



硫化物全固体電池における高温時の正極側劣化機構解析

小林 弘典

国立研究開発法人産業技術総合研究所

キーワード：硫化物系全固体電池，劣化機構解析，リートベルト解析

1. 背景と研究目的

硫化物系全固体電池は、現在用いられている液系リチウムイオン二次電池と比べて長寿命、高エネルギー密度や高い安全性が期待されている。一方、三元系正極材料を用いたハーフセルにおいて、60°Cで保存試験をしたところ、4週間後に約50%まで容量低下することが観測された。本実験では、試験前後の正極活物質のX線回折図形の違いを調べることで、高温時での正極側の劣化挙動について考察した。

2. 実験内容

正極活物質としてLiNbO₃コートしたLi(NiMnCo)O₂、固体電解質としてLPS(Li₂S:P₂S₅=75:25wt%)、負極活物質としてLi-Inを用いた硫化物系全固体電池を作製した。正極電極層としては、正極活物質と固体電解質を75:25の配合比(wt%)で混合したものを用いた。作製された電池は、初期のエージング後に、60°Cで2週間及び4週間のサイクル及び保存試験が実施された。サイクル試験は0.05Cで3.6V-2.4Vの電圧範囲で、保存試験はSOC100%で実施された。試験後にSOC0%及びSOC100%で解体後に回収した正極電極層の粉末について、あいちシンクロトロン光センターのBL5S2で粉末X線回折測定を実施した。使用波長は0.7Åで、室温で測定を行った。構造精密化のためにリートベルト解析を行った。解析には15° <2θ < 60°の範囲を、プログラムにはRIETAN-FPを用いた^[1]。

3. 結果および考察

4週間後、サイクル試験後では約60.3%、保存試験後では約49.9%の容量維持率を示した。保存試験の方がサイクル試験よりも容量低下する傾向が観測された。粉末X線回折測定の結果、サイクル及び保存試験をしたサンプルについて、不純物の生成や回折図形の顕著な変化は観測されなかった。そこで、リートベルト解析を実施して、格子定数や3aサイトのLiの占有率について調べることにした。構造モデルとしては、空間群R3mの典型的なLiCoO₂類似の層状構造をモデルとして用いた。Fig.1に保存試験後の容量維持率と格子定数の関係を示した図を示す。リートベルト解析の結果、試験後にはSOC0%解体ではc軸の格子定数が大きくなるのが、SOC100%解体ではc軸の格子定数が小さくなるのが確認された。この結果は、SOC0%でのLi含有量の減少及びSOC100%でのLi含有量の増加を示唆しており、解析の結果、それに対応する3aサイトでのLi量の変化が観測された。同様の傾向がサイクル試験でも観測された。交流インピーダンス測定より正極活物質と固体電解質間での抵抗増大が観測されており、対極にIn-Liを用いていることから、正極側の過電圧の増加により正極側での利用容量範囲が狭くなったことが、容量低下を引き起こしたものと考察された。

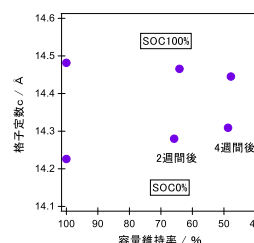


Fig.1 保存試験後の容量維持率と格子定数の関係

4. 参考文献

1. F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom., 130, 15-20 (2007).