

安全で高性能なリチウムイオン電池の実現に向けた菱面体晶の
NASICON 型リン酸化合物における遷移金属元素の
化学状態と局所構造の解析

**Characterization of Chemical State and Local Structure of Transition Metal
Elements in Rhombohedral NASICON Type Phosphate Compounds for
Application to High Performance Safety Lithium Battery**

藤枝 俊^a, 依藤 洋^a, 山本 悠貴友^a, 篠田 弘造^a, 鈴木 茂^a, 高橋 洋平^b
Shun Fujieda^a, Hiroshi Yorifuji^a, Yukito Yamamoto^a, Kozo Shinoda^a, Shigeru Suzuki^a, Yohei Takahashi^b

^a 東北大学, ^b(株)日産アーク
^aTohoku University, ^bNISSAN ARC, Ltd.

安全で高性能なリチウムイオン電池の実現に向けて、菱面体晶の NASICON(Na super ionic conductor)型のリン酸化合物は有望な材料として期待される。本研究では、優れた充放電特性を示す NASICON 型 $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ において V K 吸収端の X 線吸収分光(XAFS)測定を行った。その結果、充電に伴う Li イオンのデインターカレーションにより $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ は $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ に変態し、充電量の増加に伴いその割合が増加することが明らかになった。また、本研究では、高いイオン伝導率を示す NASICON 型 $\text{LiGe}_{2-x}\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ ガラスセラミックおよびガラスにおいて、Ti K 吸収端の XAFS 測定も行った。その結果、ガラスセラミックおよびガラスでは Ti の局所構造が異なることが明らかになった。

キーワード： X 線吸収分光、その場測定、リチウムイオン電池、NASICON 型構造、正極、
固体電解質

背景と研究目的：

近年、リチウムイオン電池は小型電子機器だけでなく自動車や航空機などへも利用され始め、その高性能化が急務となっている。電池の性能を律している正極用材料の高性能化が優れたリチウムイオン電池開発の鍵となる。また、適切な条件下では可能性は低い、リチウムイオン電池では電解液が有機溶媒であり発火の危険性があるため、極めて高い安全性が求められる自動車や航空機などへの応用に向けて、固体電解質の開発も合わせて進める必要がある。最近、菱面体晶の NASICON 型リン酸化合物は、優れた充放電特性および高いイオン伝導率を示すことが明らかになり、正極用材料および固体電解質への応用に期待が集まっている[1][2]。従来の研究では電気化学測定による評価および解析が盛んに行われているが[3][4]、本研究では X 線吸収分光(XAFS)測定により菱面体晶の NASICON 型リン酸化合物の化学状態および局所構造を調べた。具体的には、正極用材料としての活用が期待される NASICON 型 $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ (LNVP)の XAFS 測定を行い、充電過程における Li のデインターカレーションに伴う V の化学状態と局所構造を評価した。また、ガラスから結晶化させた NASICON 型 $\text{Li}(\text{Ge},\text{Ti})_2(\text{PO}_4)_3$ (LGTP)ガラスセラミックは固体電解質への応用が期待されており、XAFS 測定によりガラスセラミック状態およびガラス状態における Ti の局所構造を評価した。

実験：

熱的に安定な菱面体晶の $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を焼成合成し、その Na を水溶液中で Li にイオン交換することにより、準安定相である菱面体晶の NASICON 型 $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ をほぼ単相で作製した。これをアセチレンカーボブラックおよびテフロンと混合した後、成形して正極とした。

金属リチウムを負極、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合液に六フッ化リン酸リチウムを溶解した溶液を電解液として用いて電池を組んだ。任意の容量まで充電した電池を解体して正極を取り出し、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合液で洗浄した後、

XAFS 測定および X 線回折測定を行った。金属リチウムおよび電解液は、僅かな水分および酸素により容易に劣化するので、電池の組み立ておよび解体は露点および酸素濃度を制御したグローブボックス内で行った。

同様の電極および電解液を用いて、独自に開発および確立した in-situ 測定用セルでも電池を組んだ。組み立ては、研究室のグローブボックス内で行い、それを密閉容器に保存して SPring-8 に持ち込んだ。一定電流の条件で充電しながら V K 吸収端の in-situ XAFS 測定を行った。

原料を白金つぼで溶解した後、銅板上で急冷することにより組成が $\text{LiGe}_{2-x}\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1$ および 0.4) のガラス試料を作製した。また、それに熱処理を施して結晶化させることにより、ほぼ NASICON 型単相のガラスセラミック試料を作製した。それらの粉末を BN と混合して形成したペレットを用いて XAFS 測定を行った。

