

R1416

軟 X 線吸収分光法及び X 線光電子分光法による全固体電池用粉末材料の 化学結合状態の解明

Analysis of chemical binding state for powder materials the all-solid-state batteries by XAFS and XPS

中尾 愛子^a, 作田 敦^b, 小川 雅裕^c, 山中 恵介^c, 太田 俊明^c
Aiko Nakao^a, Atsushi Sakuda^b, Masahiro Ogawa^c, Keisuke Yamanaka^c, Toshiaki Ohta^c

^a 理化学研究所 ^b 産総研, ^c 立命館大学 SR センター
^aRIKEN, ^bAIST, ^cThe SR Center, Ritsumeikan University

全固体電池の活物質の高容量正極材料として注目されている電池活物質の Li-Ni-Co-Mn 酸化物 (NCM) について、高性能化の必要条件解明の一環として、様々な条件で調製した NCM の表面状態を O K 吸収端、Nb L 吸収端の XANES 測定を行った。その結果について、ラボの XPS の測定結果、全固体電池の電極特性と共に解析し、熱処理や Li 酸化物コーティングによる NCM 表面の変化について解析した。

Heat treatment condition and surface coatings of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM) positive electrode materials affect the surface property; the interfacial resistance significantly varies by the treatment. XANES of the O K-edge absorption edge, Nb L-edge absorption edge and XPS of NCM measurements were performed to enhance the performance of all-solid-state batteries by suppressing of the electrode-electrolyte interfacial resistance.

Keywords: NCM, O K-XANES, Nb L-XANES, all-solid-state batteries

背景と研究目的: 硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池は、安全性向上や充放電の長寿命化が期待できるため、次世代の大型二次電池として期待されている。これまでに 4V 級の酸化物系正極と硫化物系固体電解質を用いた全固体電池においては、正極-電解質界面に大きな抵抗成分が生じやすいことが報告されており [1]、正極活物質への酸化物コーティングによる界面抵抗の低減 [1, 2] が行われている。本研究では、正極活物質である Li-Ni-Co-Mn 酸化物 (NCM) について、熱処理や LiNbO_3 コーティングによる NCM 表面および NCM/コーティング層界面の変化を追跡し、界面構造制御による高性能活物質を開発することを目的とする。軟 X 線吸収分光装置 (XAFS) および X 線光電子分光装置 (XPS) の測定を行う事により、両方の結果と合わせて、熱処理、 LiNbO_3 コーティングによる NCM 最表面、表面、バルクの化学結合状態を明らかにすることを目的とする。本実験は、新たに開発した XPS と XAFS の共通サンプルホルダー & トランスファーベッセルを用いた。

実験: NCMのコーティングは、転動流動スプレーコーティングにより行った。

立命館大学SRセンター BL-2およびBL-10にて、NCM・熱処理NCM・ LiNbO_3 コーティングNCMについて、主な構成成分であるO, LiのK吸収端、NbのL吸収端XANES測定をおこなった。また標準サンプルとして、価数の異なるNb酸化物 NbO , Nb_2O_3 , Nb_2O_5 及び LiNbO_3 について、BL-10においてNb L端の測定を行い、Nbの価数の評価を行うための参考にした。測定モードは全電子収量 (TEY)、蛍光X線収量 (PFY)、部分電子収量 (PEY) を用いた。

結果および考察:

Fig. 1 に未処理 NCM (a), 400°C 加熱 NCM (b)、 LiNbO_3 -coated NCM (c) の O K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。TEY と PFY において、違いがみられ、表面の情報を反映する TEY において、未処理の NCM および 400°C 熱処理 NCM において表面酸化による Li_2CO_3 由来のピークが観測された。XPS の結果より、 Li_2CO_3 の量は、熱処理によって、増加していることが明らかとなっている。また、電気特性の結果より、

未処理 NCM は、 O_2 中 $400^\circ C$ の熱処理によって、正極-電解質界面抵抗に帰属される中周波数領域の半円が 10 倍程度に増加していた。以上の結果から、未被覆 NCM における界面抵抗の増減や充放電容量は、熱処理による表面リチウム塩量の増減が強く関係していると考えられる。

一方で、 $LiNbO_3$ -coated NCM は、TEY と PFY モードでピーク値にずれが見られた。表面を反映する TEY は、 NbO_x 由来のピークとなっている。標準物質の 0 K 吸収端の値と一致している。このことより、NCM 表面は、 $LiNbO_3$ により被覆されていることがわかる。また、電気特性において、同様の条件で熱処理した NCM と比較して、正極-電解質界面抵抗が 1/10 以下に低減した。これにより、 $LiNbO_3$ のコーティングにより、NCM の界面抵抗が下がったことが明らかとなった。

