_{0.44}MnO_2$ 、 $NaNi_{0.3}Mn_{0.3}O_2$ 、 FeS 、 TiS_2 、 $NaCoO_2$ 、 $NaFeO_2$ 、 $NaCrO_2$ 、 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 、 $NaMn_2O_4$ 等の種々の遷移金属化合物や硫黄、硫化ナトリウム、多硫化ナトリウム等が挙げられる。

結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン等が挙げ

10

20

30

40

50

られる。

導電剤としては、天然黒鉛、人工黒鉛、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、デソカブラック、カーボンブラック、気相成長カーボンファイバ(VGCF)等が挙げられる。

電解質としては、固体電解質層に使用される電解質が挙げられる。

正極は、例えば、正極活物質及び、任意に結着剤、導電剤、電解質等を混合し、得られた混合物をプレスすることで、ペレット状として得ることができる。

正極は、アルミニウム又は銅等の集電体の上に形成されていてもよい。

【0024】

(3) 負極

負極は、特に限定されない。負極は、負極活物質のみからなってもよく、結着剤、導電剤、電解質等と混合されていてもよい。

負極活物質としては、Na、In、Sn等の金属、Na合金、グラファイト、ハードカーボン、 $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ 、 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 、 SnO 等の種々の遷移金属酸化物等が挙げられる。

結着剤、導電剤及び電解質は、上記正極の欄で挙げた物をいずれも使用できる。

負極は、例えば、負極活物質及び、任意に結着剤、導電剤、電解質等を混合し、得られた混合物をプレスすることで、ペレット状として得ることができる。また、負極活物質として金属又はその合金からなる金属シート(箔)を使用する場合、をそのまま使用可能である。

負極は、アルミニウム又は銅等の集電体の上に形成されていてもよい。

【0025】

(4) 全固体二次電池の製造法

全固体二次電池は、例えば、正極と、電解質層と、負極とを積層し、プレスすることにより得ることができる。

【実施例】

【0026】

以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらによりなんら制限されるものではない。

実施例1

工程(i):メカニカルミリング処理

Na_2S (ナガオ社製、純度99.1%)、 P_2S_5 (アルドリッチ社製、純度99.9%)及び $SiSi_2$ (フルウチ化学社製、純度99.999%)を $(100-x)Na_3PS_4 \cdot xNa_4SiSi_2$ と表した場合に、 $x=0, 2, 4, 5$ 及び6のモル%となるように計量し、それぞれを遊星型ボールミルに投入した。投入後、メカニカルミリング処理することで、 $Na_3PS_4(75Na_2S \cdot 25P_2S_5)$ 、 $98Na_3PS_4 \cdot 2Na_4SiSi_2$ 、 $96Na_3PS_4 \cdot 4Na_4SiSi_2$ 、 $95Na_3PS_4 \cdot 5Na_4SiSi_2$ 及び $94Na_3PS_4 \cdot 6Na_4SiSi_2$ の組成の混合物を得た。

遊星型ボールミルは、Fritsch社製Pulverisette P-7を使用し、ポット及びボールは ZrO_2 製であり、45mlのポット内に直径4mmのボールが500個入っているミルを使用した。メカニカルミリング処理は、510rpmの回転速度、室温、乾燥窒素グローブボックス内で20時間行った。

【0027】

なお、上記製造法は、Akitoshi Hayashi et al., Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010) 2670-2673のExperimentalの記載に準じている。

上記5種のメカニカルミリング処理後の試料80mgをプレス(圧力370MPa)することで直径10mm、厚さ約1mmのペレットを得た。得られたペレット中には、ミリングによる反応によって立方晶 Na_3PS_4 が一部生成しているものの、ガラス成分を含んでいることをDTA測定により確認した。

【0028】

工程(i i)：熱処理

上記5種のガラスからなるペレットを、室温(25)から結晶化温度以上の220に向かって加熱し、ガラスをガラスセラミックス化した。更に、220に達してから、室温に向かってガラスセラミックスのペレットを冷却した。

【0029】

ガラスセラミックスのペレットの室温での導電率の測定結果を図1に示す。図1に示すように、 $\text{Na}_3\text{P}_2\text{S}_6$ のガラスセラミックスのペレットの導電率が $2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であるのに対して、 Si_2S_5 成分を含むガラスセラミックスのペレットはいずれも導電率が向上していることが分かる。更に、 $94 \text{ Na}_3\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6 \text{ Na}_4\text{Si}_2\text{S}_7$ のガラスセラミックスでは、 $\text{Na}_3\text{P}_2\text{S}_6$ のガラスセラミックスのペレットの約3.7倍の導電率($7.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)が得られていることが分かる。

10

【0030】

実施例2

$\text{Na}_3\text{P}_2\text{S}_6$ と $95 \text{ Na}_3\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 5 \text{ Na}_4\text{Si}_2\text{S}_7$ のガラスセラミックスのペレットの温度に対する導電率の変化を図2に示す。図2中、黒丸は $95 \text{ Na}_3\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 5 \text{ Na}_4\text{Si}_2\text{S}_7$ のガラスセラミックスのペレットの、白丸は $\text{Na}_3\text{P}_2\text{S}_6$ のガラスセラミックスのペレットの測定結果である。ガラスセラミックスは270で熱処理したものをを用いた。