XAFS 測定は SPring-8 の BL14B2 で行った。V K 吸収端の測定は透過法で、Ti K 吸収端は蛍光法で測定した。

結果および考察：

(a) NASICON 型 $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ (LNVP) の XAFS 測定

図 1(a) に電池セルで測定した充電曲線を示す。理論容量の 80% 程度に相当する 105 mAh/g の初充電容量が観測された。この過程における V の化学状態を調べるために、充電前、充電途中(充電容量約 40 mAh/g) および充電終了の状態での電池セルを解体して正極試料を取り出し、V K 吸収端の XAFS 測定を行った。得られた XANES スペクトルを図 1(b) に示す。充電量が多い正極試料ほど V K 吸収端は高エネルギー側に位置する。比較のために示した V が 3 価の V_2O_3 、V が 4 価の VO_2 および V が 5 価の V_2O_5 のデータから明らかなように、V の価数が高いほど K 吸収端は高エネルギー側に位置する。つまり、充電に伴い正極試料中の V の平均的な価数は増加する。

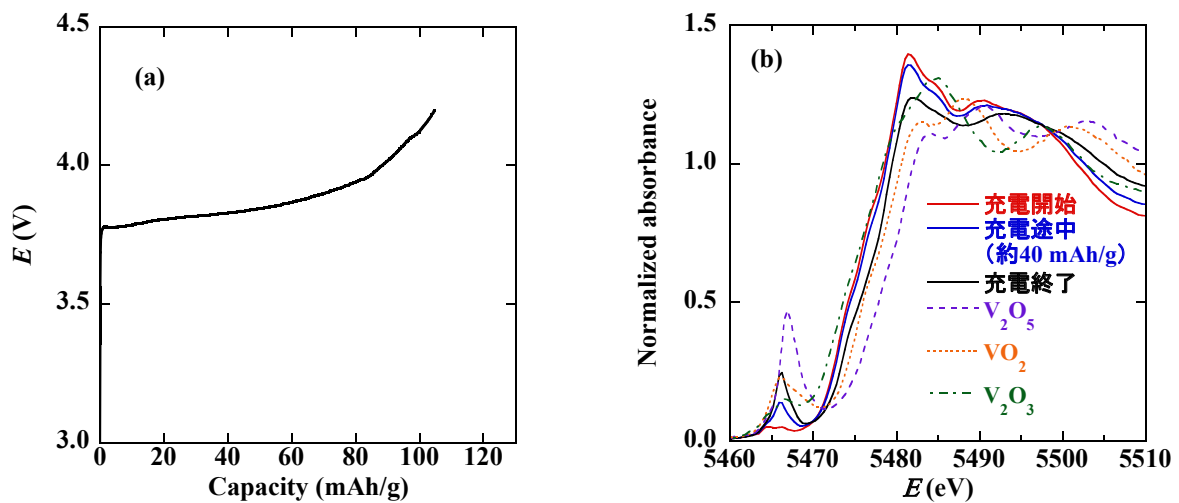


図 1. (a)電池セルで測定した充電曲線。(b)充電前、充電途中(充電容量約 40 mAh/g)および充電終了時の正極試料の V K 吸収端の XANES スペクトル。比較のために V が 3 価の V_2O_3 、V が 4 価の VO_2 および V が 5 価の V_2O_5 のスペクトルも示す。

図 1 に示した充電前、充電途中および充電終了状態の正極試料の X 線回折パターンを図 2 に示す。充電前において 3 価の V で構成された LNVP の回折ピークが観測されるが、充電終了時には 4 価の V で構成された $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP) の回折ピークが観測された。また、充電途中の正極試料では LNVP と NVP の 2 相が共存している。さらに、この試料中の LNVP 相および NVP 相の回折ピークの位置はそれぞれ充電前および充電終了時と同程度であった。つまり、Li イオンがデインターカレーションすると 3 価の V で構成された LNVP は 4 価の V で構成された NVP に変態し、充電量の増加に伴いその割合は増加する。

さらに詳しく充電過程を調べるために、充電しながらその場 XAFS 測定も行った。得られた V K 吸収端の XANES スペクトルおよび EXAFS スペクトルを図 3 に示す。Li イオンのデインターカレーションによる LNVP から NVP への変態に起因した V K 吸収端の高エネルギー側へのシフトは、充電時間の増加に伴い連続的に生じる。また、EXAFS の振動周期も連続的に変化した。ここで注目すべき点は、これらのスペクトルに等吸収点が観察されることである。そこで、充電前および充電終了時の XANES スペクトル(f_{start} および f_{finish})を用いて、充電途中の XANES スペクトルの解析を試みた。具体的には、下式を用いて測定データのパターンフィッティングを行った。

$$\mu_{\text{fitting}} = f_{\text{start}} \times \mu_{\text{start}} + f_{\text{finish}} \times \mu_{\text{finish}} \quad (1)$$

