

(様式第5号)

LIB材料のXAFS分析(2)

XAFS analysis of Lithium Ion Battery material (2)

岡田 貴、西山 晃平

Takashi Okada, 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、リチウムイオン二次電池(LIB)正極材料の LiNiMnCoO_2 に対してXAFS測定を行い、得られたスペクトルの比較を行った。その結果、NiのXAFSスペクトルに差異が確認され、充放電サイクル試験より生じた容量劣化に伴い、Niの状態に変化が生じていることが示唆された。

(English)

We carried out XAFS measurements using BL15 and investigated spectra for the various metals contained in anode material of LIB, LiNiMnCoO_2 . As a result, we confirmed Ni spectra changed because of the capacity degradation due to charge-and-discharge reactions.

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、その変化についての詳細なメカニズム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 LiNiMnCoO_2 (以下、LNMC)は、従来使用されていた 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の価数を主体とした状態の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。今回使用するLNMCの充電・放電反応においてもそれは同様である。従って今回の実験により、反応メカニズム解明の一環として遷移金属成分の状態変化が明らかとなれば、良好な電気特性や劣化抑制に効果的なLNMCの化学組成や合剤の配合比を検討する上での指針になると期待できる。なお今回の実験では、標準的な化学組成や配合比をもつLNMCを使用し、充電・放電反応時に主体的に状態変化を生じる遷移金属成分を明らかにすることが主な目的となる。

そこで本件では、LNMCの充放電サイクル試験に伴う容量劣化と状態変化の関係を、Ni, Mn, CoのK吸

収端の XAFS スペクトルから得ることを目的とした。以前に SAGA-LS にて同様の試験を実施したが、想定した結果を得ることができなかつたため（課題番号：1406062S）、今回は状態変化が想定される顕著な容量劣化を確認した充放電サイクル試験を施した水準を用意し、初期品の XAFS スペクトルと比較することで、各含有金属の状態変化を確認する。

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 LNCM 正極材料の情報を表-1 に示す。

表-1：XAFS 測定試料情報

番号	充放電サイクル試験	充放電状態	測定対象元素	測定吸収端
①	初期品	放電	Ni, Mn, Co	K 吸収端
②	サイクル劣化品	放電	Ni, Mn, Co	K 吸収端
③	初期品	過充電	Ni, Mn, Co	K 吸収端

試料は充放電サイクル試験の実施有無にて、初期品とサイクル劣化品に区別し、またその時点での試料の充電・放電の状態から放電、過充電として切り分けた水準を用意した。なお、充放電サイクル試験の実施により、サイクル劣化品は初期品と比較して 50 %程度の容量劣化を確認した。本試料はいずれも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。本報告では必要に応じて、①：「初期品」、②：「サイクル劣化品」、③：「過充電状態」と表記する。

■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 に示す試料を測定して得られた、対象元素（Ni, Mn, Co）K 吸収端の XANES スペクトルの比較結果を図-1 に示す（エネルギー範囲は吸収端を含め 80 eV の範囲で表示）。①（青）と②（赤）より得た XANES スペクトルを比較すると、Ni においては形状の変化が確認され、②のピークトップが、①よりも高エネルギー側にシフトした形状を持つスペクトルが得られた。一方、Co や Mn から得た XANES スペクトルでは、同水準間での形状の差異はほぼないと判断する。従って、初期品とサイクル劣化品とでは、Ni の価数変化などの状態変化が生じていると予想される。これは、充放電サイクル試験によって放電状態から充電状態へと移る際に、正極より Li イオンが移動することで Ni の価数などに変化が生じるが、充放電サイクルを繰り返して再度放電状態となる際に、Ni の状態が適切に戻らないことで Li イオンの正極への移動が阻害され、初期品の放電状態に対する容量劣化が生じたと推測している。今回の実験では、Ni の XANES スペクトル形状のみに明瞭な変化が確認されることから、充放電サイクル試験における LNCM 正極材料に含まれる遷移金属の反応は、Ni が最も支配的である可能性が高いと考える。

