

S24013

## 均一・傾斜組成構造を有する 3 元系 NMC リチウムイオン電池正極材 エピタキシャル薄膜の XAFS 測定による価数同定

### Valence identification by XAFS measurement for epitaxial thin films of ternary NMC lithium-ion battery cathode materials with compositionally uniform and graded structures

神永 健一<sup>a</sup>, 戸部 匠人<sup>a</sup>, 安孫子 優登<sup>a</sup>, 柴田 大輔<sup>b</sup>  
Kenichi Kaminaga<sup>a</sup>, Takuto Tobe<sup>a</sup>, Yuto Abiko<sup>a</sup>, Daisuke Shibata<sup>b</sup>

<sup>a</sup>東北大学大学院工学研究科, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>Graduate School of Engineering, Tohoku University, <sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: kenichi.kaminaga.d6@tohoku.ac.jp

リチウムイオン電池の正極材料  $\text{LiCoO}_2$  におけるコバルト使用量削減のため、ニッケル・マンガン・コバルトを用いた三元系  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC) の研究が進められている。本研究では、単結晶エピタキシャル薄膜を用いて均一組成および傾斜組成 NMC 薄膜を作製し、X 線吸収微細構造測定によって元素価数状態を分析した。傾斜組成膜では、薄膜内部においてマンガンは  $\text{Mn}^{4+}$  で一定を保ちつつ、ニッケルは高価数へ、コバルトは低価数へシフトする電子状態勾配が確認された。また、高レート充放電条件下で傾斜組成膜が均一組成膜より優れたサイクル特性を示した。この特異な電子状態分布が優れた化学的安定性の発現機構に寄与している可能性が示唆された。

To reduce cobalt usage in  $\text{LiCoO}_2$  cathode materials for lithium-ion batteries, research on  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC) has been advancing. This study created compositionally uniform and gradient NMC thin films using single crystal epitaxial films and analyzed their valence states through X-ray absorption fine structure measurements. In the compositionally-gradient film, Mn maintained a constant  $\text{Mn}^{4+}$  state throughout the film interior, while Ni shifted to higher valence and Co to lower valence, creating an electronic state gradient. The compositionally-gradient film demonstrated superior cycling performance under high-rate charge-discharge conditions compared to the uniform composition film. This unique electronic state distribution likely contributes to the excellent chemical stability mechanism.

**Keywords:** Lithium-ion battery, Ni L-XANES, Mn L-XANES, Co L-XANES

#### 背景と研究目的

リチウムイオン電池の正極材として広く用いられている  $\text{LiCoO}_2$  において、レアメタルである Co の使用量削減は喫緊の課題である。この課題に対し、Co の一部を地殻存在度の高い Ni と Mn で置換した三元系  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC) が有望な代替材料として注目を集めている。本材料は既に電気自動車やハイブリッド自動車などの駆動用電池として実用化されている。近年、NMC において材料内部から表面にかけて Ni 濃度を連続的に変化させた傾斜組成構造の導入により、電池特性が顕著に向上することが報告されている [1]。しかしながら、既往研究では結晶粒界や多形の影響を含むバルク多結晶体での検討に限定されており、傾斜組成構造と電池特性との本質的な相関は未解明である。この課題に対し、本研究では単結晶エピタキシャル薄膜を研究プラットフォームとして採用し、均一組成および傾斜組成を有する NMC エピタキシャル薄膜を作製した。本実験課題では、X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を用いて均一 NMC および傾斜 NMC における Ni・Mn・Co の価数状態を精密に解析し、傾斜構造導入によるサイクル特性向上のメカニズムを解明することを目的とした。

#### 実験

試料作製には、パルスレーザ堆積法 (PLD) を採用した。SrTiO<sub>3</sub>(STO)(100)基板上に SrRuO<sub>3</sub>(SRO) 下部電極層を 50 nm 成膜後、基板温度 520°C、酸素分圧 500 mTorr、レーザーフルエンス 0.57 J/cm<sup>2</sup> の条件下で、NMC 均一組成膜、NM 均一組成膜、および NMC 傾斜組成膜を 130 nm 製膜した。傾斜組成

