

LIB材料のXAFS分析

岡田 貴

メルコセミコンダクタエンジニアリング株式会社

1. はじめに

リチウムイオン二次電池（以下、LIB）には、正極材料として主に Co, Ni, Mn, Fe といった遷移金属が現在使用されているが、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化バランスを保つ。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¹⁾、その詳細は未だ明らかにはされていない。

三元系の LIB 正極材料として知られる $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ （以下、LNMC）は、これまで使用されてきた LiCoO_2 （以下、LCO）と比較すると、熱安定性やコストの面などで有用であるが、充電・放電反応時における各遷移金属の価数変化についての詳細は明らかにされておらず、LIB 材料の課題である特性向上や劣化抑制を考慮した設計に対する障害となっている。

これまで弊社では、充電状態・放電状態において LNMC に含まれる各遷移元素の XAFS スペクトルを取得し、それぞれの価数状態に関する評価を行ってきた。その結果、充電状態と放電状態とで Ni-K 端の XANES スペクトルのピーク位置がシフトしていることから、LNMC では主に Ni に価数変化が生じていると考えている。

今回は、充放電反応時の価数変化情報をより詳細に得るため、充電深度（以下、SOC : State Of Charge）を振り分けた水準を用意し、得られた XANES スペクトルのピークシフト等に着目した。SOC 変化に伴うシフト量に注目することで、LNMC の充放電過程における価数変化を段階的に捉えることを試みたので、その結果を報告する。また、LCO でも同様の実験を行ったのでその結果も記載する。

2. 測定試料および実験

2-1 測定試料

正極に LNMC および LCO 活物質、負極に Li 金属を用いたコインセルを組み立て、充放電を 2 サイクル実施して放電状態としたのち、SOC を 0~100% の範囲で 20% ずつ増量して振り分けた水準を作成した。振り分けたセルを解体し、取り出した活物質をポリエチレン製の袋にラミネート封入した。セル解体以降の作業は、Ar 雰囲気下のグローブボックス内で実施した。

2-2 実験

本実験では、九州シンクロトロン光研究センター（以下、SAGA-LS）に設置された BL15 を用いて XAFS 分析を実施した。いずれも透過法で測定を行い、対象元素（Ni, Co, Mn）の K 吸収端の XAFS スペクトルを取得した。

3. 実験結果

3-1 LNMC 測定

Ni-K 端の XANES スペクトルを図-1 に示す。SOC の増加に伴い、高エネルギー側へのメインピーク位置のシフトが確認された。

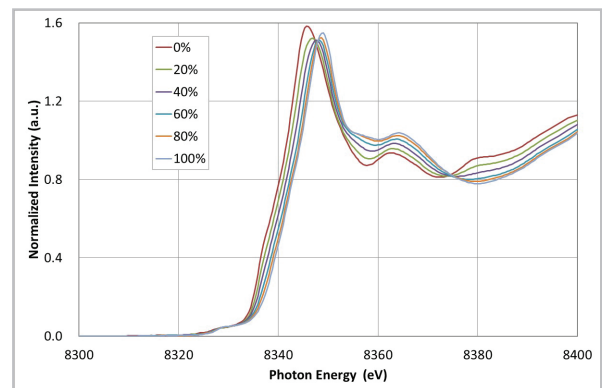


図-1 : LNMC Ni-K 端 XANES スペクトル

さらに、スペクトルの立ち上がりエネルギー位置と SOC の関係を示したグラフを図-2 に示す。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。

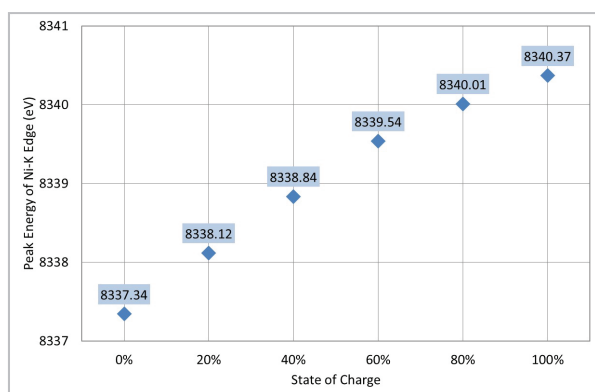


図-2 : Ni-K 端立ち上がりエネルギーの推移

SOC 増加に伴う立ち上がり位置のエネルギー値は、充電開始時期にはほぼ直線関係を示しており、SOC = 0%からのエネルギー変化量は概ね一定であったが、SOC = 60%より徐々に変化量が減少する傾向が明らかになった。従って、充電反応時の Ni 価数は、充電の初期段階から一定の割合で変化したのち、充電反応が完了に近づくにつれて徐々にその変化が小さくなっていると考えられる。

