

(様式第5号)

## LIB材料のXAFS分析

XAFS analysis of Lithium Ion Battery material

西山 晃平

Kohei Nishiyama

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、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、充電・放電反応を施した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 測定を行い、含有金属の XANES スペクトルの比較を行った。その結果、充電状態と放電状態で含有金属の状態に変化が生じていることが判明した。また、標準試料の XANES スペクトルとフィッティングさせ、含有金属の状態比を算出した結果、各元素に標準試料を含む様々な状態が存在することが示唆された。

### (English)

We carried out XAFS measurements using BL15 and investigated XANES spectra for the various metals contained in anode material of LIB,  $\text{LiNiMnCoO}_2$ , which performed charge-and-discharge reaction. As a result, the state of the metals contained in anode material of LIB was found to be changed for charge-and-discharge states. Moreover, it was suggest that the various chemical states contained the states of reference materials existed because of calculating the state ratio of metal with fitting to the XANES spectra of reference materials.

### 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が重要視されているが、その詳細なメカニズムについては十分な解明がなされていない。特に、三元系の LIB 正極材料として知られる  $\text{LiNiMnCoO}_2$ （以下、LNMC）は、従来使用されていた  $\text{LiCoO}_2$  と比較すると、熱安定性や価格の面で有用と考えられているが、充電・放電反応時の Ni, Mn, Co の価数変化に関する情報は明らかにされておらず、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の障害となっている。

そこで今回の実験では、LNMC の充電・放電反応時における遷移金属の価数変化に関する情報を、Ni, Mn, Co の K 吸収端の XANES スペクトルから得ることを目的とした。充放電サイクル試験の初期品として用意した LNMC の充電状態・放電状態の XANES スペクトルを、価数変化の発生が想定される

ほど顕著な容量劣化が認められるサイクル試験を施した試料の XANES スペクトル（後日取得予定）と比較し、各含有金属の価数変化を確認する。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

#### ■試料

今回分析した試料の情報を表-1 に示す。

表-1：XAFS 測定試料情報

番号	測定試料	測定対象元素	測定吸収端
①	LiNiMnCoO <sub>2</sub>	Ni, Mn, Co	K 吸収端
②	標準試料	Ni, Mn, Co	K 吸収端

①は充放電サイクル試験により充電状態・放電状態とした初期品を測定に使用した。本試料は大気暴露を防ぐため、アルゴン雰囲気下でラミネート袋に密封した状態で測定を実施した。②は九州シンクロトロン光研究センター（SAGA-LS）の保有する標準試料（金属フォイル、金属酸化物ペレット）を使用した。

#### ■実験方法

BL15 を用いて表-1 の試料を透過法により XAFS 測定し、測定対象元素の 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よそ 6~9 keV とした。

### 4. 実験結果と考察

#### (A) LNCM 正極材料含有金属の K 吸収端 XANES スペクトル比較

表-1 の番号①を測定して得られた、対象元素（Ni, Mn, Co）K 吸収端の XANES スペクトルを図-1 に示す（エネルギー範囲は吸収端より 100 eV 弱程度まで表示）。充電状態と放電状態とで得られた XANES スペクトルを比較すると、充電状態は放電状態よりも高エネルギー側にピークトップを持つ傾向が確認されることから、充電反応により対象元素の価数は増加（酸化）していると考えられる。特に Ni の XANES スペクトルの形状変化は、Co や Mn より得られた XANES スペクトルの形状変化と比較して顕著であることから、Li イオンの移動に応じた価数変化などの反応は、Ni が最も支配的である可能性が高いと考える。スペクトル形状の要因については、価数変化以外にも対象元素の近接原子が変化している可能性が挙げられるが、その詳細については現段階で判断することはできない。

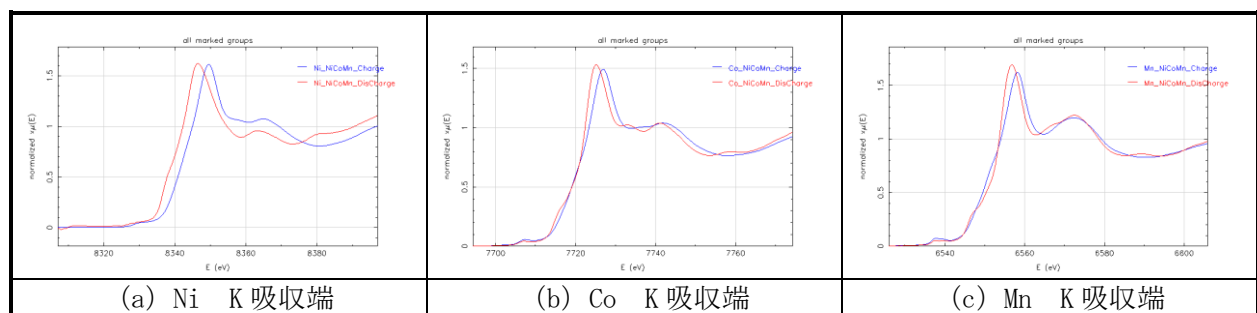


図-1：LNCM 正極材料含有金属の K 吸収端 XANES スペクトル

※青…充電状態 赤…放電状態

#### (B) XANES スペクトルのフィッティングによる状態比算出

解析ソフト「Athena」を用いて、(A) で取得した各 XANES スペクトルと、SAGA-LS の保有する標準試料より取得した XANES スペクトルとをフィッティングさせた結果を図-2 に示す（Mn 単体のみ北海

