



# 九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1510102S

BL番号：15

(様式第5号)

## LIB材料のXAFS分析(4) XAFS analysis of Lithium Ion Battery material (4)

岡田 貴  
Takashi Okada

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 $\text{LiCoO}_2$ 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CoのXANESスペクトルに差異が確認され、メインピーク位置が推移していた。また、動径構造関数から、Coの結晶構造にもSOCの変化に伴って違いが生じていることが示唆された。

(English)

We performed XAFS measurements (BL15) in cathode materials of Li-Ion secondary Batteries (LIB),  $\text{LiCoO}_2$ . It was revealed that the change of SOC affected the main peak of XANES spectra shift and crystal structures of cobalt.

### 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、従来より使用されている $\text{LiCoO}_2$ (以下、LCO)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。

現在、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実験を進めている(課題番号:

1510088S)。これまではLNMCを対象とした実験を行ってきたが、Coの反応に対する考察をさらに深めるため、今回の実験ではLCOを対象としてXAFS分析を行う。SOC変化に伴うCo-K吸収端のXAFSスペクトル変化から、Co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 LCO、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	Co	Blue
②	0 %	放電状態	Co	Red
③	20 %		Co	Green
④	40 %		Co	Purple
⑤	60 %		Co	Cyan
⑥	80 %		Co	Orange
⑦	100 %	充電状態	Co	Light Blue

#### ■実験方法

BL15 を用いて透過法にて XAFS 測定し、Co-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 7~8.5 keV とした。

### 4. 実験結果と考察

図-1 に、LCO の XAFS 測定によって得られた水準② (SOC=0 %) から水準⑦ (SOC=100 %) までの Co-K 吸収端の XANES スペクトルを示す。メインピーク位置が、SOC の増加に伴って徐々に高エネルギー側へシフトした。一方で、吸収端の立ち上がり位置については SOC が増加しても不変と考えられる結果が得られたほか、中間値では一部で低エネルギー側にシフトする結果も確認された。なお、水準① (充放電サイクルなし) については、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結果を得た。

図-2 に、Co-K 吸収端 XANES スペクトルのメインピーク位置と SOC の関係を示すが、これらはほぼ直線的な関係を表すことが明らかとなった。

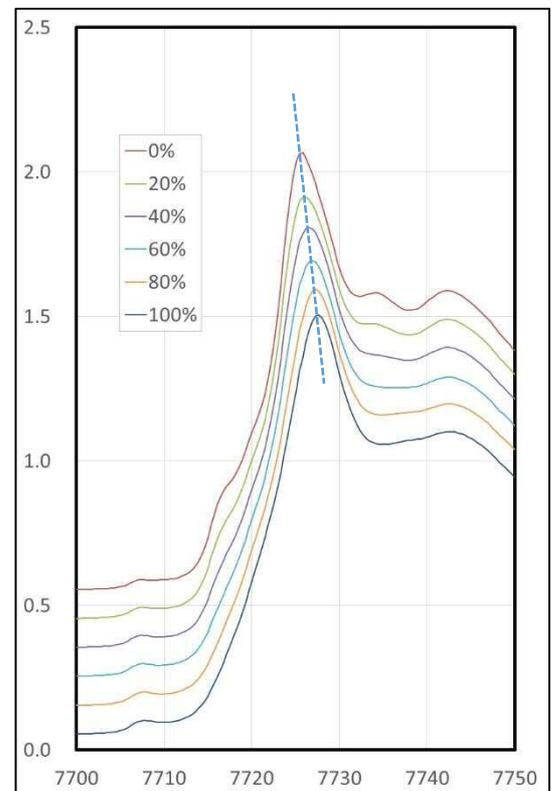


図-1：LCO の Co-K 端 XANES スペクトル

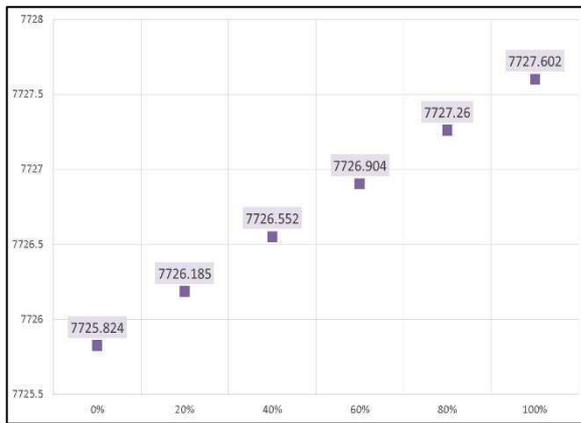


図-2 : XANES メインピーク位置と SOC の関係

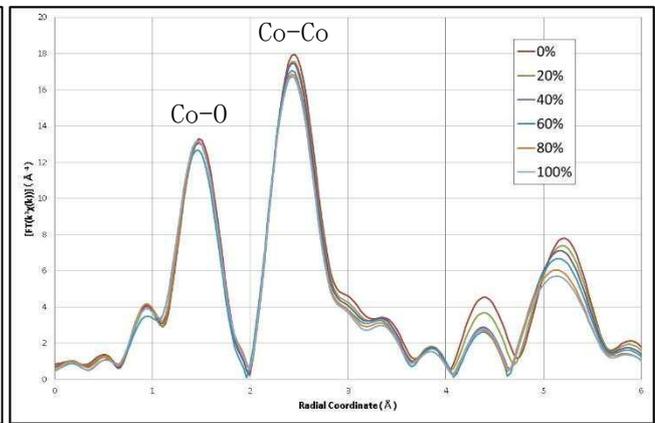


図-3 : LCO の Co-K 端 動径構造関数

図-3 に、LCO の Co-K 端から得た動径構造関数を示す。第 1 近接として Co-O (約 1.5 Å)、第 2 近接として Co-Co (約 2.5 Å) に由来するピークが確認された。この Co-Co に由来するピーク強度は、SOC が減少するとともに増加する傾向がみられるが、これは充電に伴って、イオン化した Li が正極側から負極側へ抜けることにより、LCO 結晶構造の対称性が低下することで生じた形状の変化とする報告もあり、今回の正極材料に関しても同様の現象が発生していると推定される。

#### 5. 今後の課題

Co-K 吸収端 XANES スペクトルの変化から得られた見解を元に、LCO の充放電反応時における Co の電子状態の変化について、考察を深めたい。

#### 6. 参考文献

- ①表面科学 Vol. 37, No. 2, pp. 60-65, 2016
- ②J. Am. Chem. Soc. **127**, 17479 (2005)
- ③東レリサーチセンター The TRC News No. 117

#### 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)

特に無し。

#### 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)

コバルト酸リチウム (LCO)、XAFS

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)