

2017B1816

BL14B2

## 時間分解 XAFS 測定による充放電過程における電池材料の解析 Analysis of Battery Material in Charging and Discharging by Time-Resolved XAFS

谷田 肇, 岩井 良樹, 高尾 直樹, 松本 匡史, 今井 英人  
Hajime Tanida, Yosiki Iwai, Naoki Takao, Masashi Matsumoto, Hideto Imai

(株)日産アーク  
NISSAN ARC, LTD.

車載用リチウムイオン二次電池の高速充放電中の正極材料内のリチウム挿入脱離プロセスのメカニズム解明を目的とし、Time Gating 法による透過 XAFS 法を適用した。Li(Ni, Mn, Co)O<sub>2</sub> を正極とする電池試料に対して、高電位領域の 3.5-3.8 V と 3.9-4.2 V の間の電位ステップ後 10 秒間に、1 秒毎の Mn、Co、Ni の K 吸収端 EXAFS スペクトルを得た。一方、完全に放電する時間が 20 分の 3C のレートと、12 分の 5C のレートで充放電を繰り返す間に、約 30 秒間隔で Quick Scan 測定したスペクトルについても解析を行った。今回行った充電レートおよび XAFS 観測時間においては、XAFS スペクトルの変化は非常に小さく、リチウムイオン二次電池の電気化学反応は正極粒子の最表面近傍でのみ起きていていると考えられる。

**キーワード：** リチウムイオン二次電池、高速充放電、Time Gating XAFS

### 背景と研究目的：

リチウムイオン二次電池は、遷移金属酸化物からなる正極材料にリチウムイオンが挿入・脱離することで、充放電が行われる。単位重量・体積当たりの可動なリチウムイオン量が「容量」、リチウムイオンの移動速度が「出力」、それらの不可逆性が「劣化・長寿命化」に関連しており、材料の構造と電池性能との関連付けが電池材料設計の上で重要である。これまで、この挙動観測には、リチウムイオンの挿入脱離に伴う電荷補償を、遷移金属元素の価数変化として捉えることが行われており、XANES 計測（と第一原理計算によるシミュレーション）が有効であることが示されている[1]。

本研究では、電気化学計測と時間分解 XAFS を組み合わせた手法として、Time Gating 法[2]を用い、車載用蓄電池として利用が進められているリチウムイオン二次電池の反応解析に適用することで、高容量化・高出力化、長寿命化にかかわる直接的な構造—電池特性の情報を得ることを目的とした。高速充放電による電気化学反応と同程度のタイムスケールで元素選択、サイト選択性があり、XANES のシフト量による電荷補償と、EXAFS による構造変化をモニタすることが可能な Time Gating XAFS 法を実際のリチウムイオン二次電池に適用し、正極材料内のリチウム挿入脱離プロセスのメカニズム解明を試みた。

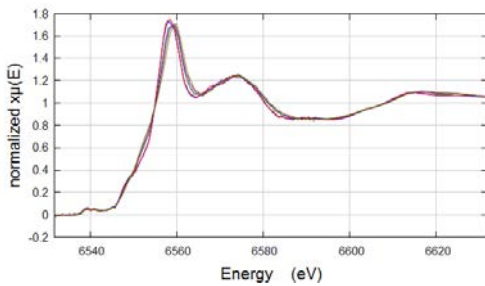
### 実験：

試料は、正極に高速、高出力、高容量電池の標準的な材料として、Li(Ni, Mn, Co)O<sub>2</sub>、負極に炭素を用いたラミネート型リチウムイオン二次電池を測定試料とし、電気化学計測装置を用いて充放電を行い、透過法 XAFS 測定を行った。電気化学計測装置からのトリガ信号を受けて、XAFS 測定プログラムが Quick Scan 測定を開始し、測定開始角度から終了角度まで約 30 秒かけて、往復で測定し続けた。その間の検出器の出力を on the fly で収集して、XAFS スペクトルを得た。電気化学測定装置で試料に電位をかけるタイミングとトリガ信号を出すタイミングを時間制御した測定を繰り返し行い、得られたデータを処理した。急激な電位変化に伴う構造変化を観察するため、電位をステップ状に 0.3 V 変化させて、正極物質の構造緩和が終了すると思われる 10 秒間の過渡状態において、1 秒の時間分解能で、1 点当たりの積算時間が 0.01 秒の EXAFS 解析が十分に可能なスペクトルを得た。電位ステップは充電状態 (SOC) がより低い 3.5 V から 3.8 V の低電

