

(様式第5号)

XAFS測定を用いたリチウムイオン二次電池正極材 La ドープ
LiCoO₂ エピタキシャル薄膜の置換サイトの検証
Verification of Substitution Sites in La-Doped LiCoO₂ Epitaxial Thin Films as
Cathode Materials for Lithium-ion Secondary Batteries by XAFS Measurements

神永 健一
Kenichi KAMINAGA
佐々木 啓太
Keita SASAKI
佐藤 匠
Takumi SATO
村上 響
Hibiki MURAKAMI

- ※1 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※2 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※3 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

本課題研究では重元素置換によるリチウムイオン二次電池正極材の改良を通じて、最終的にはモバイル製品関連のハイテク産業の省エネ化への貢献を目指す。現時点までに既存正極材である LiCoO₂ の充放電容量や構造安定性の向上には、重元素 La のサイト選択的ドーピングが有効と判明している。今回の放射光 XAFS 測定では La 置換サイトの決定的な裏付けは得られなかったが、次回測定につながる基礎データの収集に成功した。

(English)

The aim of this research is to contribute to the energy-saving efforts of the high-tech industry, particularly in mobile products, by enhancing the cathode material of lithium-ion secondary batteries through heavy element substitution. To date, it has been found that site-selective doping of the heavy element La is effective in improving the charge/discharge capacity and structural stability of the existing cathode material LiCoO₂. Although the synchrotron XAFS measurements did not conclusively identify the La substitution site, we successfully collected foundational data that will inform further measurements.

2. 背景と目的

リチウムイオン二次電池の正極材である、層状岩塩構造の LiCoO₂ (LCO) は Co³⁺ の一部を重金属元素で置換することで電池特性の向上が報告されている[1]。しかし、これまでの研究は結晶粒界を含んだバルク多結晶体が主な対象であり、ドーピングが電池特性に及ぼす真の相関を明らかにするには単結晶エピタキシャル薄膜がより適している。そこで本研究では重金属元素として La に着目し、実際に La ドープ LCO (La:LCO) エピタキシャル薄膜を作製することで La 置換が LCO の電池特性に及ぼす影響を調査した。このような LCO の電池特性に対するドーパント置換サイトの影響への研究は最近始まったばかりである。2021 年の研究で初めて Mg:LCO においてドーピングサイトによって異なる効果が見出され、La:LCO とは対照的に Li サイトに選択的に Mg ドープすることで電池性能の向上が報告された[2]。したがって、サイト選択的ドーピング戦略を通じた LCO の電池性能向上には、ドーピングサイトに依存する多様な効果をより詳細に理解することが重要である。その一環として、本実験課題を通じてまずは La:LCO 薄膜中の La の置換サイトを XAFS 測定で実験的に裏付ける必要がある。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

薄膜の作製にはパルスレーザー堆積法を用いた。ターゲットには、仕込組成 $\text{Li}_{1.4}\text{CoO}_x(\text{La}0\%)$, $\text{Li}_{1.4}\text{La}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_x(\text{La}5\%)$, $\text{Li}_{1.4}\text{La}_{0.10}\text{Co}_{0.90}\text{O}_x(\text{La}10\%)$ の3種類を用いた。 $\text{SrTiO}_3(\text{STO})(100)$ 基板上に下部電極層として $\text{SrRuO}_3(\text{SRO})$ を50 nm製膜した後、La組成の異なる4つのLa:LCOエピタキシャル薄膜 (膜厚130 nm) を作製した。作製した薄膜のLa組成(= $\text{La}/(\text{La}+\text{Co})$ mol %)は、誘導結合プラズマ質量分析で評価した。作製したサンプルはXRDで結晶構造を評価し、CR2032型コインセルを用いて1 Cから20 Cまで充電レートを変化させた測定により電池性能評価を行なった。ドーパントのサイト依存性には蛍光収量法XAFSによるLa L3端EXAFS測定を用いた。

