

令和 6 年 6 月 27 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2023

課題番号：19K05550

研究課題名(和文) 真に動作中蓄電池挙動解析に有効なoperando軟X線XAFS計測技術の開発

研究課題名(英文) Development of operando soft X-ray XAFS analysis technique for secondary batteries during charge/discharge operation

研究代表者

中西 康次 (Nakanishi, Koji)

兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所・准教授

研究者番号：70572957

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン電池(LIB)正極活物質である $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM)の電荷補償機構について、硬X線による3d遷移金属のみではなく、軟X線を用いてNi、Co、Mn L吸収端のほか、O K吸収端XAS測定を実施し、全元素測定による詳細な電荷補償機構解析を試みた。試料として組成比の異なるNCM電極を用いた。この結果、Niは2価から4価の酸化/還元反応を示した一方、Coの変化はごくわずか、Mnは全く反応せず、そして金属ではない酸素も酸化/還元反応を示すことが明らかとなった。電荷補償はNi、Co、Mnの組成比に関わらずNiが主に担うが、一方で酸素もこれに寄与していることも明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

LIB NCM系電極は現在の電気自動車においても採用されているが、高性能化を実現可能とする新規蓄電池材料を開発するには既存材料の充放電反応機構を詳細に理解し、新規材料設計へとフィードバックする必要がある。軟X線分析を用いた本研究結果から、3d遷移金属だけではなく、アニオンである酸素の寄与を明らかにすることができ、これによりアニオンの改質を念頭に入れた新規材料設計を提案できたことは大きな意義である。

研究成果の概要(英文)：We attempted to analyze the charge compensation mechanism of  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  (NCM), a cathode active material for lithium-ion batteries, using not only hard X-ray 3d transition metals but also soft X-ray Ni, Co, and Mn L absorption edges as well as O K absorption edge XAS measurements to obtain a detailed all-element measurement. NCM electrodes with different composition ratios were used as samples. The results showed that Ni exhibited divalent to tetravalent oxidation/reduction reactions, while Co showed negligible change, Mn did not react at all, and oxygen, which is not a metal, also exhibited oxidation/reduction (redox) reactions. The charge compensation is mainly carried out by Ni regardless of the composition ratio of Ni, Co, and Mn, while oxygen also contributes to the charge compensation.

研究分野：放射光科学、分析化学

キーワード：リチウムイオン電池 放射光科学 三元系正極 電荷補償機構 軟X線吸収分光

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) リチウムイオン二次電池 (LIB) は蓄電デバイスとして 1991 年にソニー株式会社が商用化に成功した後、日本メーカーが牽引して小型モバイル機器等で広く利用されてきた。しかし近年では、マンパワーやコストパフォーマンスで勝る中国や韓国メーカーが台頭して日本の出荷シェアを大きく逆転している。高い技術力を誇る日本メーカーの活路は電気自動車や電力貯蔵システムなどで利用される大型で高性能な蓄電池開発であるが、これを速やかに実現するためには様々な分析を活用し、現状の LIB 内の充放電反応現象を理解し、その情報を新規材料設計へとフィードバックする必要がある。

一方で、電気自動車などで用いられる商用 LIB は単純に高性能であれば良いわけではない。求められる様々な LIB 性能として、例えばエネルギー密度や出力特性、サイクル特性、安全性、生産コストなどがあるが、いずれかが突出すると他に影響があるためこのバランスが重要視されている。このような背景で LIB 正極活物質の代名詞であった  $\text{LiCoO}_2$  活物質は高価な Co を構成元素に多分に含んでいるため、これに代わって Co の一部をより安価な Ni や Mn、(一部 Al) に置き換えた三元系と呼ばれる  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  系 (NCM 系) が電気自動車用の実用 LIB 正極として採用され、研究・開発が進められてきた。現在でも各メーカーにおいて継続して研究されているほか、NCM 系をベースとし、これにその他の遷移金属原子を置換するなど新たな試みもされつつある。

