

(様式第5号)

In situ XANES を用いた LiCoPO_4 の充放電機構の解明 Investigation of charge-discharge process for LiCoPO_4 using in situ XANES measurement

喜多條 鮎子、小林 栄次、小牧 弘明、岡島 敏浩

Ayuko Kitajou, Eiji Kobayashi, Hiroaki Komaki, Toshihiro Okajima

九州大学炭素資源国際教育研究センター、九州大学先導物質化学研究所、九州大学院
総合理工学府量子プロセス専攻、九州シンクロトロン光研究センター

- ※1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記して下さい。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です。(トライアルユースを除く)

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

$\text{LiCoPO}_4(\text{LCPO})/\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3(\text{LAGP})/\text{TiO}_2$ 全固体電池の構築において、 LCPO/LAGP 固-固界面の状態を明らかとすることが必要不可欠である。そのため、 LCPO/LAGP 模擬電極を作成するため、 LCPO 、 LAGP 及び、導電材として VGCF を様々な条件で混合したサンプルについて、 Co K 吸収端 XANES 測定を行った。その結果、 LCPO と LAGP や VGCF とメカニカルミリングにより混合した時だけ、アニール処理したサンプルは、 Co の XANES スペクトルが合成後の LCPO 粉末より高エネルギー側へシフトしていた。このことから、 LCPO を LAGP と混合することによって、 Co の電子状態が変化することが示唆された。

(English)

We investigated the solid-solid interface conditions between LCPO and LAGP due to development of $\text{LCPO}/\text{LAGP}/\text{TiO}_2$ all solid state lithium ion battery. Therefore, LCPO/LAGP model electrode that mixed LCPO , LAGP and acetylene black (AB) by different conditions measured Co K-edge XANES spectra. The Co K-edge position of model electrode, which mixed LCPO , LAGP and AB, was shifted to higher energy than that of LCPO powder. This result suggests that electronic states of LCPO change from that of LCPO powder.

2. 背景と目的

リチウムイオン二次電池は、携帯電話やノートパソコンといったモバイル機器の小型化・高性能化に伴い、高容量化・長寿命化・軽量化が求められている。さらに今日では、ハイブリッド自動車(HV)・電気自動車(EV)などの大型電源として実用化されはじめていることから、高いエネルギー密度を有する次世代リチウムイオン二次電池の開発が求められている。その中で、作動電位の高い $\text{LiCoPO}_4(\text{LCPO})$ をはじめとした高電圧系正極活物質は、高エネルギー密度を達成できる可能性を持つことから注目されている。しかしながら、現行のリチウムイオン二次電池において用いられている有機系電解液は、電位窓の兼ね合いにより作動上限電圧が4Vに留まっている。そのため、4V以上の作動電圧を有する正極活物質は、有機電解液の酸化分解などにより実用化が困難とされている。その改善策の一つとして、現行のリチウムイオン二次電池に用いられている可燃性の有機溶媒電解質を不燃性の固体電解質に置き換えた全固体リチウムイオン二次電池の開発が試みられている。しかし、全固体電池の構築において固-固界面抵抗により、正極活物質本来の性能を発揮することができないという問題も抱えている。これまで本研究室では $\text{LCPO}/\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3(\text{LAGP})/\text{TiO}_2$ 全固体電池の構築を目指してきた。しかしながら、固-固界面抵抗やマイクロレベルにおける LCPO と LAGP の反応などにより、非水系において得られている電池特性の再現できないという問題がある。そこで本研究では、 LCPO と LAGP の固-固界面状態について検討するため、 LCPO と LAGP を混合した模擬電極

を作成し、Co 周辺の局所構造について ex situ EXAFS により検討した。さらに、固体電池中の充放電反応が非水系電池と同様に進行しているかを明らかにするため、まず、非水系電池における LCPO の in situ XANES 測定を行い、充放電反応中の Co 周辺の局所構造変化について検討した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

BL11において、Co K吸収端を用いたex situ XANES及び、EXAFS測定を透過法にて行った。さらに、ラミネート電池セルを用いたin situ XANESを行った。Ex situ XANESのサンプルは、合成したLCPO粉末、LCPO+LAGP混合粉末、LCPO+LAGPの600°Cアニール粉末、LCPO+LAGP+アセチレンブラック (AB) 混合粉末、LCPO+LAGP+ABの600°Cアニール粉末について行った。また、すべての試料は、BNと混合し加圧成形したものを用いた。さらに、in situ XANES測定は、下記の図のような配置で測定を行った。

