

R1514-R1555

## 軟 X 線吸収分光法及び X 線光電子分光法による全固体電池用粉末材料の 化学結合状態の解明

### Analysis of chemical binding state for powder materials for the all-solid-state batteries by XAFS and XPS

中尾 愛子<sup>a</sup>, 作田 敦<sup>b</sup>, 小川 雅裕<sup>c</sup>, 山中 恵介<sup>c</sup>, 光原 圭, 太田 俊明<sup>c</sup>  
Aiko Nakao<sup>a</sup>, Atsushi Sakuda<sup>b</sup>, Masahiro Ogawa<sup>c</sup>, Keisuke Yamanaka<sup>c</sup>, Toshiaki Ohta<sup>c</sup>

<sup>a</sup> 理化学研究所 <sup>b</sup> 産総研, <sup>c</sup> 立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>RIKEN, <sup>b</sup>AIST, <sup>c</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

全固体電池の活物質の高容量正極材料として注目されている電池活物質の Li-Ni-Co-Mn 酸化物 (NCM) について、高性能化の必要条件解明の一環として、様々な条件で調製した NCM の表面状態について、O-K 吸収端、Ni, Mn, Co, Nb L-吸収端の XANES 測定を行った。その結果について、ラボの XPS の測定結果、全固体電池の電極特性と共に解析し、熱処理や Li 酸化物コーティングによる NCM 表面の変化について解析した。

Heat treatment condition and surface coatings of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (NCM) positive electrode materials affect the surface property; the interfacial resistance significantly varies by the treatment. O K-edge and Nb L-edge XANES and XPS measurements of NCM were performed to enhance the performance of all-solid-state batteries by suppressing of the electrode-electrolyte interfacial resistance.

**Keywords:** NCM, O K-edge XANES, Nb L-edge XANES, all-solid-state batteries

**背景と研究目的:** 全固体リチウム二次電池は、安全性向上や充放電の長寿命化が期待できるため、次世代の大型二次電池として期待されている。これまでに 4V 級の酸化物系正極と硫化物系固体電解質を用いた全固体電池においては、正極-電解質界面に大きな抵抗成分が生じやすいことが報告されており [1]、界面抵抗低減のため、正極活物質への酸化物コーティング [1, 2] が行われている。

本研究では、全固体電池の活物質の高容量正極材料として注目されている  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (NCM) について、熱処理や  $\text{LiNbO}_3$  コーティングによる NCM 表面および NCM/コーティング層界面の変化を追跡し、界面構造制御による高性能活物質を開発することを目的とする。軟 X 線吸収分光装置 (XAFS) および X 線光電子分光装置 (XPS) の測定を行う事により、両方の結果と合わせて、熱処理、 $\text{LiNbO}_3$  コーティングによる NCM 最表面、表面、バルクの化学結合状態を明らかにすることを目的とする。本実験は、新たに開発した XPS と XAFS の共通サンプルホルダー&トランスファーベッセルを用いた。

**実験:** 市販の NCM (As-obtained NCM)、酸素雰囲気下 400 °C で熱処理した NCM (HT400-NCM)、 $\text{LiNbO}_3$  をコートした NCM ( $\text{LiNbO}_3$ -coated NCM) コーティング量 0.5wt%, 1.0wt%, 2.0wt% の 5 種類の NCM を用意した。 $\text{LiNbO}_3$ -coated NCM は、既報 (1) に倣い作製した。得られた NCM を用いて  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  系固体電解質とした全固体セルを構築、初期 10 サイクルの充放電およびインピーダンスプロファイルにより電気特性を評価した。NCM は X 線光電子分光法 (XPS: ESCALAB250/Thermo Fischer Scientific K.K) を用いて表面分析を行った。また、立命館大学 SR センター BL-11 および BL-10, 13 にて、O, Li の K 吸収端、Ni, Mn, Co, Nb の L 吸収端 XANES 測定を全電子収量法 (TEY) 及び部分蛍光収量法 (PFY) でおこなった。

#### 結果および考察:

Fig. 1 に未処理 NCM, 400 °C 加熱 NCM、 $\text{LiNbO}_3$ -coated NCM の Ni-L 吸収端 XANES 測定の結果を示す。TEY と PFY において、違いが

みられ、Ni L 吸収端のスペクトルは、表面の情報を反映す TEY において、2 価もしくは 0 価を示すピーク強度[3]が増加していた。また、LiNbO<sub>3</sub> のコーティング量を増加させると共に、2 価のスペクトルが増加していく傾向を示した。一方、Co L 吸収端、Mn L 吸収端のスペクトルは、大きな違いが見られなかった。

