



Li 電池用正極材料の充放電メカニズム解明

宮崎 怜雄奈
名古屋工業大学

キーワード：固体電解質， Li^+ 伝導体，正極材料

1. 背景と研究目的

現行の Li 電池は電解質が有機溶媒であり、発火のリスクがある。電池の高性能化と安全性の両立のため、電解質が不燃性のセラミックスである全固体 Li 電池が開発されている。全固体 Li 電池の高性能化には、高い Li^+ 伝導度の固体電解質が必須である。一般に、同じ相で Li^+/Na^+ が混合すると、イオン伝導度が低下するため、Na 化合物は Li^+ 伝導体の原料とはならない[1]。これに対して、 Li^+/Na^+ 混合電解質において Li^+ が伝導することを見出した[2]。この固体電解質を用いて、Li/Si や Li/S 電池、Li/TiS₂ 電池を構築してきた[3-5]。今回はあいち SR の BL6N1 において、これらの電池の正極材料の充放電前後の酸化状態を調べ、充放電機構を調べた。

2. 実験内容

Li^+/Na^+ 混合固体電解質は、原料のヨウ化物・Na 水素化物をクロム鋼製の容器にシールし、400 rpm で遊星型ボールミリングにより合成した。正極合剤内のイオン伝導、電子伝導のパスを形成するために、フッ化物正極と固体電解質とアセチレンブラックを、600 rpm でボールミリングすることで、正極合剤と作製した。この正極合剤と負極に Li 箔を用いて、電池を密封容器内で 60℃にて充放電測定を行った。放電・充電後の正極合剤および作製直後の合剤を専用のトランスファーベッセルにグローブボックス中で測定試料をセットし、あいち SR まで Ar 雰囲気中で搬送した。非大気曝露で BL に試料セットし、標準物質の TiO_2 、 Ti_2O_3 、 TiO 、 TiF_3 および TiF_4 と共に部分蛍光収量法（SDD 検出器）・転換電子収量法により測定した。

3. 結果および考察

Fig.1 に各ボールミリング条件により作製したフッ化物正極中の遷移金属の XAFS スペクトルを示す。200 rpm および 400 rpm ではスペクトルに大きな変化は見られず、遷移金属の酸化状態は原料から変化していないものと考えられた。一方で、600 rpm で作製した合剤はプレエッジの強度が増加していたものの、吸収端の立ち上がりエネルギーはボールミリング条件により大きく変わらなかったことから、平均的な価数には大きな違いはないことが考えられた。今回はグローブボックス内でのセルの解体・試料セットから、あいち SR への搬送、BL へのセットまで完全に非大気曝露で行えたため、充放電後のスペクトルから充放電機構を解明できると考えられる。

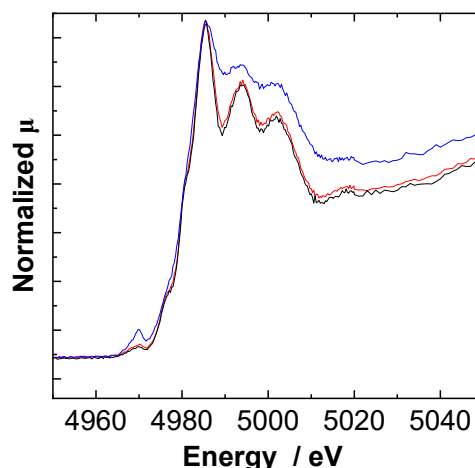


Figure 1:各ボールミリング回転数により作製した正極合剤の遷移金属の XAFS スペクトル(黒：200 rpm、赤 400 rpm、青：600 rpm)。全て充放電前の状態を示している。

4. 参考文献

[1] H. Harder, A. Bunde, W. Dieterich, The Journal of Chemical Physics, 85 (1986) 4123-4128.[2] R. Miyazaki, I. Sakaguchi, T. Hihara, J. Solid State Electrochem., 25 (2021) 1927-1936.[3] R. Miyazaki, K. Onishi, T. Hihara, J. Solid State Electrochem., 27 (2023) 1195-1201.[4] R. Miyazaki, T. Hihara, Mater. Lett., 312 (2022).[5] R. Miyazaki, T. Hihara, J. Solid State Electrochem., 24 (2020) 1687-1693.