

# リチウムイオン電池正極材料の in situ XAFS 解析

野中敬正 豊田中央研究所 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町長湫横道41-1

## In situ XAFS Studies on Cathode Materials for Lithium-ion Batteries

Takamasa NONAKA TOYOTA Central R & D Labs., Inc.

Materials Analysis & Evaluation Div. 41-1, Nagakute, Aichi, 480-1192, Japan

### Abstract

The electronic states and local structures of cathode materials ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ) for lithium ion batteries are studied by means of in situ XAFS (X-ray absorption fine structure) method. Ni and Co K-edge XAFS spectra of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  have been obtained using newly developed *in situ* coin cells. To investigate the electronic and structural changes that accompany capacity fading due to electrochemical cycling and keeping the batteries at high temperatures, cells with different cycling states and operating conditions (temperature, time) were prepared. A good correlation between the range of chemical shifts of Ni K-edge upon charging and the capacity of the cell was observed. From analysis of EXAFS data, capacity fading was found to be closely related to Jahn-Teller distortion of the  $\text{NiO}_6$  octahedron.

We have also attempted to investigate whether the Ni valences change homogeneously in a grain of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  during charging/discharging. *In situ* XAFS measurements using X-ray microbeam with the size of about  $1\text{--}2\ \mu\text{m}$  were applied to measure position dependencies of Ni (Co) valences in a grain. No apparent differences depending on positions were observed for all types of the cells.

### 1. はじめに

リチウムイオン電池は、電圧が従来の鉛蓄電池やニッケル水素電池より2~3倍高いため軽量かつハイパワーであるという特徴を持つ。さらには長寿命であるというメリットも有する。こうした特徴を活かして、携帯電話、ノートパソコンなどの小型電子機器における使用量が急増していることは周知の通りである。一方、環境に対する取り組みが必須項目になりつつある自動車業界においても、リチウムイオン電池への期待は益々高まるばかりである。燃料電池車、電気自動車、ハイブリット車のいずれにおいても、軽量、ハイパワー、長寿命な二次電池の存在が求められている。こうした背景の下、リチウムイオン電池の高性能化へ向けた開発競争が世界規模で精力的に行われている。

リチウムイオン電池開発における幾多の要求項目の中でも、“さらなる長寿命化”は極めてプライオリティの高い項目である。特に自動車利用においては、温度、振動等が過酷な条件下において長期間に渡り安定した性能を発揮する必要があるため、要求される耐久性能も非常に高い。そうした耐久性能が高い電池を開発するためには、まずは“敵を知ること”、すなわち電池性能が劣化する要因を探ることが肝要であろう。本稿では、電池性能劣化現象を解明するための手段の一つとして放射光利用 XAFS が用いられた例について紹介する。

リチウムイオン電池の劣化現象と一口に言っても、その実際の内容は多岐に渡る。その中でもよく知られており且つ重要な現象は“サイクル劣化”と“保存劣化”である。サイクル劣化とは、電池充放電を繰り返すと次第に電池容量が低下する現象である。一方、保存劣化とは、充電状態の電池を長期間放置しておくとき次第に電池容量が低下する現象であり、特に高温下で放置した場合に顕著にあらわれ

る。本稿で取り扱う劣化現象は、この二種類の劣化現象である。また、リチウムイオン電池は、正極、負極、セパレータ、電解液、集電体などの構成要素からなる複合系であるため、劣化現象が電池のどの要素で起きているのか、あるいは複数の要素で起きているのかについて常に注意を払う必要がある。本研究では、確実に劣化の一要因であることが知られている正極材料を対象を絞り XAFS 解析を行った。本稿の前半では正極材料の Ni-K 吸収端の in situ XAFS 解析<sup>1,2)</sup>について、後半では X 線マイクロビームを用いた正極材料の in situ マイクロ XAFS 解析<sup>3)</sup>について述べる。

