

R1519-R1539

## セラミックス材料のその場 XAFS 分析

## In-situ Soft X-ray XAFS Measurement for Ceramic Materials

佐藤 吉宣<sup>a</sup>, 小峰 重樹<sup>a</sup>, 草野 堅和<sup>a</sup>, 浅井 英雄<sup>a</sup>, 伊東 真一<sup>a</sup>, 清水 皇<sup>a</sup>, 原田 拓二<sup>a</sup>,  
清水 金満<sup>a</sup>, 新美 幸成<sup>a</sup>, 山口 裕隆<sup>a</sup>, 杉浦 寛之<sup>a</sup>

Yoshinori Satou<sup>a</sup>, Shigeki Komine<sup>a</sup>, Yoshikazu Kusano<sup>a</sup>, Hideo Asai<sup>a</sup>, Shinichi Itou<sup>a</sup>, Sumera Shimizu<sup>a</sup>,  
Takuji Harada<sup>a</sup>, Kanemitsu Shimizu<sup>a</sup>, Yukinari Niimi<sup>a</sup>, Hiroataka Yamaguchi<sup>a</sup> and Hiroyuki Sugiura<sup>a</sup>

<sup>a</sup>株式会社デンソー

<sup>a</sup>DENSO CORPORATION,

我々はリチウムイオン電池用正極  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  の充電過程、特に低 SOC 領域において酸素  $2p$  電子中に形成されたホールが電荷補償に寄与するモデルを提唱している。反応中の電荷補償機構は電池の反応性を大きく左右すると考えられる為、そのメカニズムの理解の意義は大きい。本研究では、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  の低 SOC 領域の充電過程における O-K edge XAFS スペクトルを *in-situ* 測定し、酸素  $2p$  電子中にホールが形成されることを検証した。

We proposed in a previous report that a ligand hole formation plays an important role in the charge compensation, especially at the initial stage of lithium extraction in a cathode material,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ , for lithium ion batteries. The understanding of these mechanisms would be of great value to design the electrode materials. In this study, we performed the *in-situ* O-K edge and Ni-L edge XAFS by using soft X-ray. As a result, we directly demonstrated that the ligand hole forms during charging process.

**Keywords:**  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ , *In-situ*, lithium-ion battery, Soft X-ray XAFS

### 背景と研究目的

リチウムイオン電池は、高いエネルギー密度、出力密度から環境車用の次世代型蓄電池として注目を集め、各国の研究機関が開発に鎗を削っている。

リチウムイオン電池の性能に対し、材料の寄与は非常に大きく、特に、電池特性を大きく左右する正極材料の開発の意義は大変大きい。

正極活物質の中でも、 $\text{Ni}^{2+}$ を遷移金属として含む材料系は、 $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Ni}^{4+}$ の2電子分の酸化還元反応に基づく理論容量、そして大きな実効容量をもつ事から、研究者の注目を集めてきた。その一方で、我々は、完全なイオン状態の $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Ni}^{4+}$ 間の変化は、大きな体積変化を伴うため困難であると考え、Ni-K edgeの *in-situ* XAFS 測定結果に基づき、充電初期(低SOC領域)は、主に酸素が電荷保補償担い、充電後期(高SOC領域)は、主に遷移金属が電荷補償を担うモデルを提案している[1]。

そこで本研究では、軟X線を用いた *in-situ* O-K / Ni-L edge XAFS 測定により、充電初期

の酸素上の正電荷の有無を検証することを試みた。なお、本研究は、高真空下での *in-situ* 分析のために、先行研究と同様の軟X線 *in-situ* 分析用全固体電解質型のリチウムイオン電池を作製し[2]、実験に供した。

**実験:** 試験用サンプルは次の通り準備した。  
(1)アルミ箔 (15  $\mu\text{m}$ 厚) にレーザー加工装置を用いて、200  $\mu\text{m}$ 間隔で  $\phi$  100  $\mu\text{m}$  の穴あけ加工を施した。

(2)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、LiTFSI (リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド)、PEO (ポリエチレンオキシド)、アセチレンブラックを重量比 65: 5: 10: 20となるように混合し、その後、分散媒としてアセトニトリルを用いて混練し、ペーストを得た。

(3) 得られたペーストを上記アルミ箔上に塗布し、 $\phi$  14 mm で打ち抜いた後、80  $^{\circ}\text{C}$ で12時間真空乾燥したものを正極電極とした。

(4) LiTFSIを含有したPEO膜を作製した。作製法は、Liuらの先行研究に基づいて行った[3]。得られたPEO膜は $\phi$  17 mm に打ち抜いた。

