

SnO-P₂O₅ ガラスと Si との反応焼結によるリチウムイオン電池負極の作製

Fabrication of anode active materials by reactive sintering of SnO-P₂O₅ glass and Si

長岡技科大 中屋友宏, °本間 剛¹, 小松高行

Nagaoka Univ. Tech., Tomihiro Nakaya, °Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu

E-mail: honma@mst.nagaokaut.ac.jp

【諸言】 リチウムイオン電池においてスズ負極は、カーボン負極の約 3 倍の理論容量を持ち、-20℃の低温領域で動作するなど、次世代の負極材料として注目されている。しかしながら、サイクル特性の悪さが問題視されている¹⁾。また酸化スズ負極では還元の際、電池内部のリチウムが使用され、充放電に寄与するリチウムが減少する。これが不可逆容量となるため、製造の過程で予めスズ金属が析出した材料が望まれる。本研究は、リン酸スズガラス中の酸化スズを予め還元剤し、充放電時の不可逆容量を減少させることを目的とし Si を還元剤として SnO-P₂O₅ ガラスと反応焼結を施し、スズの金属合金を形成することを目的に、Si の添加量による充放電特性への影響を調査した。

【実験】 熔融急冷法により作製された 72SnO-28P₂O₅ ガラス(以下、GSPO)に予めボールミルにより粒径を細かくした 10,36,72mol%の Si を加え、ダンシングミルを用いて 40min.混合した。アルミナボート上に混合粉末を置き、N₂ 雰囲気にて熱処理を行った、この際、600℃で 3h 熱処理を行った。得られた試料を XRD, SEM, EDS,充放電試験を用いて評価した。600℃で熱処理した試料の粉砕、スラリー作製は、サンプルと導電助剤、バインダーを 80:15:5(wt%)の比率で混合し、蒸留水を溶媒として添加して行った。作製したスラリーを銅箔に塗布して電極を作製し、フラットセルを用いて電池を組み立てた。この際、カウンター電極に金属リチウム、セパレーターにガラスセパレーター、電解液に、1.0M-LiPF₆ / (EC:DC=1:1(vol%))を用い、上限電圧 0.8V、下限電圧 0V、充放電レート 0.1C-1.0C にて測定を行い、スズ析出量の増加に伴う不可逆容量の変化を調べた。

【実験結果】 Fig.1 に N₂ 雰囲気にて 600℃で熱処理した GSPO+xSi(x=10,36,72mol%)サンプルの XRD 測定結果を示す。600℃で熱処理したサンプルにおいて、Si 添加量の増加に伴って Sn の回折ピーク強度が増大した。このことから、Si が還元剤として機能し SnO を Sn に還元する働きをすることを確認した。初回充電時の GSPO+10,36,72Si(mol%)の不可逆容量はそれぞれ 225,203,91 mAh/g であった。このことから、Si の添加量の増加に伴い 0.76V 付近に現れる酸化スズの還元に起因する不可逆容量が減少した。

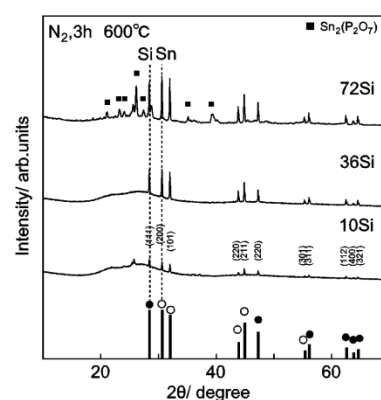


Fig.1 XRD patterns of heat-treated GSPO+ xSi(pulverized Si)

1) H. Yamauchi, G. Park, T. Nagakane, T. Honma, T. Komatsu, T. Sakai, and A. Sakamoto, J. Electrochem. Soc., 160 (10) A1725-A1730 (2013). 2) H. Kondo, T. Honma, T. Komatsu, Journal of Non-Crystalline Solids, 402 153-159 (2014).