### 2. リチウムイオン電池正極の in situ XAFS 解析

本研究で解析対象とした材料は、次世代正極材料の候補の一つである層状化合物  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  である。Ni を主成分とする正極材料は現在広く用いられている Co 主成分の  $\text{LiCoO}_2$  よりも電気容量が大きく、コスト面においても有利である。また、本材料は Co を含まない  $\text{LiNiO}_2$  に比べると、充放電に伴う結晶型の変化も少なく安定である。(電池電圧3.0 V~4.1 V の領域において、ほぼ六方晶を保つことが知られている<sup>4)</sup>)。しかしながら、本材料を正極に用いた電池においても、やはりサイクル劣化および高温保存劣化が存在する。本研究では、正極劣化メカニズム解明の一助とすべく、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  を正極とする様々な状態の電池(作製直後、劣化後など)について、電池劣化に伴う正極材料の局所構造変化、電子状態変化を XAFS により調査した。本系に XAFS 解析を適用するメリットとしては以下のようなことが挙げられる。まず、本材料は、完全な長周期構造を有さないこと、後述するように電池充放電に伴い Ni の価数と局所構造の両方が変化することか

ら、XAFS がその特徴を最大限に発揮できる系であると言える。また、プローブとして透過能の高い X 線を用いることにより、“in situ 測定”，即ち電池として充放電可能な“生きた”状態についての知見を得ることが可能になる。ESR 測定などによっても、Ni の価数、局所構造などについての情報は得られるが in situ 測定は困難である。正極を電池から取り出した上で実施する ex situ 測定においては、ある程度の構造変化は避けられないことが知られており、その点で in situ 測定が可能な XAFS の優位性は自明である。リチウムイオン電池正極材料の in situ XAFS による過去の研究については、材料組成として  $\text{LiNiO}_2$  や  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  を用いた例が報告されている<sup>5-7)</sup>。また、本研究と同種の材料を取り扱った例もある<sup>8)</sup>。しかし、それらの研究は劣化していない正常な電池を対象にしており、劣化後の電池について in situ XAFS 測定を行ったのは本研究例が初めてである。

## 2.1 実験

本研究のために作製した in situ 透過 XAFS 実験用電池セルの模式図を Fig. 1 に示す。X 線の透過能が高い材質 (Be, 厚さ 0.4 mm) のウィンドウを設けたコイン型のセルである。本セルはそのまま XAFS 測定が行えるだけでなく、通常のリチウムイオン電池に遜色ない性能を有し、数百回のサイクル試験に耐えることができるものである。サイクル劣化や保存劣化に伴う正極の状態変化を調査するために、Table 1 に挙げたような様々な状態の電池を準備した。表中の容量 (capacity) は劣化していない電池 (1 サイクル後の電池) の容量に対する相対値である。サイクル劣化 (515 サイクル後) や高温保存劣化 (80°C, 3 日間保存後, 60°C 25 日間保存後) により容量低下が生じていることがわかる。

Ni-K 吸収端および Co-K 吸収端の透過法 XAFS 測定は、SPring-8 産業界専用ビームライン BL16B2 にて実施された。各電池の充電に伴う変化を調査するために 4 つの電池電圧 (3.0 V, 3.8 V, 4.1 V, 4.5 V) のもとで測定を行った。

Table 1 The conditions of cells

The condition of cells		
Cell no.	Condition	Capacity (relative value)
1	Initial state (no treatment)	Not available
2	After one charge/discharge cycle*	100
3	After 515 charge/discharge cycles*	9.5
4	After keeping at 80°C for 3 days**	64.3
5	After keeping at 60°C for 25 days**	14.7

\*The charge/discharge cycling have been done at rate of 1mA/cm<sup>2</sup> in the range of voltage from 3.0V to 4.1V.  
\*\*Kept at charged state which corresponds to a voltage of 4.1V.

