

多硫化ナトリウムを経由した Na_3BS_3 ガラス固体電解質の作製

(阪府大院工) 作田 敦・○音野 智哉・城田 岳・奈須 滉・本橋 宏大・林 晃敏

Synthesis of Na_3BS_3 glass electrolyte through sodium polysulfide

(Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University) Atsushi Sakuda,○Tomoya

Otono, Gaku Shirota, Akira Nasu, Kota Motohashi, Akitoshi Hayashi

For the practical use of all-solid-state sodium batteries, it is required to develop mass synthesis process of sulfide solid electrolytes with high ionic conductivity and high formability. Sealing process were usually needed for the production of sulfide glass such as Na_3BS_3 ^[1]. It has been challenging to develop production process for Na_3BS_3 glass in a large scale. In this study, we have succeeded to prepare Na_3BS_3 glass under ambient pressure without sealing process. The solid electrolyte of Na_3BS_3 glass was prepared by heating the starting materials under ambient pressure and subsequent quenching. The local structure analysis using Raman and ^{11}B MAS-NMR spectroscopies suggested that Na_3BS_3 glass mainly consisted of BS_3^{3-} unit. The ionic conductivity of Na_3BS_3 glass was $2.4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ at 25°C.

Keywords: all-solid-state battery; solid electrolyte; mass synthesis; sodium borate; sodium salt

全固体ナトリウム二次電池の実用化に向けて高いイオン伝導度と成形性を併せ持つ硫化物固体電解質の大量合成プロセスの開発が求められている。硫化物固体電解質を合成する際、高温熱処理時に封管プロセスが必要となることが多い。一例として、従来の Na_3BS_3 ガラスの作製では、出発原料を減圧封管後、熱処理することで、 Na_3BS_3 結晶を作製し、さらにメカノケミカル処理によるガラス化を行っており^[1]、大量合成が困難である。

本研究では多硫化ナトリウムの低い蒸気圧に着目し、 Na_3BS_3 ガラスの量産性の高い合成プロセスを開発した。硫黄は高い蒸気圧を有するが、多硫化ナトリウムを経由することで、揮発を大幅に抑制でき、常圧での Na_3BS_3 ガラスの合成が可能になる。 Na_2S , S, B の混合物を常圧、700°C で熱処理することで反応させ、得られた融液をアイロンプレスで急冷することで、 Na_3BS_3 ガラスを作製した。ラマン分光分析および ^{11}B MAS-NMR 測定などの局所構造解析より、 Na_3BS_3 ガラスは主に BS_3^{3-} ユニットで構成されていることが分かった。得られた Na_3BS_3 ガラスは 25°C で $2.4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導度を示し、従来法で作製した Na_3BS_3 ガラスと同程度のイオン伝導度^[1]を示した。以上より、多硫化ナトリウムを経由する合成手法を用いることによって、硫化物系のナトリウム固体電解質である Na_3BS_3 ガラスの常圧合成が可能であることが分かった。

[1] F. Tsuji, A. Nasu, C. Hotehama, A. Sakuda, M. Tatsumisago and A. Hayashi, *Mater. Adv.*, **2** (2021) 1676.