

R1501

強誘電体—活物質コンポジット正極における In-situ XAFS 解析

In-situ XAFS measurement on ferroelectrics—active materials
composite cathode寺西 貴志^a, 吉川 祐未^a, 林 秀考^a, 岸本 昭^a, 片山 真祥^b, 稲田 康宏^bTakashi Teranishi^a, Yumi Yoshikawa^a, Hidetaka Hayashi^a, Akira Kishimoto^a, Misaki Katayama^b,
Yasuhiro Inada^b^a岡山大学大学院自然科学研究科, ^b立命館大学生命科学部^aGraduate School of Natural Science and Technology, Okayama University,^aCollege of Life Sciences, Ritsumeikan University

リチウムイオン電池用正極に向けた強誘電体 BaTiO₃-LiCoO₂ (BT-LC)複合体において、時分割波長分散型 XAFS 解析を行った。充放電中の Co 価数変化を調査することにより、強誘電体から成る固体電解質界面(SEI)の高速充放電特性改善への寄与について理解することを目的とした。結果、特に充電中、BT-LC 複合正極において、常誘電体 Al₂O₃ 被覆試料・未処理 LC に比べ Co の酸化がより促進されていることが分かった。これは充電中高電場下において、BT 内の分極が増強された効果によるものと推察した。

Time-resolved dispersive X-ray absorption fine structure (DXAFS) analysis of BaTiO₃-LiCoO₂ (BT-LC) composites for lithium ion batteries was performed. The objective is to characterize the cobalt ion valence shift between oxidized and reduced states of driven cells, in an attempt to better understand the contribution of ferroelectric solid electrolyte interfaces (SEIs) to charge-discharge rates. The stronger oxidation of Co for BT-LC under application of a large electric field would be attributed to the strengthened polarization due to the larger permittivity of BT.

Keywords: time-resolved dispersive XAFS, ferroelectric SEI, BaTiO₃, Co K-edge

背景と研究目的: 近年、ハイブリッド自動車(HEV)や EV などの車載用に向けた高速充放電型二次電池の需要が急速に高まっている。Li イオン電池用正極材料のベンチマークとしてコバルト酸リチウム LiCoO₂ (LC)があるが、1C 以上の高速充放電レートにおいて容量は著しく低下する。LC 粒子の表面に Al₂O₃ など剛性の高いナノ薄膜を人工的な固体電解質界面(Solid Electrolyte Interface, SEI)としてコーティングすることにより、レート特性を効果的に改善することができるが[1]、我々は別のアプローチとして SEI 層の誘電分極に着目した。これまでに LC 表面に強誘電体であるチタン酸バリウム BaTiO₃ (BT)を担持したコンポジット活物質粒子において、高速充放電特性が大幅に改善することを報告している[2-4]。今回 In situ XAFS(X 線吸収微細構造)

測定により、化学種 Co の価数変化が強誘電体 SEI によってどのように影響されるかを検証することを目的とした。

実験: 正極活物質として LC (市販品・粒子径 3 μ m)を用いた。試料は強誘電体 BT を担持したもの、常誘電体 Al₂O₃ を担持したもの、未処理 LC の 3 水準とした。試料作製はゾルゲル法により行った。溶液混合・加熱によりゲル化し、最終的に熱処理を 600 $^{\circ}$ C (BT-LC)ないし 800 $^{\circ}$ C (Al₂O₃-LC)において 20 時間行った。

電池評価に際し、BT/Al₂O₃-LC コンポジット粉末：導電助剤(カーボンブラック)：結着剤(PVDF ポリマー)を 7 : 2 : 1 wt 比にて混合し、下地電極の Al 箔に塗布後、120 $^{\circ}$ C 真空乾燥を行った。得られた正極シートを用いて、対極を金属 Li、電解液を 1 mol/L LiPF₆ (EC : DEC = 3 : 7 混合溶媒)とし、ラミネートセルを組ん

だ. 充放電試験における電位範囲は3.3–4.5V, 1Cレート160mA/gとし充放電レートを0.1C(満充放電時間10時間相当)から10C(満充放電時間6分間相当)まで各5サイクルずつ段階的に引き上げた.

電池試験後, 充放電In situ時分割波長分散型XAFSにより, Co-K吸収端におけるエネルギーの変化を測定した. 測定は立命館大学SRセンターBL-5において透過法を用いて行った. 計2サイクルCC-CV (10Cレート一定)において行った.

