導電性カーボンで被覆したSiO-C塗布負極の硫化物型全固体電池特性

奥澤 直人, 山村 侑生, 石居 直也, 森本 英行^{*,§}

群馬大学大学院理工学府 (〒376-8515群馬県桐生市天神町1丁目5-1)

Properties of Carbon-coated SiO-C Negative Electrodes for Sulfide-type All-solid-state Batteries

Naoto OKUZAWA, Yuki YAMAMURA, Naoya ISHII, and Hideyuki MORIMOTO^{*,§}

Graduate School of Science and Technology, Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan

* Corresponding author: hmorimoto@gunma-u.ac.jp

ABSTRACT

Carbon-coated SiO (SiO-C) sheet-type electrodes without sulfide-based solid electrolytes on a current collector worked as negative electrode materials for all-solid-state batteries. The SiO-C sheet-type electrodes exhibited the high capacity (ca. 1500 mAh g⁻¹), good cycle and high-rate discharge performance for all-solid-state batteries using sulfide solid electrolytes at room temperature. It is noticed that SiO-C film electrodes are expected to promote new ionic-electronic conducting interface for sulfide-based solid electrolytes in all-solid-state batteries.

© The Author(s) 2021. Published by ECSJ. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 License (CC BY, <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted reuse of the work in any medium provided the original work is properly cited. [DOI: 10.5796/electrochemistry.21-00129].

Keywords : Lithium-ion Battery, All-solid-state Battery, SiO Anode

1. 緒言

近年、イオン伝導性無機固体電解質を用いた全固体電池は、安全性・信頼性の向上、使用温度範囲の拡張などが期待されている。そのような全固体電池は、大型の蓄電設備や電気自動車などへの適用が見込まれている。特に、Li₂S-P₂S₅系硫化物固体電解質粉末は、成形性に優れており、加圧プレスにより室温で10⁻⁴~10⁻² S cm⁻¹オーダーの高いリチウムイオン伝導性を持つ固体電解質層を形成できる特徴を持つ¹⁻³。一般に、そのような固体電解質層と正極層および負極層の三層から全固体電池が構成されており、そのような正極層と負極層にはイオン伝導パスとして予め固体電解質材料が含有されている。全固体電池の負極材料として、有機電解液を用いたリチウムイオン二次電池(LIB)で実用化されているグラファイト粉末に固体電解質粉末を混合し、全固体電池の負極層に適用する試みがなされている⁴⁻⁸。しかし、正極層や負極層に固体電解質層を含有させることでイオンパスを形成するため、エネルギー密度が低下するという課題がある。

近年、LIBの高エネルギー密度化を目指して、高い理論容量⁹と低い動作電位¹⁰を持つ、シリコン負極材料の適用が期待されている。しかし、シリコン負極材料は、有機電解液を用いたLIBにおいて、充放電反応に伴う大きな体積変化(>300%)による粒子の粉砕や電極構造の崩壊によって導電パスの切断や過剰な電解液の還元分解を招き、その結果として急速な容量低下をもたらす。

他方、シリコンに比べて体積変化が小さい(約200%) SiO負極の研究が行われている。以下には、SiO材料の電極反応を式(1)~(3)に示す¹¹⁻¹³。式(1)は1サイクル目の充電

反応、式(2)は1サイクル目の放電反応、式(3)は2サイクル目以降の充放電反応にそれぞれ対応する。1サイクル目の充電時に形成されるLi₄SiO₄は、リチウムイオン伝導性を発現することが期待される。

また、SiO粒子表面に導電助剤として機能するカーボンをコートしたSiO-C複合体材料が検討されてきた^{11,14}。SiO-C複合体は、粒内をSi: SiO₂が50: 50の割合で存在する海島構造にすることで膨張を低減する。さらに、導電性カーボンの被覆によりSiO粒子間や集電体との導電パスが体積変化しても保持される。これにより、シリコン負極と比較してサイクル容量低下の抑制が期待される。

本研究では、SiO-C複合体と結着材のみを用いた固体電解質を含有させない塗布型電極と硫化物系固体電解質を直接接合させることで全固体電池を作製した。その結果、SiO-C塗布電極は、室温で充放電可能であり、SiO単位重量当たり約1500 mAh g⁻¹の高い容量を示した。また、安定した容量推移を示し、比較的高い電流密度(1.0 mA cm⁻²)においても放電可能であることが分かったので報告する。

2. 実験方法

2.1 塗布電極の作製と全固体半電池の構築

まず、SiO-C塗布電極の作製方法を述べる。SiO-C(カーボンコート量: 5 wt %, カーボンコート厚み: 40~50 nm, 平均粒子径: 5 μm, X線回折測定より算出されたSiの結晶子サイズ: 約4.4 nm)粉末、ポリアミック酸溶

[§]ECSJ Active Member

Figure 1. Images of all-solid state half cell.