(2) これらの NCM 系正極材料開発における評価方法のうち、蓄電池充放電反応の根幹である電極の酸化 / 還元反応を可視化するための強力なツールとして、放射光を X 線光源とする X 線吸収微細構造 (XAFS) が用いられてきた。透過能の高い硬 X 線とアルミニウムラミネートフィルムによる簡易的な電気化学セル (ラミセル) を用いた硬 X 線 XAFS により、NCM 系正極正極活物質中の 3d 遷移金属はもちろん、添加 4d 遷移金属の測定が民間、アカデミック問わず数多く実施されてきた。一方で、本研究開始当初は  $\text{LiCoO}_2$  やその他の 3d 遷移金属酸化物電極において、理論的なアプローチや一部の化学状態分析手法によりアニオンである酸素も電荷補償に寄与することが示唆され始めていた。しかし、NCM 系をはじめ、その他の正極材料においても遷移金属に注目した研究が主流であり、アニオン改質による LIB 正極高性能化の研究は限定的であった。その原因の一端として、LIB 正極活物質の酸素の酸化 / 還元反応に特化した分析方法が少ないことが挙げられる。上述のように、これまでの LIB 正極評価方法として電極活物質の酸化 / 還元反応を可視化するために硬 X 線 XAFS は強力な手法であるが、軽元素である酸素の分析のためには励起光として軟 X 線を用いた軟 X 線 XAFS を用いる必要がある。しかし、軟 X 線の低透過能のためにラミセルを用いることができず、その装置数も硬 X 線 XAFS に比べて圧倒的に少ない。また、軟 X 線 XAFS は放射光の効率的な利用やビームライン汚染の防止の観点から超高真空条件の測定室であるものが多く、LIB 正極のように脱ガスにより超高真空条件を悪化させる試料を許容できないところもある。さらに、LIB 部材が嫌気性であるにもかかわらず、大気非暴露で電極試料を測定室に導入可能としなければならず、国内においては LIB 正極の軟 X 線 XAFS 測定が可能な装置は非常に限定的である。別途、負極ほどではないが充放電により正極にも有機被膜が形成することが知られているが、軟 X 線 XAFS の典型的な検出手法である電子収量法は試料から放出される電子をシグナルとして検出するため、検出深さが浅く表面敏感な計

測となる。表面の劣化や特異な状態変化を観察することには長けているが、電極活物質の本質的な特性を観察する上では必ずしも有効であるとは限らず、バルクの特性を測定可能な検出方法も必要である。酸化物正極の主要構成元素である酸素の寄与やその影響について、その観察の重要性を認識している LIB 研究者は少なくないが、現実問題として軟 X 線 XAFS 計測についての物理的な課題が多く、硬 X 線 XAFS と同様に汎用で利用可能な軟 X 線 XAFS 計測技術の開発が囑望されていた。

## 2. 研究の目的

本研究では上述の通り、NCM 系正極材料開発においては汎用技術とは言い難い軟 X 線 XAFS 計測技術の開発を行い、また、この計測技術を用いて電気自動車用正極材料として主流の NCM 系正極材料の評価を実施することを目的とする。

## 3. 研究の方法

(1) 本研究申請時では研究代表者は立命館大学に所属しており、立命館大学 SR センターにおいて軟 X 線装置の運用や LIB 正極の軟 X 線 XAFS 計測技術の開発に従事していたが、採択と同時期に兵庫県立大学に所属が変更となり、本研究の基盤技術である軟 X 線 XAFS の利用環境が大きく変更となった。申請書にも、「必要に応じて立命館大学 S R センター以外の放射光施設の利用を行う」旨を記載したが、実際に本研究の主は SPring-8 BL27SU で実施することとした。通常は BL27SU 既設の測定室を用いて実験を行うが、本研究を実施するためにはこれとは異なる仕様の計測室が必要であったため、装置を新規に開発した(後述参照)。この装置を用いて NCM 系正極の軟 X 線 XAFS 測定を実施した。