そのほか、③を測定して得られた XANES スペクトル（緑）は、いずれの元素においても他の状態と異なる形状となることが判明した（図-1 参照）。

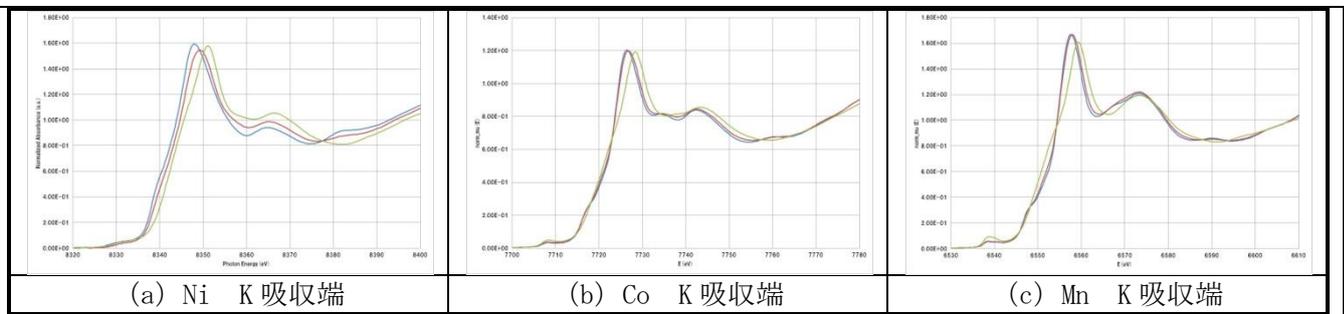


図-1：LNMC 正極材料含有金属の K 吸収端 XANES スペクトル

※青…初期品 赤…サイクル劣化品 緑…過充電状態

(B) 動径構造関数による Ni の局所構造評価

次に、(A) で取得した Ni K 吸収端における EXAFS 振動領域のフーリエ変換スペクトルを出力した結果を図-2 に示す。ここで、今回得られた 1.5 Å 付近の第 1 隣接ピークは Ni-O 結合に相当し、2.5 Å 付近の第 2 隣接ピークは Ni-M (M=Ni, Co, Mn) 結合に相当すると推定した。図-2 に示すように、①(青)と②(赤)で、Ni-O に寄与すると推定する第 1 隣接ピーク的位置に変化が見られるため、容量劣化に伴う Ni-O 間の結合距離の変化が示唆される。また②のスペクトルにおける第 1 隣接ピークは、①のスペクトルでの第 1 隣接ピークと比較して強度の増加が確認された。この結果については、両水準での Ni の配位数を同値としたならば、Jahn-Teller 効果により生じる歪みの発生有無が起因するとして報告例もあり、先述の Ni-O 間の結合距離の変化と合わせて、我々の実施したサイクル劣化品の NiO 構造も、初期品の NiO 構造に対して類似した変化が生じていることを示唆する結果が得られたと考えている。

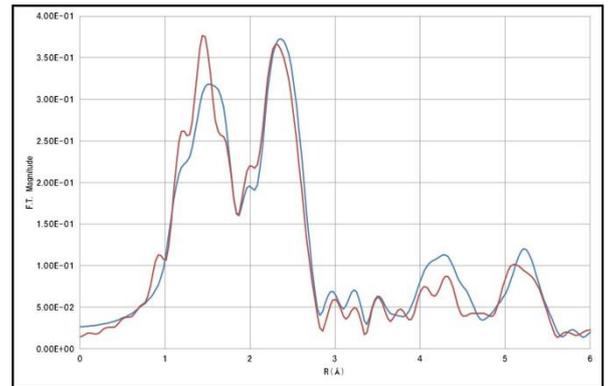


図-2：Ni K 吸収端のフーリエ変換スペクトル

※青…初期品 赤…サイクル劣化品

5. 今後の課題

今回判明した充放電サイクル試験に伴う容量劣化が起因した Ni の状態変化に関しては、今後 X 線回折による構造解析など様々な分析を併用しながら、得られた結果に対して更なる考察を進めていく。

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).
- 2) 野中敬正「リチウムイオン電池正極材料の XAFS 解析」: 放射光 Nov. 21, p. 313-319 (2008), 日本放射光学会.

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 3月）