

## リチウムイオン電池正極材料の 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大字長湫字横道41-1

**要旨** リチウムイオン電池正極材料の候補の一つである  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  について、透過法および転換電子収量法の XAFS 解析を行い、電池の容量低下・反応抵抗増加の要因を探った。サイクル耐久あるいは高温保存耐久試験後の電池では、正極粒子表面に低価数な Ni 原子が存在しており、さらには一部の Ni 原子が電池充放電に伴う系の電荷補償に関与しなくなっていることがわかった。このような正極粒子表面に形成される電気化学的に不活性な低価数 Ni 相 (NiO 様相) が、電池容量低下・反応抵抗増大の要因になっている可能性が示唆された。

## 1. はじめに

リチウムイオン電池は、ニカド電池やニッケル水素電池と比べ、同量の放電エネルギーを確保するのに、体積では6割から8割、重量は約半分という優れた特徴を有している。また、電圧も3倍以上得られるため、ニカド電池やニッケル水素電池の3本分の電圧を1本でまかなうことが可能である。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。低燃費もしくは化石燃料を使用しない環境に優しい自動車（ハイブリット車、電気自動車、燃料電池車など）においては、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の原理は、リチウムイオンを吸蔵・放出できる正極と負極間で、セパレータの微細孔を通してリチウムイオンを往復させ、エネルギーを貯蔵・放出するものである (Fig. 1)。リチウムイオン電池は多くの要素、すなわち正極、負極、電解質、セパレータ、集電体などから構成されているが、その中でも正極は、電池性能を左右するという意味において、極めて重要な要素のひとつである。正極の材料としては、遷移金属酸化物  $\text{LiCoO}_2$  が広く用いられているが、それに代わる新たな正極材料として、ニッケル酸化物を主成分とする材料が近年注目を浴びている<sup>1,2)</sup>。 $\text{LiNiO}_2$  は低コストである点と高容量である点で  $\text{LiCoO}_2$  よりも優れている<sup>3)</sup>。しかしながら、 $\text{LiNiO}_2$  は充放電サイクルに伴う電池性能劣化が大きく、また熱的にも不安定であるという弱点があるため、未だ実用化には至っていない。この弱点を克服すべく、Ni 原子の一部を Co 原子と Al 原子で置換することにより構造的に安定化され

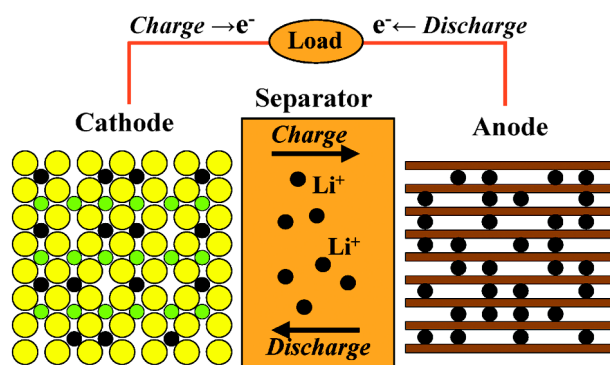
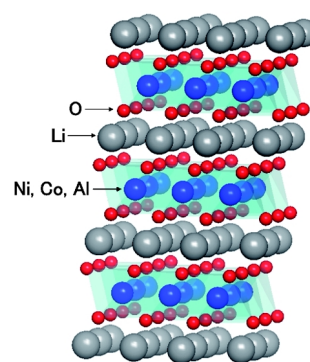


Fig. 1 Schematic diagram of Li-ion battery.

Fig. 2 Structure of  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ .

た  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (Fig. 2) が、現在、次世代正極材料候補の一つとなってきた<sup>4-8)</sup>。 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  は電池充放電過程において単一の三方晶構造を保つことが知られており、これが電池性能劣化の抑制に寄与していると考えられている。しかし、このような構造安定化への試みにも関わらず、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  においても、容量低下や内部抵抗の増加といった電池劣化問題が依然として存在している<sup>9)</sup>。これらの電池劣化は多数回充放電を繰り返

すこと、あるいは高温下で保存することによって発生する。この劣化問題は、自動車などの長期間に渡る性能維持が必要とされる利用において、是が非でも克服すべき重要な問題となっている。