## 2.2 結果と考察

得られた Ni-K 吸収端 XANES スペクトルの例を Fig. 2 に示す。(なお、本稿では Co-K 吸収端の結果については割愛する)。電池の状態、電圧によって吸収端エネルギーが異なること、即ちケミカルシフトが生じていることが見て取れる。これらの差をより明確にするために電池電圧に対して吸収端ピークエネルギーをプロットしたものを Fig. 3 に示す。ここで言う吸収端ピークエネルギー ( $E_p$ ) とは吸収係数が最大値を示すエネルギーのことである。電池充電に伴う高エネルギー側へのケミカルシフトは Ni の平均価数の増加を反映していると考えられる<sup>5)</sup>。リチウムイオン電池では、充電に伴い  $\text{Li}^+$  イオンが正極から負極に移動し、放電に伴い負極から正極に移動する (Fig. 4)。この  $\text{Li}^+$  イオンの脱離・挿入に伴い、正極内の電荷バランスを保つために、充電時には 3 価の Ni が次第に 4 価に

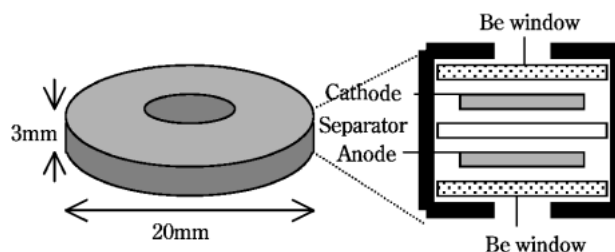


Figure 1. Schematic drawing of the in situ coin cell.

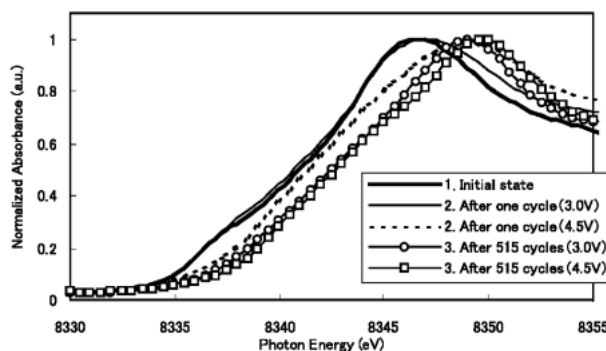


Figure 2. Ni K-edge XANES spectra of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ .

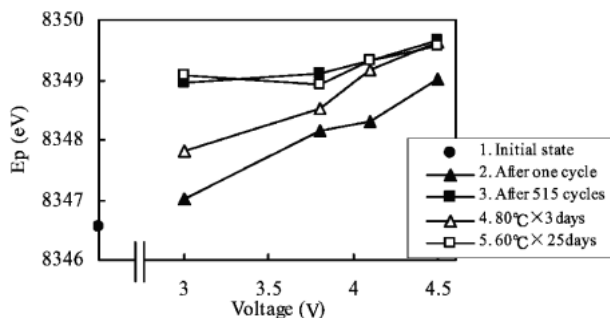


Figure 3. Graphical comparisons of the edge peak energies ( $E_p$ ) as a function of the voltages for Ni K-edge XANES spectra.

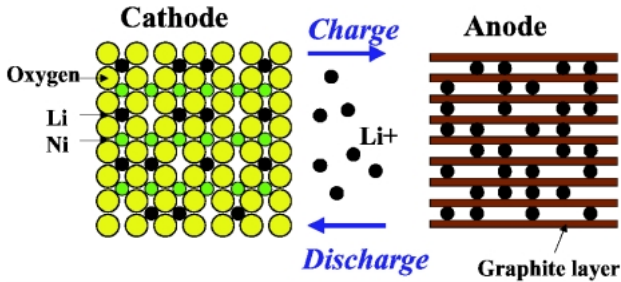


Figure 4. Schematic diagram of lithium-ion battery.