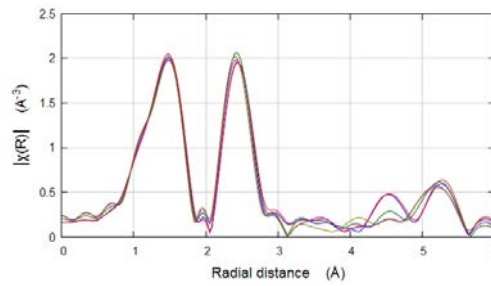
位について、Mn、Co、Ni の測定を、SOC がより高い 3.9 V から 4.2 V の高電位について、Co、Ni の測定を行った。既報[1]の結果から、Mn は電位によるスペクトル変化はあまり見られず、Co は高電位で酸化が進み、Ni は電位による酸化及び構造変化が大きいことが分かっている。また、同じ電位間で、完全に放電する時間が 20 分の 3C のレートと、12 分の 5C のレートで充放電を繰り返す間に、約 30 秒間隔で Quick Scan 測定したスペクトルについても解析を行った。測定は BL14B2 で行い、分光結晶は Si(111)面、Rh コートミラーは 5.5 mrad、試料前のスリットサイズは縦 1 mm、横 5 mm に設定した。測定は透過法で、イオンチャンバーのガスは入射光  $I_0$  に  $N_2$  100%、透過光  $I_1$  に  $N_2$  85% と Ar 15% の混合ガスを用いた。解析は Demeter[3]を用いた。EXAFS カーブフィッティングは Li(Ni, Mn, Co)O<sub>2</sub> の結晶構造より FEFF のシミュレーションを行い、得られたスケール因子のパラメータを用いて、配位数を 6 と固定し、配位距離、Debye-Waller 因子、吸収端位相シフト量を求めた。

結果および考察：

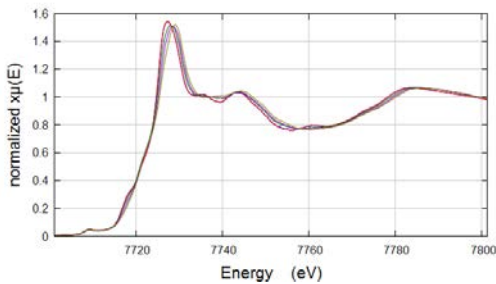
図 1 に電位を数分かけてゆっくりと掃引したときの平衡状態におけるスペクトルを、図 2 に 3.5 V から 3.8 V に電位ステップした時の Mn、Co、Ni の K 吸収端の XANES スペクトル、及びフーリエ変換スペクトルを示す。図 3 には電位によるスペクトル変化に敏感な Ni の K 吸収端について、3.9 V から 4.2 V に電位ステップした時の XANES スペクトル、及びフーリエ変換スペクトル



