



蓄電材料のレドックス反応分析

小林 弘明, 伊藤直門, 奈須 滉, 松井 雅樹
北海道大学

キーワード：ナトリウムイオン電池, 金属硫化物正極, アニオンレドックス

1. 背景と研究目的

次世代リチウムイオン電池として全固体電池の研究が進められている。固体電解質の中で酸化物系固体電解質は化学的、熱的安定性が高く安全性に優れるが、良好な正極/電解質界面形成のために高温での共焼成を必要とし、その際界面に高抵抗層が形成される。一般的に抵抗層形成の原因は高温時における遷移金属の相互拡散によるものであるが、我々のグループでは低温である 400 °C 以下においても接触界面での分解反応が起こることを見出した^[1]。この温度領域では Li の化学ポテンシャル差に由来する拡散が起こると考えられる。本研究では X 線吸収分光による LiCoO_2 (LCO) と $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) の接触界面における分解反応の追跡を行った。

2. 実験内容

LiCoO_2 と LATP を乳鉢混合し、ペレット成形後 12 h Ar 下で焼成し接触界面での反応を進行させた。Co K-edge XAS 測定は全電子収量法と蛍光収量法にて測定し、解析には Athena を用いた^[2]。

3. 結果および考察

Fig.1 に焼成前後の試料の Co K-edge XANES スペクトルを示す。焼成前 (RT) のスペクトルに確認された、LCO 中の Co^{3+} に帰属されるホワイトラインの強度は焼成温度 300~500 °C の間で徐々に弱くなり、500 °C では Normalized absorption ~ 0.7 の領域も低エネルギー側にシフトしていた。500 °C では X 線回折から Co_3O_4 結晶相が確認されたため、低エネルギーシフトは Co_3O_4 生成による Co 還元帰属される。現在の実験ではこの温度領域では遷移金属の拡散は観察されておらず、界面での Li 移動が駆動力となっている可能性がある。今後更なる測定を進める予定である。

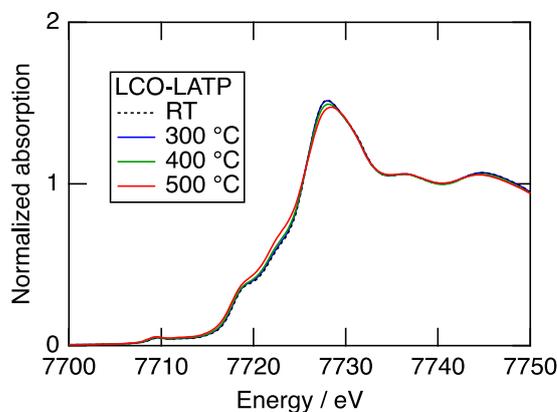


Fig.1 Co K-edge XANES スペクトル

4. 参考文献

1. K. Onoue *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 15, 52333 (2023).
2. B. Ravel *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* 12, 537 (2005).