膜の作製には、ガルバノ走査型パルスレーザ堆積法[2]を用い、仕込組成 $\text{Li}_{1.4}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)と $\text{Li}_{1.4}\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NM)の2種のターゲットを高速で交互に照射することで、基板側から膜表面側にかけてNMからNMCへと連続的に組成が変化する構造を実現した。作製した薄膜は、X線回折(XRD)および二次イオン質量分析(SIMS)により構造および組成評価を行なったところ、膜表面側から基板側に向かうにつれてNi組成の線形増加、Mn組成の一様性、Co組成の線形減少が確認され、設計通りの傾斜組成構造が形成されていた。電気化学特性評価には、1M  $\text{LiPF}_6$  (EC:DEC=3:7)を電解液、Li金属を負極としたCR2032型コインセルを作製し、充電レートを変化させた充放電測定を実施した。

立命館大学SRセンター BL-11にて、NMC膜の構成成分であるNi, Mn, CoのL吸収端XANES測定をおこなった。各元素測定前にSRセンター所有の標準試料 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{LiCoO}_2$ でエネルギー校正を行い、各スペクトルについて全電子収量法(TEY)、部分電子収量法(PEY)、部分蛍光収量法(PFY) 3モード同時測定を行なった。

### 結果、および、考察：

Fig. 1 は均一組成(NMC)および傾斜組成(UP)の NMC エピタキシャル薄膜における放電容量のサイクル特性評価結果を示している。均一組成の NMC と比較して、傾斜組成の UP は低レート条件下において放電容量が単調減少する傾向を呈したが、1C レートにおいては同等の高い放電容量を維持した。特筆すべきは、10C 以上の高レート条件下において UP の放電容量が NMC を凌駕した点であり、これは UP の化学的安定性に起因する優れたサイクル特性を示唆する結果である。

Fig. 2 には Ni, Mn, Co 各元素の L 吸収端における XANES スペクトルを示す。上段の PEY 測定は薄膜最表面を、下段の PFY 測定は薄膜内部のバルク領域を反映している。PEY 測定で観測されたピーク位置の比較分析から、最表面において NMC と UP 間に価数の顕著な差異は認められず、UP の最表面における NMC 領域が均一組成の NMC と同等の電子状態を有することが確認された。

一方、PFY 測定における分析結果から、UP の薄膜内部バルク領域において Mn は NMC と同様の電子状態( $\text{Mn}^{4+}$ )を維持する一方、Ni に関しては UP が NMC と比較してわずかに高価数( $\text{Ni}^{3+}$ )へシフトし、対照的に Co は NMC と比較して低価数( $\text{Co}^{2+}$ )へのピークシフトが観測された。本測定結果から、傾斜組成構造の導入により、薄膜最表面から基板界面にかけて Mn が  $\text{Mn}^{4+}$  で一定を保ちつつ、Ni は  $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$  への高価数シフト、Co は  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  への低価数シフトという電子状態の勾配が生じていることが明らかとなった。

これらの傾斜組成構造特有の電子状態分布が、高レート充放電条件下における優れた化学的安定性の発現機構に寄与している可能性が考えられる。今後の研究展開として、UP と濃度勾配方向を反転させた DOWN 構造についても同様の XANES 測定を実施し、特異な電子状態の発現メカニズムとその普遍性の検証を進める予定である。