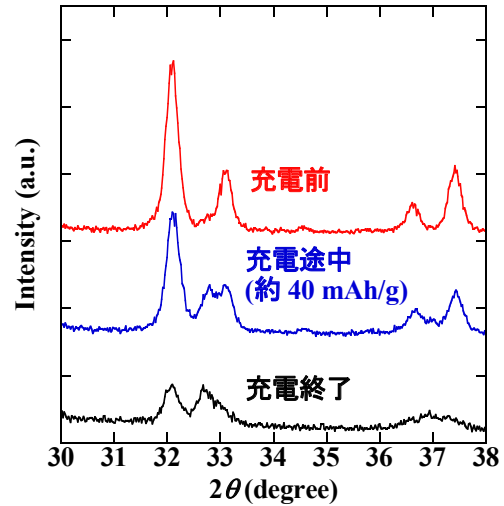
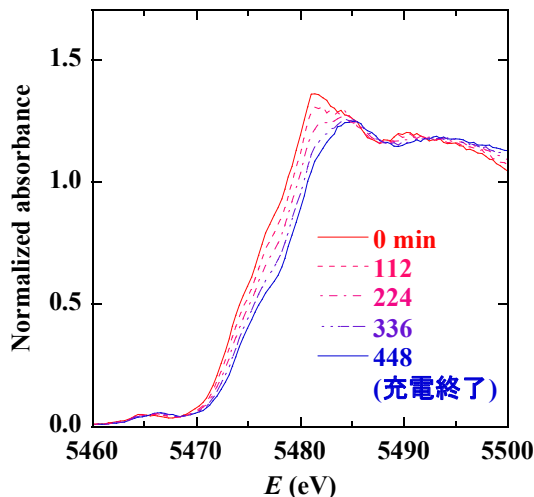


