

圧粉体セルを用いた全固体 Li イオン電池の放射光 XRD による オペランド計測(3)

Operando SR-XRD Study of All-Solid-State Li Battery (3)

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 XRD の同時測定を行った。全固体電池中動作中の正極活物質の XRD プロファイルの収集を試みた。

キーワード： Li イオン全固体電池、X 線回折、オペランド計測

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 (Figure 1)、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、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 2017B1918 では、全固体電池用のオペランドセルを新規に開発し、XRD 測定手法の確立を行った。2017B1918 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性があった。2018A1750 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た。2018B1616 では、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。セルは多軸回折計の自動ステージ上に固定した。ボルトの間を通して X 線を試料に入射し、透過配置で 2 次元検出器により XRD プロファイルを収集した (Figure 2)。X 線の吸収を考慮し、X 線のエネルギーは 35 keV、カメラ長 174.1 mm、露光時間 5 秒とした。

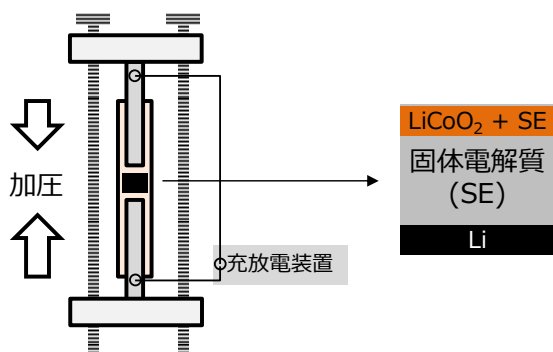


Figure 1 全固体電池用のオペランドセルの構成

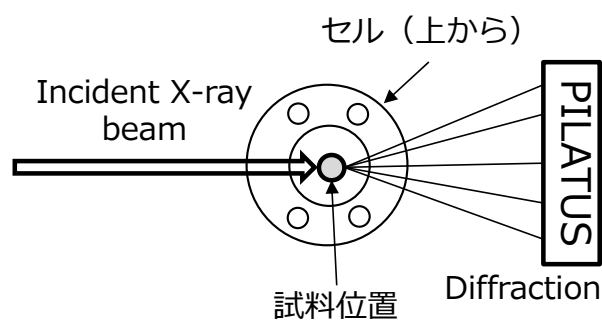


Figure 2 実験配置

結果および考察：

Figure 3 の XRD プロファイルから正極活物質である LiCoO_2 由来の回折線を明確に確認することができた。しかしながら、電気化学測定を進めても LiCoO_2 由来の回折線に明確な変化は認められなかった。これは印加圧力が依然として低い、 LiCoO_2 粒子表面しか反応に関与できておらず、X 線回折に有用な変化をもたらしていないと考えられる。

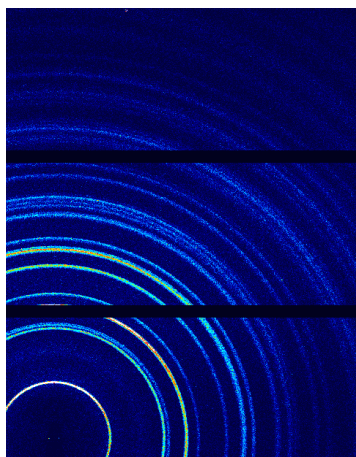


Figure 3 2次元 XRD プロファイル

今後の課題：

20 keV 程度の X 線を利用し、角度分解能を向上させて計測を試みる。 LiCoO_2 の微細化、固体電解質との混合条件を最適化する。XAFS 計測から Co の電子状態を調査し、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 小金澤様に変にお世話になりました。ここに改めて感謝申し上げます。