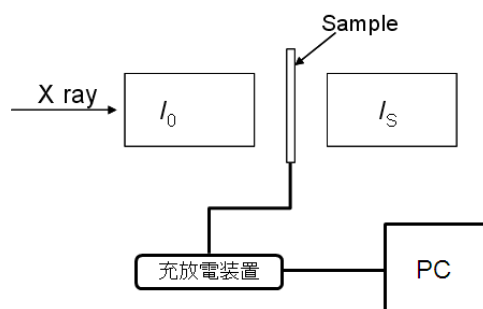


図1 in situ XANES 測定レイアウト

4. 実験結果と考察

LCPO 粉末及び、LCPO+LAGP 混合粉末、LCPO+LAGP の 600 °Cアニール粉末、LCPO+LAGP 加圧焼成粉末の Co K 吸収端 XANES スペクトルを図2に示す。その結果、LCPO 粉末にくらべ、LAGP 混合及び、焼成したサンプルにおいて、高エネルギー側にシフトしていることが見られる。このことから、LAGP と混合することにより、Co が若干酸化されていることが推測される。一方、導電助剤であるアセチレンブラック (AB) を加えて混合した場合には、Co は若干酸化されているのに対し、アニール処理を施した場合、低エネルギー側へシフトしていることから、炭素の還元作用により、Co が還元されていることが明らかとなった(図3)。また、動径分布関数を計算した結果、LAGP を混合したサンプルについては、LCPO 粉末の Co-O 及び、Co-Co 間距離に変化はないものの、焼成したサンプルでは、Co-O 及び、Co-Co 間距離が縮んでいることが明らかとなった(図4)。一方、アセチレンブラックを加えた場合(図5)、混合後及び、再焼成後のサンプルにおける Co-O、Co-Co 間距離は、LCPO 粉末とほとんど変化していないことから、AB が LCPO の再焼成における結晶収縮を抑制していると推測される。一方、LCPO 粉末、LCPO+LAGP 混合粉末、LCPO+LAGP+AB 混合粉末に見られた第一配位圏の Co-O のピークにおける 1 Å 周辺のショルダーが焼成することにより、見られなくなった。これは、焼成により、Co-O 間のゆがみの減少などが考えられるものの、現段階では明らかにするこ