4. 実験結果と考察

今回のトライアル測定では、主にLiサイト置換されたLa4.4%(Li-site), 主にCoサイト置換されたLa4.7% (Co-site), そして主にLiサイト置換されたUP-gradedの3サンプルについて、LaL3端近傍のXAFS測定を行なった(図1)。すると、まずXANES領域(図1黄)からLaはいずれも+3価で存在することが確認された(La_2O_3 標準試料と比較)。また、黒矢印に示すようにLi-siteとCo-siteでは電子状態が異なることを示唆しており、これはDFTによる計算結果と一致している。さらにUP-gradedとLi-siteは近い電子状態を示し、Liサイト置換が主要成分となっていることを裏付けている。一方、EXAFS領域(図1緑)では、Li-siteとCo-siteにおいてLaの近接原子が異なる可能性があることが示唆される。UP-gradedは、Li-siteとCo-siteを重ね合わせたスペクトルを示し、両方のサイトに置換されていることが示唆される。

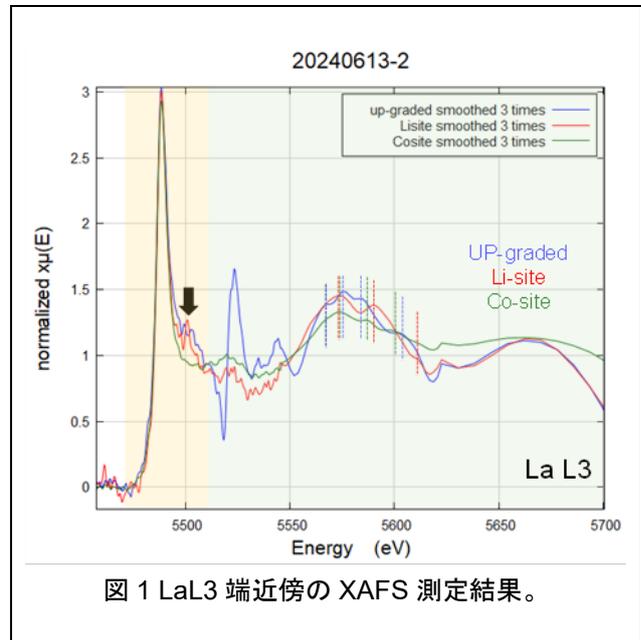


図1 LaL3端近傍のXAFS測定結果。

5. 今後の課題

今回はトライアル利用であったためサンプルごとの測定時間が不足しており、EXAFSスペクトルのS/Nが悪かった。詳細な置換サイトを議論するにはよりS/Nを良くする必要があるため、次回の測定では蛍光収量法以外にも転換電子収量法を用いた測定もあわせて実施する予定である。

6. 参考文献

- [1] *Mater. Res. Express*, **5**, 055044(2018).
- [2] *J. Electrochem. Soc.* **168**, 030528(2021)

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- [1] Kenichi Kaminaga, Kanta Suzuki, Daigo Nanasawa, Shintaro Yasui, Shingo Maruyama and Yuji Matsumoto, "Site-Selective Substitution Strategy in Lithium-Ion Battery Cathode Epitaxial Thin Film Platform via Introduction of Compositionally-Graded Structure", Oral, 17th International Symposium on Functionally Graded Materials, Sept. 30th, 2024. Braga (Portugal).
- [2] Kenichi Kaminaga, Kanta Suzuki, Daigo Nanasawa, Shintaro Yasui, Shingo Maruyama and Yuji Matsumoto, "Compositionally-graded epitaxial thin films of La-doped LiCoO_2 for lithium-ion secondary batteries", Oral, *Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023*, 1Gp04, Oct 31, 2023. 名古屋国際会議場.
- [3] 神永 健一, 鈴木 貫太, 七澤 太梧, 安井 伸太郎, 丸山 伸伍, 松本 祐司, "傾斜組成 La ドープ LiCoO_2 エピタキシャル薄膜の電池特性評価", Oral, 第32回新構造・機能制御と傾斜機能材料シンポジウム, 2023年9月14日, 東北大学.

FGMs 奨励賞 受賞 (傾斜機能材料研究会)

<https://fgms.net/event-info/domestic-symposium/>

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

リチウムイオン電池・薄膜・傾斜組成構造

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告 （報告時期： 2025 年 3 月）