

(様式第5号)

## LIB材料のXAFS分析(3) XAFS analysis of Lithium Ion Battery material (3)

岡田 貴、西山 晃平、森田 温可、谷口 卓也  
Takashi Okada, Kohei Nishiyama, Haruka Morita, Takuya Taniguchi

メルコセミコンダクタエンジニアリング株式会社  
Melco Semiconductor Engineering Corporation

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 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。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

ビームラインBL15を用いて、リチウムイオン二次電池（LIB）正極材料の $\text{LiNiMnCoO}_2$ に対してXAFS測定を行った。その結果、SOC(state of charge)の変化に伴ってNiのXAFSスペクトルに差異が確認され、Niの電子状態や局所構造に変化が生じていることが示唆された。その一方で、CoやMnにはほとんど変化が認められなかった。

#### (English)

We performed XAFS measurements (BL15) in cathode materials of Li-Ion secondary Batteries (LIB),  $\text{LiNiMnCoO}_2$ . It was revealed that the valence states and local structures of Ni for LIB changed during the change of state of charge (SOC), whereas the Co and Mn did not change.

### 2. 背景と目的

リチウムイオン二次電池（以下、LIB）は、正極材料として主にCo, Ni, Mn, Feといった遷移金属が使用されるが、これらは充電・放電反応時のLi出し入れの際に価数変化を起こすことで電荷バランスを保つ。そのため、充電・放電反応時の価数変化に注目した評価を中心とする反応メカニズムの解明が進められているが、その詳細は未だ明らかとなっていない。三元系のLIB正極材料として知られる $\text{LiNiMnCoO}_2$ （以下、LNMC）は、従来より使用される $\text{LiCoO}_2$ と比較すると、熱安定性や価格の面などで有用であるが、充電・放電反応時におけるNi, Co, Mnの価数変化の詳細は明らかにされておらず、LNMCの課題である電気特性の向上や劣化抑制を考慮した材料設計に対する障害となっている。

弊社ではこれまでの実験にて、充電状態・放電状態におけるLNMC構成元素のXANESスペクトルを比較し、充電・放電反応の価数変化に関する評価を行ってきた（課題番号：1406062S, 1410118S）。その結果、充電状態と放電状態とでXAFSスペクトルのピーク位置に変化が認められることから、LIB正極材料の構成元素には価数変化が生じていると考えている。

今回の実験では、充電・放電反応時の価数変化に関する情報をより詳細に得るためのXAFS分析を行う。充電深度（SOC：State Of Charge）を振り分けた水準それぞれのXAFSスペクトルを取得し、その変化から反応中の価数変化の推移に関する情報を得ることを狙いとしている。これまでに得た結果

から、充電・放電反応での XAFS スペクトルの形状変化は、Ni が最も顕著であり、Co や Mn に関してはほとんど変化が見られないことが判明している。今回の実験結果から、SOC 変化に伴う XAFS スペクトルの変化を確認し、LNMC の充電・放電反応時における価数変化を段階的に捉えることで、より詳細な電子状態の考察を行うことを主要目的とする。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

#### ■試料

正極に LNMC、負極に Li 金属を用いたコインセルを組み立て、充放電反応を 2 サイクル実施して放電状態としたのち、充電容量を調整しながら表-1 に示す SOC 振分け水準を作成した。

表-1：測定試料水準一覧

水準	SOC	充放電状態	測定対象元素	色
①	未充電	充放電反応なし	Ni, Co, Mn	■
②	0 %	放電状態	Ni, Co, Mn	■
③	20 %		Ni, Co, Mn	■
④	40 %		Ni, Co, Mn	■
⑤	60 %		Ni, Co, Mn	■
⑥	80 %		Ni, Co, Mn	■
⑦	100 %	充電状態	Ni, Co, Mn	■

#### ■実験方法

BL15 を用いて透過法にて XAFS 測定し、測定対象元素 (Ni, Co, Mn) の K 吸収端の XAFS スペクトルを取得した。なお、使用エネルギー範囲はおおよそ 6~9 keV とした。