Fig. 2LiNbO<sub>3</sub>-coated NCM のコーティング量を変えた場合の Nb の L 吸収端と LiNbO<sub>3</sub> の Nb の L 吸収端のスペクトルを示す。コートした LiNbO<sub>3</sub> のスペクトルは、LiNbO<sub>3</sub> 単体のスペクトルと比較すると、やや低エネルギー側のピーク値を示した。また、その傾向は、コーティング量の増加と共に、顕著になっていった。LiNbO<sub>3</sub> は酸素 6 配位の状態であるが、酸素の配位数が変わる事により、低エネルギー側にシフトする[4]。また、一つの価数に酸素の 4 配位と 6 配位が存在する事例が A1 (ゼオライト) で報告されている[5]。XPS の結果より LiNbO<sub>3</sub>-coated NCM の Nb ピークは、LiNbO<sub>3</sub> よりやや高エネルギー側にシフトしている。以上の結果より、Nb に対する酸素の配位状態の変化が推察される。

Nb に対する 0 の配位状態の変化については、DV-X $\alpha$  法による理論スペクトルとのフィッティングや硬 X 線 XAFS による EXAFS など、他の手法による検証が必要と思われ、引き続き、検討を行っていく。

### 文 献

- [1] N. Ohta *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **9** (2007) 1486-1490.
- [2] A. Sakuda *et al.*, *Chem. Mater.*, **22** (2010) 949-956.
- [3] W.S.Yoon *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 17479-17487
- [4] *X-ray Spectrum*, **42** (2012) 259-263
- [5] J.A.van Bokhoven *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 7435.

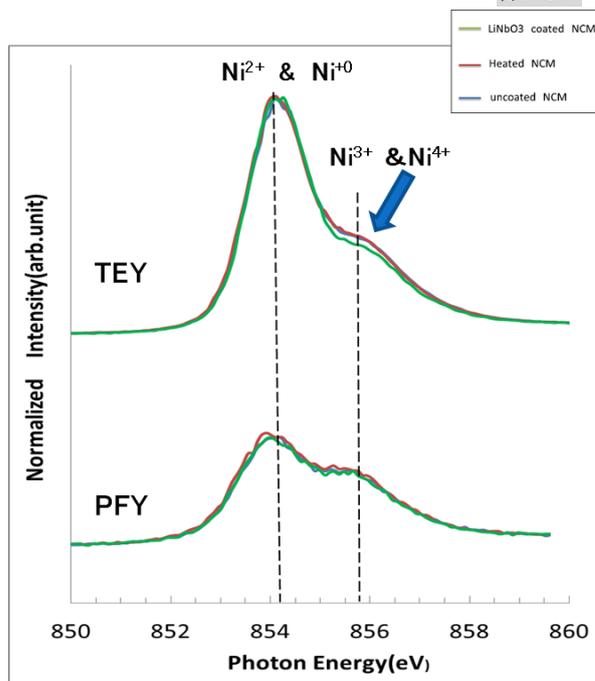


Fig. 1 Observed Ni L-edge XANES spectra

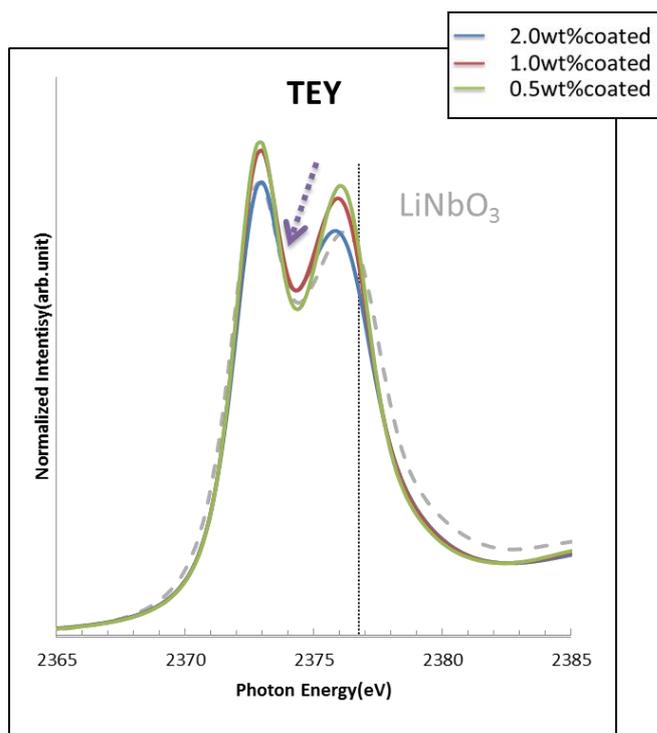


Fig. 2 Observed Nb L-edge XANES spectra for LiNbO<sub>3</sub> coated NCM