

新規全固体リチウム二次電池正極の反応機構解明

Electronic Structure Analysis of All-solid-state Lithium Secondary Battery

林 晃敏^a, 長尾 賢治^a, 古谷 隼也^b, 折笠 有基^b, 山中 恵介^c, 吉村 真史^c, 中西 康次^c,
太田 俊明^c, 辰巳砂 昌弘^b,

Akitoshi Hayashi^a, Kenji Nagao^a, Junya Furutani^b, Yuki Orikasa^a, Keisuke Yamanaka^c, Masashi
Yoshimura^c, Koji Nakanishi^c, Toshiaki Ohta^c, Masahiro Tatsumisago^c

^a大阪府立大学大学院工学研究科, ^b立命館大学生命科学部, ^c立命館大学 SR センター

^a Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, ^b College of Life Sciences, Ritsumeikan
University, ^c The SR Center, Ritsumeikan University

無機固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池は、負極にリチウム金属、電解質に硫化物もしくは酸化物無機固体電解質を用いることで飛躍的にエネルギー密度を向上させることが可能な電池系である。本研究では、硫化物固体電解質と比較して、さらに高い安定性が期待される酸化物系のガラスセラミックスを固体電解質に用い、アモルファスの $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_2\text{SO}_4$ 正極の作動を実現した。 LiCoO_2 におけるCoの酸化還元反応以上の充放電電流を引き出すことに成功し、この原因を軟X線吸収分光測定により解明した。

All-solid-state lithium secondary battery using sulfide or oxide electrolyte and lithium metal anode is expected to be one of candidate for next-generation high energy density battery system. Using oxide-glass-ceramic electrolyte, which is much stable compared with sulfide electrolytes, charge-discharge reaction of amorphous $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_2\text{SO}_4$ cathode is demonstrated. Higher charge-discharge capacity than the theoretical redox reaction of cobalt in LiCoO_2 is observed. The reaction mechanism in this system was investigated by soft X-ray absorption spectroscopy.

Keywords: Battery, S K-XANES, Energy storage

背景と研究目的：

近年、エネルギー問題に対する関心の高まりとともに、エネルギー貯蔵用、電気自動車用などの二次電池に注目が集まっている。これらの用途に対し、二次電池には高エネルギー密度、高い安全性、低コスト、高寿命など多岐にわたる性能が要求され、現在これらの用途に対してリチウムイオン二次電池が最有力視されている。しかし、リチウムイオン二次電池の電解質には有機電解液がもちいられており、発火や液漏れといった危険性を含んでいる。全固体リチウムイオン二次電池は電解質に化学的に安定な無機固体電解質を用いているため、発火や液漏れといった問題が少なく、従来之物に代わる新しい二次電池として注目を集めている。加えて、固体電解質の電位窓が高いため、高電位電極材料を用いられるというメリットも存在する。

しかし、固体電解質にはいくつかの課題が存在する。その1つとして挙げられるのが、電解質の粒子同士、あるいは電解質-電極活物質粒子界面におけるイオン伝導抵抗が高いことである。正極材料としてはNb コートの LiCoO_2 以上の特性を実現できておらず、これが性能向上を妨げている要因である。著者らは、硫化物固体電解質と比較して、さらに高い安定性が期待される酸化物系のガラスセラミックスを固体電解質に用い、アモルファスの $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_2\text{SO}_4$ 正極の作動を実現した[1]。 LiCoO_2 におけるCoの酸化還元反応以上の充放電電流を引き出すことに成功しており、このメカニズムを解明することは、全固体リチウム二次電池のみならず、アニオンレドックスの活用の観点から、様々な固体電気化学デバイスへの展開が期待される。本研究では $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_2\text{SO}_4$ 正極の各充放電状態において、O K-edge, S K-edge, Co L-edge の X 線吸収分光測定 (XAS) を行い、反応機構解明を行った。

実験：

正極活物質はメカノケミカル法により作製した。 LiCoO_2 と Li_2SO_4 を出発原料に、遊星型ボールミルを用いて混合させた。作製した活物質と $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3$ ガラス電解質を積層し、一軸プレス