図2から以下のことが分かる。

$95 \text{ Na}_3\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 5 \text{ Na}_4\text{Si}_2\text{S}_7$ のガラスセラミックスのペレットは、 $\text{Na}_3\text{P}_2\text{S}_6$ のガラスセラミックスのペレットと比較して、25~160のいずれの温度においても高い導電率を有していることが分かる。

20

【0031】

実施例3

実施例1と同様にして、 $\text{Na}_3\text{P}_2\text{S}_6$ ($75 \text{ Na}_2\text{S} \cdot 25 \text{ P}_2\text{S}_5$)、 $95 \text{ Na}_3\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 5 \text{ Na}_4\text{Si}_2\text{S}_7$ 、 $90 \text{ Na}_3\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 10 \text{ Na}_4\text{Si}_2\text{S}_7$ 、 $75 \text{ Na}_3\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 25 \text{ Na}_4\text{Si}_2\text{S}_7$ 、 $33 \text{ Na}_3\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 67 \text{ Na}_4\text{Si}_2\text{S}_7$ 及び $\text{Na}_4\text{Si}_2\text{S}_7$ ($67 \text{ Na}_2\text{S} \cdot 33 \text{ Si}_2\text{S}_5$)のガラスセラミックスのペレットを得た。また組成によって結晶化温度に違いがみられたため、試料の熱処理温度は結晶化温度に応じて220~360の間で選択した。

得られたガラスセラミックスのペレットのXRDパターンを図3に示す。図3から、 $95 \text{ Na}_3\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 5 \text{ Na}_4\text{Si}_2\text{S}_7$ 及び $90 \text{ Na}_3\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 10 \text{ Na}_4\text{Si}_2\text{S}_7$ のガラスセラミックスのペレットは、 $\text{Na}_3\text{P}_2\text{S}_6$ と同じ立方晶 $\text{Na}_3\text{P}_2\text{S}_6$ の結晶構造を有していることが分かる。

30

また、 $\text{Na}_3\text{P}_2\text{S}_6$ ($75 \text{ Na}_2\text{S} \cdot 25 \text{ P}_2\text{S}_5$)、 $90 \text{ Na}_3\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 10 \text{ Na}_4\text{Si}_2\text{S}_7$ 、 $75 \text{ Na}_3\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 25 \text{ Na}_4\text{Si}_2\text{S}_7$ 、 $33 \text{ Na}_3\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 67 \text{ Na}_4\text{Si}_2\text{S}_7$ 及び $\text{Na}_4\text{Si}_2\text{S}_7$ ($67 \text{ Na}_2\text{S} \cdot 33 \text{ Si}_2\text{S}_5$)のガラスセラミックスのペレットのラマンスペクトルを図4に示す。図4から、ガラスセラミックスは、 P_2S_5 および Si_2S_5 の、架橋硫黄を含まない孤立アニオンのみを含有しており、 $(100-x) \text{ Na}_3\text{P}_2\text{S}_6 \cdot x \text{ Na}_4\text{Si}_2\text{S}_7$ の仕込み組成に対応した局所構造を持っていることがわかる。また、 $90 \text{ Na}_3\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 10 \text{ Na}_4\text{Si}_2\text{S}_7$ のガラスセラミックスのペレットでは、 $\text{Na}_3\text{P}_2\text{S}_6$ 由来の P_2S_5 のピークが主に観測され、XRDから得られた立方晶 $\text{Na}_3\text{P}_2\text{S}_6$ が存在するという実験結果と矛盾しない。

40

【0032】

実施例4

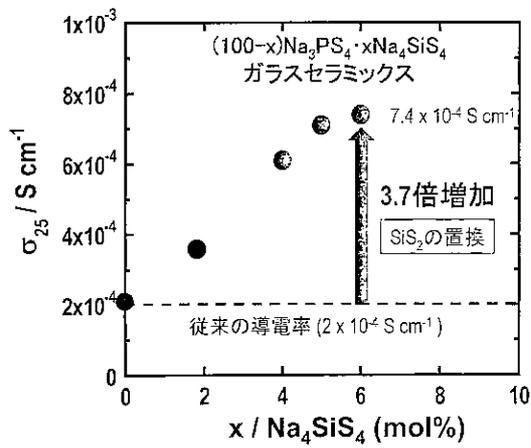
作用極としてステンレススチールを、電解質として $90 \text{ Na}_3\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 10 \text{ Na}_4\text{Si}_2\text{S}_7$ のガラスセラミックスのペレット(厚さ約1mm)を、対極としてステンレススチール上の金属ナトリウムを用いて、サイクリックボルタムメトリーを用いて得たサイクリックボルタモグラムを図5に示す。掃引条件は、5mV/秒、室温とした。

