

(様式第5号)

## 実施課題名※

Li(NiCoMn)O<sub>2</sub> の正極材の軟 X 線 XAFS 測定

著者・共著者 氏名

久保潤啓, 松本匡史, 茂木昌都, 浅田敏広, 馬場輝久, 佐藤誓, 上口憲陽,  
今井英人

著者・共著者 所属

株式会社 日産アーク

- ※1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記して下さい。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二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。(トライアルユースを除く)

### 1. 概要 (注: 結論を含めて下さい)

リチウムイオン電池正極材である Li(Ni,Co,Mn)O<sub>2</sub> の価数評価の為、遷移金属 L 端 XAFS の測定を実施した。Ni は価数の変化が確認でき酸化還元反応への寄与が確認されたが、Co,Mn は価数変化が確認されなかった為、酸化還元反応に寄与していないと考えられる結果となった。

#### (English)

The L edge XAFS spectra were measured to evaluate the chemical states of transition metal elements of Li(Ni,Co,Mn)O<sub>2</sub> which is used as the positive-electrode of the lithium-ion rechargeable batteries. The results revealed that Ni mainly contribute to the battery-redox-reaction, while Co and Mn does not contribute to the reaction.

### 2. 背景と目的

当グループでは、これまで SPring-8 にて Li(Ni,Co,Mn)O<sub>2</sub> の正極材の K 端 in-situ XAFS (XANES) と高分解能 XRD 測定/Rietveld 解析から推定される構造モデルを用い VASP と WIEN2k を用いた第一原理計算により正極材の電子状態の解析を進めてきた。しかし、K 端 XANES では、電池材料の特性に関係のある遷移金属の d 軌道を直接評価できないため、十分な現象解析に至っていない。電池反応に直接関連のある d 軌道への遷移を直接的に観測する L 吸収端 XANES の測定を行い、さらに、第一原理計算によるシミュレーションと合わせることで高性能正極材料の開発につながる電子論的な要因を特定することを目指す。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

試料は市販品の Li(NiCoMn)O<sub>2</sub> を用いて、Li 金属を負極として 0.1C の充放電レートにより、充放電の電荷量で Li1.00, Li0.67, Li0.00 となるように電位調整を実施した。大気暴露の影響を避ける為、グローブボックス中にて EC/DEC 溶剤にて電池解体後に洗浄後真空乾燥させ、試料搬送導入機にセッティングし測定を行った。測定は BL-12 の光電子分光測定装置 (図1) にてドレインカレントによる電子収量法により測定を実施した。

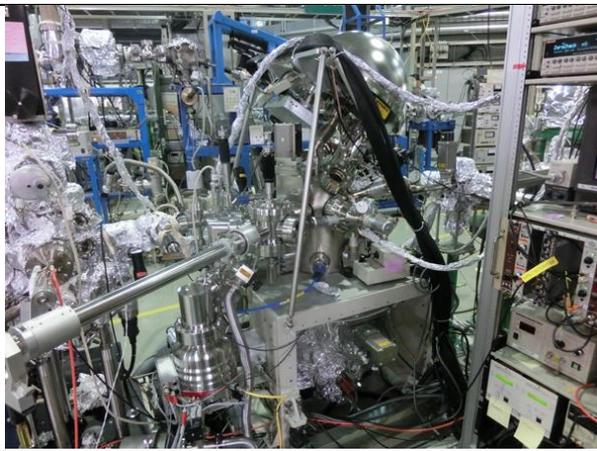


図1 BL-12光電子分光測定装置

#### 4. 実験結果と考察

Li1.00, Li0.67, Li0.00 各試料の XAFS 測定結果を図 2 に示す。SPring-8 にて実施した遷移金属の *K* 端の *in-situ* XAFS 測定結果では Ni の価数変化は確認されたが、Co, Mn については価数変化が起きているかどうか不明であった。Ni の *L* 端の XAFS スペクトル形状の変化より、Ni は *K* 端の結果と同様に *L* 端も価数変化が確認できた。Mn, Co については *L* 端の形状に変化が見られない為、価数変化はしていないと考えられる。*K* 端からでは確認できなかった価数の変化が *L* 端の測定により可能になった。O-*K* 端スペクトルの変化の解析の為、第一原理計算シミュレーション実施検討し、酸素の挙動を考察する予定である。