Figure 2. SEM images of the cross-section for SiO-C electrode and a-Li₃PS₄ solid electrolyte layer.

液と1-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液(純度: 99.5%, キンダ化学)よりスラリーを大気中で作製した。次に, 得られたスラリーを銅集電体(厚み: 約10 μm)に塗布し, 80 °Cで2時間乾燥した。その後, 250 °Cで48時間の減圧乾燥により前駆体のポリアミック酸溶液をポリイミド化させることで結着材とした。その後, 塗布電極シートを直径10 mmの円形に成形した。成形した電極を120 °Cで10時間の減圧乾燥を行うことでSiO-C塗布電極(負極活物質重量: 1.9~2.1 mg cm⁻²)を作製した。得られた塗布電極はSiO-C粉末と結着材が85: 15 (wt%)となるように調整した。

評価用の全固体半電池(ハーフセル)は, 評価電極にSiO-C塗布電極を用い, 対極としてLi-In合金, および電解質に硫化物系非晶質無機固体電解質(a-Li₃PS₄)を用いて, アルゴン雰囲気グローブボックス中で一軸プレス(300 MPa)により作製した。作製した評価用の全固体半電池のイメージ図をFig. 1に示す。使用した非晶質固体電解質(a-Li₃PS₄, 平均粒子径: 5 μm, 室温導電率 $\sigma_{25} = 3 \sim 4 \times 10^{-4}$ S cm⁻¹)は, 硫化リチウム(純度: 99%, 高純度化学社)と五硫化二リン(純度: 99%, Aldrich)をLi₂S: P₂S₅ = 75: 25 (mol %)の割合で遊星型ボールミル装置(Fritsch P-7)を用いて, 合成した¹⁵。

2.2 全固体電池の性能評価

充放電試験は, 電池充放電試験装置(北斗電工, HJ-1001 SD8)を用いて, 定電流-定電圧充電および定電流放電を電流密度0.064 mA cm⁻² (0.01~0.02 C-rate), 定電圧充電のカットオフ電流5 μA, 室温, 電圧範囲-0.6~0.9 V vs. Li-Inで繰り返し行った。dQ/dVプロットは, 充放電試験で得られた充放電容量を電圧の変化量で微分することで得た。また, 放電レート試験は, 電池充放電試験装置を用いて, 電流密度0.064 mA cm⁻², 室温, 電圧範囲-0.6~0.9 V vs. Li-In, 定電圧充電のカットオフ電流5 μAで定電流-定電圧充電を行った後, 放電電流密度を0.064 mA cm⁻²から初回放電電流密度の約16倍の電流密度である1.0 mA cm⁻²に変化させ定電流放電を行った。交流インピーダンス測定は, 電池充放電試験装置を用いて, 定電流-定電圧充電および定電流放電を電流密度0.064 mA cm⁻², 定電圧充電のカットオフ電流50 μA, 室温, 電圧範囲-0.6~0.9 V vs. Li-Inで充放電を行った全固体半電池の充電状態に対して, 電気化学測定装置(BioLogic, VSP-300)を用いて, 室温, 印加電圧10 mV, 周波数範囲10 mHz~5 MHzで行われた。充放電前後の固体電解質/SiO-C電極界面の接合状態の走査型電子顕微鏡(SEM)による観察は, 走査型電子顕微鏡(JEOL, JSM-6510)を用いて行った。

Figure 3. Charge/discharge curves of SiO-C electrode in all-solid-state cell using sulfide-based solid electrolytes at the 1st and 15th cycles.

3. 結果と考察

3.1 固体電解質/SiO-C電極界面のSEM観察

Figure 2に作製した全固体半電池の固体電解質とSiO-C電極を接合した切断面のSEM画像を示す。SEM画像から一軸プレスにより作製した評価用の全固体半電池において, 固体電解質とSiO-C電極との良好な界面の形成が確認できる。これにより固体電解質とSiO-C電極との間でのスムーズなリチウムイオン移動が期待される。

3.2 充放電特性

Figure 3にSiO-C電極の電流密度0.064 mA cm⁻²における室温での1サイクル目と15サイクル目の充放電曲線を示す。また, Fig. 4には, Fig. 3の充放電測定結果に対応するdQ/dVプロットを示す。SiO-C電極は, 全固体電池において室温で充放電可能であり, 1サイクル目の充電容量は約2400 mAh g⁻¹, 放電容量は約1500 mAh g⁻¹であった。1サイクル目のdQ/dVプロットにおける充電時の電位範囲0.2~0.7 V vs. Li/Li⁺の還元ピーク(A)は, Li-Si合金化と初期不可逆容量の要因であるLi₄SiO₄の形成に起因している¹⁶。また, 1サイクル目放電時の電位範囲0.2~0.6 V vs. Li/Li⁺の2つの酸化ピーク(B)は, Li-Si合金からの脱Liイオン反応に起因している¹⁷。さらに, 15サイクル目充電時の

Figure 4. dQ/dV plots of SiO-C electrode in all-solid-state cell using sulfide-based solid electrolytes at the 1st and 15th cycles.

