

九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：58-2408057P

B L 番号：BL11

(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
戸部 匠人
Takumi SATO

- ※ 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、他の実験データと整合する放射光 XAFS 測定結果が得られ、これまで仮説に留まっていた La 置換サイトを実験的に裏付けられた。

(English)

This research aims to enhance the performance of lithium-ion battery cathode materials through heavy element substitution, ultimately contributing to energy conservation in mobile product-related high-tech industries. Our findings to date indicate that site-selective doping of the existing cathode material, LiCoO₂, with the heavy element lanthanum (La) effectively improves both its charge-discharge capacity and structural stability. In this study, we obtained synchrotron X-ray absorption fine structure (XAFS) measurements consistent with other experimental data, providing experimental verification for the La substitution site, which had previously been hypothetical.

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の評価には転換電子収量法によるLa L3端EXAFS測定を用いた。

4. 実験結果と考察

今回は、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)。前回のトライアル測定での蛍光法と比べ、転換電子収量法ではノイズの少ない明瞭なスペクトルが観察され、XANES 領域から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、5450 eV 付近でCo-site のみがショルダーピークが現れていることから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 領域のフーリエ変換からLi-site とCo-site においてLaの最近接原子である酸素との結合間距離が異なる可能性があることが明らかになるとともに、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確認された。

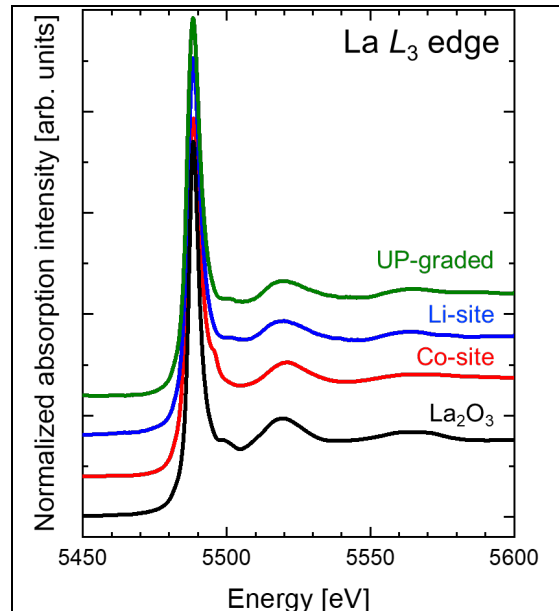


図 1 La L3 端近傍の XAFS 測定結果。

5. 今後の課題

前回のトライアル利用を踏まえ、転換電子収量法を用いることでS/Nの良いEXAFSスペクトル観察に成功し、詳細なLa置換サイトを議論できるようになった。今後は別の正極材でもXAFS測定を積極的に活用していきたいと考えている。

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）