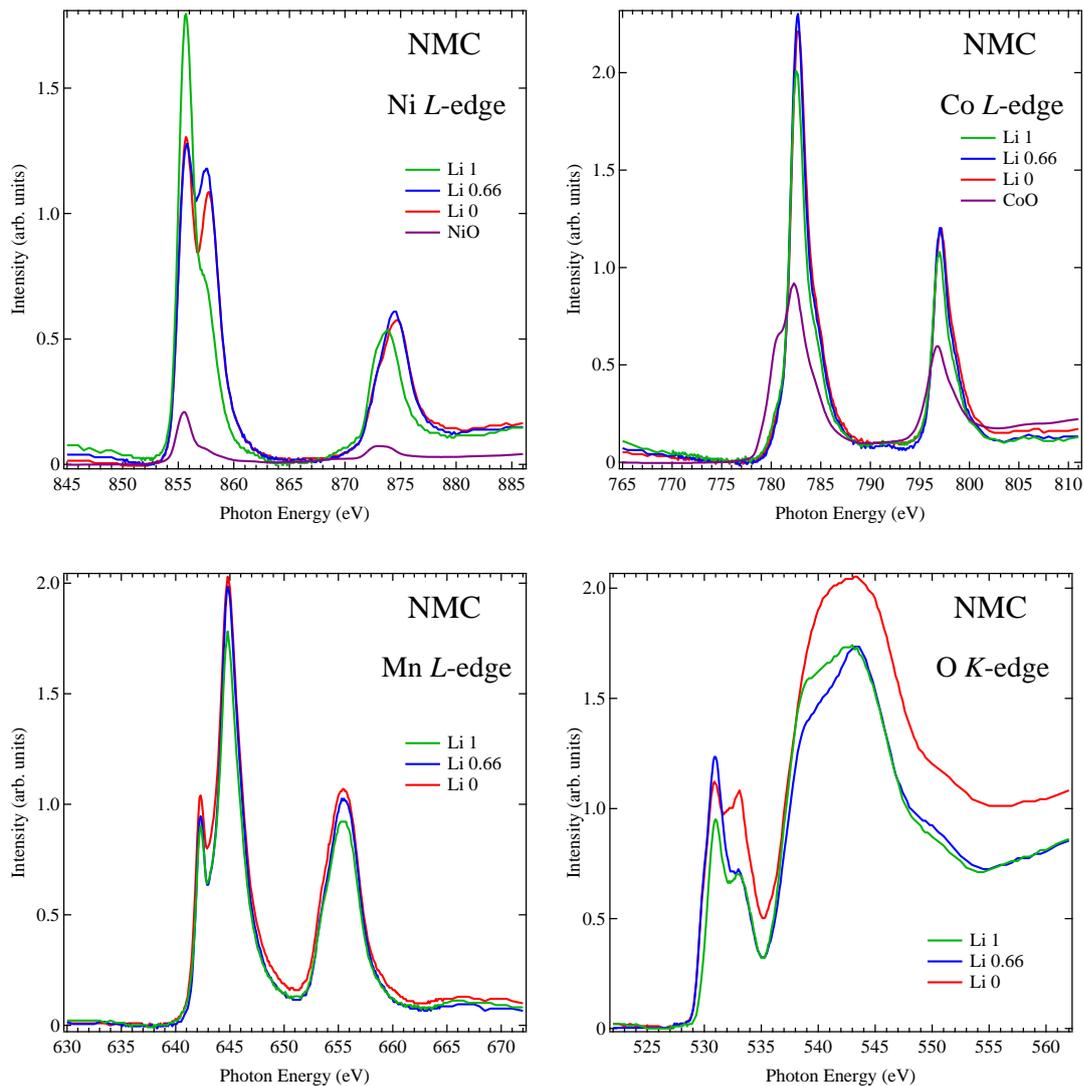


図2 XAFS スペクトル

## 5. 今後の課題

本実験で得られたデータは電子収量法の為、バルク情報を得ることができない為、蛍光法などによるバルク敏感な検出法の必要性を感じた。

## 6. 参考文献

- 1) W-S Yoon et. al., *JACS* 127, 17479 (2005)

## 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)

現時点で特になし

## 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)

リチウムイオン電池、正極材、低エネルギーXAFS、大気非暴露測定

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下さい。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下さい(2012年度実施課題は2014年度末が期限となります。))

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期: 2015 年 3月)