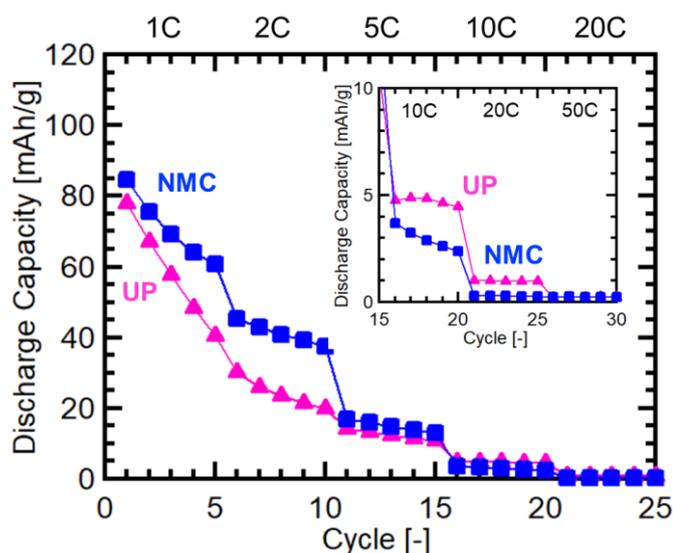


Fig.1 Cycle performance of discharge capacity between NMC (blue) and UP (pink). Inset shows the magnified views in high-C rates.

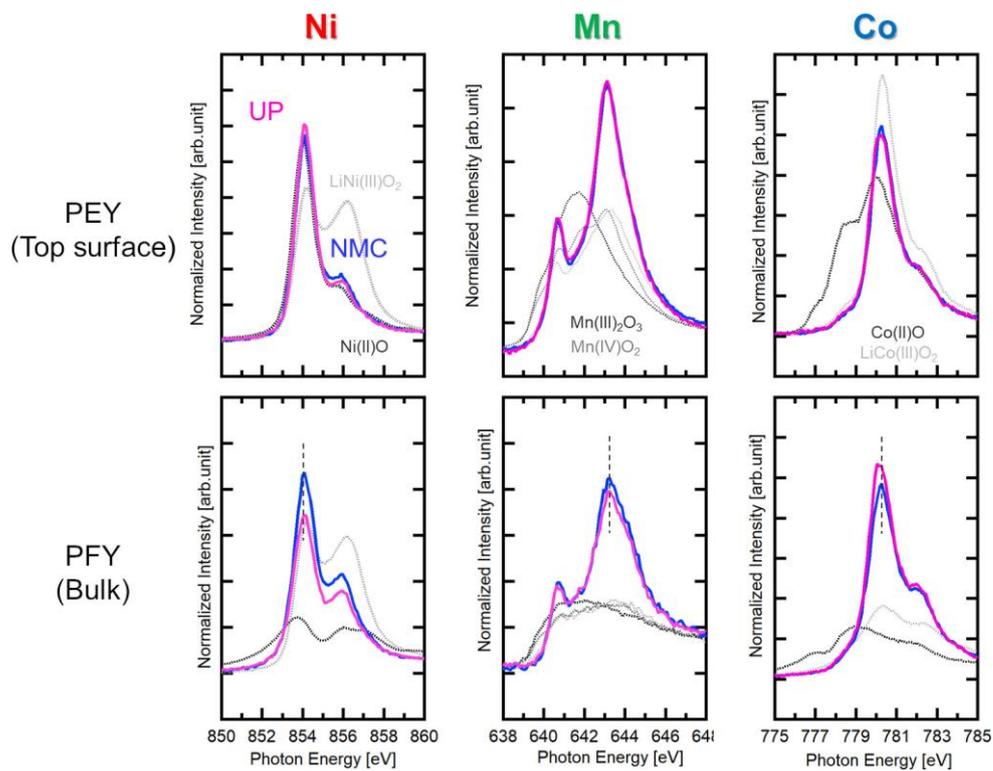


Fig.2 XANES spectra of Ni, Mn, Co L-edge  
(Upper: PEY mode, Bottom: PFY mode).

### 参考文献

- [1] Adv. Energy Mater. 6, 1601417 (2016).
- [2] Rev. Sci. Instru., 90, 093901 (2019).

### 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は 2025 年（令和 7 年）応用物理学会秋季学術講演会にて成果公開予定である。