

R1445

全固体電池の高温状態における充放電 *in-situ* 軟 X 線 XAFS 分析の検討

In-operand soft X-ray XAFS study for all-solid-state battery during charge-discharge at high temperature

与儀 千尋^a, 久保渕 啓^a, 高橋 洋平^a, 今井 英人^a,
富田 正考^b, 小形 曜一郎^b, 伊藤 大悟^b,
Chihiro Yogi^a, Kei Kubobuchi^a, Yohei Takahashi^a, Hideto Imai^a,
Masataka Tomita^b, Yoichiro Ogata^b, Daigo Ito^b,

^a株式会社日産アーク, ^b太陽誘電株式会社
^aNISSAN ARC Ltd., ^bTAIYO YUDEN Co. Ltd.

固体電解質層に Co を添加した $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (Co-LATP) を用い、正極層に LiCoPO_4 、金属 Pd、Co-LATP の 3 種コンポジットを用いた全固体電池について、高温動作時におけるサイクル特性劣化要因を分析するため、 150°C 下での *in-operand* 軟 X 線 XAFS (Ti $L_{2,3}$ 、Co $L_{2,3}$ および O K 端) 分析を行った。その結果、Co が電荷補償を担っており、充電によって酸化された Co イオンは、放電によって充電前の状態まで戻らず、高価数の Co 化合物が不可逆サイトとして存在していることが示唆された。

All-solid-state battery consisting of the composite cathode which composed of LiCoPO_4 , Pd metal and Co-doped $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (Co-LATP), and Co-LATP as a solid electrolyte, causes the capacity fading at a high temperature. To elucidate the degrading factors, *in-operand* soft X-ray XAFS analysis (Ti and Co $L_{2,3}$ -, O K-edge) were performed at 150 degree C. As a result, the charge competition occurred at Co ion site during charge-discharge. Furthermore, Co ion oxidized during charge process were not reduced to the un-charged state by discharge, which probably indicated that high valence Co ion compounds remained as irreversible components.

Keywords: NASICON solid electrolyte, LiCoPO_4 , *in-operand* XAFS

【背景と研究目的】

近年、リチウムイオン二次電池の安全性を高める一環として、可燃性の有機電解液を難燃性の電解質に置き換える試みがなされている。中でも広い動作温度範囲、高い大気安定性を示す酸化物系固体電解質を用いた全固体電池が有望視されている。また、高電位による電解液分解の心配もないため、高電位系正極材料を用いた高エネルギー密度化も期待される。

酸化物系固体電解質は粒界部に起因するイオン電導度が低いいため、高容量を示すバルク型全固体電池の電極作製時において、高温での焼結、電極材料との同時焼成が必須となる。この際、相互拡散反応や異相生成が問題となる。我々はオリビン正極 LiMePO_4 (Me = Mn, Co, Ni) に含まれる遷移金属元素 Me を NASICON 型固体電解質 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_3)_4$ (LATP) に添加することで、正極と固体電解質間の相互拡散反応を抑制し、 800°C 以上での同時焼成を可能にした。さらに、固体電解質層

に Co を添加した NASICON 型構造酸化物の $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (Co-LATP) を用い、正極層に活物質として LiCoPO_4 [1-3]、導電助剤として金属 Pd、イオン導電助剤として Co-LATP という 3 種コンポジットを用いた全固体電池は室温～ 150°C 下において充放電が可能であった。しかし、室温動作時に比べて、高温時はサイクル特性に課題を有した。高温でも安定して動作する全固体電池の開発に向けて、本課題解決が重要となる。

本研究では、遷移金属の価数評価に必要な $3d$ 軌道を直接観測できる L 吸収端および酸素の K 吸収端の XAFS 分析によりレドックス反応を追跡し、高温充放電時におけるサイクル特性劣化要因を解析することを目的とする。そこで、高温かつ充放電下での XAFS 測定が可能なセルを開発し、*in-operand* 軟 X 線 XAFS 測定を試みた。

【実験】

LiCoPO_4 を活物質、導電助剤として金属 Pd、

イオン導電助剤としてCoを添加した $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (Co-LATP)から成る3種コンポジットを正極とし、Co-LATPを固体電解質兼負極、Pdスパッタ膜を正負極集電体とした全固体電池を測定試料とした。XAFS測定はBL-11で行った。セルフメイドの全固体電池用高温セルを測定チャンバー内に設置し、150°C条件下で充放電を行った。充放電条件を以下に示す。