前述したように、リチウムイオン電池は多くの要素から構成されているため、電池劣化のメカニズムは一般的に非常に複雑なものとなっている。しかしながら、本正極材料 ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}$ ) を用いた電池においては、正極材料および正極・電解質界面の変質が劣化の主な要因になっていることが既にわかっている<sup>9)</sup>。また、本材料に類似した  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  を正極材料に用いた系においては、正極活物質と電解質との界面における電荷移動抵抗の増加が劣化の要因になっているという報告例もある<sup>10)</sup>。これらの知見は、表面敏感な分析手法を用いて正極活物質の電子状態・構造に関して調査することが、電池劣化メカニズムを理解する上で非常に重要であることを示唆している。

本研究では、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  粒子の表面近傍の Ni および Co の状態について調査するためのツールとして、He 置換転換電子収量法 XAFS (conversion electron yield XAFS, 以下 CEY-XAFS)<sup>11,12)</sup> の適用を試みた。CEY-XAFS は数 nm から数 100 nm の分析深さを有しており、試料の表面近傍の酸化状態や局所構造についての情報を得ることができる。さらに、CEY-XAFS と従来の透過法 XAFS を組み合わせることにより、正極粒子の表面近傍で平均化された情報とバルク全体で平均化された情報とを比較することも可能である。この二つの手法を組み合わせた分析は、電池劣化メカニズムに関して新たな知見をもたらす可能性を有している。

本研究の目的は以下の 3 つである。(1)新品の電池について Ni および Co の充放電に伴う酸化状態と局所構造の変化を明らかにする。(2)それらの変化が正極粒子表面とバルクで違いがあるか否か調査する。(3)サイクル試験・高温保存試験後の電池が、新品の電池と比べてどう異なっているのか明らかにする。本研究により得られる知見は、本正極材料を用いた電池を開発・利用する上で有用な情報になり得る。また、電池劣化問題を解決するための手掛かりとなることが期待される。

## 2. 実験方法

円筒型 (18650 型) のリチウムイオン電池セルを解体して取り出された正極シートを試料として用いた<sup>9)</sup>。セルは、正極シート、負極シート、電解質 (1M  $\text{LiPF}_6$ )、電解液 (EC : DEC, 体積比 1 : 1)、セパレータ (多孔質ポリエチレン) から構成される。正極シートは、Al フォイルの集電体に厚さ約 20  $\mu\text{m}$  の電極混合物 (重量比 85% の市販  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ , 10% の導電助剤, 5% のバインダ (PVDF)) を塗布したものである。正極活物質は直径 10~15  $\mu\text{m}$  の粒子 (二次粒子) であり (Fig. 3), それぞれの粒

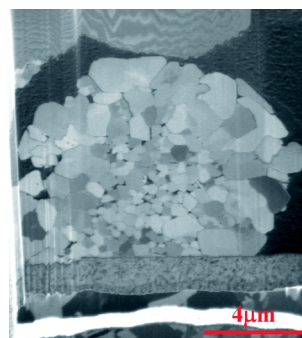


Fig. 3 Cross-sectional focused ion beam-scanning ion microscopic image of a  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  cathode particle.

Table 1 Conditions and capacities of cells from which cathode sheets are produced

Cell condition	Capacity <sup>a</sup> (mAh/g)
Fresh: One charge/discharge cycle	160.0
Cycle test: 1000 charge/discharge cycles at 60°C	122.6
Aging test: Stored at 60°C for a year (100% SOC)	125.0

<sup>a</sup> Discharge capacity obtained at 0.1  $\text{mA cm}^{-2}$  ( $\sim 0.1$  C) at a cut-off voltage of 3.2 V

子はより小さな一次粒子 (数 10 nm~数  $\mu\text{m}$ ) の集合体である。負極シートは Cu フォイル集電体に 95 重量% の人造黒鉛と 5 重量% の PVDF の混合物を塗布したものである。

本研究では、電池劣化に伴う変化について調査するために、以下の 3 つの状態のセルを用意した (新品 (Fresh), サイクル試験後セル (60°C, 1000 サイクル), 保存試験後セル (60°C, 一年間保存))。各セルの作成条件と放電容量を Table 1 にまとめた。サイクル試験は、2.0  $\text{mA cm}^{-2}$  の定電圧モード、60°C の条件下で 4.1 V と 3.0 V 間の充放電を繰り返すことにより実施された。保存試験は、4.1 V の充電された状態で 60°C 高温槽の中で保存することにより実施された。電池充電 (Li イオン脱離) に伴う変化について調査するために、各劣化状態のセルを複数準備し、それぞれを異なった電圧まで充電した後に、グローブボックスの中で解体して正極シートを取り出した。正極材料中の Li 量は ICP 発光分析により求めた。

