

S17009

## 新規全固体リチウム二次電池正極の反応機構解明 II

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

長尾 賢治<sup>a</sup>, 古谷 隼也<sup>b</sup>, 折笠 有基<sup>b</sup>, 山中 恵介<sup>c</sup>, 家路 豊成<sup>c</sup>, 中西 康次<sup>c</sup>,  
太田 俊明<sup>c</sup>, 林 晃敏<sup>a</sup>, 辰巳砂 昌弘<sup>a</sup>,

Akitoshi Hayashi<sup>a</sup>, Kenji Nagao<sup>a</sup>, Junya Furutani<sup>b</sup>, Yuki Oriksa<sup>a</sup>, Keisuke Yamanaka<sup>c</sup>, Masashi Yoshimura<sup>c</sup>,  
Koji Nakanishi<sup>c</sup>, Toshiaki Ohta<sup>c</sup>, Masahiro Tatsumisago<sup>a</sup>

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

<sup>a</sup> Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, <sup>b</sup> College of Life Sciences, Ritsumeikan University, <sup>c</sup> The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: hayashi@chem.osakafu-u.ac.jp

無機固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池は高い安全性を有する二次電池として実用が期待されているが、正極材料のエネルギー密度を向上させることが求められている。本研究では、アモルファス酸化物正極の新規合成に取り組み、 $\text{Li}_2\text{RuO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$  正極の全固体電池としての作動を実現した。得られた容量は既存の正極材料の 1.5 倍を超え、1 電子以上の反応が寄与している。この高容量発現メカニズムを軟 X 線吸収分光測定により解明することを目的とした。

All-solid-state lithium rechargeable battery using inorganic solid electrolytes is expected to be practically used as batteries having high safety. However, it is required to improve the energy density of the positive electrode material. In this study, we developed the amorphous oxide positive electrode and realized the high capacity positive electrode using only  $\text{Li}_2\text{RuO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$  active material. The obtained capacity exceeds 1.5 times the existing positive electrode material, and more than 1 electron reaction is contributed. By using soft X-ray absorption spectroscopy, the reaction mechanism of this high capacity electrode was investigated.

**Keywords:** All-solid-state battery, S K-edge, Ru L-edge, O K-edge, Energy storage

### 背景と研究目的

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。この電池系は、既存のリチウムイオン電池と比較して、有機電解液による発火の危険性が抑えられ、非常に高い安全性を確保できる。しかしながら、正極材料としては Nb コートの  $\text{LiCoO}_2$  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。我々はこれまでに、バルク型全固体電池の高エネルギー密度化に向けて、高容量アモルファス遷移金属酸化物正極活物質粒子を開発してきた。その中でも  $\text{LiCoO}_2$  と  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  からなるアモルファス正極活物質を用いたバルク型全固体電池が  $100^\circ\text{C}$  において二次電池として作動し、 $163 \text{ mAh g}^{-1}$  の初期放電容量を示すことを報告し[1]、その反応機構解明を立命館大学 SR センターで実施した。更なる高容量化を目指し、本研究では  $\text{Ru}^{4+}/\text{Ru}^{5+}$  とそれ以上の電荷補償が期待できる  $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  系の正極材料を設計した。この正極は  $230 \text{ mAh g}^{-1}$  程度の充放電容量が発現することから、電荷補償のメカニズムを明確にする必要がある。そこで軟 X 線吸収分光法により、構成元素の X 線吸収スペクトルを計測し、反応機構の解析を行った。

### 実験

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Wako) 及び  $\text{RuO}_2$  (Aldrich) を出発原料として、固相法により  $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  を合成した。合成した  $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  及び  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  を用いて、遊星型ボールミルを用いたメカノケミカル法により  $80\text{Li}_2\text{RuO}_3\cdot 20\text{Li}_2\text{SO}_4$  (mol%) ( $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_{3.2}$ ) 正極活物質を作製した。作製した  $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_{3.2}$  正極活物質と  $\text{Li}_3\text{PS}_4$

ガラス電解質を積層し、一軸加圧成形した後に、Li 箔及びIn箔を張り付けることで全固体電池を構築した。作製した電池を100°C、1.6-4.8 V vs. Li<sup>+</sup>/Li の電位範囲において、0.26 mA cm<sup>-2</sup>で定電流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-10にてS K-edgeとRu L-edge、BL-2にてO K-edgeを電子収量法にて計測した。

**結果、および、考察：** Fig. 1 に Li<sub>2</sub>Ru<sub>0.8</sub>S<sub>0.2</sub>O<sub>3.2</sub> 活物質のみを正極に用いた全固体電池の 100°C における充放電曲線を示す。作製した全固体電池は二次電池として可逆的に作動し、230 mAh g<sup>-1</sup>程度の容量を示した。Ru<sup>4+</sup>/Ru<sup>5+</sup>の電荷補償による容量(141 mAh g<sup>-1</sup>)を大幅に超えていることから、酸化物イオンの電荷補償による容量も見られていると考えられる。