Figure 5. Cycle performance of discharge capacity and coulombic efficiency of carbon-coated SiO-C electrode in all-solid-state cell using sulfide-based solid electrolytes at the current density of 0.064 mA cm^{-2} .

還元ピークがブロードな2つのピークへ変化していた。これは、有機電解液を用いたLIB中でのSi負極において2つの非晶質層ヘリチウム挿入した際のピークパターンに類似していた¹⁷。このような結果からリチウムイオン伝導性有機電解液中の電極反応と同様であることが示唆される。

Figure 5に1~20サイクル目までの放電容量とクーロン効率の推移を示す。SiO-C電極は、全固体電池において20サイクル経過後に約 1400 mAh g^{-1} の放電容量を維持し、良いサイクル安定性を示した。また、3サイクル目以降では、100%に近いクーロン効率を示した。

3.3 放電レート特性

Figure 6には、放電電流密度を 0.064 mA cm^{-2} から 1.0 mA cm^{-2} まで変化させたときの放電レート試験の結果を示す。全固体電池においてSiO-C電極は、初期放電電流密度の16倍である 1.0 mA cm^{-2} で放電可能であった。また、このような測定を行った後に初回の放電電流密度に戻して放電を行っても初回の放電容量に近い値を示した。すな

Figure 6. Discharge rate properties of carbon-coated SiO-C electrode in all-solid-state cell using sulfide-based solid electrolytes.

Figure 7. Cycle performance of discharge capacity of carbon-coated SiO-C electrode in all-solid-state cell using sulfide-based solid electrolytes at the current density of 0.64 mA cm^{-2} .

わち、放電レートを変化させて評価を行った場合においても良好なサイクル安定性を示すことがわかった。

3.4 インピーダンス特性

Figure 7には、SiO-C電極の 0.64 mA cm^{-2} における放電容量のサイクル推移を示す。SiO-C電極は、 0.64 mA cm^{-2} において1サイクル目の放電容量約 1000 mAh g^{-1} を示し、20サイクル経過後も容量劣化はほとんどなく、優れたサイクル安定性を示した。これは、電流密度を向上させたことで充放電容量が減少し、リチウムイオンの挿入脱離による体積変化が抑制されたためであると推察される。

Figure 8にSiO-C電極の10, 20, 52サイクル目の充電曲線、Figure 9に10, 20, 52サイクル目の充電状態における交流インピーダンス測定の結果をそれぞれ示す。Figure 9における高周波数側の円弧における100 kHz付近までの抵抗が固体電解質層の抵抗¹⁸、100 kHz以降の円弧が対極Li-Inの抵抗成分を幾分含むSiO-C電極と固体電解質との界面抵抗であると考えられる¹⁹。その界面抵抗は、52サイクルが経過してもナイキストプロットにおいて大きな変化はなかった。このような結果は、サイクル経過に伴う電極と固体電解質界面における抵抗がほとんど変化していないことを示している。

Figure 8. Charge curves of the 10th, 20th and 52th cycles of carbon-coated SiO-C electrode in all-solid-state cell using sulfide-based solid electrolytes at the current density of 0.64 mA cm^{-2} .

Figure 9. Nyquist plots of all-solid-state cell Li-In | a-Li₃PS₄ | SiO-C after 10th, 20th and 52th charge.

3.5 サイクル経過後の固体電解質/SiO-C電極界面のSEM観察

Figure 10に3.4で示した全固体半電池の52サイクル目の放電状態の固体電解質とSiO-C電極界面の破断面のSEM画像を示す。SEM画像から52サイクル経過後も電極層内に亀裂などの発生がほとんどなく、Fig. 2に示したような固体電解質とSiO-C電極との良好な接合界面が維持されていることがわかった。SiO-C塗布電極と硫化物固体電解質粉末層との一括プレス成形のみで、固体電解質/塗布電極層間での良好な界面接合が可能であることに加えて、SiO-C塗布電極層内でのリチウムイオンと電子の可逆的な移動が充放電サイクルを繰り返しても持続可能であったため、高容量でサイクル容量劣化を抑制することが考えられる。

Figure 10. SEM images of the cross-section for SiO-C electrode and a-Li₃PS₄ solid electrolyte layer after 52th discharge.