変化していき、放電時には4価から3価へ変化していく。従って、この吸収端ピークエネルギーは正極中のLi量を反映しているとも言える。Fig. 3で着目すべき点は、劣化していない電池（1サイクル後）においては充電に伴って2 eV以上のケミカルシフトが見られるのに対して、劣化した電池ではケミカルシフトはわずかであり、充電開始時（3.0 V）から既にNiが高価数な状態にあることである。この事実は、劣化した電池においては負極から正極に戻って来ていないLi<sup>+</sup>イオンが存在していることを示唆している。また、充電に伴うケミカルシフト量と電池容量（Table 1参照）との間には良い相関が見られることがわかる。これは、電流発生の手助けであるLi<sup>+</sup>イオンの減少が電池容量の低下に直接結びつくためであると解釈できる。

次に、EXAFS フーリエ変換スペクトルの例を Fig. 5 に示す。1.5 Å に第一隣接の六配位 Ni-O ピーク、2.5 Å 付近に第二隣接の六配位 Ni-Ni(Co) ピークが見られる（Fig. 6 の結晶構造図参照）。初期状態（initial state）の Ni-O ピーク強度は、その他の電池のピーク強度よりも小さくなっていることがわかる。これは、低スピン状態にある Ni<sup>3+</sup> 周辺の Ni<sup>3+</sup> の (NiO)<sub>6</sub> 八面体が Jahn-Teller 歪みを起こしやすいことに起因している。歪んだ八面体配位の場合（ここでは長い結合距離の Ni-O 2つと短い結合距離の Ni-O 4つ）、フーリエ変換の実部と虚部の干渉によりフーリエ強度が著しく減少することが知られている<sup>5)</sup>。Ni-O ピークのフーリエ強度を電池電圧に対してプロットしたものが Fig. 7 である。劣化していない電池では、充電に伴いフーリエ強度が増加しているのに対して、劣化後の電池では高い値を保ったまま余り変化しない。即ち、劣化していない電池では歪んだ (NiO)<sub>6</sub> 八面体が次第に正八面体へと変化していくのに対して、劣化後は充電前から正八面体が支配的な状態にあると解釈できる。これらの八面体歪みの変化は、Jahn-Teller イオンである Ni<sup>3+</sup> から非 Jahn-Teller イオンである Ni<sup>4+</sup> への変化に対応していると考えられる。その証拠に、Ni の価数変化を示す Fig. 3 と歪みの指標である Fig. 7 の傾向は酷似している。

フーリエ変換スペクトルからフィッティング解析によって導いた Ni-O 平均結合距離を Fig. 8 に示す（厳密には

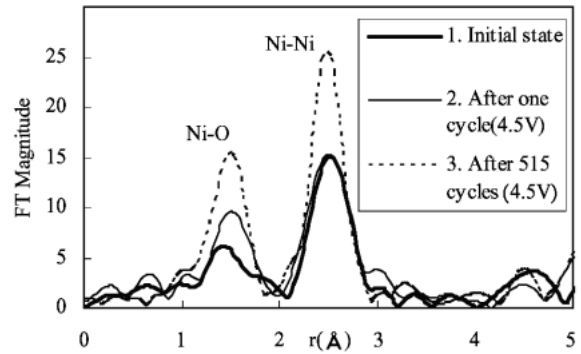
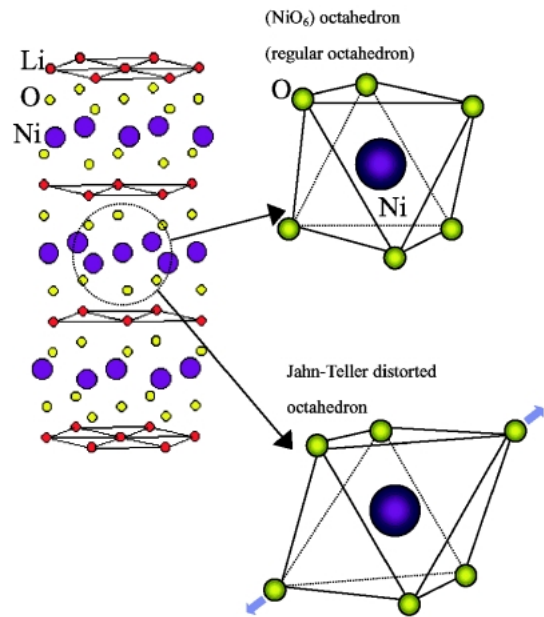
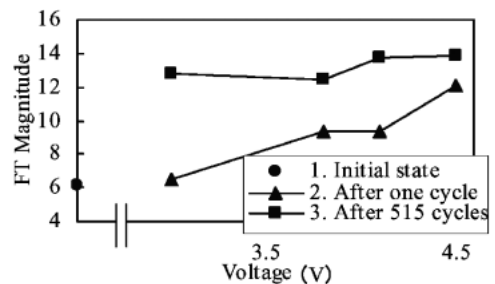
Figure 5. Fourier-transforms of Ni K-EXAFS spectra for LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>.Figure 6. Crystal structure of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> and local structures around Ni atoms.