Fig. 2 に $LiNbO_3$ -coated NCM と Nb 酸化物の標準物質の Nb の L 吸収端の結果を示す。コートした $LiNbO_3$ は 5 価を示していることがわかる。一方、XPS の結果では、Nb は 4 価を示した。XPS は、表面数 nm の情報となるので、最表面は 4 価であると思われるが、その原因については、まだ、明らかになっていない。また、コートした $LiNbO_3$ のスペクトルは、 $LiNbO_3$ 単体のスペクトルと比較すると、やや低エネルギー側のピーク値を示した。 $LiNbO_3$ は酸素 6 配位の状態であるが、酸素の配位数が変わる事により、スペクトル形状が変化する [3]。また一つの価数に酸素の 4 配位と 6 配位が存在する事例が Al (ゼオライト) で報告されている [4]。よって、酸素 4 配位と 6 配位のスペクトルの混合物であることも推察される。また、XPS の結果より $LiNbO_3$ -coated NCM の Mn, Co, Ni, のピークも低エネルギー側にシフトしており、 $LiNbO_3$ が NCM へ何らかの影響を与えていることを示唆している。

今後、Mn, Co, Ni の K 端について、輝度の高い BL11 で測定を行い、さらに詳細な解析を行う予定である。

文献

- [1] N. Ohta *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **9** (2007) 1486-1490.
- [2] A. Sakuda *et al.*, *Chem. Mater.*, **22** (2010) 949-956.
- [3] *X-ray Spectrom.* **42** (2012) 259-263
- [4] J.A.van Bokhoven *et al.* *JACS* **125**(2003)7435

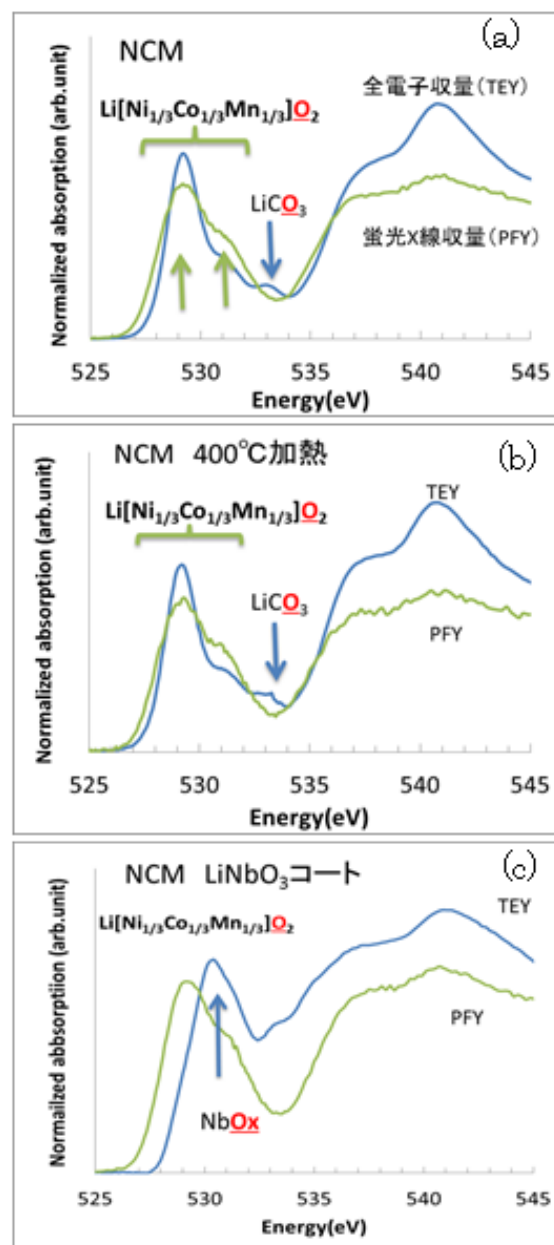


Fig1. Observed O K-edge XANES spectra

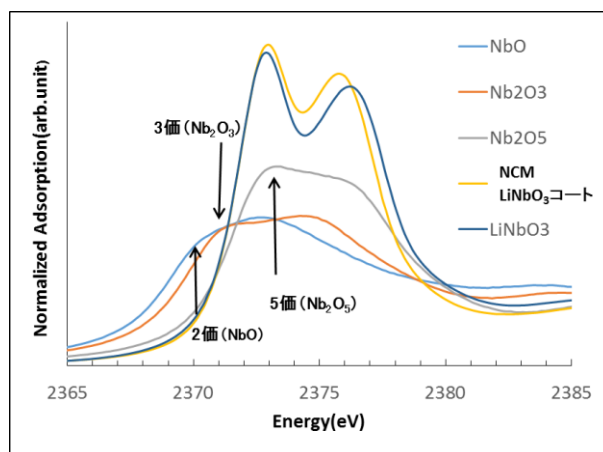


Fig2. Observed NbL-edge XANES spectra