



全固体電池用正極の測定

石垣 範和,
名古屋大学

キーワード：全固体二次電池、正極材料

1. 背景と研究目的

小型機器の発展や再生エネルギー、非常用電力貯蓄基地など蓄電池の需要の高まりに伴い、高い安全性と高エネルギー密度を実現する次世代二次電池として全固体二次電池が注目されている。全固体電池電池は、正極/固体電解質/負極の主に3つの材料により構成され、高エネルギー密度を実現するためには、正極、負極間での酸化還元反応の高容量化、もしくは高電圧化が必要である。そして、製品化の場合、電池の搭載体積が限られるため、必要動作電圧、容量に対する1セルあたりの単電池の個数、組み合わせを考えなければならない。そこで、本研究は、正極材料の高電圧化に注目し、5Vにて充放電する $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の充放電反応(酸化還元反応)を理解するために透過法にて ex-situ XAFS 測定を行った。

2. 実験内容

測定に用いた $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 試料は、固相反応法にて合成し、塗布法にて Al 箔上に成型した後、液系セルを組み立て 5V での充放電前後の目標電圧まで充放電を行うことで作製した。出発原料に Li_2CO_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 を用い、目的の組成比となるように混合し、仮焼きを行った。その後、一軸プレスを用いペレット状に成型し、大気中での焼成、粉碎することで合成粉末を得た。測定試料の正極膜は、合成粉末にアセチレンカーボンブラックと有機溶剤を混ぜ、Al 箔上に塗布、乾燥し作製した。最後に、正極膜、有機電解液($\text{LiPF}_6(\text{EC}:\text{DMC}=1:1)$)、負極と参照極(金属 Li 箔)を用い、3 極式液系セルを組み立て、充放電を行うことで充放電前後の測定試料を得た。測定試料の Fe と Mn の電子状態の評価は BL5S1 で行い、結果の解析には Athena を用いた^[1]

3. 結果および考察

Fig.1 に、BL5S1 にて Mn – K edge の XANES スペクトル測定結果、青色が参照試料に用いた LiMn_2O_4 の圧粉体、緑色に作製した $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ film、赤色に 5V で充電を行った $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ film の結果を示す。

LiMn_2O_4 と充電を行っていない $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ film を比較すると波形や pre-edge に大きな違いは観測されなかったが、5V で充電後のサンプルの測定結果と比べると 6550 eV 前後にて波形やスペクトルのシフトなど変化が観測された。この違いは充放電前後で異なる局所構造を示していると考えられる。今後詳細に解析を進める。

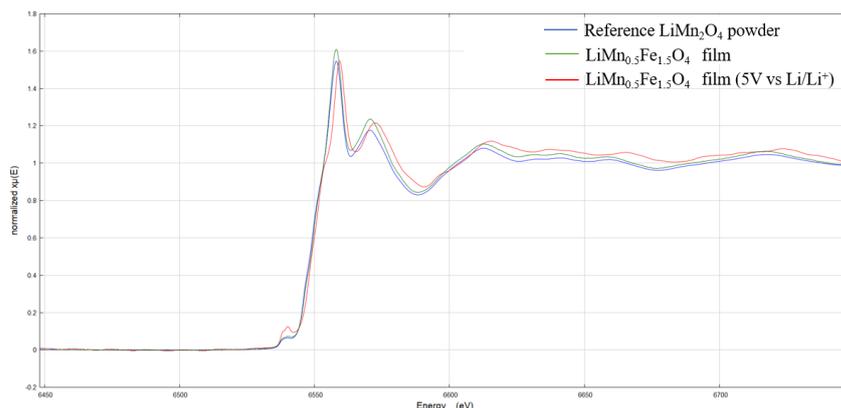


Fig.1 Mn – K edge の XANES 測定結果
青色: LiMn_2O_4 の圧粉体、緑色: $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ film、
赤色:5 V(vs Li/Li^+)にて充電を行った $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ film

4. 参考文献

[1] B. Ravel et al., *J. Synchrotron Rad.*, 12 (2005) 537.