(2) NCM 系正極の活物質として、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  (NCM333)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  (NCM622)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  (NCM811)を用い、それぞれ Ni  $L_3$  吸収端、Co  $L_3$  吸収端、Mn  $L_3$  吸収端、ならびに O K 吸収端 XAFS 測定を実施した。シグナル検出は試料電流による全電子収量検出、ならびに SDD とデジタルシグナルプロセッサを用いた部分蛍光収量検出により行った。これらの NCM 系電極の初期サイクルの各充電状態 (SOC) での軟 X 線 XAFS 測定を実施し、各吸収端の XAFS スペクトル変化を観察した。

## 4. 研究成果

(1) 図 1 に開発した軟 X 線 XAFS 計測装置を示す。本装置は BL27SU 光学系の真空汚染を防ぐための 差動排気システム、トランスファーベッセルを用いて大気非暴露にて NCM 系正極を輸送、挿入可能な 大気非暴露試料導入室、NCM 系正極のバルクのシグナルを検出可能な高感度シリコンドリフト検出器(SDD)を有する 測定室にて

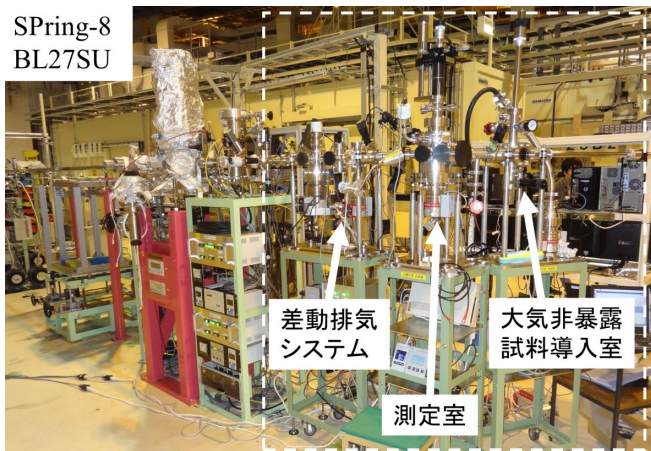


図 1 SPring-8 BL27SU に開発した軟 X 線 XAFS 計測装

構成される。これを BL27SU の既存計測制御システムに接続して利用した。利用の際には BL27SU の既設装置と交換して利用を行う。いずれも高真空装置であるが、NCM 系電極試料導入による真空汚染が問題無いことやトランスファーベッセルにより、大気非暴露にて嫌気性試料を輸送できること、部分蛍光収量に依る XAFS スペクトルのデータ精度などを確認し、NCM 系正極試料の測定を実施した。

(2) 図 2-4 に開発した軟 X 線 XAFS 計測装置で得られた NCM333、NCM622、NCM811 の軟 X 線 XAFS スペクトルを示す。いずれの正極においても Mn は充放電に依るスペクトル変化が無く、電荷補償には寄与していないと考えられる。放電末から充電(SOC0→SOC100)においては Ni、Co、O にはスペクトル形状の変化が見られ、このスペクトル形状が充電末から放電末(SOC100→SOC0)においては可逆的に元のスペクトル形状に戻る様子が可視化されている。