### 4. 実験結果と考察

対象元素 (Ni, Co, Mn) の K 端 XANES スペクトルを図-1 に示す。

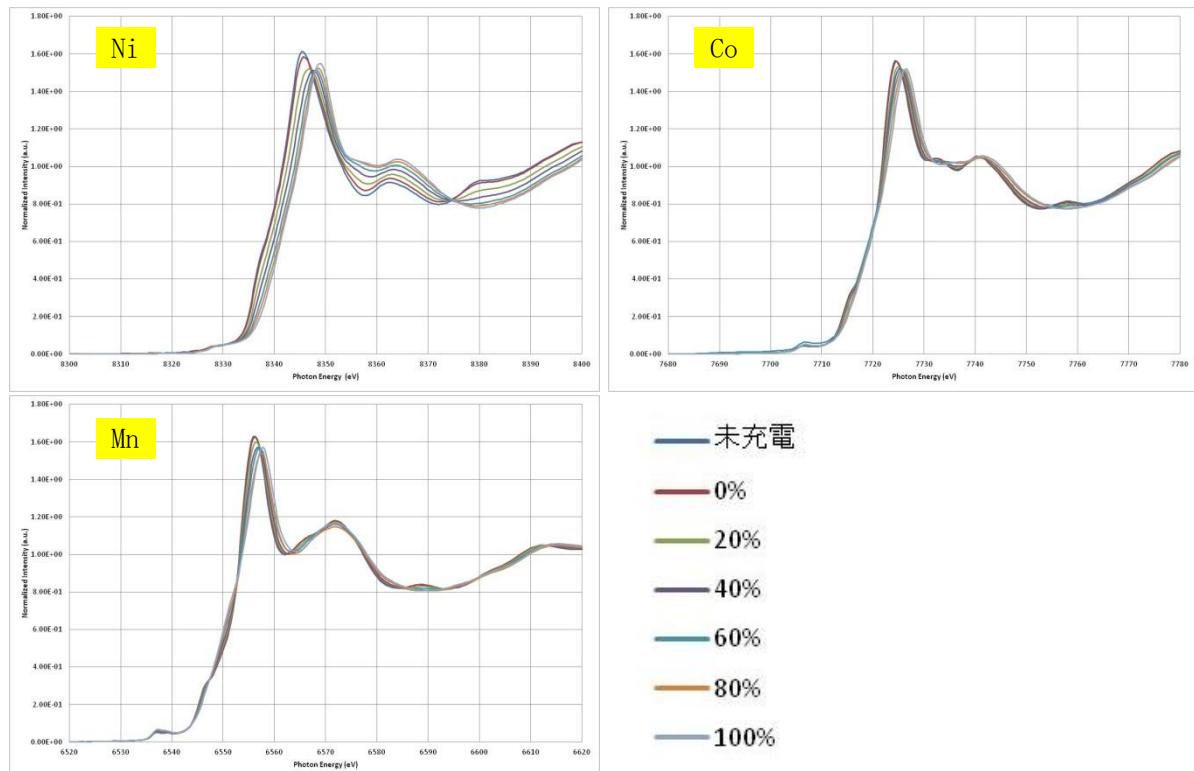


図-1：各元素の K 端 XANES スペクトル

水準② (SOC=0 %) から水準⑦ (SOC=100 %) までの XANES スペクトルにおいて、Ni で最も顕著な形状変化が確認され、メインピーク位置や立ち上がり位置が SOC の増加に伴って徐々に高エネルギー側へシフトした。一方 Co や Mn では、SOC 水準間のスペクトル形状の変化が Ni と比較して非常に小さく、XANES スペクトル全体でもほとんど変化は見られなかった。なお、水準① (充放電サイクルなし) については、いずれの元素においても水準② (SOC=0 %) とほぼ同形状のスペクトルが得られたと判断する。

高エネルギー側へのシフトが最も顕著な Ni の K 端 XANES の立ち上がり位置のエネルギーと SOC の関係のプロットを図-2 に示した。このときの立ち上がり位置のエネルギーには、 $\mu t=0.5$  となるエネルギー値を読み取った。SOC の増加に伴う立ち上がり位置のエネルギー値は、ほぼ直線関係を示し、SOC=0 %から概ねエネルギーシフト量は一定であったが、SOC=60 %より徐々にシフト量が減少する傾向が明らかになった。従って、充電反応に伴う Ni の価数変化は、反応の初期段階から一定の割合で変化したのち、ある段階から徐々にその変化が小さくなっていると考えられる。

