

R1236

次世代型硫黄系全固体リチウム二次電池用材料の構造解析に関する研究(1)

The XAFS Study of the SiO-C Composite Electrode Materials for All-Solid-State Lithium Batteries with Sulfur-Based Electrolytes (1)

竹内友成^a, 蔭山博之^a, 中西康次^b, 与儀千尋^c, 太田俊明^c, 幸琢寛^a, 境哲男^a, 作田敦^a, 田淵光春^a, 栄部比夏里^a, 小林弘典^a, 辰巳国昭^a

Tomonari Takeuchi^a, Hiroyuki Kageyama^a, Koji Nakanishi^b, Chihiro Yogi^c, Toshiaki Ohta^c, Takuhiro Miyuki^a, Tetsuo Sakai^a, Atsushi Sakuda^a, Mitsuharu Tabuchi^a, Hikari Sakaebe^a, Hironori Kobayashi^a, and Kuniaki Tatsumi^a

^a産業技術総合研究所, ^b京都大学, ^c立命館大学 SR センター

^aNational Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ^bKyoto University, ^cSR Center, Ritsumeikan University

通電焼結法 (SPS) を用いて SiO-C 複合体を作製し、Li₂S を正極に持つ全固体電池へ適用した。XRD 測定からは、SiO-C 複合体は 800°C 以下の SPS 処理では非晶質、1000°C 以上の SPS 処理で Si および SiO₂ から成ることが分かった。Si K 端 XAFS 測定から、複合体の表面は SiO₂ で覆われており、その量は SPS 処理温度とともに増大することが分かった。SiO-C 薄層電極を用いた全固体電池では容量の増大および平均放電電圧の上昇が認められた。更に、Li をプレドーピングした SiO-C 負極を用いることで、初期不可逆容量が低減し、黒鉛負極を用いた場合に比べてエネルギー密度が向上することが分かった。

SiO-C composite was prepared by Spark-Plasma-Sintering (SPS) process, and was applied to all-solid-state cells with Li₂S positive electrode. The XRD patterns showed that the SiO-C composite was amorphous below 800°C-SPS and was consisted of Si and SiO₂ above 1000°C-SPS. The Si K-edge XAFS spectra of the SiO-C composite showed that the sample was covered with SiO₂, and its content increased with the SPS temperature. Using the thin SiO-C electrode, the cells showed relatively higher discharge capacity and averaged voltage. Using the Li-predoped SiO-C electrode, irreversible capacity was reduced, and energy density of the cells was improved as compared with those of graphite electrode.

Keywords: Lithium secondary battery, All-solid-state cell, SiO anode, Si K-edge XAFS measurement

背景と研究目的: 硫化リチウム (Li₂S) は電位が ~2V vs. Li と低いものの、理論容量が約 1170mAh · g⁻¹ と高いため、次世代高エネルギー密度型電池の電極材料候補の一つに挙げられている。この材料は電子伝導性が低く、高率充放電特性に劣るという問題があったが、金属または炭素等を複合させることにより導電性を付与する試みが種々行われている。また、有機電解液を用いたセルにおいて充放電の際に生成する多硫化リチウムが電解液に溶出するという問題もあったが、電解液を固体電解質に代替することにより溶出を抑制する試みも行われている。

我々は、通電焼結法を用い、Li₂S に炭素を複合させた Li₂S-C を作製し、これを硫化物固体電解質を用いた全固体電池 (Graphite/Li₂S-C) に組上げることにより、約 700mAh ·

g⁻¹ の放電容量が得られることを見出している [1]。Li₂S 重量あたりの放電容量は高いものの、電池重量あたりに換算すると約 60mWh · g⁻¹ となるため、高エネルギー密度化には電池構成材料の検討が必要である。

本研究では、黒鉛よりも高容量を示す SiO の負極への適用について検討した。SiO は電子伝導性が低いという問題も有するため、Li₂S の場合と同様に、通電焼結法による炭素複合化を試みた。これらを通じ、黒鉛負極を用いた場合に比べ高エネルギー密度化を図れないか検討した。

実験: SiO-C 複合体は、市販の SiO とアセチレンブラックを重量比 8 : 2 で混合後、600 – 1400°C で通電焼結処理することにより作製した。得られた SiO-C 複合体は、XRD および Si K 端 XAFS 測定によりキャラクターゼーション

を行った。また、硫化物固体電解質 ($\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$) を用い、3層ペレット $\text{SiO-C}/\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5/\text{Li}_2\text{S-C}$ に成型することで全固体電池を作製し、電流密度約 $117\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.5\text{-}3.5\text{V}$ の電位範囲で充放電試験を行った。

結果、および、考察： 得られた SiO-C 複合体はいずれも灰黒色を呈しており、XRD測定から、 800°C 以下のSPS処理では非晶質、 1000°C 以上のSPS処理で Si および SiO_2 から成ることが分かった。 1400°C 以上では、 SiC が不純物として生成していることが認められた。