(5) 金属リチウムを $\phi$  15 mm に打ち抜き、負

極電極とした。

(6) アルゴンボックス内で、上記(3) - (5) で準備した負極、PEO膜、正極を測定用セルに納めた。

(7) トランスファーベッセルを用い、上記測定用セルを立命館SRセンター測定用高真空チャンバーに移動させた。

なお、測定用チャンバー内には、測定セルの加温用のポリイミドヒーター、セル表面温度測定用の熱電対、さらにセル充放電用の端子、チャージアップ防止のため、X線照射表面にアース線を設置した。

測定は立命館大学SRセンター BL-11 (超軟X線XAFSビームライン) にて実施し、充電過程においてO-K edge および Ni-L edge XAFS 測定を交互に行った。それぞれの測定は蛍光収量法(PFY)にて1スキャン当たり10分程度の測定を行った。また、測定時の温度はセル表面温度 (熱電対により測定) が60-65 °Cとなるように保持した。測定時の電流値は、材料の耐電圧を加味し、SOC 3.0 %までを1/10 C レート、SOC18 %までを1/20 C レートに設定した。

### 結果、および、考察：

Fig. 1 に本研究で用いた測定系の模式図を示す。先行研究[2]と同様、充放電過程の正極における電子構造変化は、Al 箔に開けた穴から正極活物質に照射されるX線により発生する蛍光X線を用いて検出する事が可能である。

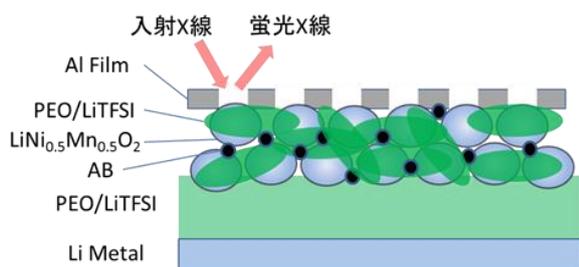


Fig. 1. Schematic image of the *in-situ* cell for soft X-ray measurement.

Fig. 2 には、充電過程における O-K edge の XAFS スペクトルの変化を示す。充電の進行に伴い、529.0 eV 近傍のエネルギー域のピーク強度が増加する。なお、詳細は後述するが、Ni-L edge XAFS 測定結果から、本実験の正極活物質のポテンシャルが、真空準位基準で 0.5 eV 程度低下している事が考えられる。その仮定の上で、先行研究[4]に基づく、この領域は遷移金属 3d 軌道と酸素 2p 軌道の混成軌道

に由来するプレッジピークを含むと考えられる。

また、531 eV に確認されるピーク(A)は、別途、Al 箔反対面から測定した際には確認されなかった。Al 箔表面には不働態膜酸化物が形成されることが報告されているので、このピークは Al の不働態酸化物に帰属されると考えられる。

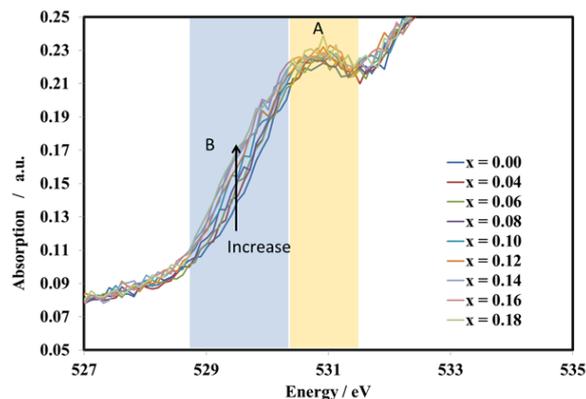


Fig. 2. Observed O K-edge XANES spectra of various SOC states ( $x$  in  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ).

プレッジピークの強度変化を詳細に評価するため、充電前の XAFS スペクトルと各 SOC 毎の XAFS スペクトルの差分を取得した。その結果を図 3 に示す (Fig. 3)。この差分スペクトルが正の領域は X 線吸収量が増加していることを示す。充電開始と同時に  $\approx 529.0$  eV のピーク強度が増加する。また、充電中におけるピーク強度変化は、概ね一定のレートで進行する挙動が確認される。Kuiper らの報告[5]によると、Li を置換した NiO ( $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ) の O-K edge において  $\approx 528.5$  eV のピークは  $3d^8L$  の電子構造へ帰属される。上述の通り、測定系全体のポテンシャルが 0.5 eV ほど低下していると仮定すれば、本研究のエネルギー軸では  $\approx 529.0$  eV に対応する。