図 2. 充電前、充電途中(充電容量約 40 mAh/g) および充電終了時の正極試料の X 線回折パターン。

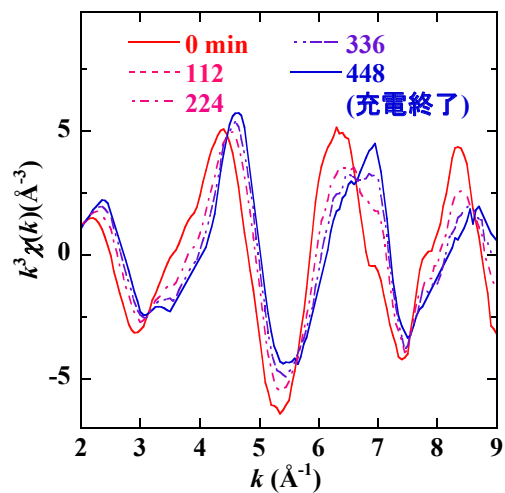


図 3. 充電過程をその場測定した V K 吸収端の XANES スペクトル(左)および EXAFS スペクトル(右)。

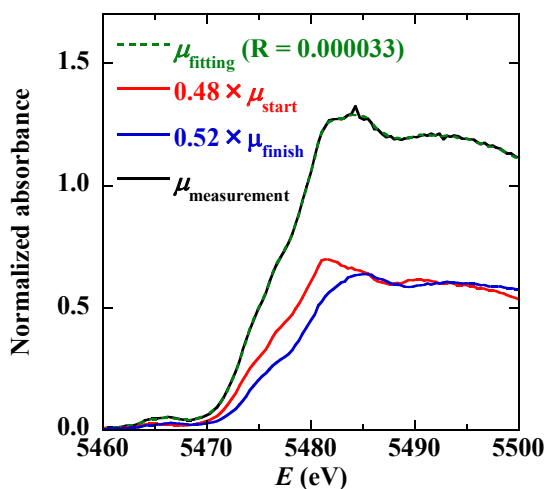


図 4. 充電開始 224 分後の XANES スペクトルの解析結果。

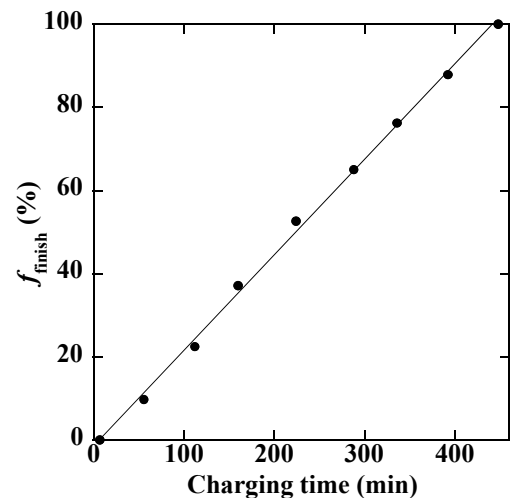


図 5. その場測定した XANES スペクトルを解析して得た f_{finish} の充電時間依存性。

ここで、 f_{start} および f_{finish} は、それぞれのスペクトルの重み係数を表わす。例として、充電開始 224 分後のスペクトルの解析結果を図 4 に示す。 f_{start} および f_{finish} がそれぞれ 0.48 および 0.52 において、測定結果と良い一致が得られた。このことは、充電開始 224 分後において、V の約 48 % が充電前と同様の状態であり、約 52% が充電終了と同様の状態であることを意味する。異なる充電時間の XANES スペクトルに対して同様の解析を行って得た f_{finish} の充電時間依存性を図 5 に示す。 f_{finish} は充電時間にほぼ比例して増加する。従って、充電時間にほぼ比例して NVP の割合は増加すると推察される。

(b) NASICON 型 $\text{LiGe}_{2-x}\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1$ および 0.4) (LGTP) ガラスセラミックおよびガラスの XAFS 測定

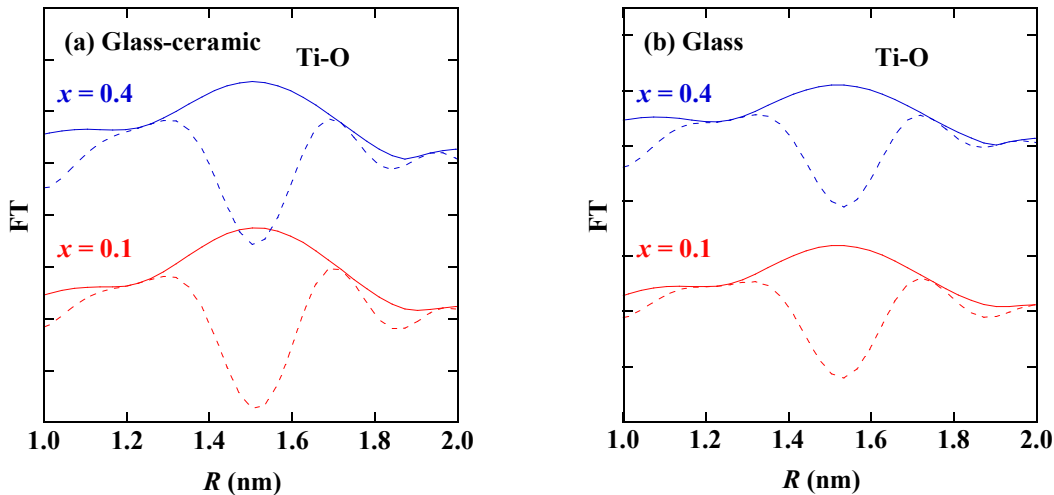


図 6. (a) LGTP ガラスセラミックおよび (b) ガラスの EXAFS スペクトルをフーリエ変換して得た動径構造関数。点線は虚部を表す。

図 6 に (a) LGTP ガラスセラミックおよび (b) ガラスの EXAFS スペクトルをフーリエ変換して得た動径構造関を示す。Ti 部分置換量を増加してもガラスセラミックおよびガラスにおいて Ti-O 間の距離に変化はほとんどない。しかし、ガラスセラミックおよびガラスを比較すると、後者の方が前者よりも Ti-O 間の距離は長い。LGTP のガラスに熱処理を施して結晶化させると、イオン伝導率は 100000 倍程度向上する。その際に Ti の局所構造が変化していることが明らかになった。

今後の課題：

NASICON 型 $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ において V K 吸収端の X 線吸収分光測定および X 線回折測定を行った結果、充電に伴う Li イオンのデインターカレーションにより $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ は $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ に変態し、充電量の増加に伴いその割合が増加することが明らかになった。放電過程におけるスペクトルの解析も行い、充放電機構の原理的解明に取り組みたい。また、NASICON 型 $\text{LiGe}_{2-x}\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ ガラスセラミックおよびガラスにおいて、Ti K 吸収端の X 線吸収分光測定により、ガラスセラミックとガラスでは Ti の局所構造が異なることが明らかになった。Ge K 吸収端のスペクトルの解析も行うことにより、ガラスセラミック状態とガラス状態の構造の違いを明確にし、結晶化に伴うイオン伝導率向上の原因について検討したい。

参考文献：

- [1] B. L. Cushing and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **162**, 176 (2001).
- [2] J. Fu, *Sol. State Ion.* **104**, 191 (1997).
- [3] D. Morgan et al., *Chem. Mater.* **14**, 4684 (2002).
- [4] J. S. Thokchom, N. Gupta and B. Kumar, *J. Electrochem. Soc.* **155**, A915 (2008).