充電、放電後の試料について、O K-edge, S K-edge, Ru L-edge の XAS スペクトルを Fig. 2 に示す。O K-edge では充電過程で低エネルギー側の 528 eV 付近のピークが増大し、放電過程でこのピークが消滅している。これは液系電解質を用いた一般的な遷移金属酸化物正極の充電時に見られる挙動に類似しており[2]、遷移金属と酸素の混成軌道に由来するリガンドホールによる電荷補償が起こっていることを示している。S K-edge XAS では 2475 eV 付近の二つのピーク強度が充電で減少、放電で増加する傾向が見られた。この結果の解釈は現在検討中であるが、S-S 結合の生成、消滅に由来している可能性がある。Ru L3-edge では充電によりピークが高エネルギー側へシフトしている。つまり、Ru の酸化還元反応が充放電反応により起きていることを示している。以上より、今回作製した、Li<sub>2</sub>Ru<sub>0.8</sub>S<sub>0.2</sub>O<sub>3.2</sub> 活物質が高容量の充放電反応を実現できたのは、Ru と O また、S の電子構造が酸化還元反応に寄与しているためであることが示された。

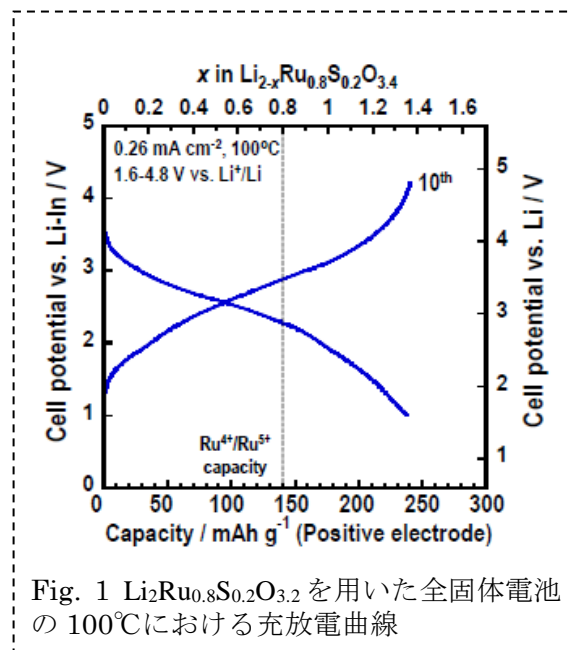


Fig. 1 Li<sub>2</sub>Ru<sub>0.8</sub>S<sub>0.2</sub>O<sub>3.2</sub> を用いた全固体電池の 100°C における充放電曲線

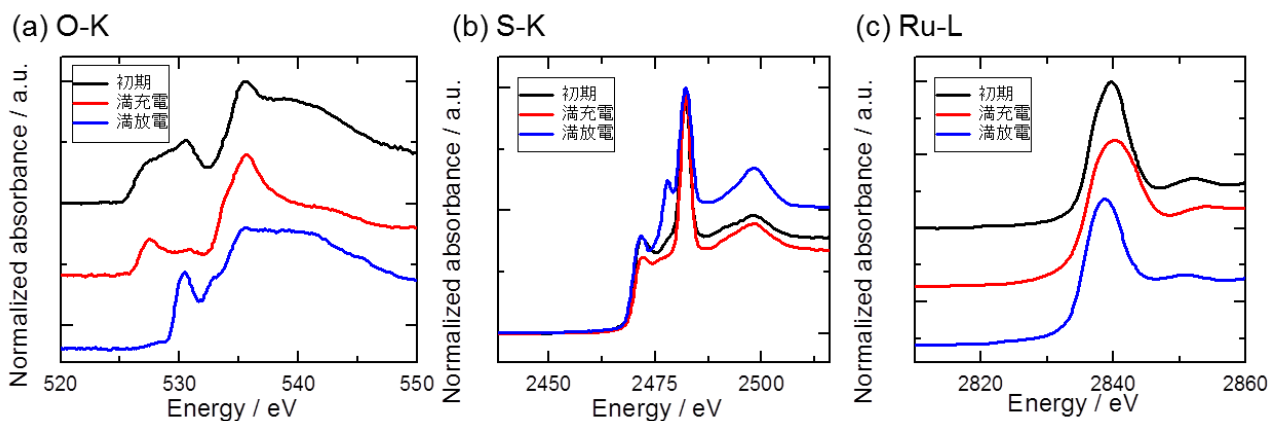


Fig. 2 Li<sub>2</sub>Ru<sub>0.8</sub>S<sub>0.2</sub>O<sub>3.2</sub> 正極の初期、充電時、放電時の(a)O K-edge、(b)S K-edge、(c)Ru L-edge XAS

### 参考文献

- [1] K. Nagao, A. Hayashi, M. Deguchi, H. Tsukasaki, S. Mori, M. Tatsumisago, *J. Power Sources*, **348**, 1 (2017).
- [2] Y. Uchimoto, H. Sawada and T. Yao, *J. Power Sources*, **97-98**, 326 (2001).

### 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果の一部は第 58 回電池討論会にて公開された。