結果および考察: Fig. 1にラミネートセルにおける高レートサイクル特性を示す. いずれの試料においても最大レート10Cでは容量が大きく減少した. 10Cでの保持容量は未処理LC (11.6 mAh/g) < Al₂O₃ (41.8 mAh/g) < BT (95.1 mAh/g) という序列であった. これは従来コインセルでの序列とも一致した. XAFS評価用試料として信頼に足るものと考え, これら10Cレート充放電試験後のセルを用いて引き続きIn situ XAFS測定を行った.

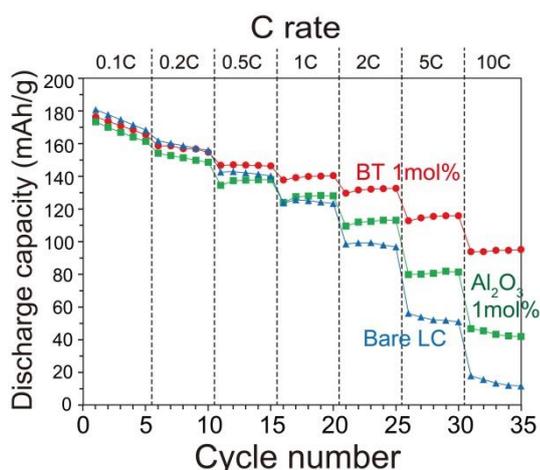


Fig. 1 Variations in the discharge capacities as a function of cycle number for bare LC, and Al₂O₃ 1 mol%- and BT 1 mol%-decorated composites. The charge–discharge rate increased stepwise to 10 C, after five cycles at each rate (1 C = 160 mA/g).

Co-K吸収端におけるwhite line peakのエネルギー値(E_1)変化の積算充放電容量依存性をFig. 2に示した. E_1 の高エネルギー側がCo酸化状態つまりCo⁴⁺, 低エネルギー側がCo還元状態つまりCo³⁺であることを示している. 比較として常誘電体であるAl₂O₃ 1mol%を担持した複合正極についても評価を行った. 充放電に伴う E_1 の変化量は, LC (0.264 eV) < Al₂O₃

1 mol% (0.497 eV) < BT 1 mol% (1.15 eV)であった. このエネルギーシフトの序列はセルの10Cレート容量の大小関係と一致した. この結果より, 表面改質を行ったAl₂O₃ 1mol%およびBT 1mol%は未処理LCに比べて充放電に伴うCo価数変化が明らかに大きいことが分かる. さらに, 注目すべきは, 常誘電体Al₂O₃と強誘電体BTを比較した場合, BT担持試料において高電位側(充電側)でCoの酸化がより促進されているという点である. これは充電時, DC電界の増大に伴いBT内の誘電分極がより強力に作用しているという解釈ができる. 充放電In situ XAFSの結果から, BTの分極アシスト効果の可能性が示唆されたといえる.

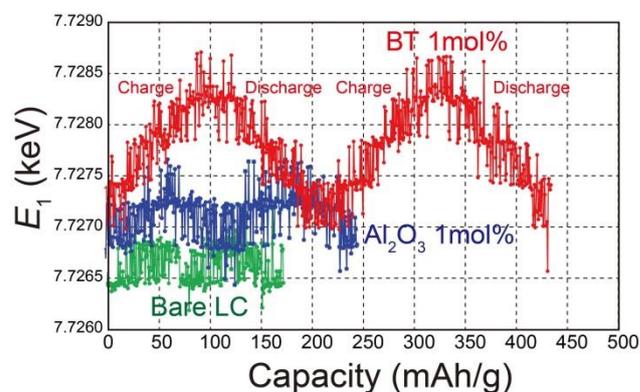


Fig. 2. Figure 2. The white line peak energy of Co K absorption, E_1 , vs the integrated capacity for the bare LC, Al₂O₃ 1mol, and BT 1mol% as the cells are driven at 10C.

文献

- [1] I. D. Scott et al., *Nano Lett.* **11**, 414 (2011).
- [2] T. Teranishi et al., *Appl. Phys. Lett.* **105**, 143904 (2014).
- [3] T. Teranishi et al., *ECS Electrochem. Lett.* **4**, A137 (2015).
- [4] T. Teranishi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 10NB02 (2015).
- [5] T. Teranishi et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, in press (2016).

発表論文

- [1] T. Teranishi, Y. Yoshikawa, R. Miyahara, H. Hayashi, A. Kishimoto, M. Katayama, and Yasuhiro Inada, *In situ* time-resolved dispersive X-ray absorption fine structure analysis of BaTiO₃–LiCoO₂ composites for lithium ion batteries, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, in press (2016).