

全固体電池用酸化物材料の局所構造に関する研究（1）

Local structure analysis of electrolyte and electrode materials being applicable in oxide-based all-solid-state batteries by soft X-ray absorption fine structure measurements (1)

竹内 友成^a, 藤田 侑志^a, 奥村 豊旗^a, 柴田 大輔^b, 家路 豊成^b
Tomonari Takeuchi^a, Yushi Fujita^a, Toyoki Okumura^a, Daisuke Shibata^b, and Toyonari Yaji^b

^a 産業技術総合研究所, ^b 立命館大学 SR センター

^a National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), ^b SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: takeuchi.tomonari@aist.go.jp

酸化物系全固体電池の電解質および電極材料に用いられる材料を対象に、軟 X 線 XAFS 測定により各試料に含まれる遷移金属元素の価数および局所構造を調べた。パイロクロア型固体電解質 $\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ については、Nb の L 吸収端 XAFS 測定を行い、SPS 合成および通常の固相合成による Nb 価数の違いは認められなかった。また、層状酸化物正極 $\text{Li}(\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ については、Co の L 吸収端 XAFS 測定を行い、充放電に伴う Co 価数の変化を確認できた。

We have carried out soft X-ray XAFS measurements for electrolyte and cathode materials applicable for oxide-based all-solid-state batteries. The Nb L-edge XAFS spectra for the pyrochlore-type solid electrolytes ($\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$) showed similar profiles irrespective of the synthesis scheme (SPS process and conventional solid-state reaction), indicating the similar valence of Nb in both samples. The Co L-edge XAFS spectra for the layer-structure cathode material $\text{Li}(\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ showed the shift of edge position according to the charge and discharge, confirming the oxidation and reduction of Co for Li extraction and insertion reactions.

Keywords: lithium secondary battery, all-solid-state cell, oxide-based solid electrolyte, layer-structure cathode material

背景と研究目的

次世代の高安全な蓄電池として、酸化物固体電解質を用いた全固体電池の研究開発が現在盛んに進められている。開発の鍵となるのは、高イオン伝導率を示す酸化物系固体電解質の開発であるが、最近、パイロクロア型固体電解質 ($\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$; LLNOF) が従来の酸化物系固体電解質よりも高いイオン伝導率を示すことが報告され、注目されている[1]。この材料は緻密化が難しい材料として知られていたが、通電焼結法を用いることで理論密度比 98%まで緻密化でき、そのイオン伝導率が酸化物系固体電解質において最も高い値 15 mS/cm を示すことが明らかとなった[2]。この材料は、通常の電気炉での焼成および通電焼結機による熱処理により合成が可能であるが、両方で焼成雰囲気異なるため、得られる試料の酸化状態が異なる可能性がある。そこで本研究では、両方法で合成した試料を対象に Nb の L 端 XAFS 測定を行い、両者の酸化状態の差異を調べた。

また、この電解質を用いた全固体電池の構築を目指し、これと組み合わせる正極材料として適用可能な高容量過剰系酸化物 $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ (LCMO) について、これを充放電させた場合の Co および Mn の酸化還元挙動を Co および Mn の L 端 XAFS 測定から検証した。但し、上記 LLNOF を用いた全固体電池の構築は報告例が無く、電池構築には各工程の最適化を要するため、本研究では固体電解質として実績のある $\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_4$ (LGVO) [3]を用いて全固体電池を作製し、各充放電後の LCMO 試料の価数変化を調べた。

実験

LLNOF試料については、 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6 + \text{LiF} + \text{LaF}_3$ の混合物を黒鉛治具に封入し、SPS装置によりAr雰囲気下 1000°C 、5分で熱処理（無加圧）することにより作製した（SPS試料）。比較として、同じ原料を用い、通常の電気炉で 1000°C 、6h焼成したものも作製した（SS試料）。一方、LCMO試料は通常の固相合成反応で作製し、固体電解質LGVOと重量比50:50で正極合材層を形成した全固体電池を作製した。これを充放電させた後に解体し、正極層を回収した。