Schröder らは NiO 薄膜の Ni K 吸収端 CEY-XAFS 測定の実験的解析が約 90 nm であることを実証している<sup>13)</sup>。後述するように、本研究で用いた  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  粒子の表面が Ni-O に近い特徴を有していたことから、本実験における Ni K 吸収端 CEY-XAFS 測定の実験的解析が約 90 nm 程度であると推定した。CEY-XAFS 測定および透過法 XAFS 測定は SPring-8 のビームライン BL16B2 で実施された。Ni フォイルを標準試料に用いて分光結晶のエネルギー較正を行った。EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) スペクトルの解析には、

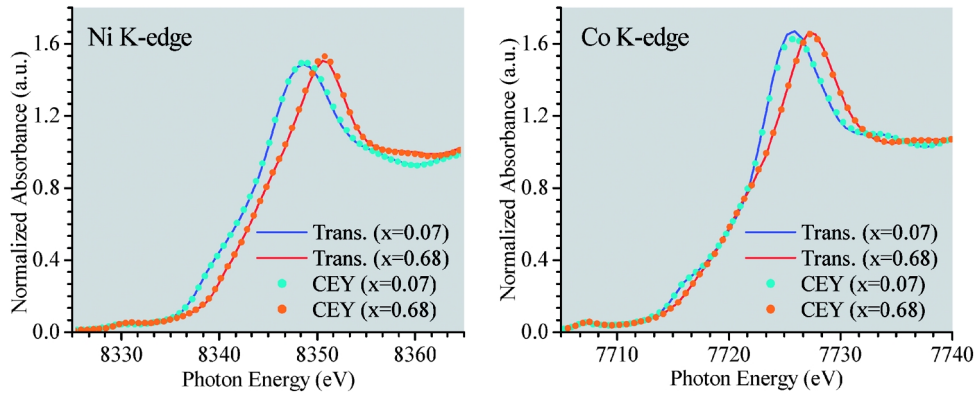


Fig. 4 Representative normalized XANES spectra for  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  at the Ni and Co K-edge obtained in transmission XAFS (Trans.) and conversion electron yield XAFS (CEY).

ソフトウェア REX2000 (リガク) を用いた。位相シフトおよび後方散乱因子の計算にはソフトウェア FEFF (ver. 8.2)<sup>14)</sup>を用いた。

### 3. 結果

#### 3.1 XANES

Fig. 4 に透過法および CEY 法で測定した Ni, Co K 吸収端 XANES スペクトルの例を示す (Fresh セル)。二つの測定法により得られたスペクトルの形状および S/N 比には、ほとんど違いがないことがわかる。これは、両測定法による結果の定量的な比較が十分に可能であることを意味している。電池充電 (Li イオン脱離 =  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  中の  $x$  が増加) に伴い、Ni K 吸収端スペクトルはその形状をおおそ保ったまま高エネルギー側にシフトしている。一方、Co 吸収端スペクトルでは、パターン全体のシフトは見られず、その代わりに、メインピークの位置と形状が変化している。このメインピーク周辺の変化は、Ni K 吸収端のメインピーク周辺の変化に良く似ている。Balasubramanian らは、この変化が Co 周辺の局所構造の変化に起因するものであると主張している<sup>15)</sup>。この主張を支持するように、本結果においても、メインピーク位置と EXAFS 解析により得られた Co-O 距離との間に良い相関関係が得られた (Fig. 5)。

Ni K 吸収端スペクトルでは、全ての状態のセルにおいて、充電に伴う高エネルギー側へのシフトが見られた。しかしながら、エネルギーの絶対値や充電に伴う変化量は、セルの状態、測定手法による違いが見られた。この違いを明確にするために、以下のような定量的な解析を行った。まず、Ni の平均価数を Mansour らによって得られた検量線を用いて見積もった。Mansour らは、吸収端エネルギーのシフトが Ni の形式価数に対して二次関数的に増加することを、価数の異なる標準試料の測定から見出している<sup>16)</sup>。次に、それぞれのセル状態、測定手法について、 $x$  の値 ( $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ) と Ni 平均価数との関係を

