

全固体リチウムイオン二次電池における
正極/固体電解質界面修飾層の局所構造解析
**Local Structure Analysis of the Modified Layer at the Cathode/Solid
Electrolyte Interface in All-Solid-State Lithium-Ion Secondary Batteries**

山口 望美^a, 池田 祐一^a, 酒井 祐輝^a, 須山 元嗣^a, 稲岡 嵩晃^a, 渡邊 稔樹^b, 内本 喜晴^b
Nozomi Yamaguchi^a, Yuichi Ikeda^a, Yuki Sakai^a, Motoshi Suyama^a, Takeaki Inaoka^a,
Toshiki Watanabe^b, Yoshiharu Uchimoto^b

^a 株式会社 GS ユアサ, ^b 京都大学

^a GS Yuasa International Ltd., ^b Kyoto University

本課題では、全固体電池の正極活物質表面に修飾層として被覆した LiNbO₃ における Nb の局所構造を明らかにするため、低温での XAFS および EXAFS 測定をおこなった。その結果、LiNbO₃ 修飾層では、標準試料と異なる動径分布を示し、4.0 Å および 5.5 Å においても結合を有していることが確認された。LiNbO₃ 修飾層は、熱力学的に安定な LiNbO₃ 結晶相とは構造が異なり、特に中長距離の構造が乱れていることを明らかにした。

キーワード：全固体電池、LiNbO₃、EXAFS

背景と研究目的：

近年、リチウムイオン二次電池の主要部材である非水系電解液を、高いイオン伝導度を有する無機固体材料（硫化物や酸化物）に置き換えた全固体電池が注目されている。無機固体材料は難燃性であるため、安全性の向上が見込まれ、電池設計を最適化することで優れた充放電性能を示すことが期待されている。優れた充放電性能を示すためには、固体電解質と活物質との間に良好な反応界面を形成する必要があるが、硫化物固体電解質を用いた場合には、NCA 系等の正極活物質との界面において酸化反応が生じるため、LiNbO₃ 修飾層を正極活物質表面に被覆することが一般的である。ただし、正極活物質に被覆した LiNbO₃ 修飾層の局所構造が電池の充放電サイクル特性へ与える影響は明らかとなっていない。LiNbO₃ 修飾層の厚みが薄いこともあり、被覆された LiNbO₃ の構造が明らかになっておらず、劣化機構が明らかにされていないのがその原因の一つである。そこで、本課題では、LiNbO₃ 修飾層の局所構造を検討するため、LiNbO₃ 修飾層を備える NCA を適用した NCA/Gr 系全固体電池を低温での XAFS および EXAFS 測定を用いて分析した。

実験：

LiNi_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.1}O₂(NCA) 粒子に、転動流動法を用いてコーティング処理することで粒子表面に LiNbO₃ 修飾層を形成した。その後、所定温度で熱処理をおこない、全固体電池用の正極活物質とした。負極材料にグラファイト(Gr)、固体電解質にアルジロダイト型硫化物固体電解質を用い、塗布式にて正極、セパレータ、および負極を作製し、正極活物質として LiNbO₃ 修飾層を備える NCA を適用した、NCA/Gr 系全固体電池を作製した。この全固体電池を 25°C、2.85–4.25 V にて初期容量確認試験のみ実施した電池を初期品とした。標準試料として結晶性の高い LiNbO₃ 粉末を用いた。BL14B2 にて、いずれの試料もクライオスタットを用いて 10 ~ 54 K に冷却し、19 素子半導体検出器による蛍光収量法で Nb K 吸収端(約 19 keV)の XANES、EXAFS 測定を実施した。Nb K 吸収端のスペクトルデータの処理は Athena を使用しておこなった[1]。EXAFS 領域のフーリエ変換を波数(k) 2–9 Å⁻¹ の範囲でおこなって動径構造関数を計算した。

結果および考察：

Fig. 1 に、NCA/Gr 系全固体電池の初期品における NCA 表面の LiNbO₃ 修飾層の動径構造関数を、標準試料の LiNbO₃ 粉末のものと比較して示す。この結果から、LiNbO₃ 修飾層では、標準試料と異なる動径分布を示し、4.0 Å および 5.5 Å においても結合を有していることが確認された。

LiNbO₃ 修飾層は、熱力学的に安定な LiNbO₃ 結晶相とは構造が異なり、特に中長距離の構造が乱れていることが明らかとなった。

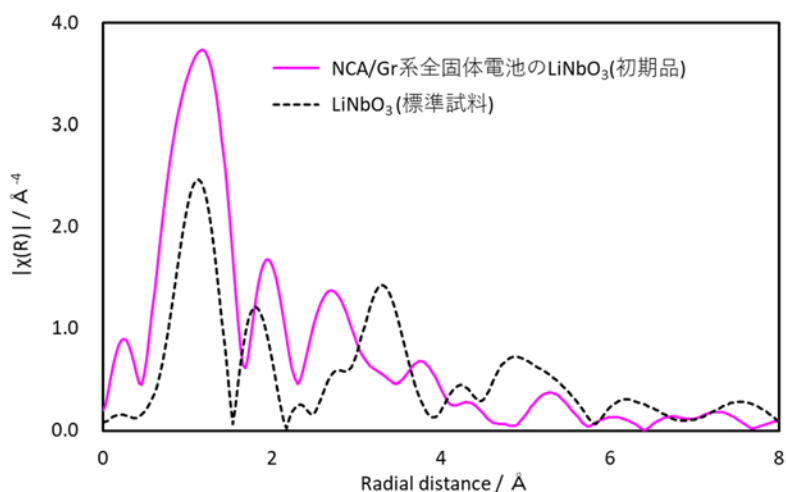


Fig. 1 Fourier-transforms of Nb K-edge EXAFS spectra for initial NCA/Gr typed cell and LiNbO₃.

今後の課題：

従来、LiNbO₃ 修飾層の結晶構造や局所歪みは LiNbO₃ 結晶と同じであると考えられてきた。本課題により、LiNbO₃ 修飾層の局所構造を低温での EXAFS 解析を用いて明らかにすることが出来た。この手法は LiNbO₃ 修飾層の構造解析にとって有用であることがわかったので、LiNbO₃ 修飾層の局所構造と、充放電サイクル試験前後の局所構造変化の情報を得て、劣化の起こらない修飾層の条件を明らかにする。さらに、電池のさらなる高エネルギー化を目指して、充電電圧を高電圧化した場合についても検討する予定である。

参考文献：

[1] B. Ravel and M. Newville, *J Synchrotron Rad.*, **12**, 537 (2005).