軟X線XAFS測定は立命館大学SRセンターにて行った。試料はいずれも専用のトランスファーベッセル中にAr雰囲気中で封入して搬送した。LLNOF試料のNb L端XAFS測定はBL-10にて、LCMO試料のCoおよびMn L端XAFS測定はBL-11にて行い、測定モードは試料電流による全電子収量（TEY）にて行った。

結果、および、考察

図1にLLNOF試料のNb L端XAFS測定結果を示す。図には参照試料としてNbO、NbO₂、Nb₂O₅のスペクトルも示した。LLNOF試料は合成法の違い（SPS、SS）に依らず類似のスペクトルを示し、同様の価数および配位状況であることを示した。そのエッジ位置はNb₂O₅に近く、試料中のNbの価数はいずれも5+であることも明らかとなった。また、吸収ピークは2473および2477 eV近傍に分裂しており、低エネルギー側のピーク強度が高いことから、Nbは6配位であることが示唆された[4]。

また、図2にLCMO試料のCo L端XAFS測定結果を示す。スペクトルのエッジ位置は充電時に高エネルギー側に、放電時に低エネルギー側にシフトしており、充放電に伴いCoが酸化・還元している状況が確認できた。但し、測定は正極合剤（LCMO+LGVO）について行ったため、試料に含まれるCo濃度が低くスペクトルのS/N比が低い状態であり、配位状態など局所構造についての詳細な検討は正極合剤層の最適化などが必要になると考えられる。

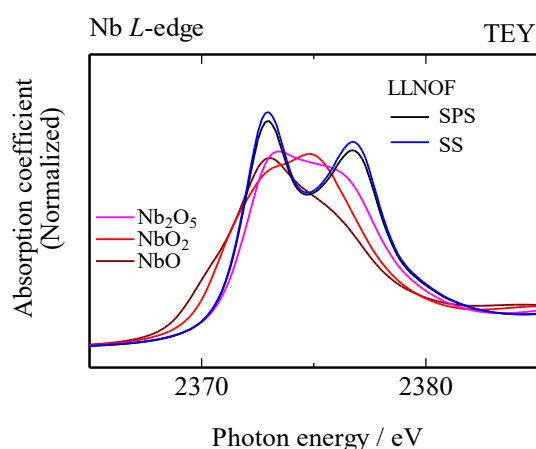


Fig. 1 Nb L-edge XAFS spectra for the LLNOF SPS and SS samples.

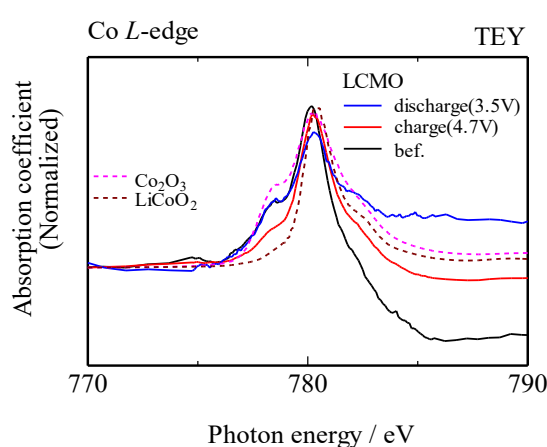


Fig. 2 Co L-edge XAFS spectra for the LCMO samples before electrochemical test and after charge and discharge.

参考文献

- [1] A. Aimi, et al., *Chem. Mater.*, **36**, 3717 (2024).
- [2] Y. Fujita, et al., *ACS Materials Lett.*, **8**, 1080 (2026).
- [3] T. Okumura et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**, 30 (2021).
- [4] 中尾 他、立命館大学 SR センター成果報告書 R1416 (2014).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果の一部は 25th International Conference on Solid State Ionics (SSI-25)にて成果公開予定である。