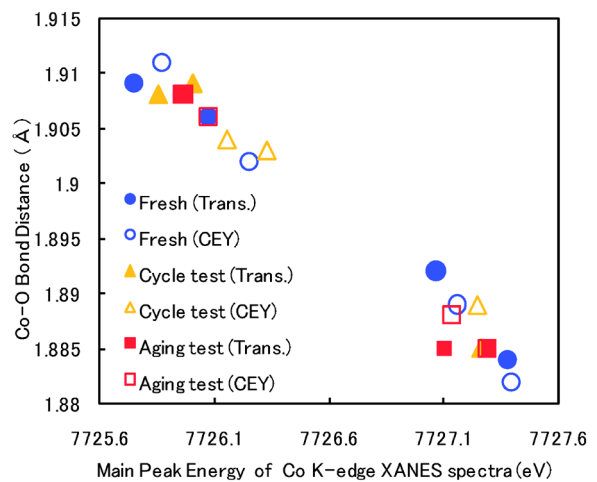
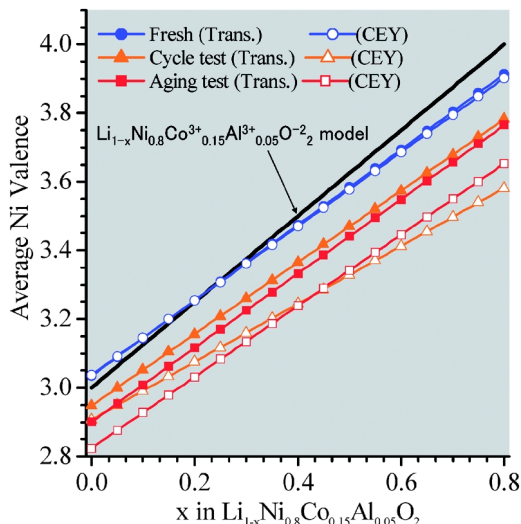


Fig. 5 Relationships between the main peak energies of Co K-edge XANES spectra and Co-O bond distances.

示す近似直線を最小二乗フィットにより求めた。得られた近似直線の比較を Fig. 6 に示す。太線 (model line) は、全ての Co が  $\text{Co}^{3+}$ 、Al が  $\text{Al}^{3+}$ 、O が  $\text{O}^{2-}$  であるという仮定のもとで計算した Ni の平均価数をあらわしている。近似直線の傾き、切片、 $x=0.5$  のときの平均 Ni 価数を Table 2 にまとめた。新品セルのバルク平均 (Trans.) および表面平均 (CEY) をあらわす直線は互いにはほぼ一致しており、これらの直線は上述の model line に近い Ni 価数を示している。これは、新品セルのバルクおよび表面近傍の平均 Ni 価数が、充電に伴いおおよそ 3 価から 4 価に変化していることを意味している。

一方、サイクル試験および保存試験後のセルでは、バルクの Ni 価数が新品セルに比べると明らかに低くなっていることがわかる。表面の Ni 価数はさらに低下しており、近似直線の傾きもバルクに比べると緩やかになっている。また、近似直線の切片も 3 より小さくなっている。これらの事実は、サイクル試験や保存試験によって、特に表面において、低価数な Ni (2 価の Ni) が増えていること、





**Fig. 6** Comparison of approximate lines obtained by least-squares fitting the average Ni valence data, which represents relationships between average Ni valence and  $x$  in  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ . “ $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  model”: the model line obtained by assuming that all Co, Al and O atoms are present as  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{O}^{2-}$ , respectively.

**Table 2** Slopes and intercept of approximate lines shown in Fig. 6 and average Ni valence at  $x$  (in  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ) = 0.5

Cell condition	Slope	Intercept	Ni valence at $x=0.5$
Bulk (Transmission XAFS)			
Fresh	$1.10 \pm 0.06$	$3.03 \pm 0.03$	3.58
Cycle test	$1.04 \pm 0.03$	$2.95 \pm 0.01$	3.47
Aging test	$1.08 \pm 0.08$	$2.90 \pm 0.05$	3.44
Surface (CEY-XAFS)			
Fresh	$1.08 \pm 0.07$	$3.04 \pm 0.03$	3.58
Cycle test	$0.84 \pm 0.04$	$2.91 \pm 0.02$	3.33
Aging test	$1.04 \pm 0.07$	$2.82 \pm 0.04$	3.34