4. 結論

固体電解質を含有していないSiO-C塗布電極は、室温で 0.064 mA cm^{-2} の電流密度において硫化物系固体電解質を用いた全固体電池中で繰り返し充放電可能であり、約 1500 mAh g^{-1} の高い初期放電容量と20サイクルの間良いサイクル安定性を示した。また、初期放電電流密度の16倍近い電流密度でも放電可能であり、そのような高い電流密度で放電を行った後に初期放電電流密度に戻して放電を行っても初期放電容量に近い値を示し、良い放電レート特性を示した。また、インピーダンス測定から 0.64 mA cm^{-2} の電流密度で52サイクルの間、電池内部の抵抗が大きく変化していないこともわかった。さらに、充放電測定後の固体電解質とSiO-C電極の接合界面が維持されていることから安定したサイクル推移と内部抵抗の維持を裏付ける結果が得られた。

このような優れた電極特性を示した要因としては、全固体半電池作製過程において、SiO-C表面のカーボンコートが部分的に割れて、SiO-C粒子と固体電解質界面のイオン伝導パスが形成されるためだと推察している。また、SiO-C粒子内において、 Li_xSi の形成による電子-イオン伝導パス、 Li_4SiO_4 の形成によるイオン伝導パスが形成されるため、電極層内に固体電解質を含有させなくても大きな充放電容量を発現すると考えられる。これらについては、さらなる検討が必要である。

以上の結果からSiO-C塗布電極と固体電解質の直接接合による高エネルギー密度全固体電池の創造が期待される。また、直接接合による全固体電池の作製は、電池作製のプロセスの簡略化と電池設計の柔軟性を導き、実用化するうえで有益な知見であると考えられる。

CRediT Authorship Contribution Statement

Naoto Okuzawa: Conceptualization (Equal), Data curation (Lead), Formal analysis (Lead), Investigation (Lead), Visualization (Lead), Writing –original draft (Lead)
Yuki Yamamura: Conceptualization (Supporting), Data curation (Supporting), Formal analysis (Supporting), Investigation (Supporting)
Naoya Ishii: Conceptualization (Supporting), Data curation (Supporting), Formal analysis (Supporting), Investigation (Supporting)
Hideyuki Morimoto: Conceptualization (Lead), Data curation (Supporting), Investigation (Supporting), Resources (Lead), Supervision (Lead), Visualization (Supporting), Writing – review & editing (Lead)

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest in the manuscript.

文献

1. A. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, and T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 477 (2001).
2. F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, *Adv. Mater.*, **17**, 918 (2005).
3. F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **177**, 2721 (2006).
4. K. Takada, T. Inada, A. Kajiyama, H. Sasaki, S. Kondo, M. Watanabe, M. Murayama, and R. Kanno, *Solid State Ionics*, **158**, 269 (2003).
5. Y. Seino, K. Takada, B.-C. Kim, L. Zhang, N. Ohta, H. Wada, M. Osada, and T. Sasaki, *Solid State Ionics*, **176**, 2389 (2005).
6. T. Takeuchi, H. Kageyama, K. Nakanishi, T. Ohta, A. Sakuda, T. Sakai, H. Kobayashi, H. Sakaebe, K. Tatsumi, and Z. Ogumi, *Solid State Ionics*, **262**, 138 (2014).
7. M. Otoyama, A. Sakuda, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **323**, 123 (2018).
8. L. Höltzsch, F. Jud, C. Borca, T. Huthwelker, C. Villevieille, V. Pele, C. Jordy, M. El Kazzi, and P. Novák, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 110558 (2020).
9. J. R. Szczech and S. Jin, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 56 (2011).
10. H. Jung, M. Park, Y.-G. Yoon, G.-B. Kim, and S.-K. Joo, *J. Power Sources*, **115**, 346 (2003).
11. M. Yamada, A. Inaba, A. Ueda, K. Matsumoto, T. Iwasaki, and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1630 (2012).
12. M. Murayama, Y. Yamamoto, and M. Fujiwara, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **124**, 203 (2016).
13. T. Hirose, M. Morishita, H. Yoshitake, and T. Sakai, *Solid State Ionics*, **304**, 1 (2017).
14. J.-H. Kim, H.-J. Sohn, H. Kim, G. Jeong, and W. Choi, *J. Power Sources*, **170**, 456 (2007).
15. H. Tsukasaki, H. Morimoto, and S. Mori, *J. Power Sources*, **436**, 226865 (2019).
16. Z. Cao, B. Xia, X. Xie, and J. Zhao, *Electrochim. Acta*, **313**, 311 (2019).
17. A. D. Pathak, U. K. Chanda, K. Samanta, A. Mandal, K. K. Sahu, and S. Pati, *Electrochim. Acta*, **317**, 654 (2019).
18. A. Sakuda, H. Kitaura, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, *ECS Solid State Lett.*, **11**, A1 (2008).
19. J. Kim, C. Kim, I. Jang, J. Park, J. Kim, U. Paik, and T. Song, *J. Power Sources*, **510**, 230425 (2021).