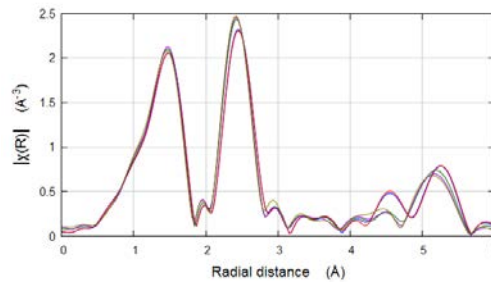
(a) Mn K吸収端 XANES スペクトル



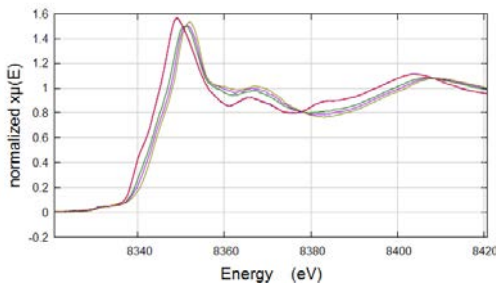
(b) Mn K吸収端 EXAFS フーリエ変換



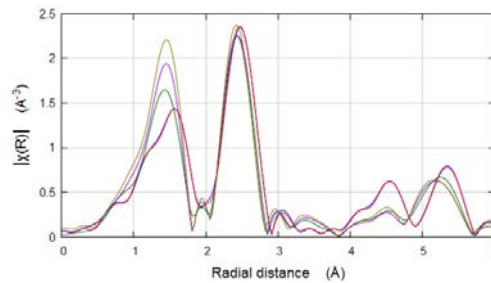
(c) Co K吸収端 XANES スペクトル



(d) Co K吸収端 EXAFS フーリエ変換



(e) Ni K吸収端 XANES スペクトル

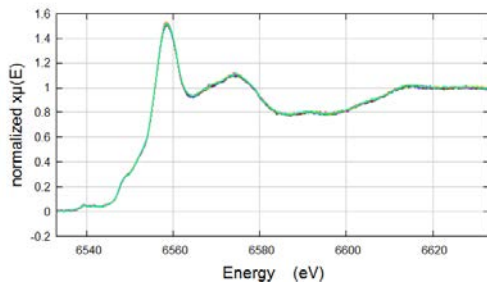


(f) Ni K吸収端 EXAFS フーリエ変換

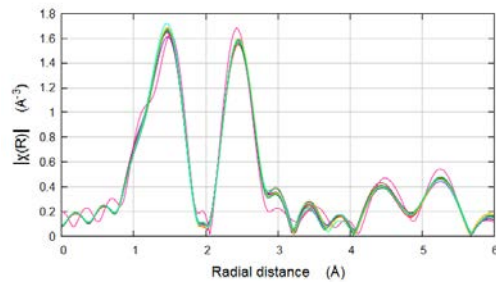
図 1. 平衡電位における XANES およびフーリエ変換スペクトル。

— 3C (3.5~3.8 V), — 3C (3.9~4.2 V), — 5C (3.5~3.8 V), — 5C (3.9~4.2 V)。

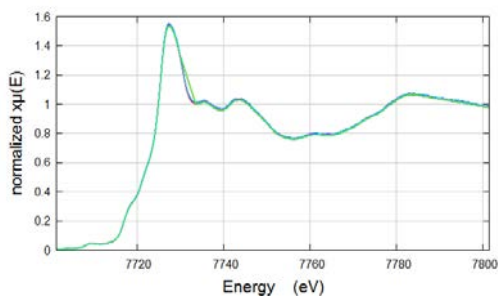
を示す。一部、測定上のノイズ等によるスペクトルの乱れがあるが、電位ステップによる各元素の時間による変化は低電位でも高電位でもほとんど見られない。このことより、0.3 V の電位ステップをかけた時に、Mn、Ni、Co の化学状態の変化が追いつかず、10 秒以内に緩和が起こらないことを示している。