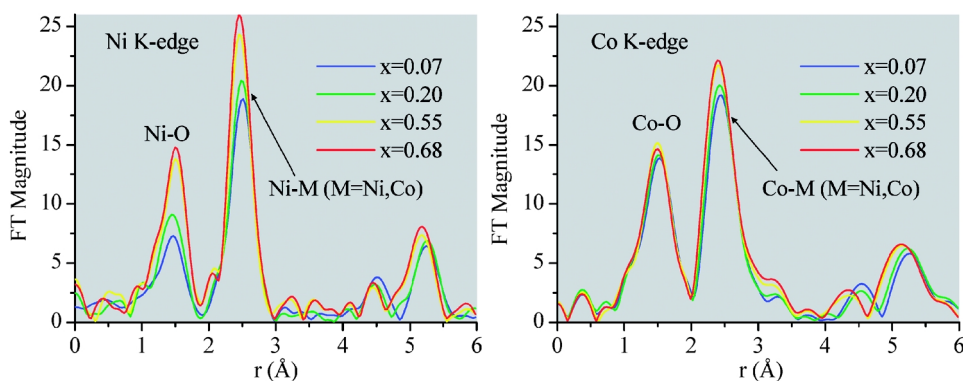
充電されても価数が変化しないNiが存在していることを示唆している。この電荷補償に寄与していない低価数Ni (2 価のNi) の存在が近似直線の傾きを減少させていると考えることができる。

一方Co吸収端 (Fig. 4) では、Ni吸収端のような充電に伴う顕著な吸収端シフトは見られなかった。これはCoの価数はほとんど変化しておらず、Li脱離に伴う $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の電荷補償に寄与していないことを示唆している。標準試料のXANESスペクトルとの比較により、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 中のCoは、ほぼ3価( $\text{Co}^{3+}$ )に等しいことがわかった。サイクル試験後および保存試験後の試料ではCEY-XAFSによって得られた吸収端は透過法によって得られたものよりも若干低い位置にある。この事実は、これらの試験後の正極活物質の表面近傍に2価のCoが存在していることを示唆している。

以上のようなXANES解析から、電池劣化に伴い、正極粒子表面近傍に不活性な2価のNiが生成することが明らかになった。

### 3.2 EXAFS

Ni K吸収端フーリエ変換スペクトルをFig. 7に示す (新品, CEY)。1.5 Å付近の第1隣接ピークはNi-O結合に相当し、2.5 Å付近の第2隣接ピークはNi-M (M=Ni, Co)結合に相当する (Fig. 8)。いずれのセルにおいてもNi-Oピークの強度が充電に伴って増加していることがわかる。充電前のNi-Oピーク強度が低くなっているのは、低スピン状態の $\text{Ni}^{3+}$ イオン特有のJahn-Teller歪みのためであると考えられる。中井らは、 $\text{Ni}^{3+}$ 周辺の $\text{NiO}_6$ 八面体が4つの短いNi-O結合と2つの長いNi-O結合からなる場合、Ni-O結合のピーク強度が小さくなることを示した<sup>17)</sup>。(比較的近い結合距離を有する2種類のシェルのフーリエ変換虚部は、部分的に逆位相になり互いに打ち消しあうため。)一方、 $\text{Ni}^{4+}$ イオンはJahn-Teller不活性なため歪みは無くピーク強度も減少しない。これらの事実により、 $\text{Ni}^{3+}$ から $\text{Ni}^{4+}$ への変化に伴ってNi-Oピーク強度が増大していると考えられる。Niとは対照的にCo K吸



**Fig. 7** Fourier-transforms as a function of  $x$  for Ni and Co in  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (fresh cell, CEY-XAFS).