さらに、Ni の XAFS スペクトルから EXAFS 振動領域を抽出した結果を図-3 に示す。XANES スペクトルと同様に、SOC の変化に伴って EXAFS 振動構造にも差異が確認された。これより、SOC の増加とともに、Ni の局所構造にも変化が生じていると推測される。この結果を元に出出力した Ni-K 端 FT-EXAFS スペクトルを図-4 に示す。第 1 近接として Ni-O (約 1.5 Å)、第 2 近接として Ni-M (=Ni, Co, Mn) (約 2.5 Å) に由来するピークが確認された。

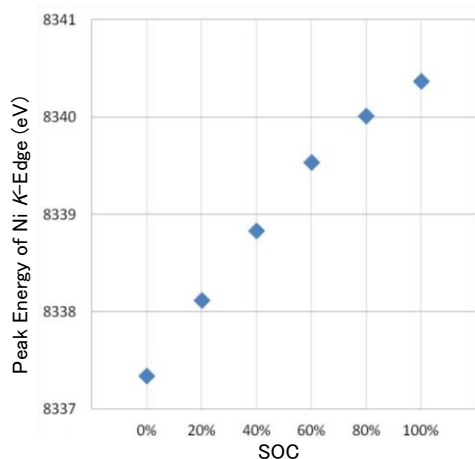


図-2 : Ni の立ち上がり位置と SOC の関係

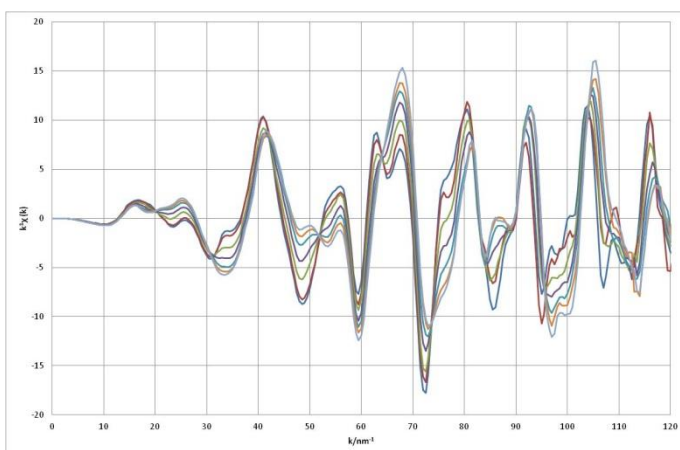


図-3 : Ni のスペクトルより抽出した EXAFS 振動

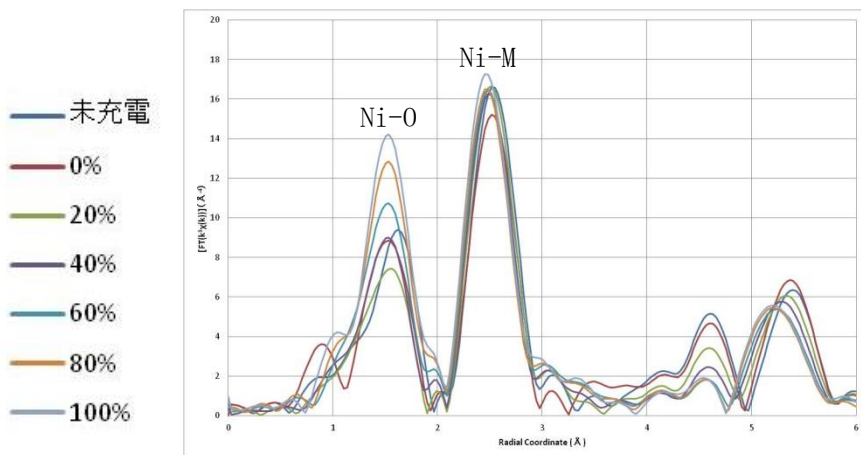


図-4 : Ni-K 端 FT-EXAFS スペクトル

## 5. 今後の課題

今回の実験で明らかになった SOC に伴う Ni の局所構造の変化に対して、評価を進める予定にしている。また、今回の実験系を *in-situ* で行うことも検討したい。

## 6. 参考文献

- [1] A. Deb, U. Bergmann, S. P. Cramer, E. J. Cairns, J. Appl. Phys. 97 (2005) 113523.
- [2] T. Nedoseykina et al., Electrochimica Acta 55 (2010) 8876.

## 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) 特になし。

## 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) XAFS、リチウムイオン二次電池、正極材料

## 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(2015年度実施課題は2017年度末が期限となります。) 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。

② 研究成果公報の原稿提出

(提出時期： 2016年 3月)