

圧粉体セルを用いた全固体 Li イオン電池のオペランド XAFS 計測(2) Operando SR-XAFS Study of All-Solid-State Li Battery (2)

内山 智貴, 山本 健太郎, 内本 喜晴
Tomoki Uchiyama, Kentaro Yamamoto, Yoshiharu Uchimoto

京都大学
Kyoto University

本課題では、2017B1918 で開発した全固体電池用のオペランドセルを改良し、典型的な構成の全固体 Li イオン電池の充放電と XAFS の同時測定を行った。

キーワード： Li イオン全固体電池、XANES、EXAFS

背景と研究目的：

現在開発されている最も高性能な蓄電池はリチウムイオン電池 (LIB) であり、今後の電気自動車用電源への利用展開に期待されている。しかしながらその実現には、エネルギー密度、出力密度、高低温特性、安全性、寿命を大幅に向上させる必要がある。日本は現在、全固体電池分野で、論文数、特許件数ともに世界をリードしているが、欧米の自動車会社における研究が近年加速しており、日本の電池産業の地位を死守するためにも、本課題の提案は重要であると考えられる。

解決すべき課題の1つは、正極における反応抵抗の軽減である。すなわち、全固体 Li イオン二次電池の高出力密度化のためには、正極/固体電解質界面で生じる電荷移動抵抗 (Li イオンの拡散抵抗) を軽減することが必要である。この電荷移動抵抗の要因としてこれまで、①空間電荷層の形成、②反応生成層の成長、③機械的な構造変調などが予想されている。しかし、電池の充放電過程において、正極と固体電解質がどのような反応を起こし、電荷移動抵抗の原因になるのか未だ解明されていない。

全固体電池の研究では拘束圧をかけた状態で充放電測定を行うため、電池のセル内部で起きる現象の観察と電気化学測定を同時に測定する手段がないのが現状である。この「電池のセル内部で起きる現象の直接観察」は、従来型の液系の Li イオン電池では多くの報告があるが、全固体電池に関しては、産業界からの要請が強い一方で、世界で未だ誰も達成していない。

そこで 2017B1919 では、全固体電池用のオペランドセルを新規に開発し、XAFS 測定手法の確立を行った。2017B1919 のセルの拘束圧では、極低レートでしか充放電測定ができなかったことから、さらに高い圧力が加えられるようにセルの部材を変更する必要がある。2018A1749 では、拘束圧をさらに高くして測定するために、セルの部材を変える必要性が生じたため、セルの部材を PEEK から PBI、加圧電極を高硬度のものに変更し、実際に全固体電池を動作させて正極活物質の挙動観察を試みた。

実験：

Figure 1 に全固体電池用のオペランドセルの構成図を示す。内径 3 mm の電極カバー内に電池を組み、鉛直方向からボルトの軸力により加圧できるようになっている。正極活物質には、LiCoO₂ を使い、固体電解質と混合したものを正極とした。負極には Li を使い、正極と負極の間は固体電解質を充填し、全体で約 1 mm とした。

Figure 2 に実験配置図を示す。ボルトの間を通して X 線を試料に入射し、19 素子 SSD (Fe フィルター付) を用いて Co K-edge の XAS スペクトルを EXAFS 領域まで収集した。モノクロメータは Si 111 を使い、高調波抑制ミラーには Rh (5.5 mrad) を使用した。

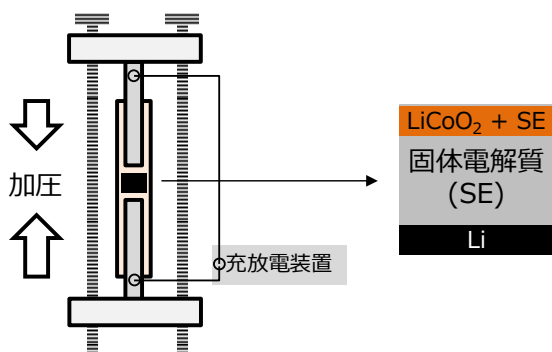


Figure 1 全固体電池用のオペランドセルの構成

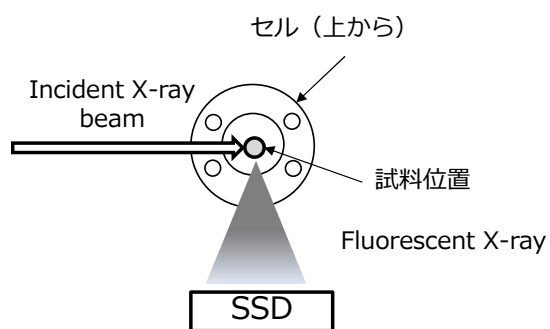


Figure 2 実験配置

結果および考察：

充電過程における Co の電子状態をレート 1/20 C で追跡した。高強度の部材への変更により、印加圧力が 2 倍となったため比較的良好な充電プロファイルを得ることができた。一方で、電池が正常に動作する正極活物質量を担保しなければならないため、蛍光 XAFS で問題となる自己吸収効果が顕著であった。しかしながら、充電が進んでいくにつれて、Co K-edge XANES のプレエッジの消失、ホワイトラインの高エネルギー側へのシフトが認められたことから、全固体電池の充電過程をオペランド計測することに成功した。

今後の課題：

XRD と協同で解析することにより反応機構を解明する。

謝辞：

実験を遂行するにあたって、JASRI 産業利用推進室 渡辺様に大変お世話になりました。ここに改めて感謝申し上げます。