道大学 触媒化学研究センター 触媒化学研究データベースを利用)。図-2 に示すように、(A) で取得した XANES スペクトルは、標準試料より取得した XANES スペクトルの合成結果と完全に一致させることは出来ず、いずれも今回測定した標準試料とは対象元素の価数や近接原子種などが異なる別の状態が存在する可能性を示唆していると考える。

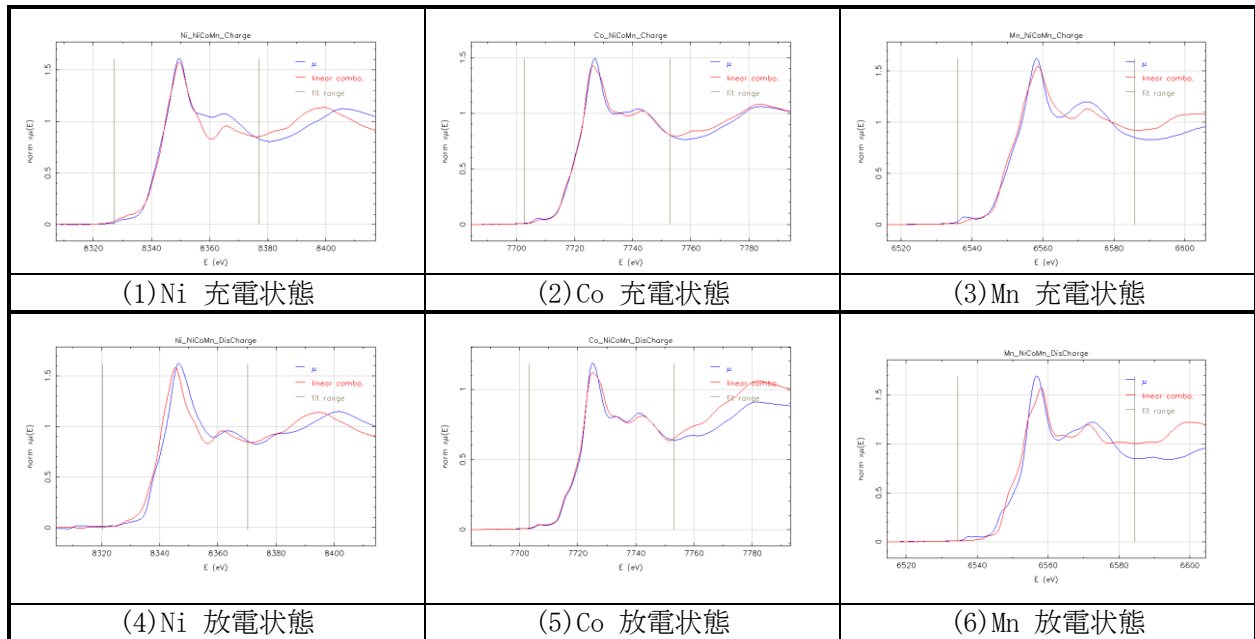


図-2：各含有金属 XANES スペクトルのフィッティング結果  
 ※青…測定試料 赤…フィッティングスペクトル

表-2 に、今回のフィッティング結果を元に「Athena」から得られた対象元素の各化学状態の存在比を算出した結果を示す。なお、存在比の合計値は 1.000 となるよう算出した。

表-2：LNCM 正極材料含有金属の各化学状態の存在比

	Ni	NiO	
(1)Ni 充電状態	0.147	0.853	
(4)Ni 放電状態	0.136	0.864	
	Co	CoO	LiCoO
(2)Co 充電状態	0.000	0.137	0.863
(5)Co 放電状態	0.224	0.000	0.776
	Mn	MnO	MnO <sub>2</sub>
(3)Mn 充電状態	0.000	0.445	0.555
(6)Mn 放電状態	0.000	0.779	0.221

※Mn 単体については北海道大学 触媒化学研究センター 触媒化学研究データベースより引用。

## 5. 今後の課題

現在、対象試料の顕著な容量劣化を見込んだ充放電サイクル試験品を作成している。この XAFS 測定を実施し、今回取得した初期品と XANES スペクトルの比較を行うことで、充電反応や放電反応に伴う LNCM 正極材料の含有金属の状態変化について確認する予定。

## 6. 参考文献

- 1) 早川徳洋, 川合徹, 坂井浩, 本多淳史, 尾山貴司, 山中恵介, 与儀千尋, 太田俊明: 表面科学 **34**, 415-420 (2013).

## 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

**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(2014年度実施課題は2016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: 2015年 2月)**