個別に各吸収端のスペクトル形状を比較する。Ni  $L_3$  吸収端において、NCM333 の初期 SOC0 では XAFS スペクトルから Ni 2 価の成分(@853 eV)が主要であるが、Ni622、Ni811 では Ni 2 価のみならず 3 価や 4 価(@855.3 eV)の状態が混合していると考えられる。これが SOC0→SOC100 にかけて Ni 4 価成分が大きく増加している。NCM 系は Ni が酸化 / 還元することにより電荷補償の主を担うことが硬 X 線 XAFS から提案・報告されているが、これらの報告と矛盾しない結果が得られた。Co は硬 X 線 XAFS スペクトルからは酸化 / 還元の判断が困難であるが、Co  $L_3$  吸収端のスペクトルからはピークトップの位置が充電とともに高エネルギー側へシフトし、放電により元に戻る様子が見られる。これは SOC0 の 3 価の Co が充電で酸化し、放電で還元されることを示している。ただし、他測定や理論計算等で示される Co 4 価のエネルギー位置まではシフトしておらず、Co の酸化 / 還元の程度は非常に小さいことを示している。つまり、Co は活物質全体の電荷補償の主を担っていないことが考えられる。O K 吸収端 XAFS スペクトルは  $1s_{TM_{eg}}$ 、 $1s_{TM_{t2g}}$  (TM は遷移金属)の混成軌道への遷移に由来するプリエッジピーク部を示している。酸化 / 還元に寄与していなければほとんどスペクトル形状の変化は見られないはずであるが、NCM333、NCM622 では充放電によりそのスペクトル形状が変化していることがわかる。一方で、NCM811 に関しては前者に比べてスペクトル形状の変化は非常に小さい。ここで考察のため、別途測定した  $LiCoO_2$  の Co  $L_3$  吸収端、O K 吸収端のスペクトルを図 6 に示す。Co  $L_3$  XAFS スペクトルは NCM 系と同じく充電によりそれほど大きくエネルギーシフトしていないものの、一方で O K 吸収端は非常に大きくプリエッジピークが変化していることが分かる。これより  $LiCoO_2$  では Co はそれほど大きく酸化 / 還元せず O が酸化 / 還元中心となっているか、もしくは Co の酸化に伴って Co-O 間で大きな電荷輸送が生じていることが推察される。つまり、O K 吸収端スペクトルのプリエッジピークの変化は O に正孔ができることによるものと考えられる。これにより見かけ上 Co のスペクトル変化が小さく、O の変化が大きく見えている可能性がある。いずれにせよ、Co は O の介在により酸化 / 還元に寄与すると仮定すると、NCM 系における O K 吸収端スペクトルの変化の程度もつじつまが合う。

以上より、 $LiCoO_2$  に代わる NCM 系正極においては Ni が主に電荷補償を担うが、Co、O もその一部を担うことが明らかとなった。また、Co は O の介在により電荷補償を担っている可能性が推察される。Co を減らし、Ni 含有比率を向上させる NCM 系の開発が進められているが、 $LiCoO_2$  でカチオンである O の寄与が大きいことから、アニオンの改質による新規正極活物質開発も十分に検討の余地があると考えられ、また、この解析には軟 X 線 XAFS が有効であることも同時に証明できたと考える。

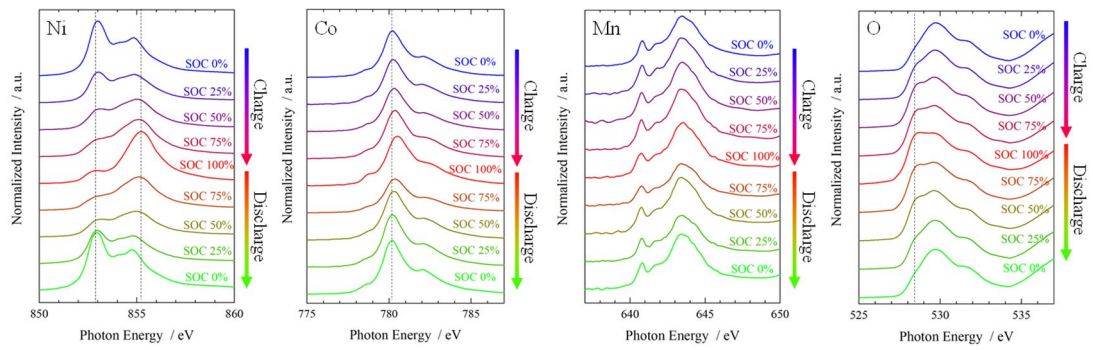


図2 NCM333の軟X線XAFSスペクトル

Ni: Ni L<sub>3</sub> 吸収端、Co: Co L<sub>3</sub> 吸収端、Mn: Mn L<sub>3</sub> 吸収端、O: O K 吸収端