後、260°Cにて熱処理を行った。対極にLi-In合金を用いて、充放電測定を行った。

各充放電状態で停止させたのちセルを解体し、トランスファーベッセルにて測定チャンバーへ搬送した。立命館大学SRセンターBL-13にてS K-edge、BL-2にてO K-edge、Co L-edge XASを計測した。

結果、および、考察：

Figure 1 に 100°Cにおける LiCoO₂-Li₂SO₄ 正極の充放電曲線を示す。酸化物系の全固体電池としては非常に高い充放電容量が得られていることがわかる。本材料は結晶性が無いため、回折法による反応機構の追跡は困難であった。そのため、XAS を用いて、図中の各ポイントにおける電子状態の解析を行った。

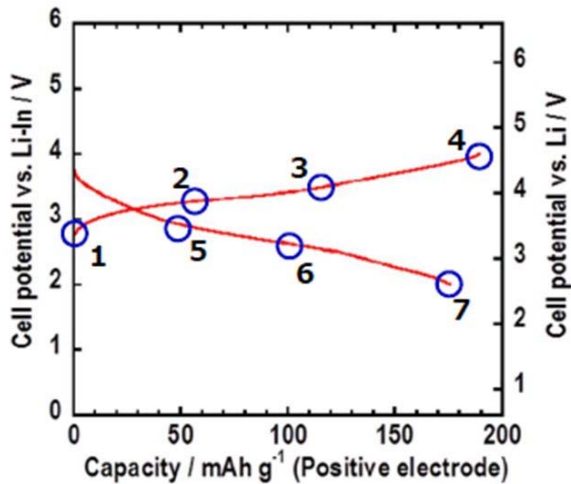


Fig. 1 硫化物固体電解質を用いた際の LiCoO₂-Li₂SO₄ 電極の充放電曲線

Figure 2 は各充放電状態での O K-edge XAS である。530 eV 付近のピークが Co3d 軌道との混成に由来するピークである。このピークは充電により強度減少およびブロード化している。放電反応では逆に挙動である。Co L-edge では変化の差は小さいものの、充電により高エネルギー側へシフト、放電では低エネルギー側へのシフトが見られた。これらの結果より、酸化物系固体電解質を用いた際に充電により Co が酸化し、O の 2p 軌道にホールが生成する形で電子の授受が進行していることが明らかになった。この結果は有機電解液を用いたときの結果と良い一致を示している[2]。