以上に示した低 SOC 領域の酸素 XAFS のパターン変化から、次の通り考察を行った。充電中は酸素が電荷補償の一部、或いは全部を担い、その結果、酸素 2p 電子中にホールが形成される。その状態は、先行研究結果に基づく  $3d^8L$  に相当すると考えられ、直接的に酸素の電荷補償への関与を説明すると考えられる結果を得た。

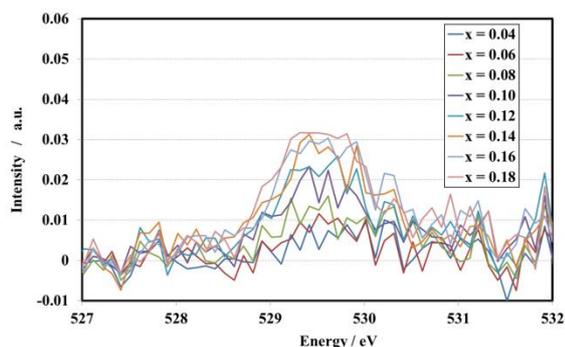


Fig. 3. Differential curve of XAFS patterns.

続いて、Ni-L<sub>3</sub> edge XAFS の測定結果から充電過程の Ni の価数変化を考察する。図 4 に示した通り、充電の進行に伴い高価数ピーク強度の相対的な増加が確認される (A/B 比)。この変化率は非水電解液系電池による LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> の充電過程の Ni-L edge 評価を行っている Yoon らの報告[4]と同程度 (同じリチウム脱離量に対し、同程度の A/B 比) であった。すなわち、本実験で用いた電気化学セルは、非水電解液系の一般的なリチウムイオン電池と同様に反応が進行していることが示された。

最後に、ピーク位置のエネルギー値について考察を行った。ピーク A のピークトップエネルギー値は  $\approx 854.4$  eV となった(図 4)。別途、同一ビームラインを用い PFY 収量法で測定した LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 正極活物質の Ni-L<sub>3</sub> edge のピーク位置のエネルギー値は  $\approx 853.9$  eV であった。つまり、 $\approx 0.5$  eV のエネルギーシフトが確認される。ピークシフトの原因・寄与度は現時点で十分に定量化出来ていないが、測定中の CCV(Closed Circuit Voltage)を併せて考えると、一つの理由として、過電圧によるポテンシャル低下が考えられる。

今後、より広範囲の SOC 領域で測定することで、検証の精度を向上できると考えている。本研究で得られた成果は、遷移金属酸化物系リチウムイオン電池正極材料の反応に関する本質的な理解につながるものであり、材料設計において極めて意義の大きい成果であると考えている。

## 結論

LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> の低 SOC 領域の O-Kedge XAFS を先行研究に倣った固体電解質系電池を用いて *in-situ* 測定した。その結果、低 SOC 領域の充電過程において酸素 2p 電子中にホールが形成されると考察を行った。

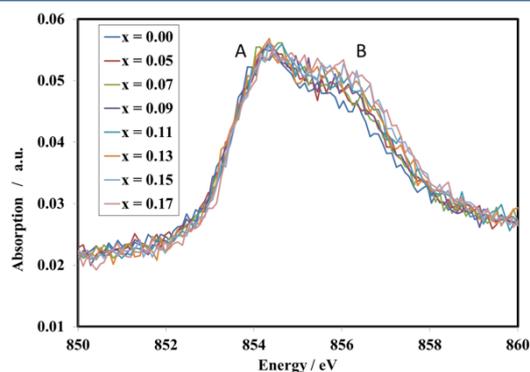


Fig. 4. Observed Ni-L<sub>3</sub> edge XAFS spectra of various SOC (x in Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>).

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、山中恵介博士(立命館大学 SR センター)には、測定の実施、測定条件の設定、および、測定データの解析において大変お世話になりました。心より感謝致します。

## 文献

- [1] Y. Satou and S. Komine, LIBD 2015 Abstract (Arcachon, France)
- [2] X. Liu et. al., Nat. Commu., 4(2013), 3568
- [3] Y. Liu et. al., J. Electrochem. Soc., 153(2006), A437
- [4] Y. S. Yoon et. al., J. Electrochem. Soc., 151(2004), A246
- [5] P. Kuiper et. al., Phy. Rev. Lett., 62(1989), 221

## 論文・学会等発表

- [1] Y. Satou, S. Komine, Y. Shimonishi, H. Asai, S Shimizu, S. Itou, レターの投稿予定