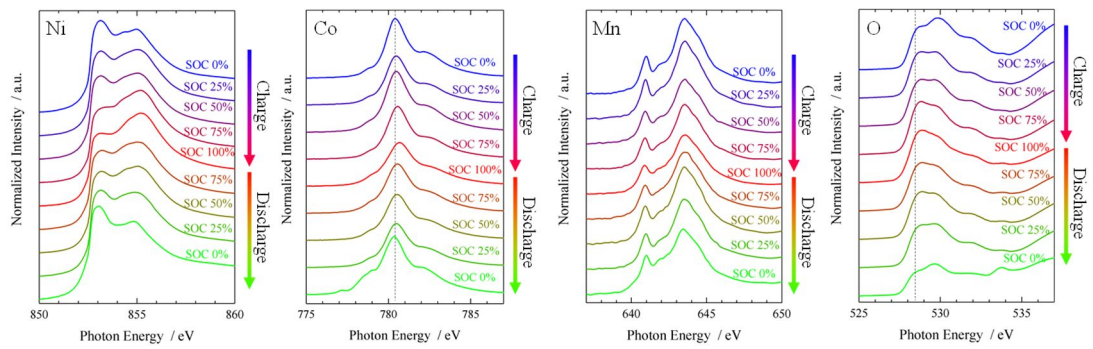


図3 NCM622の軟X線XAFSスペクトル

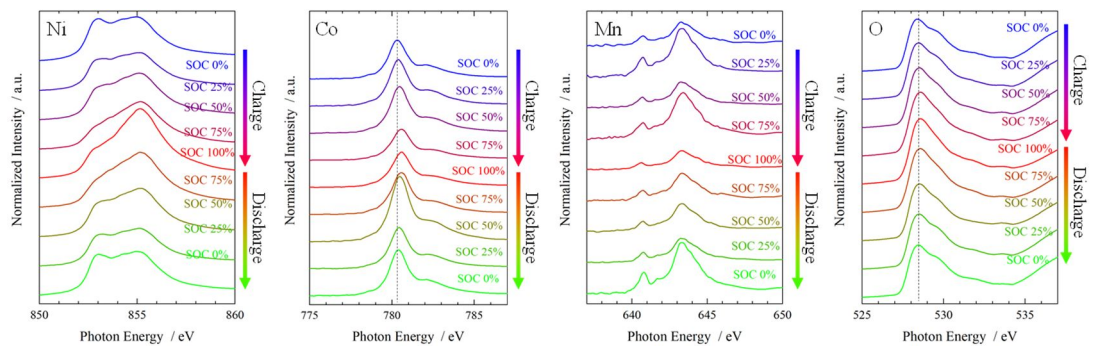


図4 NCM811の軟X線XAFSスペクトル

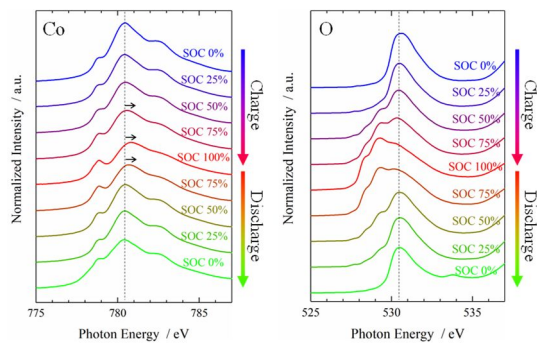


図5 LiCoO<sub>2</sub>の軟X線XAFSスペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 中西康次	4. 巻 第25巻3号
2. 論文標題 動作中蓄電池反応機構解析のための新規X線吸収分光計測技術の開発とその応用	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 応用電子物性分科会誌	6. 最初と最後の頁 95-100
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中西康次
2. 発表標題 次世代蓄電デバイス解析のための operando軟X線XAFS計測技術の開発
3. 学会等名 次世代先端デバイス研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中西康次
2. 発表標題 動作中蓄電池反応機構解析のための新規X線吸収分光計測技術の開発とその応用
3. 学会等名 応用物理学会応用電子物性分科会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中西康次
2. 発表標題 軟X線吸収分光による蓄電池中の 軽元素成分の動作中反応解析
3. 学会等名 関西広域連合グリーン・イノベーション研究成果企業化促進フォーラム（招待講演）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------