



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：1605030S

BL番号：BL 11

(様式第 5 号)

LIB 材料の XAFS 分析(5) XAFS analysis of Lithium Ion Battery material (5)

岡田 貴、西山 晃平、森田 温可
Takashi Okada, Kohei Nishiyama, Haruka Morita

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）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（トライアルユースを除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

ビームライン BL11 を用いて、リチウムイオン二次電池（LIB）正極材料の LiNiMnCoO_2 に対する XAFS 測定を行った。その結果、Ni では SOC (state of charge) によって XANES スペクトルや EXAFS 振動構造が変化するが、充放電サイクルを繰り返して容量が劣化しても、スペクトルに大きな差異は見られなかった。

(English)

We performed XAFS measurements (BL11) in cathode materials of Li-Ion secondary Batteries (LIB), LiNiMnCoO_2 . It was revealed that the XANES and EXAFS spectra of Ni changed during the change of state of charge (SOC), but there was no big difference in these spectra between the initial states and deteriorated states of LiNiMnCoO_2 .

2. 背景と目的

リチウムイオン二次電池（以下、LIB）では、正極材料として 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、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 LiNiMnCoO_2 （以下、LNMC）は、従来より使用される LiCoO_2 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 スペクトルから、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 XANES 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。また、充電深度（SOC：State Of Charge）を振り分けた水準ごとに XAFS スペクトルを取得し、ピークトップの推移や形状変化についても確認を行ってきた（課題番号：1510088S）。

今回の実験では、充電サイクル試験を繰り返し、劣化状態となった LNMC 水準に対して SOC の振分けを行い、それぞれの水準で XAFS 測定を行い XANES スペクトルの変化を確認する。その変化から、劣化状態での充電・放電反応が初期状態と比較してどのように変わるかという点を明らかにしたい。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

■試料

正極に LNMC、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、SOC を調整しながら表-1 に示す水準を作成した。本実験ではこれを初期状態とした。

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	0 %	放電状態	Ni, Co, Mn	Blue
②	20 %		Ni, Co, Mn	Red
③	40 %		Ni, Co, Mn	Green
④	60 %		Ni, Co, Mn	Purple
⑤	80 %		Ni, Co, Mn	Cyan
⑥	100 %	充電状態	Ni, Co, Mn	Orange

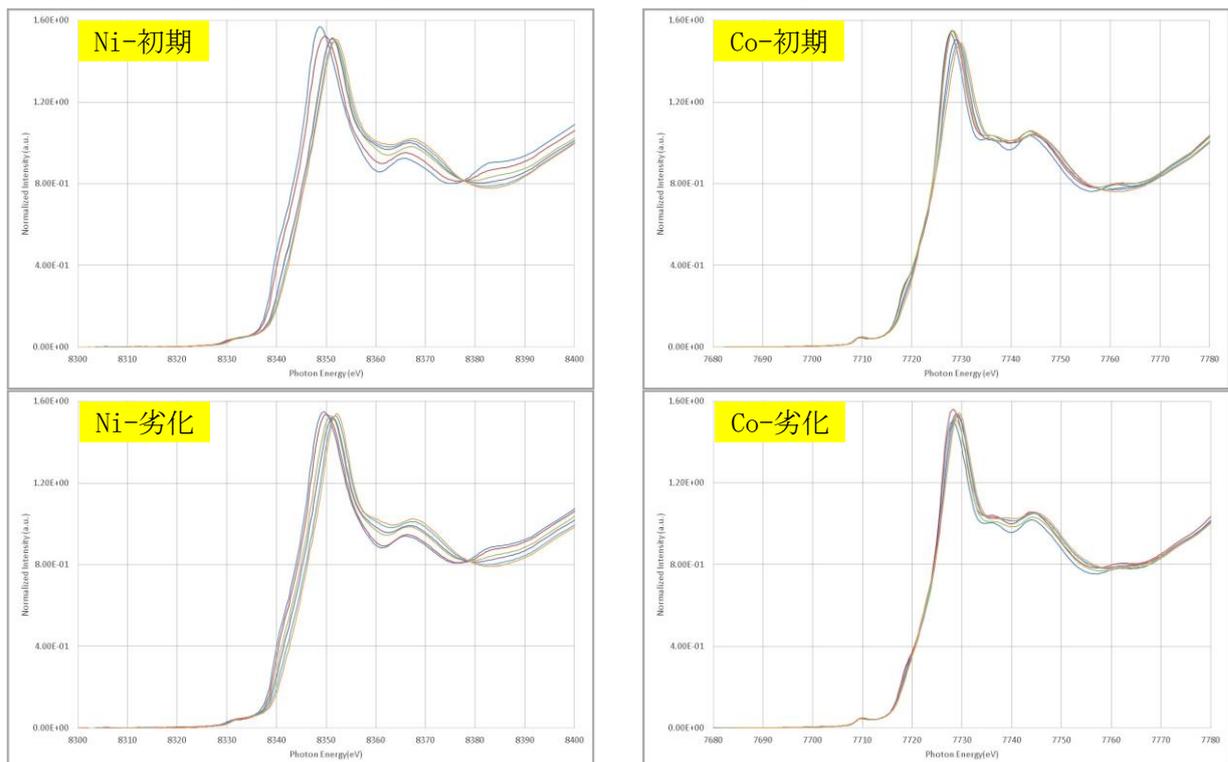
今回の実験では、同様に組み立てたコインセルに充放電反応を 1400 サイクル実施した試料も用意し、この状態についても表-1 の 6 水準で SOC を調整して上述の初期状態に対する劣化状態とした。

