

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 Part 2
Local Structure Analysis of the Modified Layer at the Cathode/Solid
Electrolyte Interface in All-Solid-State Lithium-Ion Secondary Batteries
Part 2

山口 望美^a, 中島 要^a, 池田 祐一^a, 酒井 祐輝^a, 稲岡 嵩晃^a, 渡邊 稔樹^b, 内本 喜晴^b
Nozomi Yamaguchi^a, Kaname Nakajima^a, Yuichi Ikeda^a, Yuki Sakai^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、全固体リチウムイオン二次電池(以降、全固体電池と表記)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 の局所構造を分析し、電池の充放電サイクル後の放電容量維持率への影響を明らかにするため、低温での XANES および EXAFS 測定をおこなった。充電電圧を変えて全固体電池の充放電サイクル寿命試験を実施した場合において、LiNbO₃ の構造変化は小さく、充放電サイクル寿命試験後の放電容量維持率と相関性がないとみなせることが明らかとなった。

キーワード：全固体電池、LiNbO₃、EXAFS

背景と研究目的：

近年、高安全化および高エネルギー密度化が期待される二次電池として、従来のリチウムイオン二次電池の非水系電解液を、高い Li 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に注目が集まっている。全固体電池が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、Li(Ni,Co,Mn)O₂ 系(以降、NCM と表記)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。しかしながら、正極活物質に被覆した LiNbO₃ 修飾層における Nb の局所構造が電池の充放電サイクル寿命特性へ与える影響は明らかとなっていない。LiNbO₃ 修飾層の厚さが薄いこともあり、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ことがその原因の一つである。これまでに低温での XANES および EXAFS 測定により、LiNbO₃ 修飾層における Nb の局所構造を分析し[1]、充放電サイクル寿命試験前後の全固体電池において Nb の局所構造が異なることを明らかにした。さらに、高い充電電圧で全固体電池を作動した場合、副反応として LiNbO₃ 修飾層の分解が進行し、Li と O を放出することが報告されている[2]。本課題では、全固体電池のさらなる高エネルギー化を目指し、より高い充電電圧とすることによる LiNbO₃ 修飾層における Nb の局所構造への影響を調べることを目的とした。そこで本検討では、LiNbO₃ 修飾層を備える NCM を適用した NCM/グラファイト(以降、Gr と表記)系全固体電池について、異なる充電電圧で充放電サイクル寿命試験をおこない、低温で XANES および EXAFS 測定を実施した。

実験：

NCM 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、熱処理をおこない、全固体電池用の正極活物質とした。負極活物質に 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、正極、負極、およびセパレータとして固体電解質層を塗布式にて作製し、NCM/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 にて容量確認試験のみ実施した電池を初期品、容量確認試験後に 50 °C、2.85–4.25 V、または 2.85–4.45 V にて充放電サイクル寿命試験を実施した電池をサイクル品とした。充放電サイクル寿命試験において、電流値やサイクル数等の条件は全て同じとした。BL14B2 の Si 311 二結晶分

光器で分光した X 線を用いて、Nb K 吸収端(約 19 keV)の XANES、EXAFS 測定を実施した。いずれの試料もクライオスタットを用いて 10 K に冷却し、19 素子半導体検出器による蛍光収量法でスペクトルを収集した。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 [3]。EXAFS 領域のフーリエ変換を波数(k) 2-10 Å⁻¹の範囲でおこなって動径分布関数を計算した。

