



In-situ XAFS 法を用いた $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{MWCNT}$ 複合体の 長期サイクル充放電機構の解明

木須一彰¹, 沖田尚久¹, 岩間悦郎¹, 宮本淳一¹, 直井和子², 直井勝彦^{1,2}
1 東京農工大学、2(有)ケー・アンド・ダブル

キーワード：リチウムイオン二次電池、高電圧化、リン酸コバルトリチウム、長期サイクル特性

1. 背景と研究目的

LiCoPO_4 は他の正極材料の中でも高い反応電位 (LiFePO_4 : 3.4V, LiMnPO_4 : 4.1V, LiCoPO_4 : 4.8V) を持つことから、従来のリチウムイオン二次電池から大幅な高エネルギー密度化を達成することができるため、電気自動車用バッテリーなどの用途として期待が高まっている¹。しかしながら、 LiCoPO_4 はその低い利用率と低いサイクル特性によって、実用化には至っていない現状にある²。これまでに申請者等は独自手法である UC(Ultracentrifugation)法を用いて $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ ナノ結晶 (50 nm 程度) と多層カーボンナノチューブ複合材料を作製し、50 サイクル時における容量維持率 99% という、他を類を見ない高寿命化に成功している。本申請課題においては、*in-situ* XAFS 測定の結果を用い、サイクル特性向上要因を解明し、そこから今後の材料設計のアプローチへと繋げる。

2. 実験内容

BL11S2 のビームラインを用いて、透過法による XAFS 測定を行った。測定サンプルとしては、測定対象のリチウムイオン二次電池用正極電極を含むラミネートセルを用いた。初期状態セルおよび 10 サイクルの充放電を行なったセルを用い、透過法による *in-situ* XAFS 測定を行った。測定結果について、電子・局所構造の違いを明らかにすると共に、電極の電気化学特性との相関を検討した。

3. 結果および考察

充放電前後における Fe K-edge XANES スペクトルを Fig.1 a に示す。充放電サイクルに伴って XANES スペクトルに大きな変化が起きていないことが確認された。このことから充放電サイクルにおいて、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 結晶構造内における Fe の大きな価数変化は起きていないと考えられる。一方、EXAFS スペクトルから、Fe-O と考えられる第一近接の強度の低下が見られた (Fig.1 b)。充放電サイクルによって、Fe 周りの結晶歪みなどが起きていることが示唆された。今後より詳細にサイクル特性向上要因を解明するためには、更に長期サイクル (50 サイクル以上) 後の測定・解析を行う必要があると考えられる。

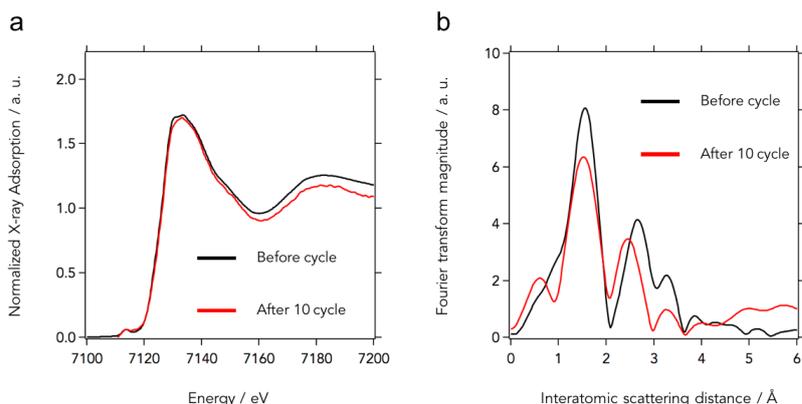


Fig.1 充放電前後における $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{MWCNT}$ 複合体電極の XANES および EXAFS

4. 参考文献

1. S. Brutti *et al.*, *ACS Symposium Series*, (2013).
2. A. Boulineau *et al.*, *Chem. Mater.*, 27, 802 (2015).