



In-situ XAFS 法を用いた LFP-LCP/MWCNT 複合体の 長期サイクル充放電機構の解明

沖田尚久, 岩間悦郎, 阿保慎吾, 宮本淳一, 直井勝彦
東京農工大学

キーワード：LFP-LCP 固溶, LIB 用正極材料, 5V 級, サイクル特性

1. 背景と研究目的

新規 5V 級リチウムイオン二次電池用正極材料である LiCoPO_4 (LCP) は反応電位が 4.8 V vs. Li/Li^+ と高いため、高エネルギー密度化、デバイスの高電圧化が期待できる。その一方で、電解液の酸化分解および LCP の不可逆的な結晶構造変化を引き起こすため、サイクル特性が低いという欠点があった。そのため、以下のアプローチにより LCP/電解液界面を緻密に制御し、これまでにない 5000 サイクルの安定性を示した。①当研究室独自技術の超遠心ナノハイブリッド技術による LCP のナノ粒子化および多層カーボンナノチューブ (MWCNT) との複合化、② LiFePO_4 (LFP)源を固溶させ、 Fe^{3+} リッチ層の形成および結晶内部への空孔の形成、③ Fe^{3+} を反応させない動作電位範囲(4.3-5.0 V vs. Li/Li^+)に制御。

本アプローチでは LFP の固溶量の分だけ理論的に発現できる容量が減少する。そこで、最小量の FP コーティングおよび Ti 固溶により、サイクル特性を維持しつつ、発現容量の向上を目指すとともに、その要因を XAFS 測定によって検討した。

2. 実験内容

Ti 固溶 LCP(LCTP)および 10 wt% FP コーティング LCTP/MWCNT 複合体について、ペレットおよびラミネートセルを作製し、Aichi シンクロトロン BL5S1 で XAFS 測定を行った。Co, Fe K-edge は透過法、Ti K-edge は蛍光法により測定した。検出器は Si(111)を用いた。ラミネートセルの構成として、作用極には複合体と PVDF が重量比 90:10 になるようにアルミ箔集電体 (厚さ: 10 μm) に塗布したものを、対極には金属リチウム、電解液には 1M LiPF_6 (EC:PC:DMC = 1:1:3, vol.%)を用いた。

3. 結果および考察

充放電前後における LCTP および 10 wt% FP コーティング LCTP/MWCNT 複合体の Co と Ti の価数を算出するべく、Co, Ti-K XANES スペクトルを測定した。リファレンスとして、 LiCoPO_4 粉末とコバルト(III)アセチルアセトナート、 Ti_2O_3 、 TiO_2 を用いた。Ti を固溶した複合体では充放電前の Co の価数が 2 価であり、固溶していないものと比べて低くなっていた。これにより、Co の利用率が向上し、発現容量が向上したと考えられる。また、Ti の価数は Fig.1 に示すように、4 価寄りになっていた。このことから、3 価の Fe の場合と比べて、最小量の Ti で同等量の空孔を形成することができるため、発現容量が向上したと考えられる。また、充放電後もその価数が維持されていたため、これにより高いサイクル特性を維持しつつ発現容量が向上されたと考えられる。

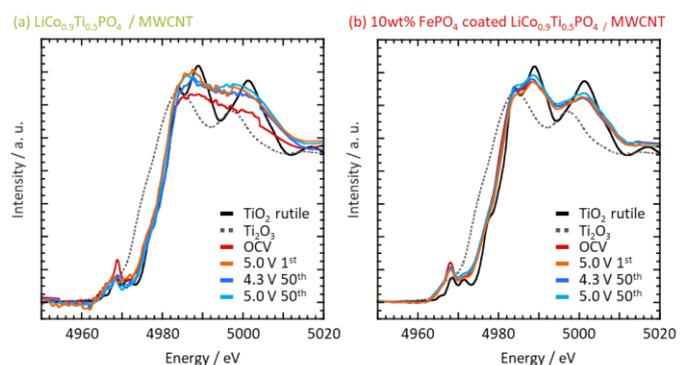


Fig.1 LCTP および 10 wt% FP コーティング LCTP/MWCNT 複合体の Ti-K XANES スペクトル

4. 参考文献

1. N. Okita, K. Kisu, E. Iwama, Y. Sakai, Y. Lim, Y. Takami, M. T. Sougrati, T. Brousse, P. Rozier, P. Simon, W. Naoi, K. Naoi, *Chem. Mater.* 30 (19), 2018, 6675-6683.