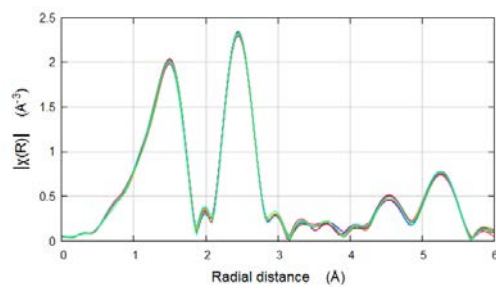
(a) Mn *K*吸収端 XANES スペクトル



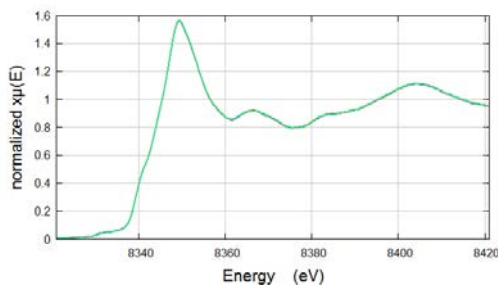
(b) Mn *K*吸収端 EXAFS フーリエ変換



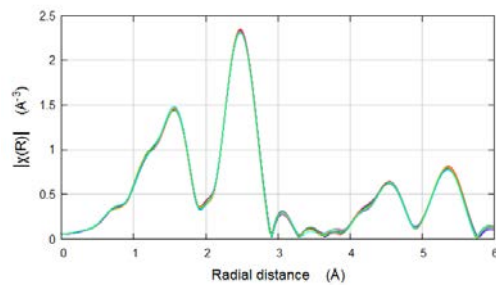
(c) Co *K*吸収端 XANES スペクトル



(d) Co *K*吸収端 EXAFS フーリエ変換

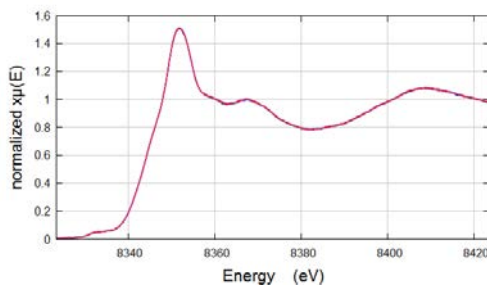


(e) Ni *K*吸収端 XANES スペクトル

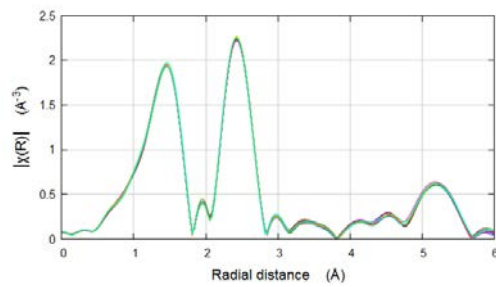


(f) Ni *K*吸収端 EXAFS フーリエ変換

図 2. 3.5 V から 3.8 V への電位ステップ後の 1s 毎の XANES およびフーリエ変換スペクトル。  
 -0~1 秒, -1~2 秒, -2~3 秒, -3~4 秒, -4~5 秒, -5~6 秒, -6~7 秒, -7~8 秒, -8~9 秒, -9~10 秒。



(a) Ni *K*吸収端 XANES スペクトル



(b) Ni *K*吸収端 EXAFS フーリエ変換

図 3. 3.9 V から 4.2 V への電位ステップ後の 1s 毎の XANES およびフーリエ変換スペクトル。  
 -0~1 秒, -1~2 秒, -2~3 秒, -3~4 秒, -4~5 秒, -5~6 秒, -6~7 秒, -7~8 秒, -8~9 秒, -9~10 秒。

一方、図 4 に 3C 及び 5C の充放電状態における測定及び解析結果について、各元素の吸収端エネルギー  $E_0$ 、最近接である酸素原子との配位距離  $r$ 、Debye-Waller 因子  $\sigma$  の変化を示す。電位の変化は、初期の 3.5 V もしくは 3.9 V から、3C では 0.3 hr、5C では 0.2 hr の時間をかけて、3.8 V もしくは 4.2 V とした。その後、それぞれ同じ時間をかけて、初期の電位に戻し、その初期の電位を保持した。XAFS 測定は電位変化終了後も測定を続けた。 $E_0$  はスペクトルの吸収端前と後のエネルギー領域でベースラインを算出して規格化した後、その吸収端のステップの中点を選んだ。