Figure 7. A comparison of the heights of Ni-O peaks in FT spectra as a function of the voltages.

異なる結合距離を考慮に入れた複数シェルフィッティングを行うべきであるがここでは1シェルでフィッティングしている)。劣化している電池では充電に伴う結合距離の減少が見られるのに対し、劣化後の電池では短い距離のま

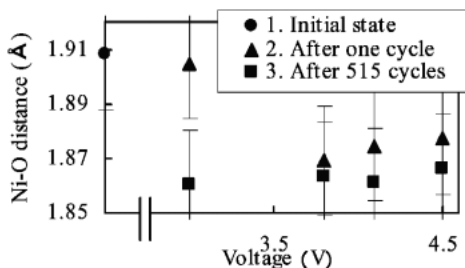


Figure 8. A comparison of the averages of Ni-O distances as a function of the voltages.

まで変化はわずかである。これも、イオン半径の大きい  $\text{Ni}^{3+}$  からイオン半径の小さい  $\text{Ni}^{4+}$  への変化に対応していると思われる。

以上の結果をまとめると、劣化していない電池では ( $\text{Ni}^{3+}$ , 歪んだ ( $\text{NiO})_6$  八面体, 長い Ni-O 結合距離) → ( $\text{Ni}^{4+}$ , ( $\text{NiO})_6$  正八面体, 短い Ni-O 結合距離) という変化が生じているのに対して、劣化後の電池では、( $\text{Ni}^{4+}$ , ( $\text{NiO})_6$  正八面体, 短い Ni-O 結合距離) という状態を保ったままほとんど変化していないと言える。これらの結果は、劣化前の電池で正極・負極間を行き来していた  $\text{Li}^+$  イオンが、劣化すると負極から正極に戻らなくなってくるという単純なストーリーで説明づけることができる。一見すると当たり前の結果のようにも思えるが、Ni の平均価数、( $\text{NiO})_6$  八面体の歪みの程度、Ni-O 平均結合距離の 3 つのパラメータが予想通りの相関関係を呈することは必ずしも自明ではない。今回の実験結果は「何故劣化すると  $\text{Li}^+$  イオンが負極から戻らなくなるのか？」という問題を今後考えていく上で貴重なデータになると考える。例えば、一つの仮説に過ぎないが、劣化後の電池では ( $\text{NiO})_6$  八面体の領域が空間的に固まりクラスタを成しているために  $\text{Li}^+$  イオンの挿入が困難になっているのではないかと、といったモデルを構築することもできる。また、詳しくは述べなかったが、XAFS の結果を見る限り“サイクル劣化”と“保存劣化”によって生じる正極の変化は本質的に同じであることがわかった。これも本実験で得られた有用な知見の一つであろう。

### 3. リチウムイオン電池正極の in situ マイクロ XAFS 解析

前項で解析対象とした正極材料  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  は、実際の電池内では直径が  $10\sim 20\ \mu\text{m}$  の球状粒子に形成されたものが用いられている。電池の劣化現象を考える上でこの正極粒子内あるいは異なる粒子間において Ni の価数が均一か否かについて知っておくことは大変意義深い。もし、充放電の際に  $\text{Ni}^{3+}$  から  $\text{Ni}^{4+}$  への変化が粒子内で不均一に進行しているとすれば、そして、その不均一性が劣化前後で異なるとすれば、我々の劣化現象の描像に大幅な修正を迫られるからである。また、効率的な充放電を目指す正