充電；2.5 Vまで定電流充電(C/6)

2.5 Vで定電圧充電15時間

放電；1.0 Vまで定電流放電(C/12)

XAFS測定は正極の LiCoPO_4 側から行った。測定吸収端はTi $L_{2,3}$ 、O KおよびCo $L_{2,3}$ 吸収端であり、測定範囲を440~830 eVとした。

【結果と考察】

図1に、Ti $L_{2,3}$ 端 XAFS スペクトルの充放電に伴う変化を示した。ここで、スペクトルにほぼ変化は見られず、Tiはレドックスに寄与していないことが確認された。

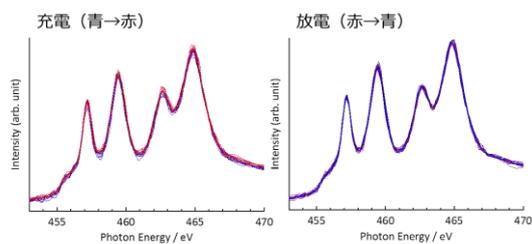


図1 充放電に伴うTi $L_{2,3}$ 端XAFSスペクトル変化

図2、3にCo $L_{2,3}$ 端およびO K端の XAFS スペクトル変化を示す。充電時において、Co $L_{2,3}$ ピークの高エネルギー側へのシフトが確認された。これは充電によるLiの脱離に対して、Coイオンが電荷補償(酸化)を担っていることを示す。また、O K端のスペクトルにおいて、528 eV付近のプリエッジ領域にピークが現れる様子が確認された。これは、Li脱離に伴うCoイオンの酸化によって、 $O2p\text{-}Co3d$ 混成軌道内のホールが増加したため[4]、あるいは固体電解質Pd/Co-LATPの結晶構造変化に伴うものと考えられる。

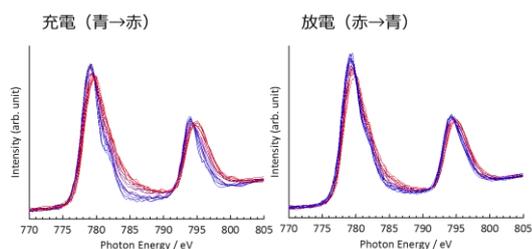


図2 充放電に伴うCo $L_{2,3}$ 端XAFSスペクトル変化

放電時において、Co $L_{2,3}$ およびO K端スペクトルの変化は可逆的であるが、充電前まで戻っておらず、一部不可逆成分として残っていると考えられる。

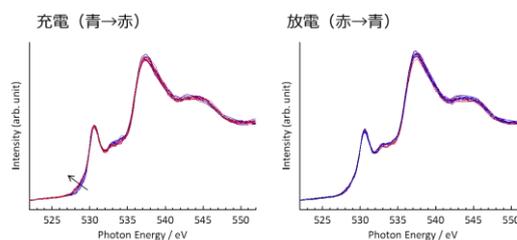


図3 充放電に伴うO K端XAFSスペクトル変化

図4にCo $L_{2,3}$ 端の充放電前後のスペクトル比較を示す。放電後の L_3 のピークについて充電前のもものと比較すると、ピークの低エネルギー側は比較的充電前の状態に近いところにあるが、高エネルギー側はあまりシフトしていない。このことから、高価数のCo化合物が不可逆容量成分として残存していることが示唆された。

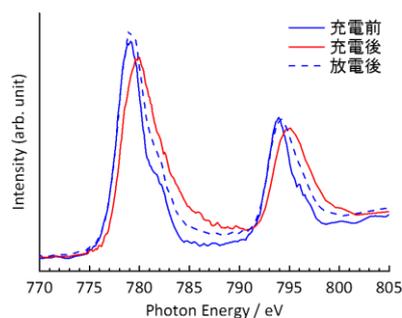


図4 充放電前後のCo $L_{2,3}$ 端XAFSスペクトルの比較

【文献】

- [1] A.K. Padhi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 1188.
- [2] Q.D. Truong et al., *Sci. Reports*, **4** (2014) 3975.
- [3] C.P. Grey et al., *Chem. Mater.*, **16** (2014) 6193.
- [4] M. Nakayama et al., *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 11197.

【学会等発表】

未定