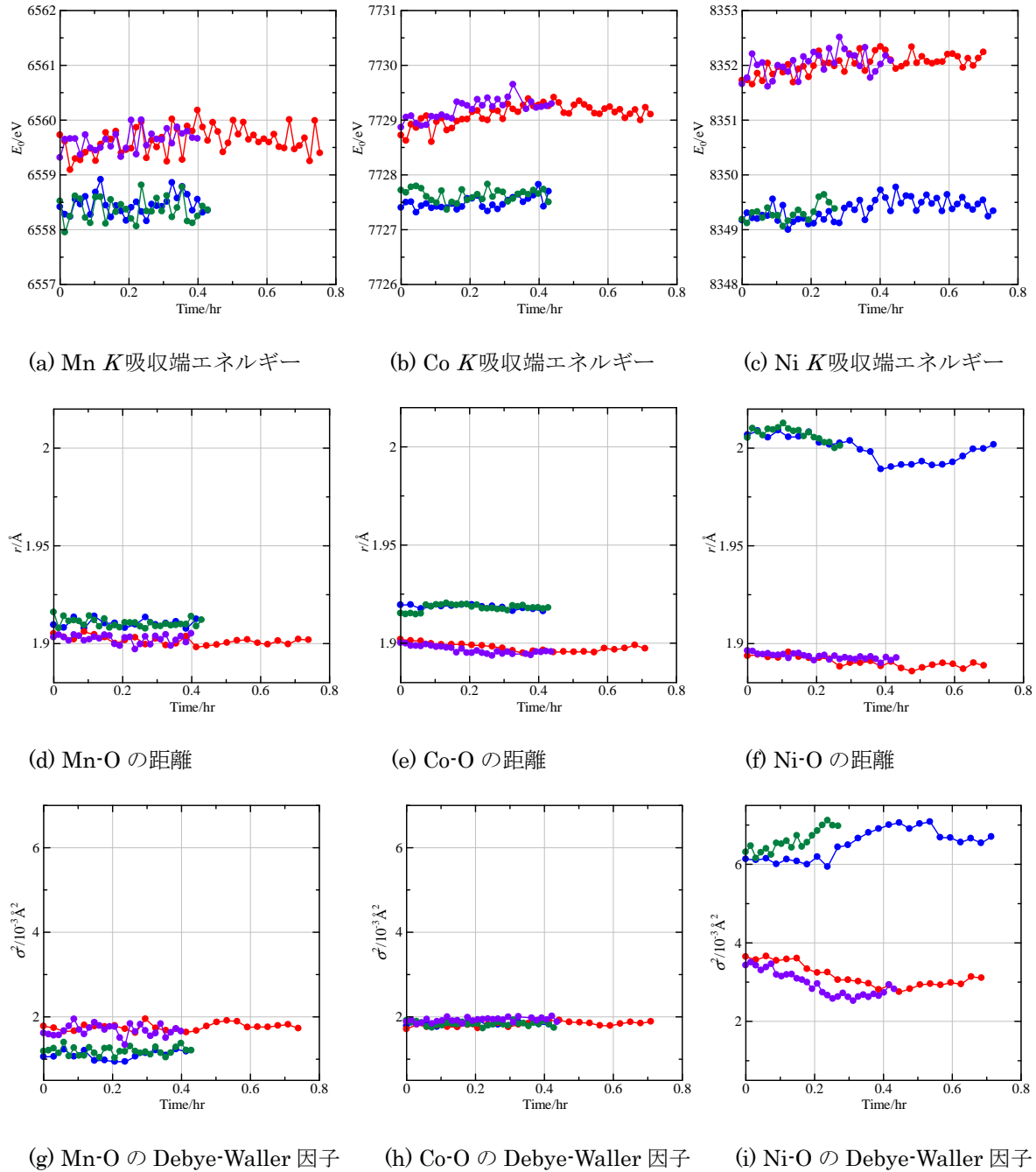


図 4. 充放電サイクル中の吸収端エネルギー  $E_0$ 、最近接酸素原子との距離  $r$ 、Debye-Waller 因子  $\sigma$ 。電位の変化は、初期の 3.5 V もしくは 3.9 V から、3C では 0.3 hr、5C では 0.2 hr の時間をかけて、3.8 V もしくは 4.2 V とし、その後、それぞれ同じ時間をかけて、初期の電位に戻した。

— 3C (3.5~3.8 V), — 3C (3.9~4.2 V), — 5C (3.5~3.8 V), — 5C (3.9~4.2 V)。

それぞれの電位で、既報[1]の結果と同様の変化があり、3C もしくは 5C の電位変化においては、Mn、Ni、Co の化学状態が変化していることが確認されたが、3C と 5C であまり違いが無い。3C 及び 5C の測定開始時は、その電位において、30 分以上時間を掛けて緩和させ、XAFS スペクトルで変化を確認した状態であり、その平衡状態と違い、充放電中は化学状態の変化が遅れている可能性がある。Ni に関しては Jahn-Teller 効果[4]により、構造が歪みやすい。 $\sigma$  の値が充電に伴い低電位では小さく、高電位では大きくなり、5C と 3C で差があることから、電位の変化する速度に追従して Ni 周りの局所構造の歪みが早いことが分かる。ただし、 $E_0$  や  $r$  が変化するほど大きな変化では無いことが分かる。

#### 今後の課題：

電気化学計測と連動した XAFS 解析により、正極材料の充放電挙動の解析を試みたが、正極粒子のバルクの平均構造を見ている XAFS の結果では変化を捉えることが出来ず、高速充放電時の電池の電気化学反応は粒子最表面近傍のみで起こっていると考えられる。本研究で用いたマイクロサイズの正極材料に対しては、分析深さが大きい硬 X 線を用いた XAFS では、その変化を十分に捉えることができないので、表面割合の大きな微粒子系の正極材料や平板モデル電極における観測が望まれる。

#### 参考文献：

- [1] K. Kubobuchi *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **120**, 142125 (2016).
- [2] M. Tada *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4310 (2007).
- [3] B. Ravel and M. Newville, *J. Synch. Rad.*, **12**, 537 (2005).
- [4] A. Rougier, C. Delmas and A. V. Chadwick, *Solid State Commun.*, **94**, 123 (1995).

---

(Received: August 3, 2020; Accepted: January 22, 2021; Published: January 27, 2021)