収端フーリエ変換スペクトルでは Co-O ピーク強度の低下は見られず、充電してもほとんど変化しない。これは  $\text{Co}^{3+}$  が Jahn-Teller 不活性なイオンであるためである。

第 1 および第 2 隣接ピークについて定量的なフィッティング解析を行った。ここでは、フィッティングに際し以下のような比較的単純なモデルを採用した。Ni-O ピークは実際には 3 つの異なる距離 (2 つの  $\text{Ni}^{3+}$ -O 距離と 1 つの  $\text{Ni}^{4+}$ -O 距離) から構成されていると考えられるが、単一の平均 Ni-O 距離によってフィッティングした。Ni (Co)-M (M=Ni, Co) ピークは、Ni (Co)-Ni 結合のみでモデル化した。両ピークの配位数については、結晶欠陥は

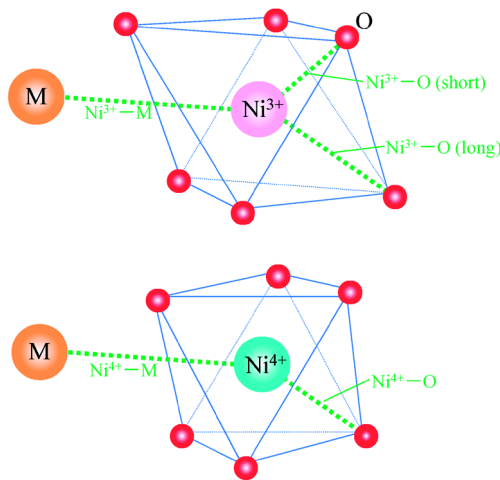


Fig. 8 Local structures around Ni atoms in  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ .

無いと仮定していずれも 6 に固定した。フィッティング解析により得られた Ni-O, Ni-M, Co-O, Co-M の結合距離を Fig. 9 にまとめた。

新品セルのバルク平均および表面平均の Ni-O 結合距離は互いにほぼ等しく、x の増加に伴い減少している。これは Ni の価数が 3 価から 4 価に変化していることで説明することができる。上述のように  $\text{Ni}^{3+}$ -O 結合は 4 つの短距離結合と 2 つの長距離結合から構成されているが、そのいずれの距離も  $\text{Ni}^{4+}$ -O 距離よりは長いことが知られている<sup>15)</sup>。サイクル試験後および保存試験後の Ni-O 結合距離は、新品に比べるとわずかに長くなっている。これは、 $\text{Ni}^{2+}$  が存在しているという XANES 解析の結果を支持するものである。 $\text{Ni}^{2+}$  のイオン半径が  $\text{Ni}^{3+}$  よりも大きいことから Ni-O 結合距離が長くなっていると考えられる。(ただし、これらの距離は、純粋な NiO における Ni-O 距離  $2.08 \text{ \AA}$  よりもかなり短いことに注意されたい。) 一方、XANES 解析で見られたようなバルクと表面の顕著な差異は EXAFS 解析からは得られなかった。Ni-M 結合距離も充電に伴って減少している。これは、Ni-Ni 二次元構造が Ni-O 距離の減少に伴って縮小していくことを示唆している。

Co-O および Co-M 結合距離も充電に伴って減少しているが、Ni の場合とは異なり、これらを Co の価数変化で説明することはできない。Balasubramanian らが指摘しているように<sup>15)</sup>、Co-O 距離の充電に伴う減少は Ni の価数変化に起因していると考えられる。Co は結晶中の Ni サイトに置換固溶しているため、Ni に隣接している

