

課題番号：1305035R

BL番号：BL12

(様式第5号)

## 実施課題名※

リチウムイオン二次電池正極材  $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$  の軟 X 線分光分析  
Soft X-ray spectroscopic study of  $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$  cathodes used for lithium-ion  
batteries

著者・共著者 氏名

松本匡史、荒尾正純、久保渕啓、茂木昌都、浅田敏弘、今井英人  
Masashi Matsumoto, Masazumi Arao, Kei Kubobuchi, Masato Mogi,  
Toshihiro Asada and Hideto Imai

著者・共著者 所属

株式会社 日産アーク  
NISSAN ARC Ltd.

- ※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)

正極材料  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  のさらなる高容量化や劣化メカニズム解明のため充放電に対する Ni、Co、Mn、O の役割を理解する必要がある。Ni、Co、Mn、O の充放電時の挙動を個別に明らかにするため Mn2p-3d, Ni2p-3d, Co2p-3d および O1s-2p の共鳴光電子分光測定を実施した。Co2p-3d 共鳴 PES において、Li モル比 0.33 以下で Fermi エッジ近傍の状態に顕著なシフトが見られ、高電位領域においてコバルトが redox 反応に寄与しているのが確認できた。共鳴光電子分光法を用いることで、価電子帯スペクトルに対するコバルト成分等の寄与を分離することができた。

(English)

We conducted Mn2p-3d, Ni2p-3d, Co2p-3d and O1s-2p resonant photoelectron spectroscopy measurements of a layered cathode material,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , to analyze the individual contribution of Mn3d, Ni3d, Co3d and O2p electrons to the battery redox reaction. We can clearly see that the contribution from Co is dominant for the  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  samples with x-values of 1/3 and 0.2 samples.

### 2. 背景と目的

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  は高容量な正極材であり実用にも供されているが、さらに容量や耐久性が向上するように材料設計し実用化するためにも充放電時における構成成分元素の電気化学挙動の把握が欠かせない。

本課題では、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  において redox 種として機能する可能性のある4種類の成分 Ni、Co、Mn、O の電池反応への寄与を明らかにすることを目的として、共鳴光電子分光法(共鳴 PES)を用いて Ni、Co、Mn、O の電子状態を観測した。共鳴光電子分光では、フェルミエッジ近傍の価電子スペクトルへの Ni、

Co、Mn、O の寄与を個別に観測できる。第一原理計算による電子状態計算とも比較して、電池反応の詳細を検討する。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

試料は $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を用いて、Li金属を負極として0.05Cの充放電レートにより、充放電の電荷量でLi1.0, Li0.6, Li0.3, Li0.2となるように電位を調整した。大気中の酸素や水分との反応を避ける為、大気非暴露のグローブボックス中で電池を解体し、正極をEC/DEC溶剤を用いて洗浄後、真空乾燥させた。電極は、試料搬送導入機を用いてセッティングし、測定室に導入した。共鳴高電子分光の測定はBL-12の光電子分光測定装置(図1)を用いておこなった。Mn2p→3d, Ni2p→3d, Co2p→3dおよびO1s→2pの遷移が生じるエネルギーを特定するためにドレインカレントによる電子収量法によりXAFS測定を行った。その後、特定したエネルギーを励起エネルギーに用い、Mn2p-3d, Ni2p-3d, Co2p-3dおよびO1s-2pの共鳴PES測定を実施した。

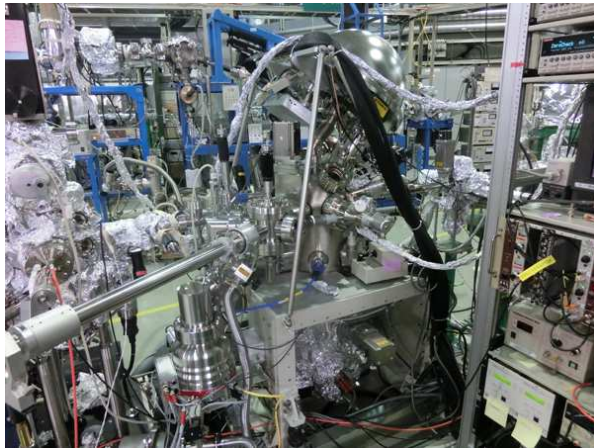


図1 BL-12光電子分光測定装置

### 4. 実験結果と考察

Li1.0, Li0.6, Li0.3, Li0.2 各試料の Co2p→3d の共鳴 PES 測定結果を図2に示す。 $x = 0.33$  以上で(4.5V vs. Li/Li<sup>+</sup>に相当) Fermi エッジ近傍の状態に顕著なシフトが見られ、redox 反応への関与が認められる。この結果は、第一原理計算によるCo p-DOSの計算結果ともよく一致している。(図3) NMC中のCoの寄与は、K-吸収端の*in situ* XANESでは、はっきりしないが、共鳴光電子分光法を用いることで、価電子帯スペクトルに対する遷移金属の3d成分の寄与を選択的に分離することができることを示している。共鳴高電子分光測定がLiイオン電池正極の充放電挙動の解析に有効であることが示された。

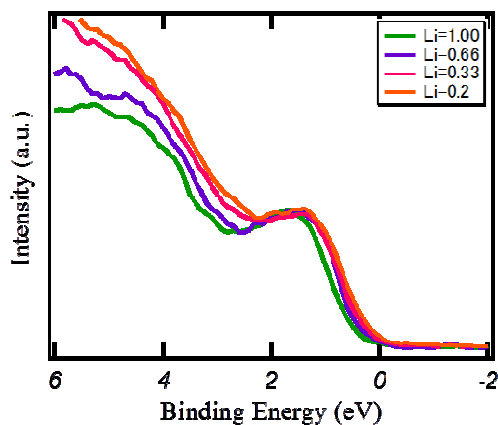


図2 Li1.0, Li0.6, Li0.3, Li0.2のCo2p-3d共鳴PES

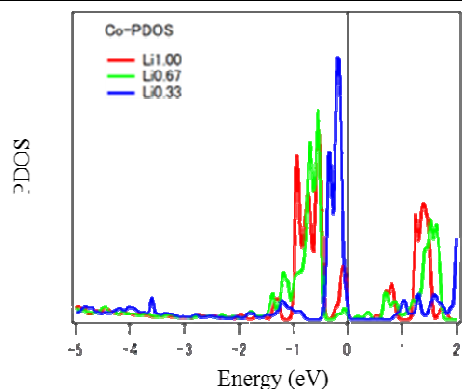


図3 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>(Li1.0, Li0.6, Li0.3)の Co-POS

## 5. 今後の課題

共鳴光電子分光法は、Li イオン電池正極材料の構成元素ごとの電池反応への寄与を明確に分離して観測できるので、電池反応解析に有効であると考えられる。現在、Ni、Mn、O の共鳴 PES 測定結果から各元素の電池反応の関与について解析中である。

## 6. 参考文献

1) W. Yoon, M. Balasubramanian, K. Y. Chung, X.-Q. Yang, J. McBreen, C. P. Grey, and D. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127 (49), pp 17479–17487.

## 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、共鳴光電子分光、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(2013年度実施課題は2015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：2016年3月)