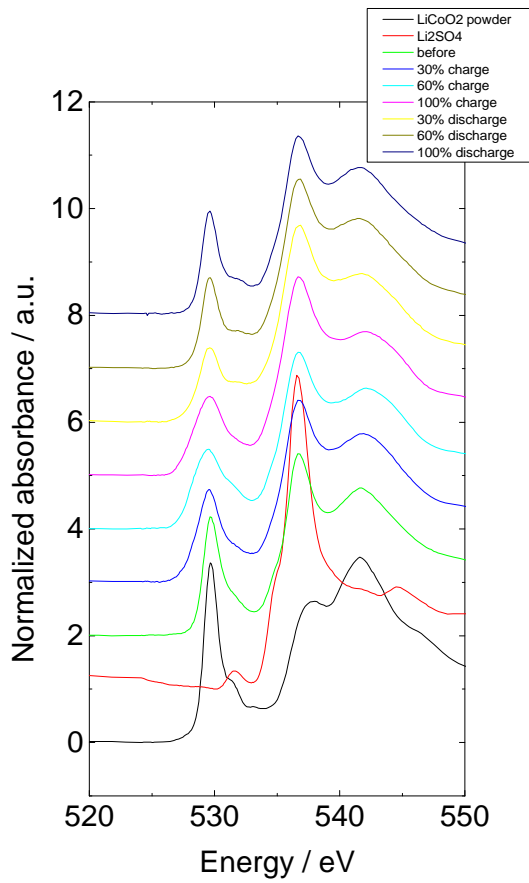


Fig. 2 LiCoO₂-Li₂SO₄ 正極の O K-edge XAS

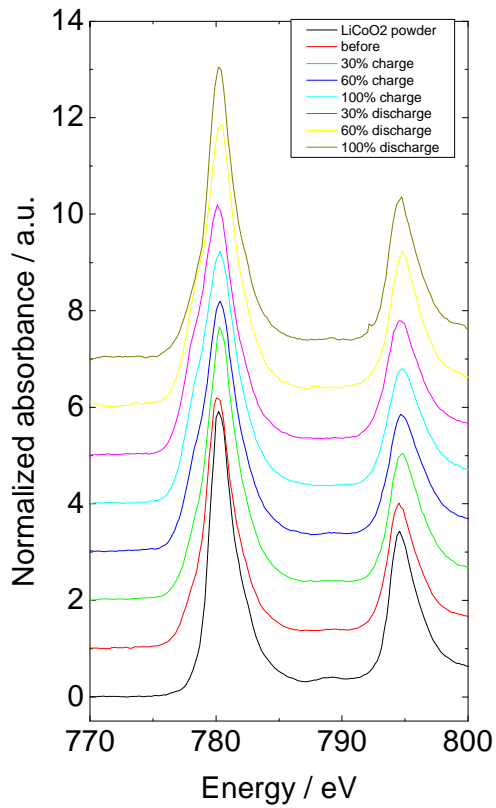


Fig. 3 LiCoO₂-Li₂SO₄ 正極の Co L-edge XAS

Figure 4 は S K-edge XAS の結果である。充放電によってメインの 2483 eV 付近のピークには大きな変化は見られていない。これは SO₄²⁻ の骨格が充放電反応下においても基本的には保たれていることを示している。つまり、電解質が安定に動作していることを示している。一方で、プリエッジ

ピークは充電時に増加していることがわかる。つまり、Co のレドックス反応以外の過剰な反応を S の電子構造変化によって引き起こせる可能性を有していることが分かった。

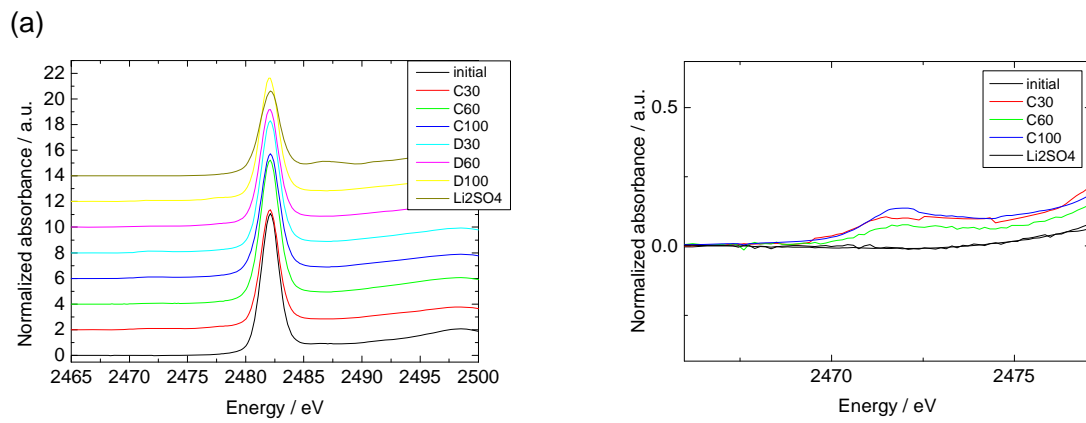


Fig.

4 (a) $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_2\text{SO}_4$ 正極の S K-edge XAS、 (b) はプリエッジピークの拡大図

文献

- [1] K. Nagao, A. Hayashi, M. Deguchi, H. Tsukasaki, S. Mori, M. Tatsumisago, *J. Power Sources*, **348**, 1 (2017).
- [2] Y. Uchimoto, H. Sawada, T. Yao, *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 872 (2001).