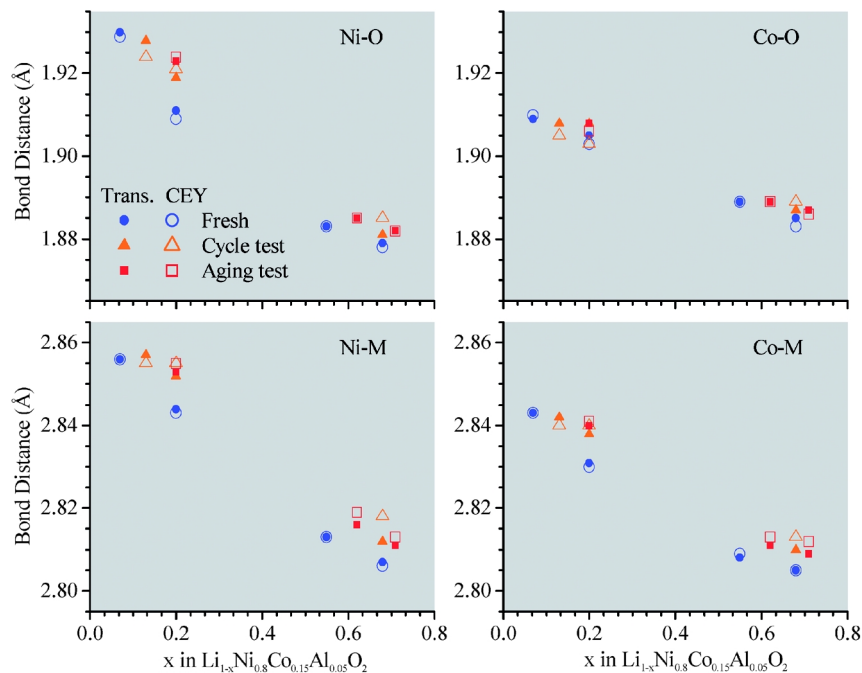
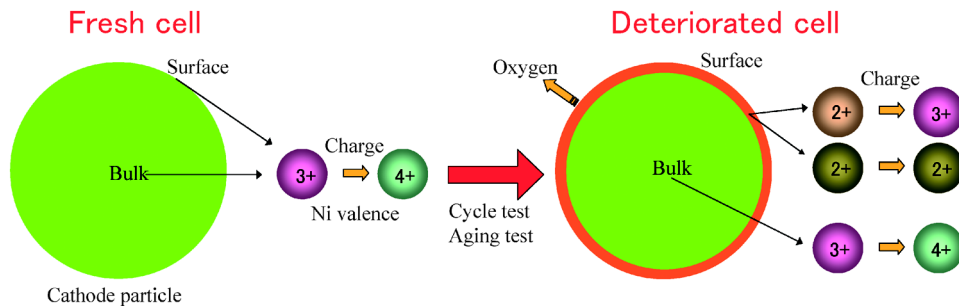


Fig. 9 Variations of structural parameters obtained by fitting the first two peaks of the Ni and Co K-edge FT; Ni-O bond length, Ni-M (M=Ni, Co and Al) bond length, Co-O bond length and Co-M bond length.



**Fig. 10** Schematic of a possible mechanism of battery deterioration based on this study. In the fresh cell, Ni valence changes from 3+ to 4+ upon charging. On the other hand, at the surface of deteriorated cell, Some Ni atoms oxidize from 2+ to 3+, however, others remains unchanged. The growth of such NiO-like surface layer including electrochemically inactive Ni atoms may reduce electronic and ionic conductivities of cathode material.

酸素の一部は Co にも隣接している。Ni の酸化に伴う Ni-O 距離の減少が Co 周囲にも影響を与え、その結果として Co-O 距離が減少していると考えられる。Co-M 結合距離の減少も同様に Ni-Ni 二次元構造の距離の減少によるものであると思われる。なお、これらの Co-O および Co-M 距離の充電に伴う変化は、Ni-O、Ni-M 距離の変化に比べると緩やかであることに注意されたい。この相対的に緩やかな Co 周辺の構造変化が  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  の構造安定化に役立っている可能性がある。

#### 4. まとめ

我々の XANES の結果は Abraham らによる電子顕微鏡の観測結果<sup>18,19)</sup>に良く一致している。彼らは TEM および EELS を用いて、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  の正極粒子表面に NaCl 構造を有する NiO 様相が存在すること、その相が保存試験に伴って成長することを明らかにした。そして、電子およびイオン伝導性を減少させると考えられる NiO 様相の存在と、その成長過程で放出される高活性な酸素原子の存在の両方が容量低下の原因である、という劣化モデルを提案した。我々は彼らの提案を支持するとともに  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  においても同様の減少が起きていると考えている (Fig. 10)。我々の CEY-XAFS と透過 XAFS を組み合わせた手法により、このような現象を定量的に実証することに成功した。さらに、EXAFS 解析により、サイクル試験や保存試験に伴う局所構造の変化について新たな知見を得られた。劣化後の正極粒子の表面近傍の構造は、劣化前の構造とも純粋な NiO の構造とも異なっていることが明らかにされた。

以上のように、本研究では、電池容量低下・反応抵抗増大の要因であると見られる現象の観測に成功し、さらなる長寿命化を目指して正極材料の改良を図るための指針が得られた。これらの知見は、電池開発の場において現在有効に活用されている。