結果および考察：

Fig. 1 に、NCM/Gr 系全固体電池の初期品およびサイクル品の放電容量維持率を示す。サイクル品の放電容量維持率は、充電電圧を 4.25 V としたときには初期品の 59 %、充電電圧を 4.45 V としたときには初期品の 31 %となり、充放電サイクル寿命試験時の充電電圧が高い場合に、サイクル品の放電容量維持率は低い値を示した。次に、Fig. 2 に LiNbO₃ 修飾層の動径分布関数を示す。LiNbO₃ 修飾層は、充放電サイクル寿命試験前後において、初期品、サイクル品のいずれも 1.0 Å、3.0 Å 近傍にピークが見られた。Fig. 1 で示した通り、充放電サイクル寿命試験時の充電電圧が高い場合、サイクル品の放電容量維持率は低い値だったにも関わらず、充放電サイクル寿命試験時の充電電圧の違いによる動径分布関数の各種結合を示すピークの強度や位置の違いはごくわずかであった。これらの結果から、充放電サイクル寿命試験後の NCM/Gr 系全固体電池において、LiNbO₃ 修飾層の構造変化は小さいことが示された。NCM/Gr 系全固体電池をより高い充電電圧とすることによる容量低下の原因は、Nb の局所構造が変化したことによるものではないことが示唆された。

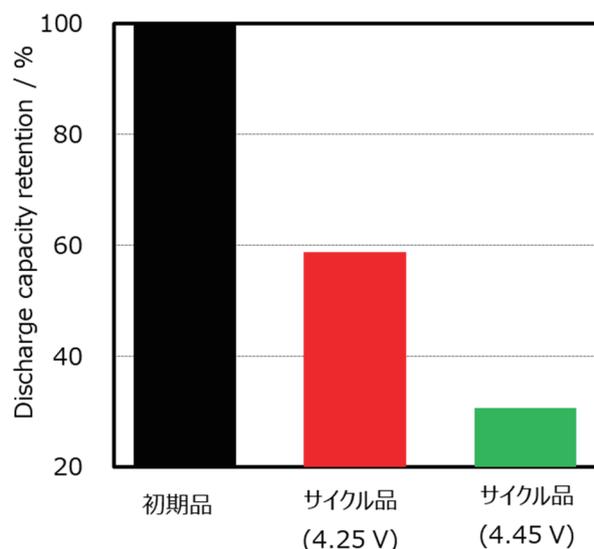


Fig. 1 Comparison of discharge capacity retention of NCM/Gr typed cells at initial and after charge-discharge cycling life test.

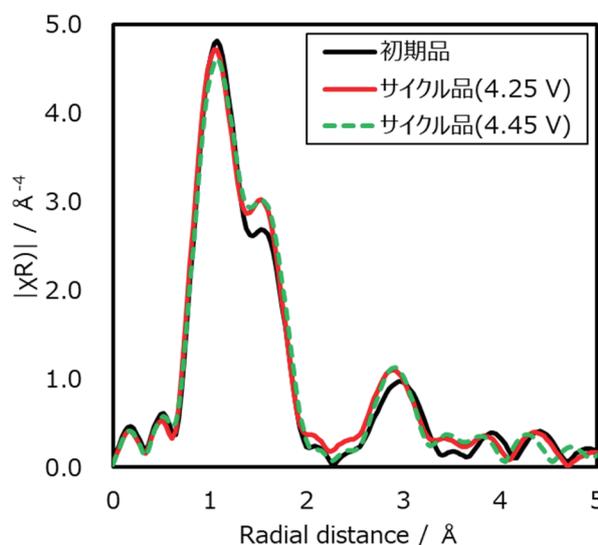


Fig. 2 Fourier-transforms of Nb K-edge EXAFS spectra for NCM/Gr typed cells at initial and after charge-discharge cycling life test.

今後の課題：

本課題により、充放電サイクル寿命試験後の放電容量維持率低下量が大きな、より高い充電電圧とした全固体電池であっても、LiNbO₃ 修飾層における Nb の局所構造の変化が小さいことが明らかとなった。今後は、全固体電池の容量低下が生じた要因を明らかにするため、正極活物質や固体電解質由来の容量低下要因についても調査を進める。さらに、より全固体電池に好適な正極修飾層を明らかにするため、LiNbO₃ とは異なる組成の修飾層を適用した場合についても検討を進めていく予定である。

参考文献：

- [1] 山口望美 他, SPring-8 一般課題(産業分野)実施報告書, 2023A1920, (2023A).
- [2] Y. Morino, and S. Kanada, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**, 2979, (2023).
- [3] B. Ravel, and M. Newville, *J Synchrotron Rad.*, **12**, 537 (2005).