

S23025

硫黄系固体電解質へのリチウムクリープ現象の解明

Lithium creep phenomena on sulfur-based solid electrolytes

パク ヨンジュン^a, 渡邊 稔樹^a, 家路 豊成^b, 内本 喜晴^a
Yong Jun Park^a, Toshiki Watanabe^a, Toyonari Yaji^b, Yoshiharu Uchimoto^a

^a 京都大学大学院人間・環境学研究科, ^b 立命館大学 SR センター

^aGraduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: watanabe.toshiki.7z@kyoto-u.ac.jp

負極としてリチウム金属を使用した高エネルギー密度を有する全固体電池を実現するためには、固体電解質とリチウム金属負極の界面の接触性を改善する必要がある。この改善案の一つとして電池への拘束圧を上げることが考えられる。しかし、過剰な拘束圧下では、リチウム金属が電解質内へ貫入するクリープ現象が見られる。Li₃PS₄、LiI を添加した Li₃PS₄ 固体電解質の 2 種類に対して、クリープの進行しやすさと固体電解質の化学状態の関係を明らかにするために、S K、P K 吸収端における XANES 測定を行った。その結果、Li₃PS₄ ではリチウム金属により還元分解が進行し、電解質の体積が膨張するため、クリープ現象に対する抵抗性が高いことが分かった。

To realize all-solid-state batteries with high energy density using Li metal as the negative electrode, the contact between the solid electrolyte and the Li metal negative electrode interface needs to be improved. One idea for this improvement is to increase the restraining pressure on the battery. However, under excessive confining pressure, a creep phenomenon is observed in which Li metal penetrates the electrolyte. In this study, XANES measurements at the S K and P K absorption edges for two types of Li₃PS₄ and LiI-doped Li₃PS₄ solid electrolytes was carried out to determine the relationship between the creep susceptibility and the chemical state of the solid electrolyte. The results showed that Li₃PS₄ has a higher resistance to the creep phenomenon due to the expansion of the electrolyte volume as a result of reductive decomposition by the lithium metal.

Keywords: All-solid-state Lithium-ion battery, S K-XANES, P K-XANES

背景と研究目的

高いエネルギー密度を持つリチウムイオン電池を実現するためには、負極に金属リチウムを用いた全固体電池が有望視されている。これまでの研究から全固体電池のサイクル特性を引き上げ、寿命を長くするためには、電池全体に高い拘束圧を印加する必要があることが明らかになっている[1,2]。しかし、リチウム金属は柔らかいため、高い拘束圧力下では、金属リチウムが固体電解質に貫入していくクリープ現象が起こる。この現象が全固体電池内で起こると、リチウム金属が固体電解質の空隙を通じて移動し、セルの短絡を引き起こす可能性が高い。そのため、リチウム金属が使われた次世代全固体電池を実用化するためにはクリープ現象を抑制する必要がある。

本実験では、Li₃PS₄(LPS)と LiI を添加した Li₃PS₄(LPSI)の初期状態、クリープによって短絡したサンプルについて測定を行い、その化学状態とクリープのしやすさとの関係を明らかにすることを目的とする。

実験

固体電解質として代表的な硫黄系電解質の LPS または LPSI を電解質として用い、電極に一方にリチウム、もう片方に Cu 箔で挟み込んだセルを作製した。そのセルに 120 MPa の圧力をかけ、両極の電圧を測定しながらリチウムをクリーピングさせ、電位短絡まで時間を計測した。短絡後のリチウム側の電解質を XANES 測定用サンプルとして採取し、立命館大学 SR センター BL-10 で S K、P K 吸収端における XANES 測定を行った。また、以上の測定は、アルゴン雰囲気下で実施し、立

命館大学への持ち込みはトランスファーベッセルを使用し、測定試料が空気に触れないように実験を行った。

結果、および、考察

Figure 1 に測定セルに 120 MPa をかけたときのセル電圧の時間変化を示す。LPSI では 4 時間、LPS では 13 時間で電圧が 0V になり、短絡したことがわかる。これがクリープ現象によるセルの短絡までにかかる時間を表し、LPSI、LPS の順に早く短絡が起こり、LPS の方がクリープ現象に対する抵抗性が高いことがわかる。Figure 2 に LPS と LPSI の短絡後の S K 吸収端における XANES を示す。短絡後に、LPSI では XANES 形状はほとんど変化していないが、LPS では短絡後に XANES の形状が変化しており、2476 eV あたりのピーク強度が増加している。このピークは、 Li_2S と一致しており、LPS が還元分解により、リチウムと接触し Li_2S と Li_3P に還元分解された可能性が示唆される。クリープ現象の詳細なメカニズムはまだ明らかにされていないが、リチウムが固体電解質層の空隙を通して、電解質層内部に侵入していくことが考えられている。固体電解質が Li_2S と Li_3P に還元分解すると体積が膨張する。そのため、リチウムが通る空隙が減少し、LPS ではクリープ現象に対する抵抗性が高いのではないかと考えられる。

今後、電気化学測定、クリープ過程の放射光 CT などの実験を行い、クリープ現象の抵抗性に対するより詳細な研究を行う。

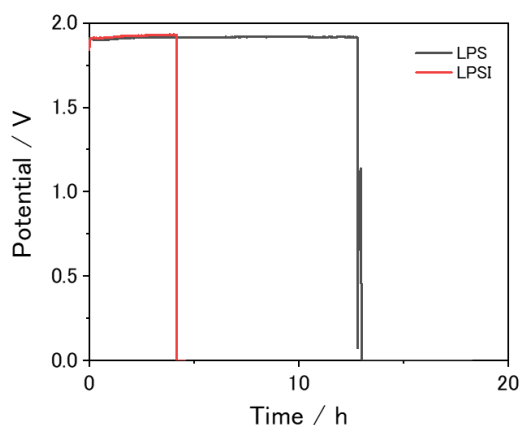


Figure 1 各固体電解質のセル電圧の時間変化

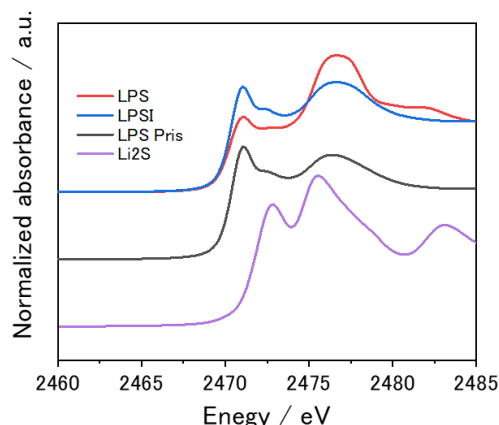


Figure 2 各サンプルの S K-XANES

参考文献

- [1] T. Shi, Y. Q. Zhang, Q. Tu, Y. Wang, M. C. Scott, and G. Ceder, J. Mater. Chem. A, 8 (2020) 17399-17404.
- [2] M. Yamamoto, Y. Terauchi, A. Sakuda, A. Kato, and M. Takahashi, J. Power Sources, 473, (2020) 228595.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は、電気化学測定、放射光 CT などの研究結果と合わせて査読付き論文として投稿予定である。