極開発の現場においてもこうした知見は有用であろう。そこで本実験では、 $1\sim 2\ \mu\text{m}$  角の X 線マイクロビームを用いたマイクロ XAFS 測定により、Ni の価数変化が粒子内で均一に進行しているか否かについて調査した。

#### 3.1 実験

前項の実験と同じく本実験でも in situ 透過 XAFS 測定が可能なコインセルを用いた。前項の実験と異なる点は、正極材料層の厚さを  $100\ \mu\text{m}$  以下に抑えてあることである。これは、X 線マイクロビームの進行方向に沿って正極粒子が複数個存在しないようにするための配慮である。電池劣化による影響を調査するために、異なる状態の 3 セル (1 サイクル後, サイクル劣化品, 高温保存劣化品) を用意した。

実験は SPring-8 産業界専用ビームライン BL16XU<sup>9)</sup> にて実施された。前項の実験と異なりこちらは挿入光源ビームラインである。BL16XU には KB (Kirkpatrick-Baez) 配置楕円ミラーによるマイクロビーム形成評価装置が備えられている<sup>10)</sup>。KB ミラー法によるマイクロビーム形成は容易にエネルギーを変化させることができるという点において、ゾーンプレート法などと比較すると、よりマイクロ XAFS 実験に適していると言える。本システムは数  $\mu\text{m}$  からサブ  $\mu\text{m}$  角のマイクロビームの形成が可能である。ナイフエッジ法によって評価した本実験時のビームサイズは半値幅で  $1\sim 2\ \mu\text{m}$  角であった。本実験のレイアウトを Fig. 9 に示す。マイクロビームは高精度二次元スキャンステージに取り付けられたコインセルに照射される。二次元ステージをスキャンさせながら Ni-K $\alpha$  蛍光 X 線, Co-K $\alpha$  蛍光 X 線, 透過 X 線をカウントすることにより、Ni 濃度マップ, Co 濃度マップ, 透過マップを同時に得ることが可能である。蛍光 X 線の検出には半導体検出器 SSD を用いた。本実験は次のような手順で行われた。まず試料ステージに取り付けられたコインセルの電池電圧を 3.0 V (充電前) に設定する。次に 9.0 keV のマイクロビームを照射し Ni と Co の濃度マップを得る。得られたマップを見て XAFS を測定する位置を定め (粒子中央部, 粒子端部など), いくつかの位置で透過法マイクロ XAFS 測定を行う。同様の手続きを、電池電圧を変化させながら繰り返した。

#### 3.2 結果と考察

Ni 濃度マップ, Co 濃度マップ, 透過マップを Fig. 10 に示す。 $10\sim 20\ \mu\text{m}$  の正極粒子が明確に認められる。Co 濃度マップが完全に Ni 濃度マップに一致することから本実験の空間分解能の範囲内においては Co と Ni が均一に混合されていることがわかる。透過マップと Ni 濃度マップの両者は所謂“ポジネガ”の関係になっている。これは、X 線の進行方向に沿って複数の正極粒子を存在させないというねらいが実現されている証拠である。Fig. 11 に、いくつかの電圧のもとで測定された Ni-K 吸収端マイクロ XANES スペクトルを示す (測定位置は Fig. 10 の

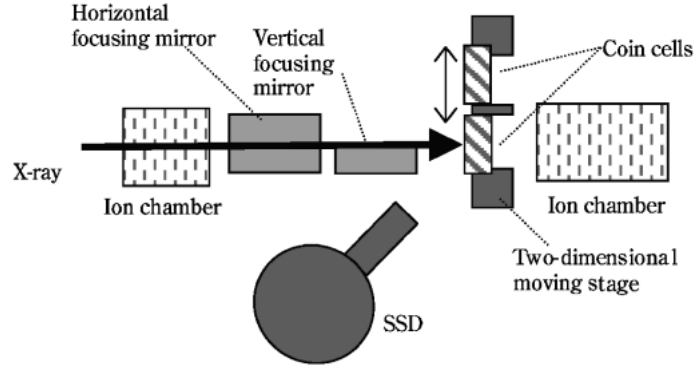


Figure 9. Experimental setup for microscopic XAFS in transmission mode (top view).