Fig. 1 に Si K 端 XAFS 測定の結果を示す。図には比較のため、 Si および SiO の測定結果も併せて示した。 SiO-C 複合体はいずれも Si および SiO_2 から成ることが分かり、また、PFY測定 (バルクの信号が主体) よりも TEY測定 (表面からの信号が主体) で SiO_2 に帰属されるピークの強度が高いことから、得られた SiO-C 複合体の表面は SiO_2 で覆われていることが分かった。またこの SiO_2 に帰属されるピークの強度はSPS処理温度とともに増大することから、表面 SiO_2 の量はSPS処理温度とともに増大することが分かった。

得られた SiO-C 複合体を薄層電極に塗工し、対極を金属 Li にして有機電解液を用いたセルで評価したところ、通電焼結処理温度の上昇とともに容量が減少する傾向が認められた。これは、上記 XAFS の結果から、複合体表面に生成する絶縁性の SiO_2 が Li の拡散を阻害するためと考えられた。そこで、以下では、SPS処理温度 600°C のものを用いて全固体電池評価を行った。

上記の SiO-C 塗工電極を負極とし、正極に $\text{Li}_2\text{S-C}$ 複合体を用いて全固体電池を作製した。この電池では、初期放電容量約 $600\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ が得られ、 SiO と炭素粉を混合した場合 (約 $500\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) に比べて容量の増大が認められた。これは、通電焼結法により SiO と炭素が強固に接合したことによるものと考えられる。しかしながら、初期不可逆容量が約 $400\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ と大きく、電池のエネルギー密度は黒鉛負極の場合とほぼ同程度であった。そこで、 SiO-C の初期不可逆容量を低減するため、 Li プレドープを行った。これを用いた全固体電池では、初期放電容量が約 $800\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ に向上した。その結果、正極活物質 Li_2S の重量あたりでは約 $1290\text{mWh} \cdot \text{g}^{-1}$ と、黒鉛負極を用いた場合 (約 $1410\text{mWh} \cdot \text{g}^{-1}$) よりも低い値であったが、正極+負極の電極総重量あたりでは約 $180\text{mWh} \cdot \text{g}^{-1}$ と、黒鉛負

極を用いた場合 (約 $110\text{mWh} \cdot \text{g}^{-1}$) に比べて向上していた。以上から、 Li をプレドープした SiO-C 複合負極を全固体電池に適用することで、初期不可逆容量が低減し、黒鉛負極を用いた場合に比べてエネルギー密度を向上させることが可能であることが分かった。

文 献

[1] 竹内友成、蔭山博之、中西康次、太田俊明、妹尾博、田淵光春、栄部比夏里、境哲男、辰巳国昭、小林弘典、第 52 回電池討論会、3E14 (2011)。

論文・学会等発表 (予定)

[1] 竹内友成、蔭山博之、中西康次、太田俊明、幸琢寛、境哲男、作田敦、田淵光春、栄部比夏里、辰巳国昭、小林弘典、小久見善八、第 53 回電池討論会、2I27 (2012)。

[2] 蔭山博之、竹内友成、中西康次、太田俊明、幸琢寛、境哲男、作田敦、田淵光春、栄部比夏里、辰巳国昭、小久見善八、第 38 回固体イオニクス討論会、1A03 (2012)。

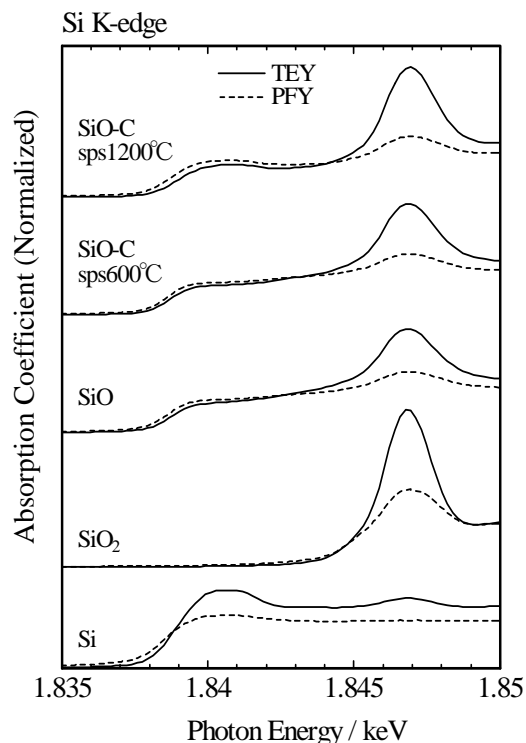


Fig. 1 Si K-edge XANES spectra for SiO-C composite samples measured by TEY and PFY modes. Si and SiO_2 were used as references.