図5から、このガラスセラミックスにおいては、0V付近にNaの溶解・析出に対応する還元・酸化電流が繰り返し観測された。また酸化側、+5Vまで掃引しても電解質の分

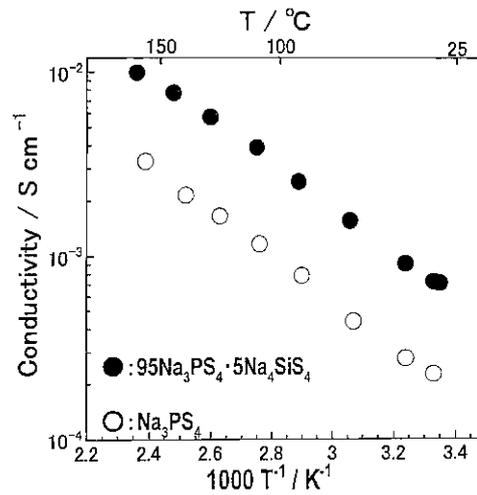
50

解等による大きな酸化電流が観測されないことから、このガラスセラミックスは電気化学的に + 5 V まで安定であることが分かる。

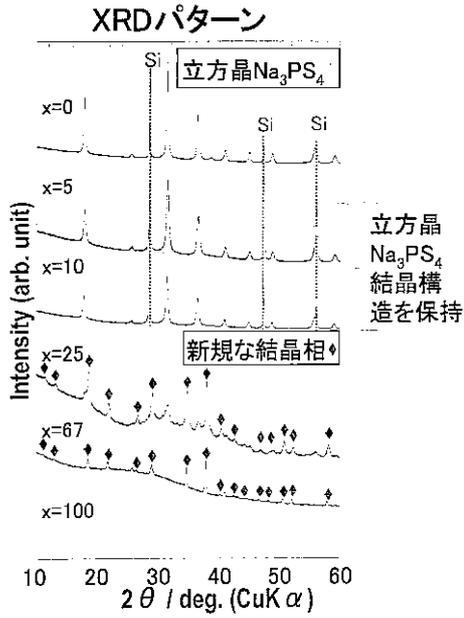
【 図 1 】



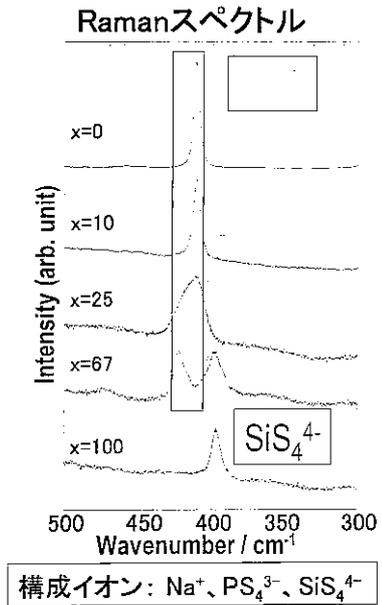
【 図 2 】



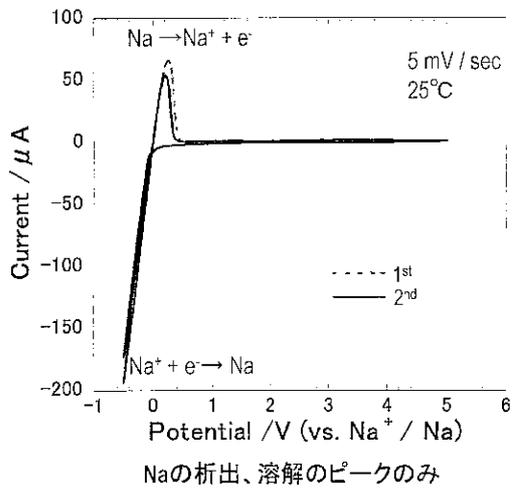
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 林 晃敏

大阪府堺市中区学園町1番1号 公立大学法人大阪府立大学内

(72)発明者 辰巳砂 昌弘

大阪府堺市中区学園町1番1号 公立大学法人大阪府立大学内

審査官 山崎 直也

(56)参考文献 特開平11-134937(JP, A)

米国特許第4542108(US, A)

特開2012-121789(JP, A)

国際公開第2013/015321(WO, A1)

林晃敏, 輝き始めた21世紀の未来材料 全固体電池への応用にむけたナトリウムイオン伝導性
固体電解質の開発, 月刊マテリアルインテグレーション, 日本, 株式会社ティー・アイ・シー
, 2012年 1月20日, 第25巻, 第01号, 17-21野井浩祐, メカノケミカル法を用いたNa₂S-P₂S₅系固体電解質の作製とイオン伝導性,
日本セラミックス協会第24回秋季シンポジウム講演予稿集, 日本, 公益社団法人日本セラミッ
クス協会, 2011年 9月 7日, 239野井浩祐, ナトリウムイオン伝導性Na₂S-P₂S₅系ガラスセラミック固体電解質の作製と
特性評価, 電気化学会第78回大会講演要旨集, 日本, 社団法人電気化学会, 2011年 3月
29日, 52

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 1/00 - 14/00

C03B 19/06

H01B 1/00 - 1/24

H01M 10/0562

H01G 9/032

H01G 11/54

INTERGLAD