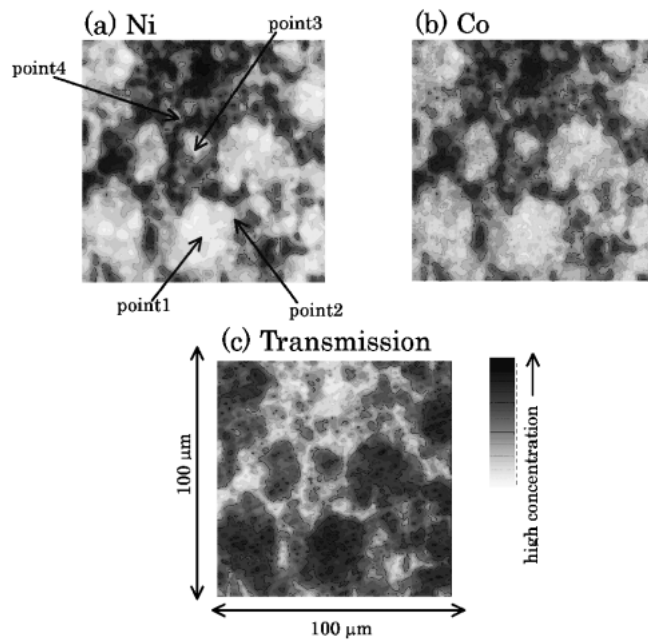


Figure 10. (a) Ni fluorescence map, (b) Co fluorescence map, (c) transmission map for the cell after one charge/discharge cycle. All maps were obtained at initial state (before charging the cell).

point2, 粒子端部に相当, 1 サイクル後の電池)。吸収端ピークのエネルギーは, 充電に伴い高エネルギー側にシフトし, 再放電により元の位置に戻っている。これは前項で述べた通り Ni の価数変化 (3 価⇄4 価) によるものである。マイクロ XANES スペクトルが Ni の価数を議論するために十分なデータ精度を有していることがわかる。幾つかの位置で測定した XANES スペクトルの比較を Fig. 12 に示す。Ni 平均価数の明確な位置依存性は見受けられない。同様の結果が, 他の電圧, Co-K XANES スペクトルにおいても得られた。また, 劣化後の電池においても明確な位置依存性は見られなかった。この結果は, 充放電による Ni, Co 周辺の電子状態変化が, マイクロビームで検知できる空間分解能の範囲内において均一に生じていることを示している。また, 電池の劣化現象を考える上でも, 粒子内あるいは粒子間の不均一性を考慮に入れる必要がない

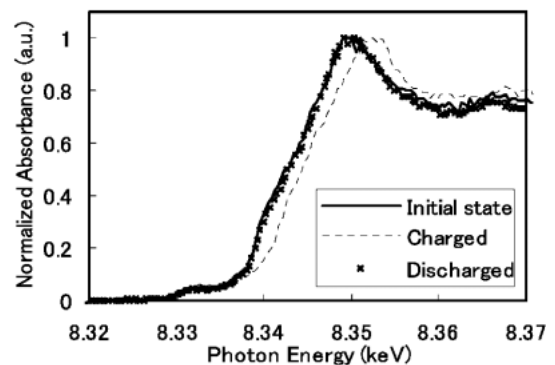


Figure 11. Ni K-edge XANES spectra measured at point2 (the edge of a grain) for the cell after one charge/discharge cycle.

