

## 軟 X 線 XAFS を用いた リチウムイオン電池正極材料である層状酸化物の劣化解析

### Local structure analysis of positive active material for lithium ion battery by soft X-ray absorption spectroscopy —Effect of immersion in electrolyte—

池田 祐一<sup>a</sup>, 中川 裕江<sup>a</sup>, 稲益 徳雄<sup>a</sup>, 吉田 浩明<sup>a</sup>, 山中 恵介<sup>b</sup>, 太田 俊明<sup>b</sup>  
Yuichi Ikeda<sup>a</sup>, Hiroe Nakagawa<sup>a</sup>, Tokuo Inamasu<sup>a</sup>, Hiroaki Yoshida<sup>a</sup>,  
Keisuke Yamanaka<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup>

<sup>a</sup>株式会社 GS ユアサ, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>GS Yuasa International Ltd., <sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

リチウムイオン電池用正極活物質である  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM) について, 軟 X 線吸収分光法を利用した Ni, Co および Mn の L 吸収端近傍構造解析により, 電解液への浸漬前後の局所構造変化を調査した. その結果, 電解液への浸漬により NCM 表面の Ni 価数は変化しないが, Co および Mn の価数は低くなるのが分かった. このことは, 電解液への浸漬により NCM 表面の Co および Mn が部分的に還元されることを示唆する.

Local structure of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM) positive active material for lithium ion battery before and after immersion in electrolyte was investigated by Ni, Co, and Mn L-edge through soft X-ray absorption spectroscopy. The Ni, Co, and Mn L-edge spectra showed that Co and Mn valence at surface of NCM changed by immersion in electrolyte, although Ni valence did not change. This result suggested that Co and Mn at surface of NCM were partially reduced by immersion in electrolyte.

**Keywords:** Lithium ion battery,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , Soft X-ray absorption spectroscopy, XAS

**背景と研究目的:** リチウムイオン電池用正極活物質の一つであり, 層状岩塩型構造を有する  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM)は, 充放電を繰り返すことで, その粒子表面に立方晶相(いわゆる変質層)が形成されることが知られている<sup>[1]</sup>. NCM が劣化(容量低下や抵抗増加)して変質層となるため, その形成メカニズムを解明することが重要である. これまでに,  $\text{LiCoO}_2$  薄膜電極を電解液に浸漬させることによって薄膜表面の  $\text{Co}^{3+}$ が  $\text{Co}^{2+}$ に還元され,  $\text{LiCoO}_2$  の劣化のトリガーとなることが報告されている<sup>[2]</sup>. しかしながら, NCM において同様の現象が生じるかについての報告はない.

本研究では, NCM 粉末について, 軟 X 線吸収分光法を利用して Ni, Co および Mn の L 吸収端近傍構造を解析することで, 電解液への浸漬による NCM の局所構造変化を調べた.

**実験:** NCM粉末を, エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合溶媒に  $\text{LiPF}_6$ を溶解させた電解液に2日間浸漬させた. その後, ジメチルカーボネートで洗浄し, 十

分乾燥させた. 電解液に浸漬前後のNCM粉末をそれぞれインジウム板(厚さ0.5 mm)に埋め込み, 測定試料とした. 以後, 電解液に浸漬前後のNCM粉末をそれぞれNCM<sub>pristine</sub>, NCM<sub>electrolyte</sub>と呼称する.

立命館大学SRセンターのBL-11にて, NCM<sub>pristine</sub>およびNCM<sub>electrolyte</sub>のNi, CoおよびMnのL吸収端スペクトルを取得した. なお, 部分蛍光収量法(PFY)によりバルク, 全電子収量法(TEY)により表面の情報を得た.

**結果と考察:** まず PFY により取得した NCM<sub>pristine</sub> および NCM<sub>electrolyte</sub> バルクの Ni, Co および Mn の L 吸収端スペクトル(図示していない)はいずれも一致することを確認した. このことから, 電解液への浸漬により NCM バルクの Ni, Co および Mn の局所構造はいずれも変化しないと考えられる.

Fig. 1 (a)に, TEY により取得した NCM<sub>pristine</sub> および NCM<sub>electrolyte</sub> 表面の Ni の L 吸収端スペクトルを示す. 標準試料として, NiO(Ni: +2 価)のスペクトルも示している. NCM<sub>pristine</sub> お

