

圧粉体セルを用いた全固体 Li イオン電池のオペランド XRD 計測(1) *Operando X-ray diffraction study of all-solid-state Li-ion battery (1)*

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、新規に開発した全固体電池用のオペランドセルを用いた XRD 測定手法を確立し、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。入射 X 線のエネルギーとカメラ長を最適化した結果、全固体電池中の LiCoO_2 の XRD プロファイルの収集に成功した。

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、車載用としての利用展開が進んでいる。更なる社会的普及のためには、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。申請者らの研究グループは、負極にリチウム金属、電解質に固体電解質を用い、飛躍的にエネルギー密度を向上させた全固体 Li イオン二次電池の開発を行っている。本電池系は、既存の LIB と比較して有機電解液を用いないことから、発火の危険性が抑えられ高い安全性を確保できる。日本は現在、全固体電池分野で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。

Li イオン全固体電池の解決すべき代表的な課題としては、主に下記の 2 点であり、本課題は①を解決するための提案である。

① 正極における反応抵抗の軽減[1]

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/固体電解質の界面で生じる電気化学反応を円滑に進行させる必要があるが、粉体同士が複雑に接触した固体-固体界面では様々な因子が反応を阻害するため、従来の液系 LIB とは全く異なる設計指針が必要とされる。

② 固体電解質の化学的安定性の向上

現在検討されている固体電解質は大気・水蒸気に対する化学的安定性が低く、有害なガスを発生するものもある。

Li イオン全固体電池の研究では、粉末試料をセルに充填し、セルを加圧した状態で電気化学測定を行っている。しかし、電池のセル内部で起きる電気化学反応と電気化学測定から予測される反応が一致しているかどうかを検証する手段がなく、材料開発にフィードバックできる信頼性の高い解析手法が望まれている。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。特に、セルを加圧する圧力によって電気化学特性が異なることが知られており、その本質の解明には、正極材料中の金属イオンの価数や結晶構造を追跡し、Li イオンの移動を圧力に対して定量的に評価することが必要である。

そこで 2017B 期の本申請では、新規に開発した全固体電池用のオペランドセルを用いた XRD 測定手法の確立を第 1 目的とし、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。

実験：

図 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、 LiCoO_2

を用い、固体電解質と混合したものを正極とした。負極には Li を用い、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。

図 2 に実験配置図を示す。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 プロファイルを集積した。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。

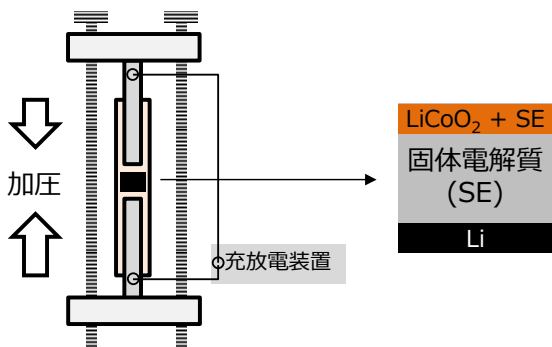


図 1. 全固体電池用のオペランドセルの構成

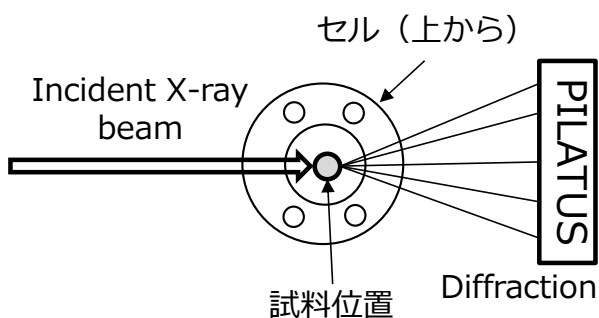


図 2. 実験配置

結果および考察：

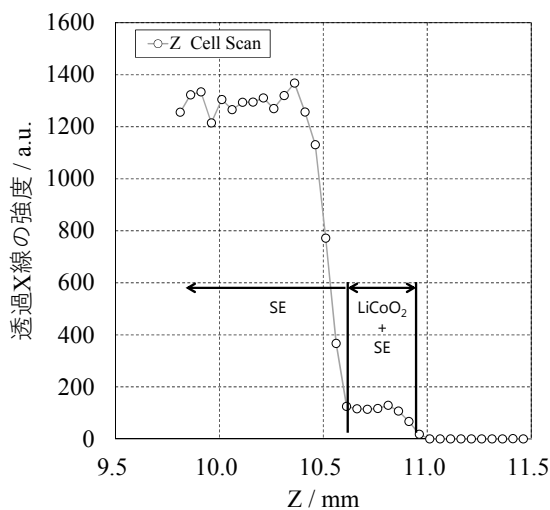


図 3. セルの Z スキャンプロファイル

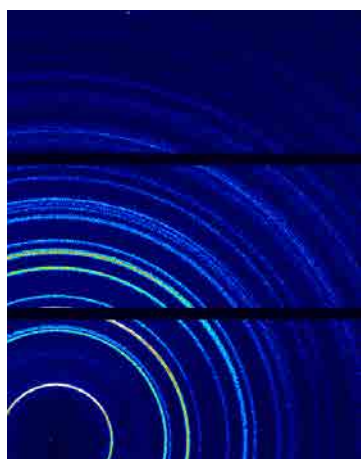


図 4. 2次元 XRD プロファイル

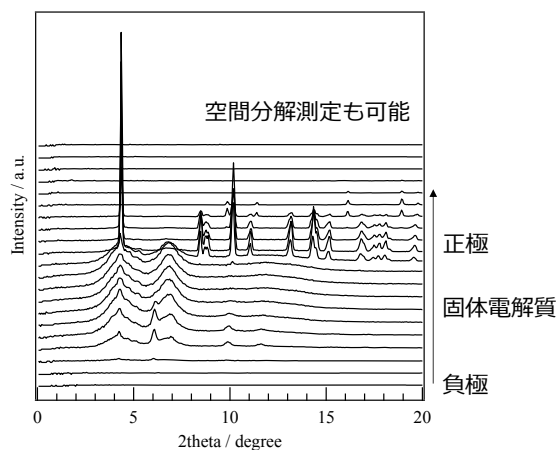


図 5. XRD プロファイル

X 線照射位置を決定するため、Z 方向に透過 X 線強度をスキャンした結果を図 3 に示す。吸収の大きい LiCoO_2 を含む正極の部分では、透過強度が急激に減少していることがわかる。Z=10.7

mm の位置での 2 次元プロファイルを図 4 に示す。プロファイルには、正極活物質である LiCoO_2 、固体電解質、電極カバー由来の散乱が全て含まれている。固体電解質が非晶質に近く、電極カバーの散乱が弱いことから、 LiCoO_2 由来の回折線を明確に確認することができた。また、露光時間が 5 秒と短いため、負極から正極までスキャンしながら XRD プロファイルを取得することができ、空間分解能を持たせることも可能であることがわかった。

今後の課題：

今回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。また、自己吸収の効果については電気化学的評価が可能な LiCoO_2 量の下限を見出し、次回の測定に適用する。

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 智之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。

参考文献：

[1] T. Okumura et al., *J. Mater. Chem.*, **21**, 10051-10060 (2011).