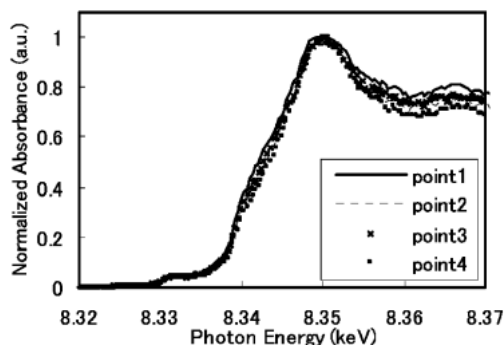


Figure 12. Comparison of Ni K-edge XANES spectra measured at several points for the cell after one charge/discharge cycle (initial state).

ことを我々に教えてくれる。今後、本手法により価数の不均一性が見られるケースがあるかもしれないが、現在までのところ、通常の XAFS によって得られた知見に修正を加える必要はないということがわかった。

#### 4. まとめ

本研究では、リチウムイオン電池正極材料  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  の電池充放電、電池劣化に伴う Ni 周辺の局所構造、電子状態の変化を *in situ* XAFS 解析により調査した。劣化していない正常な電池では  $(\text{Ni}^{3+}, (\text{NiO})_6$  八面体, 長い Ni-O 結合距離)  $\rightarrow (\text{Ni}^{4+}, (\text{NiO})_6$  正八面体, 短い Ni-O 結合距離) という変化が生じるのに対して、劣化後の電池では、 $(\text{Ni}^{4+}, (\text{NiO})_6$  正八面体, 短い Ni-O 結合距離) という状態を保ったままほとんど変化しないという事実を見出した。また、X 線マイクロビームを用いたマイクロ XAFS 測定により、電池充放電に伴う Ni の価数変化は正極粒子内で均一に生じていることがわかった。

今回紹介した一連の実験では、残念ながら製品開発に直接結びつくような決定的な知見を得たとは言いがたい。しかしながら、リチウムイオン電池正極という系において、今回のような手法により有用な知見が得られる可能性があることは十分に示せたと考えている。そういった意味では、電池劣化機構の解明、さらにはその克服と言う道程のス

タートラインに立ったばかりであると言えよう。

#### 参考文献

- 1) T. Nonaka, C. Okuda, Y. Ukyo and T. Okamoto: *J. Synchrotron Rad.* **8**, 869 (2001).
- 2) T. Nonaka: *SPring-8 Research Frontiers*, 1999/2000 83 (2001).
- 3) T. Nonaka, C. Okuda, H. Nakano, Y. Ukyo and Y. Seno: *Physica Scripta* (To be published).
- 4) E. Levi, MD. Levi, G. Salitra, D. Aurbach, R. Oesten, U. Heider and L. Heider: *Solid State Ionics* **126**, 97 (1999).
- 5) I. Nakai, K. Takahashi, Y. Shiraiishi, T. Nakagome, F. Izumi, Y. Ishii, F. Nishikawa and T. Konishi: *J. Power Sources* **68**, 536 (1997).
- 6) I. Nakai and T. Nakagome: *Electrochemical and Solid-State Lett.* **1**, 259 (1998).
- 7) A. N. Mansour, J. McBreen and C. A. Melendres: *J. Electrochemical Society* **146**(8), 2799 (1999).
- 8) C. S. Johnson and A. J. Kropf: *Electrochimica Acta* **47**, 3187 (2002).
- 9) Y. Hirai et al.: *SPring-8 Annual Report 1999*, 100 (1999).
- 10) M. Hasegawa and Y. Hirai: *J. Applied Physics* **90**, 2792 (2001).



#### 野中敬正

㈱豊田中央研究所 分析・計測部

E-mail: nonaka@mosk.tytlabs.co.jp

専門：放射光利用材料解析

#### 略歴：

- 1995年 東京大学理学部物理学科卒業
- 1997年 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士前期課程修了
- 1998年 ㈱豊田中央研究所入社、XAFS 解析に従事
- 1999年 放射光（主に SPring-8）の利用開始、XAFS, XRD, マイクロビームなどの手法を用いて様々な材料（リチウム電池材料、排ガス浄化触媒など）の解析に携わり現在に至る