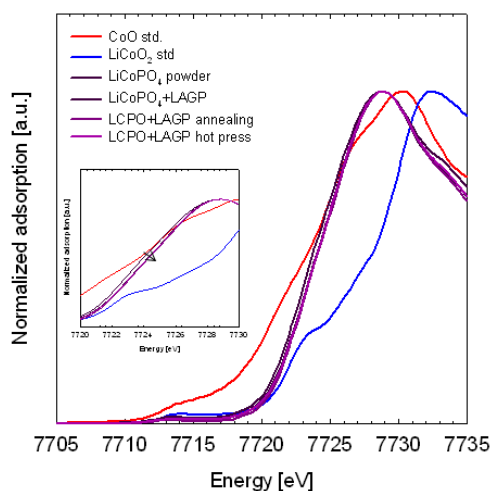


図2 LCPO+LAGP 混合粉末及び、焼成粉末の Co K 吸収端 XANES スペクトル

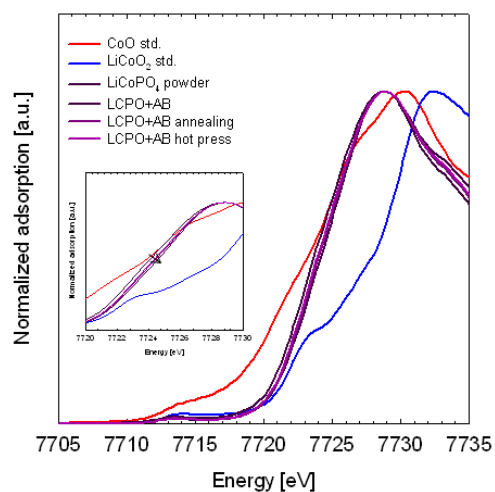


図3 LCPO+LAGP+AB 混合粉末及び、焼成粉末の XANES スペクトル

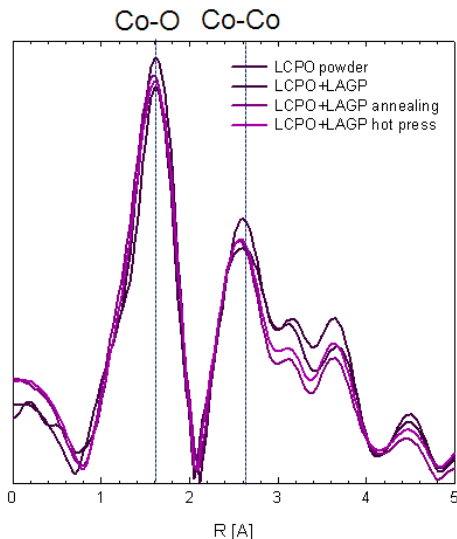


図 4 LCPO+LAGP 混合粉末及び、焼成粉末の動径分布関数

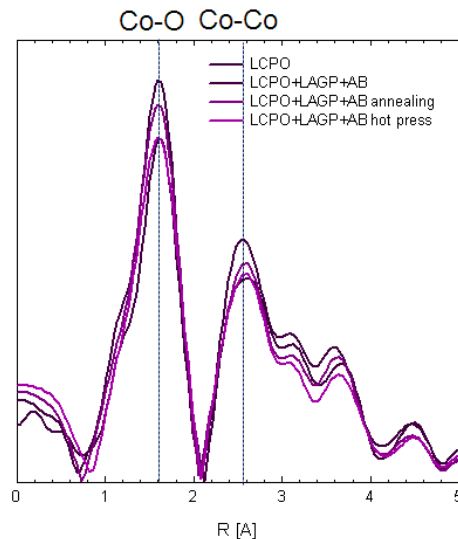


図 5 LCPO+LAGP+AB 混合粉末及び、焼成粉末の動径分布関数

とができなかった。今後 FEFF を用いたモデル計算を行っていく必要があると考えている。さらに、この模擬電極が実際の固体電池の正極と同様の変化であるかについても検討を進める必要があるものの、Co-O 周辺の構造が非水系電池と異なる挙動に関係している可能性があると考えられる。そこで、非水系 LCPO ハーフセルにおける in situ XANES 測定を行った。その結果を図 6 に示す。その結果、充電深度が深まるにつれて、Co K 吸収端位置は高エネルギー側へシフトしている。このことから、LCPO の充電反応は、Co の 2 価→3 価で進行していることが示唆された。しかしながら、Li 反応量 0.4 以上の充電反応において、XANES スペクトルの強度が著しく減少している。これは、電極表面への SEI の生成や電極から活物質の脱落などが推測される。そのため、今後電極作成時に使用するバインダーの種類などについて検討する必要があるものの、LiCoPO₄ は、充電過程において、XANES スペクトルの大きな変化が見られないことから、充電反応は、オリビン構造がくずれて他の構造などへ変化せず充電反応が進行していることが明らかとなった。

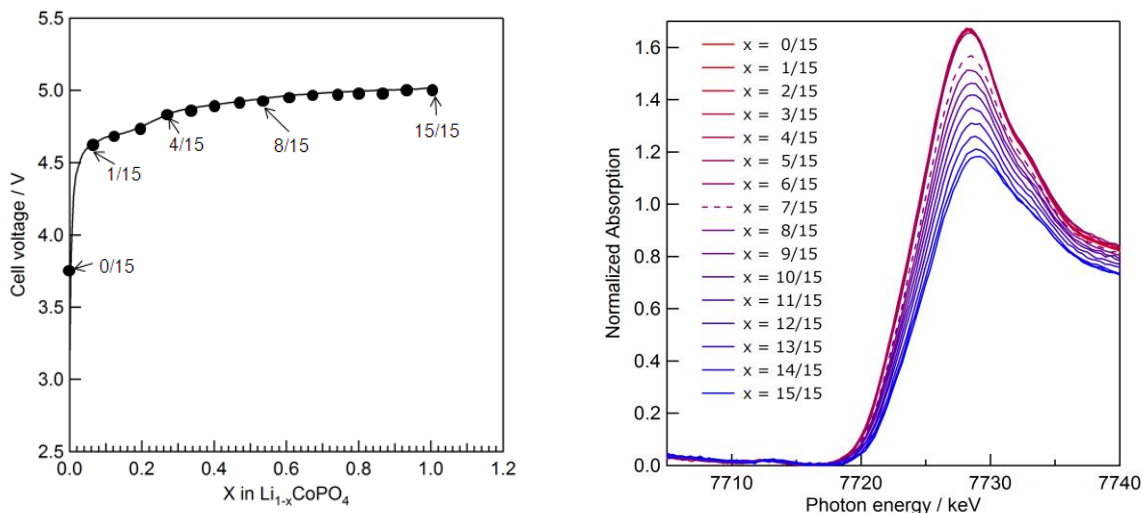


図 6 LCPO/Li 非水系電池の in situ XANES 測定点及び、Co K 吸収端 XANES スペクトル

5. 今後の課題

今回 LCPO の Co が混合過程により酸化され、カーボン共存下のアニール処理により還元されることを示唆する結果となったが、さらに価数変化や構造変化の検討を進めるため、XPS 測定や FEFF を用いたモデル計算を実施する必要があると考えている。また in situ 測定の精度を高めるため、電極作成時の条件を検討する必要がある。

6. 参考文献

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

・リチウムイオン二次電池

携帯機器用小型電源や、各種EV用などの大型電源として用いられている電池。さらなる高容量化が求められている一方で、有機電解液や炭素負極などといった可燃性の材料を使用していることからより一層の安全性向上を求められている。

・XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)

照射するX線の波長を連続的に変化させ、内殻電子の励起に起因して得られる吸収スペクトルを解析することにより、着目元素ごとの情報を得ることができる。

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消して下さい。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入して下さい（2012年度実施課題は2014年度末が期限となります。）

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期：2013年 3月）