■実験方法

BL11 を用いて透過法にて XAFS 測定を行い、測定対象元素 (Ni, Co, Mn) の K 吸収端の XANES 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

対象元素 (Ni, Co, Mn) の K 端 XANES スペクトルを図-1 に示す。



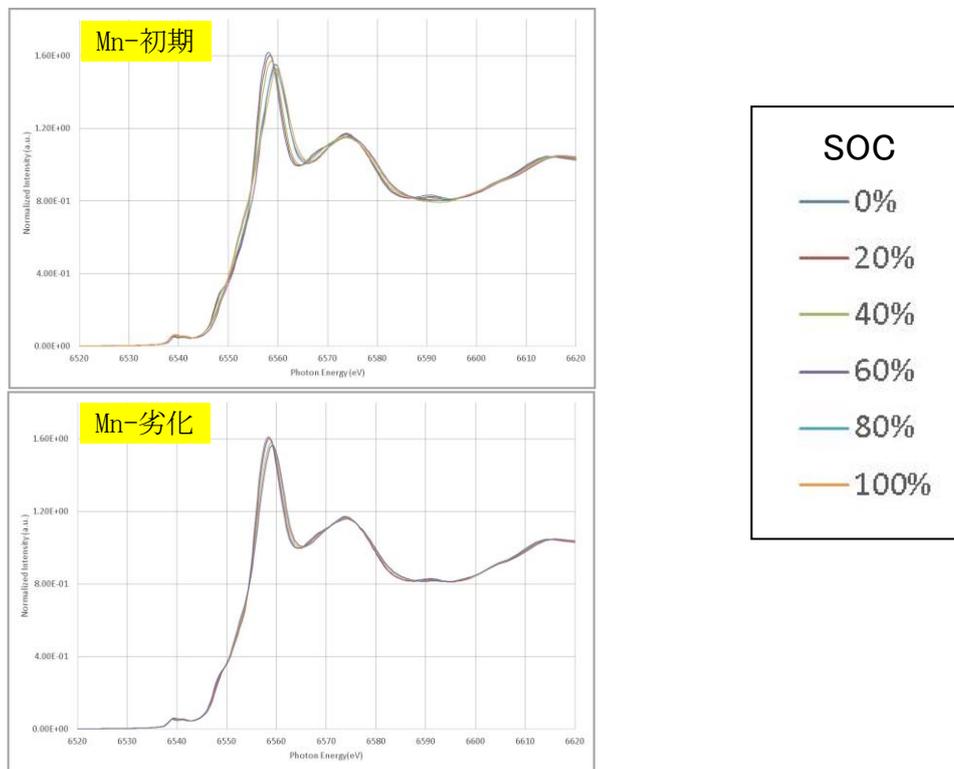


図-1：各元素の K 端 XANES スペクトル

水準① (SOC=0 %) から水準⑥ (SOC=100 %) までの XANES スペクトルにおいて、Ni で最も顕著な形状変化が確認され、メインピーク位置や立ち上がり位置が 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 Co や Mn では、SOC 水準間のスペクトル形状の変化が Ni と比較して小さく、XANES スペクトル全体でもほとんど変化は見られなかった。