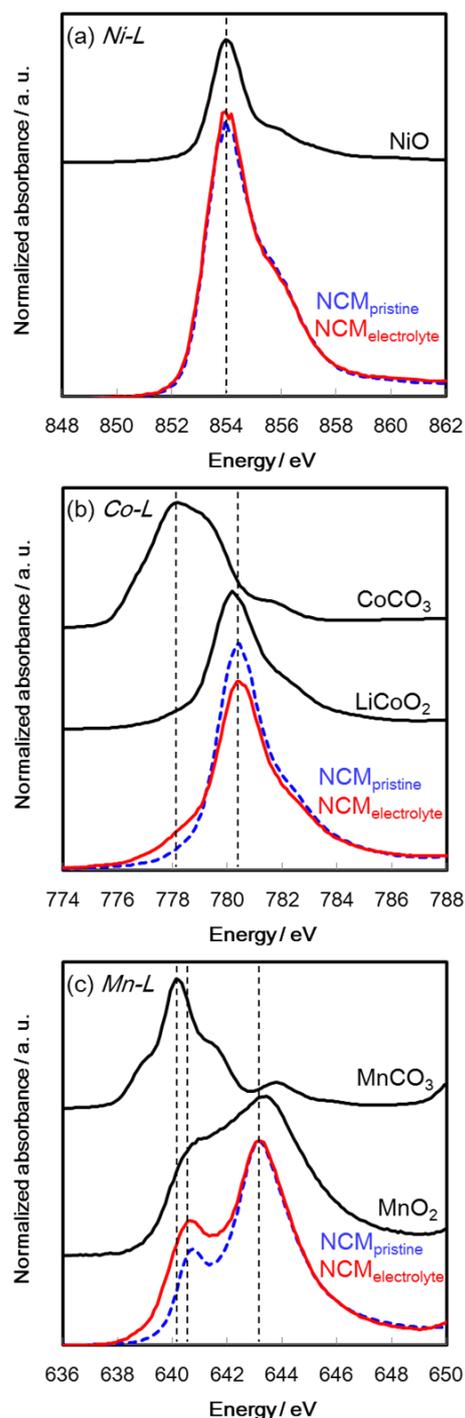
よび  $\text{NCM}_{\text{electrolyte}}$  のいずれも 854 eV 付近にピークがあり, NiO のピーク位置と一致することから,  $\text{NCM}_{\text{pristine}}$  および  $\text{NCM}_{\text{electrolyte}}$  表面の Ni 価数はいずれも +2 価であることが分かる. この結果は, 電解液への浸漬により Ni 価数が変化しないことを示唆する. これは, Ni が +2 価よりも低い状態で安定に存在しないためであると考えられる. つぎに Fig. 1 (b) に, TEY により取得した  $\text{NCM}_{\text{pristine}}$  および  $\text{NCM}_{\text{electrolyte}}$  表面の Co の L 吸収端スペクトルを示す. 標準試料として,  $\text{CoCO}_3$  (Co: +2 価) と  $\text{LiCoO}_2$  (Co: +3 価) のスペクトルも示している.  $\text{NCM}_{\text{pristine}}$  では 780 eV 付近にピークがあり,  $\text{LiCoO}_2$  のピーク位置とおおよそ一致することから,  $\text{NCM}_{\text{pristine}}$  表面の Co 価数は +3 価であることが分かる. 一方,  $\text{NCM}_{\text{electrolyte}}$  のピーク位置は  $\text{NCM}_{\text{pristine}}$  のそれと変わらないものの, ピーク強度が低下し, 低エネルギー側に新たなショルダーが現れる. このショルダーのエネルギー値は,  $\text{CoCO}_3$  のピーク位置とおおよそ一致している. この結果は, 電解液への浸漬により NCM 表面に存在する  $\text{Co}^{3+}$  の一部が  $\text{Co}^{2+}$  に還元されることを示唆する. 同様の結果が,  $\text{LiCoO}_2$  薄膜電極においても得られている<sup>[2]</sup>. Fig. 1 (c) に, TEY により取得した  $\text{NCM}_{\text{pristine}}$  および  $\text{NCM}_{\text{electrolyte}}$  表面の Mn の L 吸収端スペクトルを示す. 標準試料として,  $\text{MnCO}_3$  (Mn: +2 価) と  $\text{MnO}_2$  (Mn: +4 価) のスペクトルも示している.  $\text{NCM}_{\text{pristine}}$  では, 643 eV 付近にメインピーク, 641 eV 付近にサブピークが見られており, これらは  $\text{MnO}_2$  のメインピークおよびショルダーの位置と一致している. すなわち,  $\text{NCM}_{\text{pristine}}$  表面の Mn 価数は +4 価であることが分かる. また,  $\text{NCM}_{\text{electrolyte}}$  のメインおよびサブピーク位置は  $\text{NCM}_{\text{pristine}}$  のそれと変わらないが, 641 eV よりも低エネルギー側の強度が増加している.  $\text{MnCO}_3$  のように Mn の価数が +4 価より低くなると 640 eV 付近の強度が大きくなる. この結果は, 電解液への浸漬により NCM 表面に存在する  $\text{Mn}^{4+}$  の一部が  $\text{Mn}^{3+}$  または  $\text{Mn}^{2+}$  に還元されることを示唆する.

以上のことから, NCM 粉末を電解液に浸漬させることで, その表面の  $\text{Ni}^{2+}$  は変化しないが,  $\text{Co}^{3+}$  や  $\text{Mn}^{4+}$  の一部が電解液と反応して還元されることが明らかとなった. この現象が NCM 表面での変質層形成のトリガーになると考えられる.

今後は, 得られた知見をもとに, 変質層の形成を効果的に抑制できる NCM を開発していきたいと考えている.

## 文 献

- [1] M. Shikano, H. Kobayashi, S. Koike, H. Sakaebe, Y. Saito, H. Hori, H. Kageyama, and K. Tatsumi, *J. Power Sources*, **196**, 6881 (2011).  
 [2] D. Takamatsu, S. Mori, Y. Orikasa, T. Nakatsutsumi, Y. Koyama, H. Tanida, H. Arai, Y. Uchimoto, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A3054 (2013).



**Fig. 1** (a) Ni L-edge, (b) Co L-edge, and (c) Mn L-edge XANES spectra under TEY mode of NCM powders before (---) and after (—) immersion in electrolyte. Reference materials are (a) NiO, (b)  $\text{CoCO}_3$  and  $\text{LiCoO}_2$ , and (c)  $\text{MnCO}_3$  and  $\text{MnO}_2$ .