



二次電池正極材料の XAFS 解析

山岸 弘奈, 太田 俊明
立命館大学 S R センター

キーワード : 二次電池正極材料, LaCoO_3 , SrCoO_3 , Co L-XAFS, O K-XAFS

1. 背景と研究目的

近年、二次電池の性能を向上させるための研究が盛んに行われているが、藪内（横浜国大）らは、 $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$ 系正極を持つ電池が 4V 級の高電圧と高容量の二次電池候補になることを見出した。そして、その要因について様々な検討を行ったが、自ら立てた仮説を実証するため、補足の XAFS 実験が必要と分かった。これまで我々は、軟 X 線 XAFS 実験を通して藪内らと共同研究を行っているが、2018 年 9 月～11 月の間、光源のトラブルによって XAFS 実験ができなかった。そこで、あいちシンクロトロンセンターにて 2 種類の標準試料の XAFS 測定を行うことになった。その後、利用運転が再開された SR センターでも測定したため、スペクトルを併せて報告する。

2. 実験内容

標準試料は LaCoO_3 と SrCoO_3 の 2 種類で、その Co L-端、O K-端 XAFS スペクトルの取得が必要であった。試料は藪内らの研究グループが合成し電極状にしたものであった。XAFS 測定は BL 1N2 にて刻線数 500 lines/mm の不等間隔溝回折格子（偏角 $2\theta=176.8^\circ$ ）を用いて行った。Co L-XAFS はスリット幅 30 μm , 100 μm の 2 種類で測定した。また、O K-XAFS は Au coat (G1) と高次光除去を目的とした Ni-coat (G3) の 2 種類の回折格子を用いて測定した。SDD が修理中のため、測定は全電子収量法 (TEY) のみで行った。その後、再開した SR センターでは、BL-11 で、新たに合成し直した試料の測定を行った。BL-11 は刻線数 600 lines/mm の不等間隔溝回折格子 (偏角 $2\theta=174^\circ$) を用い、SDD を用いた部分蛍光 X 線収量法 (PFY) と TEY の同時測定を行った。

3. 結果および考察

2 つの施設で LaCoO_3 と SrCoO_3 の Co L-端、O K-端 XAFS スペクトルを測定したが、ここでは大きく違いがあった SrCoO_3 の結果についてのみ述べる。Fig. 1 に Co L-edge XAFS を示した。BL1N2 では、通常の測定はスリット幅 30 μm で行っており、そのスペクトルは明らかに SR センターのものに比べて微細構造がはっきり観測され、B1N2 の分解能が高いことを示している。

Fig. 2 に O K-edge XAFS を示した。上図に示した B1N2 のスペクトルは 534 eV に鋭いピークが現れている。これは炭酸塩に特徴的なものであり、 SrCoO_3 で想定されるスペクトルとは明らかに異なる。高次光除去したスペクトル (G3) でも形状は変わらず、高次光の影響でもないことを示している。そこで、試料に原因があると考え、新たに合成し直して、SR センターで再測定したものが下図である。TEY スペクトルは確かに BL1N2 のものとほぼ同じであり、試料そのものは再合成しても変わらないことを示唆している。しかし、バルク敏感な PFY では、534 eV のピークが減少し、527 eV あたりに Co 3d と O 2p の混成に起因すると思われるブリエッジピークが現れている。このことは、合成時の原材料である炭酸塩が表面を覆っているために、 SrCoO_3 の本来のスペクトルが表面敏感な TEY では得られていなかったことを意味する。今回、たまたま、あいち BL 1N2 では SDD が修理中のため PFY スペクトルが測定できなかったが、標準試料といえども、表面が化学変化したり、不純物で覆われたりしていることがあり、TEY と PFY を同時測定することの重要性を示す典型的な例となった。

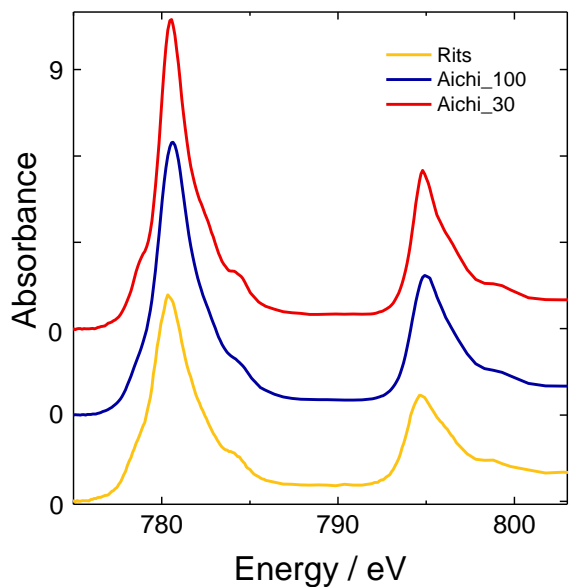


Fig. 1 Co L-XAFS spectra of SrCoO_3 . Top and middle spectra are from Aichi BL1N2, with the slit width of 30 and 100 μm , respectively. Bottom spectrum is from BL-11 of the SR center with the slit width of 50 μm .

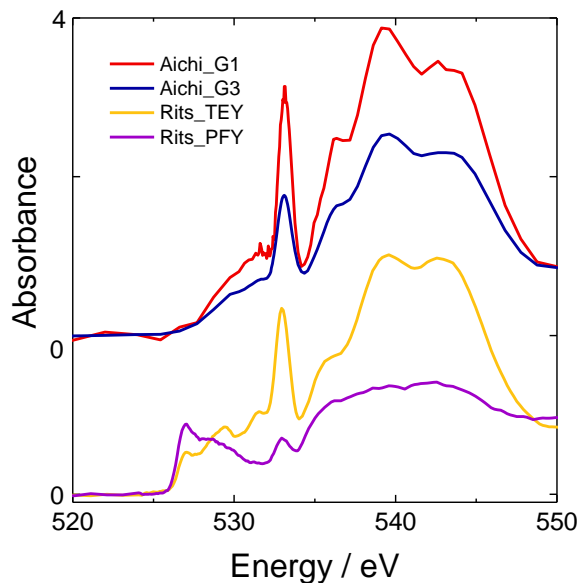


Fig. 2 O K-XAFS spectra of SrCoO_3 . Top spectra are from BL1N2 of Aichi with the gratings G1(Au coated, red) and G3(Ni coated, blue). Bottom spectra are from BL-11 of the SR center, taken with the TEY (yellow) and PFY (purple) mode.