これらの変化について、初期状態と劣化状態では SOC ごとに得られるスペクトル形状やピークトップエネルギーといった項目にほとんど差異が見られなかった。初期状態と劣化状態とでは、LIB への充電容量値自体に大きく違いがあるものの (表-2 参照)、SOC の割合に依存したスペクトル形状を示すことを確認することができた。

表-2：SOC ごとの充電容量値 (単位：mAh)

SOC	0 %	20 %	40 %	60 %	80 %	100 %
初期	-	0.64	1.26	1.92	2.55	3.18
劣化	-	0.13	0.24	0.35	0.47	0.60

最も顕著な形状変化を示した Ni のスペクトルから EXAFS 振動領域を抽出し、これを SOC ごとに初期状態と劣化状態とで比較した結果を図-2 に示す。EXAFS 振動構造は、SOC=0 %と 100 %とで形状が変化しているものの、初期状態と劣化状態との比較では差異がほとんど見られなかった。従って、充放電試験を繰り返して LIB の充電容量に影響が生じて、Ni の局所構造は大きく変化していないと考えられる。これは Co や Mn の EXAFS 振動構造について評価しても、同様の結果となることが今回の実験で明らかになった。

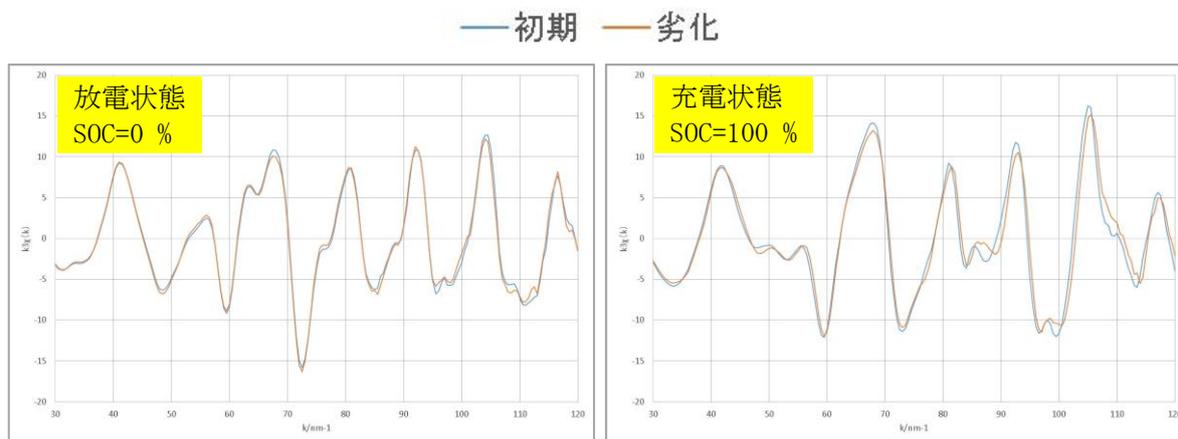


図-2：初期・劣化でのNi EXAFS 振動構造比較

5. 今後の課題

今回の三元系 LIB の層状岩塩構造とは異なる結晶構造を有する LIB 正極材料を用いて同様の実験を行い、結晶構造やその充電容量・容量劣化ごとにデータを取得する。

6. 参考文献

- [1]表面科学 Vol.37, No.2, pp. 60-65, 2016
- [2]J. Am. Chem. Soc. **127**, 17479 (2005)
- [3]A. Deb, U. Bergmann, S. P. Cramer, E. J. Cairns, J. Appl. Phys. 97 (2005) 113523.
- [4]T. Nedoseykina et al., Electrochimica Acta 55 (2010) 8876.

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、正極材料

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(2016年度実施課題は2018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 9月)