一方 Co や Mn では、SOC の増加に伴うスペクトルの形状変化は認められるものの、Ni と比較するとその変化は非常に小さい結果となった。

さらに、Ni-K 端の 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。

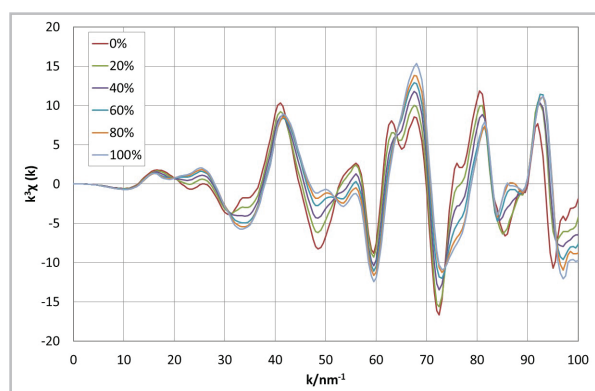


図-3 : Ni-K 端 EXAFS 振動領域の抽出結果

XANES スペクトルと同様に、SOC の増加に伴って EXAFS 振動構造の形状変化も確認されることから、LNMC では充電反応が進むにつれて Ni の局所構造が変化していると考えられる。

3-2 LCO 測定

Co-K 端の XANES スペクトルを図-4 に示す。SOC の増加に伴う高エネルギー側へのメインピー

ク位置のシフトが LNMC の Ni-K 端と同様に確認された。

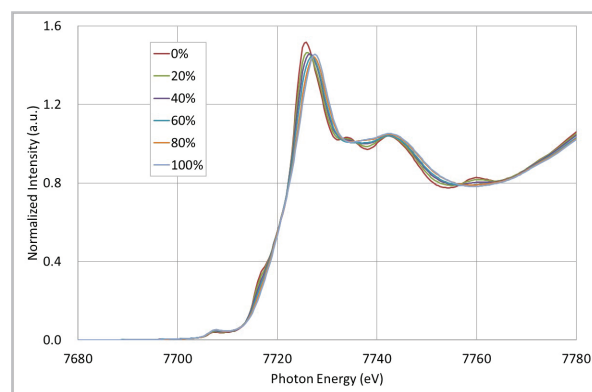


図-4 : LCO Co-K 端 XANES スペクトル

LCO でもスペクトルの立ち上がりエネルギー位置を同様に評価した。こちらは SOC が増加しても変化量が小さく、LNMC の Ni の場合とは挙動が異なることが分かった。

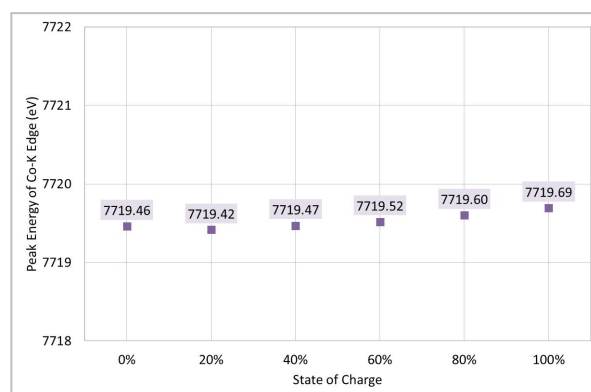


図-5 : Co-K 端立ち上がりエネルギーの推移

4. まとめ

LIB 正極材料に含まれる遷移金属が充電・放電反応の際に引き起こす価数変化・構造変化については、これまでに多くの報告がなされている¹⁾²⁾。今回 LNMC と LCO について SOC を振り分けた水準ごとにスペクトルを取得・比較し、それぞれ Ni, Co が示す挙動変化について段階的に知見を得ることができた。今後、スペクトル変化についての追跡や別途分析を行い、より詳細な構造情報を得るための実験を進めたい。

参考文献

[1] Won-Sub Yoon., *et al.*, “Investigation of the Charge Compensation Mechanism on the

Electrochemically Li-Ion Deintercalated
 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Electrode System by
Combination of Soft and Hard X-ray Absorption
Spectroscopy” J. Am. Chem. Soc. **127**, 17479–17487
(2005).

[2] Aniruddha Deb., *et al.*, “*In situ* x-ray
absorption spectroscopic study of the
 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material”, J. Appl.
Phys. **97** 113523 (2005).