#### 参考文献

- 1) J. M. Tarascon and M. Armand: *Nature* **414**, 361 (2001).
- 2) C. Delmas, M. Menetier and L. Fournes: *Electrochim. Acta* **45**, 243 (1999).
- 3) T. Ohzuku, A. Ueda and M. Nagayama: *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1862 (1993).
- 4) C. Delmas, I. Saadoune and A. Rougier: *J. Power Sources* **44**, 592 (1993).
- 5) M. R. Palacin, D. Larcher, A. Audemer, N. Sac-Epee, G. G. Amatucci and J. M. Tarascon: *J. Electrochem. Soc.* **144**, 4226 (1997).
- 6) E. Levi, M. D. Levi, G. Salitra, D. Aurbach, R. Oesten, U. Heider and L. Heider: *Solid State Ionics* **126**, 97 (1999).
- 7) T. Ohzuku, A. Ueda and M. Kouguchi: *J. Electrochem. Soc.* **142**, 4033 (1995).
- 8) H. Cao, B. Xia, N. Xu and C. Zhang: *J. Alloys Compd.* **376**, 282 (2004).
- 9) Y. Itou and Y. Ukyo: *J. Power Sources* **146**, 39 (2005).
- 10) K. Amine, C. H. Chen, J. Liu, M. Hammond, A. Jansen, D. Dees, I. Bloom, D. Vissers and G. Henriksen: *J. Power Sources*, **97-98**, 684 (2001).
- 11) M. Takahashi, M. Harada, I. Watanabe, T. Uruga, H. Tanida, Y. Yoneda, S. Emura, T. Tanaka, H. Kimura, Y. Kubozono and S. Kikkawa: *J. Synchrotron Rad.* **6**, 222 (1999).
- 12) E. Yanase, I. Watanabe, M. Harada, M. Takahashi, Y. Dake and Y. Hiroshima: *Anal. Sci.* **15**, 255 (1999).
- 13) S. L. M. Schroeder, G. D. Moggridge, R. M. Ormerod, T. Rayment and R. M. Lambert: *Surf. Sci. Lett.* **324**, L371 (1995).
- 14) S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. R. Albers and M. J. Eller: *Phys. Rev. B* **52**, 2995 (1995).
- 15) M. Balasubramanian, X. Sun, X. Q. Yang and J. McBreen: *J. Electrochem. Soc.* **147**, 2903 (2000).
- 16) A. N. Mansour, J. McBreen and C. A. Melnedres: *J. Electrochem. Soc.* **146**, 2799 (1999).
- 17) I. Nakai, K. Takahashi, Y. Shiraishi, T. Nakagome, F. Izumi, Y. Ishii, F. Nishikawa and T. Konishi: *J. Power Sources*, **68**, 536 (1997).
- 18) D. P. Abraham, R. D. Twistenb, M. Balasubramanian, I. Petrov, J. McBreen and K. Aminea: *Electrochem. Com.* **4**, 620 (2002).
- 19) D. P. Abraham, R. D. Twisten, M. Balasubramanian, J. Kropf, D. Fischer, J. McBreen, I. Petrov and K. Aminea: *J. Electrochem. Soc.* **150**, 1450 (2003).

## ● 著者紹介 ●

**野中敬正**

株式会社豊田中央研究所

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

専門：放射光利用材料解析

**【略歴】**

1997年3月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4月より現職，2007年3月名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻博士後期課程修了，博士（工学）。

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

**Takamasa NONAKA** TOYOTA Central R & D Labs., Inc. 41-1, Nagakute, Aichi, 480-1192, Japan

**Abstract** We have used Ni and Co K-edge conversion electron yield X-ray absorption fine structure (CEY-XAFS) and conventional XAFS in transmission mode to investigate  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ , one of the promising cathode materials for Li-ion batteries. The former technique is surface-sensitive having a probing depth of  $\sim 90$  nm, while the latter is bulk-sensitive. X-ray absorption near edge structure (XANES) analysis revealed that the bulk-averaged Ni valences for cycle-tested cells and aging-tested cells were lower than that for a fresh cell throughout charging. Further reduction of Ni atoms was observed at the surface of the cathode material particles, and the ranges of the Ni valence change upon charging were narrower than that for a fresh cell, indicating the presence of Ni atoms which are unaffected by charging. Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) analysis revealed that the change in bond lengths (Ni-O, Ni-M (M = Ni, Co and Al), Co-O and Co-M) is consistent with the presence of inactive divalent Ni atoms in the tested cells. Based on these studies, we proposed that the growth of NiO-like layers at the surface is one of the main causes of capacity fading and impedance rise.