X 線吸収微細構造法と X 線回折法による $LiCoO_2$ 正極と NASICON 型 LATP 固体電解質の共焼結過程の解明

（物質・材料研究機構 [1]）○市原 文彦 [1]・三好 正悟 [1]・増田 卓也 [1]

Co-sintering Process of $LiCoO_2$ Cathodes and NASICON-type LATP Solid Electrolytes Studied by X-ray Absorption Fine Structure and X-ray Diffraction ([1]*National Institute for Materials Science*) ○Fumihiko Ichihara,[1] Shogo Miyoshi,[1] Takuya Masuda[1]

The electrode material/solid electrolyte interface for oxide-based all-solid-state batteries is formed by co-sintering process. Na^+ superionic conductor (NASICON)-type solid electrolyte, $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP) and a high-capacity cathode material, $LiCoO_2$ (LCO) are stable compounds when sintered independently. However, co-sintering of LCO and LATP inevitably produce undesired side reactions instead of the formation of a well-defined interface. In this study, we sintered composites of LCO and LATP at a volume ratio of 3:7 sintered at various temperatures and quantitatively analyzed the chemical species including crystalline phases with long range order and amorphous phases by Rietveld analysis of XRD and linier combination fitting of XANES to discuss the reaction mechanism. LCO and LATP reacted with each other to form Co_3O_4 and Li_3PO_4 in the temperature range of 300-500°C and those species further reacted with each other to form $LiCoPO_4$, TiO_2, and $CoTiO_3$ in the temperature range higher than 500°C.

Keywords : Batteries; Co-Sintering; X-Ray Diffraction; X-Ray Absorption Fine Structure

酸化物系全固体電池のための電極活物質/固体電解質界面は共焼結によって形成される。リチウムイオン電池の正極材料の $LiCoO_2$ と酸化物系固体電解質の $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ はそれぞれ単独では熱的に安定だが、共焼結時に LCO と LATP が予期せぬ副反応を起こしイオン伝導性に優れた界面を形成することができない。本研究では LCO と LATP を体積比 3:7 で混合した粉末を様々な温度で共焼結し、XRD と XAES を駆使することによって、長周期構造を持つ結晶相のみならず長周期構造を持たない非晶質相を含む化学種を同定・定量し、反応機構の解明を試みた。300℃から 500℃までの低温域では LCO と LATP が反応して Co_3O_4, Li_3PO_4 相の生成が観測された。さらに 500℃以上の高温側では $LiCoPO_4$ や TiO_2、$CoTiO_3$ の生成が観測された。

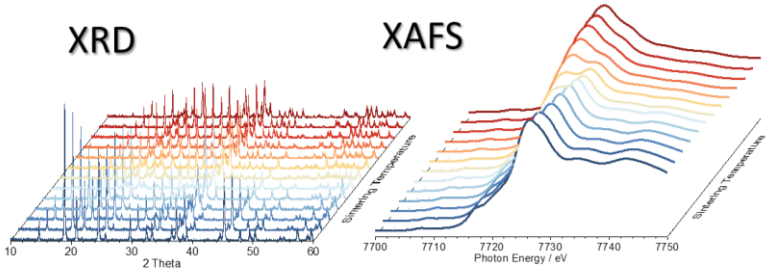

Fig.1 各温度で焼結した試料の回折パターン（左）と XANES スペクトル（右）