実験番号：202502035（1 シフト）

BL5S1

LIB 用酸化物正極の充放電メカニズム解析

小林 弘典
国立研究開発法人産業技術総合研究所

キーワード：NCM523、価数分析、XES、XAFS、X 線発光分光法、二結晶分光法

1. 背景と研究目的

リチウムイオン電池の正極材料である $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$（NCM）における遷移金属の価数評価には、X 線吸収微細構造（XAFS）解析が広く用いられている。NCM 正極の充放電反応においては、充電深度の増加に伴い、Ni の K 吸収端スペクトルが高エネルギー側へ明瞭にシフトすることが報告されており、このスペクトル変化は Ni の酸化を意味し、主に Ni の価数変化が電池容量に寄与していると考えられている。一方で、Co および Mn の K 吸収端スペクトルは、結晶構造変化の影響を受けて複雑に変化するため、ピークエネルギーのシフト量のみからこれらの元素の価数変化を定量的に評価することは困難と考えられている。X 線発光分光法（XES）は、内殻準位間の遷移に起因するスペクトルであり、元素の電子状態の本質的な変化を反映しているため、価数評価の指標となる可能性がある。本研究では、NCM 正極の充放電による Ni、Co、Mn の K 吸収端 XAFS および Kα XES におけるピークシフトを比較し、XES の価数評価への適用可能性を検討した。

2. 実験内容

$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$（NCM523）を正極材として用い、コイン型のハーフセルを作製し、異なる充電深度に対応する電極試料を調製した。XAFS 測定は、BL5S1 ビームライン（硬 X 線 XAFS I）にて実施した。Ni、Co、Mn の K 吸収端について、Quick-XAFS によりデータを取得した。解析ソフト Athena を用いてスペクトル処理し、ピークエネルギーを算出した。XES 測定には、リガク製 XES Chimica を用いた。本装置は二結晶分光器を有し、X 線源には 4 kW の Rh ターゲット X 線管、検出器にはガスフロー型比例計数管を配置している。分光結晶として Ge(220)を用い、Ni、Co、Mn の Kα 線を、直径 10 mm の分析領域で、真空雰囲気下での測定を行った。取得したスペクトルは擬 Voigt 関数によりフィッティングを行い、ピークエネルギーを求めた。

3. 結果および考察

図 1 に、Ni の K 吸収端ピークエネルギーと $K\alpha_1$ XES ピークエネルギーの相関を示す。充電深度の増加に伴い、Ni の K 吸収端スペクトルは高エネルギー側へシフトし、これに対して XES の $K\alpha_1$ ピークエネルギーは低エネルギー側へシフトした。Ni では、K 吸収端のエネルギーシフト量が約 4 eV であったのに対し、XES では約 0.2 eV と小さいながらも明瞭な変化が確認された。この結果から、XES においても XAFS と同様に Ni の価数変化を評価できる可能性が示された。また、Co および Mn の K 吸収端スペクトルと XES の $K\alpha_1$ ピークエネルギーシフトを比較検討したところ、XES の結果から、Co には価数変化の寄与が認められた一方で、Mn の価数変化は小さく、充放電反応への関与は限定的であることが示唆された。

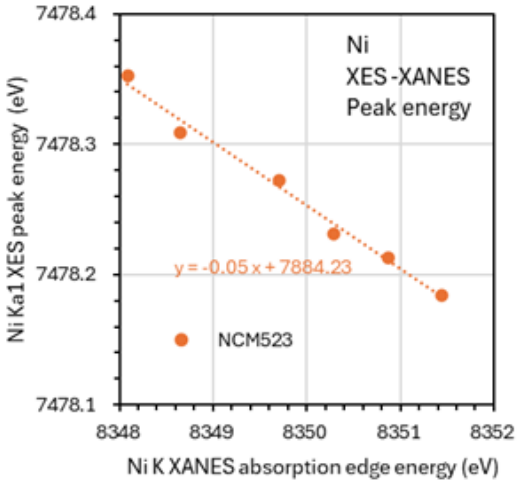

図 1　充電深度の異なるNCM523における NiのK吸収端ピークエネルギーと$K\alpha_1$ XES ピークエネルギーの相関