

論文・解説

# 15 放射光を活用した車載用リチウムイオン電池材料分析技術の 取り組み

## Synchrotron Analysis for Automotive Lithium-Ion Battery

百崎 賢二郎<sup>\*1</sup> 三根生 晋<sup>\*2</sup> 山本 知樹<sup>\*3</sup>  
Kenjiro Momosaki Susumu Mineoi Tomoki Yamamoto  
住田 弘祐<sup>\*4</sup>  
Hirosuke Sumida

### 要約

近年、電気駆動自動車に搭載するリチウムイオン電池は高容量・高入出力化が進められる一方、劣化や異常時における安全性低下が問題となっている。高エネルギー密度化と安全性・耐久性を両立させるためには、電気化学反応に寄与する正極、負極、電解液及びそれらの界面の劣化を抑える設計を行う必要がある。本取り組みでは放射光を用いたX線吸収分光法、硬X線光電子分光法を活用し、活物質内部及び電解液との界面に注目した分析事例を報告する。実験室レベルの装置では明らかにできなかった電解液被膜との界面において正極構成元素であるNiの高価数成分割合と劣化進行の関係を分析可能とした。

### Abstract

In recent years, while lithium-ion batteries used in electric vehicles have been advancing in terms of high capacity and high power output, issues such as degradation and reduced safety during abnormal conditions have become problematic. To achieve both high energy density and safety durability, it is necessary to design components that suppress the degradation of the cathode, anode, electrolyte, and their interfaces, which contribute to electrochemical reactions. In this initiative, we report on analytical cases focusing on the interior of active materials and the interfaces with the electrolyte, utilizing X-ray absorption spectroscopy and hard X-ray photoelectron spectroscopy with synchrotron radiation. This approach has enabled the analysis of the relationship between the proportion of high-valence components of Ni, a constituent element of the cathode, and the progression of degradation at the interface with the solid electrolyte interphase, which could not be clarified with laboratory-level equipment.

**Key words** : Materials, Synchrotron, X-ray analysis, Lithium-ion battery, HAXPES, XAFS, Bayesian inference

### 1. はじめに

マツダはカーボンニュートラル実現に向けてCO<sub>2</sub>排出量削減と走る歓びを高次元で両立する自動車の開発を進めている。多様な動力源を適材適所で展開するマルチソリューション戦略の中で、本取り組みは高容量・高入出力リチウムイオン電池を要とした電動化技術に貢献する。電気駆動自動車の燃費、電力消費率を向上させるためには、車両に搭載されるリチウムイオン電池を高エネルギー密度化することが有効であるが、そのためには電極の高容量化及び安全性・耐久性との両立が課題である。Ni, Co, Mnなどの層状遷移金属酸化物系の活物質では

Ni比率を高めて単位重量当たりの容量を増やすことが有効であるが、一方で充電時のLi引き抜きにより結晶構造が不安定となり、電池寿命（繰り返し充放電性能）が低下する。高エネルギー密度化と安全性・耐久性を両立させるためには正極、電解液とその界面における局所的な化学状態の変化を高精度に分析し、劣化メカニズムを明らかにすることが重要である。そのためには材料機能を原子、分子レベルから制御する必要があり、従来の実験室レベルの分光分析装置に加えて空間、時間分解能の面でより高精度な放射光を用いた技術開発が重要となる。マツダではこの原子分子レベルの挙動により発現する材料機能モデルを車両までの各スケールで必要とされる特

\*1~4 技術研究所  
Technical Research Center

性モデルと関連付ける材料モデルベースリサーチ (MBR) を進めており、効率的な高機能開発プロセスを構築している。

本報告では正極及び電解液の界面を対象に放射光分析を実施し、材料MBRに求められるデータ解析までを行った事例、得られた知見及び活用事例について報告する。

## 2. リチウムイオン電池の構成と正極材について

電気駆動自動車にはリチウムイオン電池が電池パックのような状態で搭載されており、その内部で正極と負極がセパレータを介して多層の電池組を形成している (Fig. 1)。その中で正極は活物質 (粒径数 $\sim 10\mu\text{m}$ ) と導電材、バインダーで構成される。

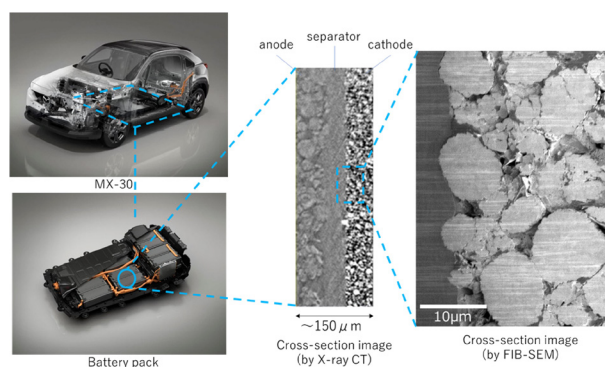


Fig. 1 Overview of Battery Materials in Battery Electric Vehicle

## 3. 放射光を用いたリチウムイオン電池材料の分析

### 3.1 X線吸収微細構造 (XAFS) について

X線吸収微細構造 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure) は入射X線のエネルギーを連続的に変えて得られる吸収スペクトルであり、内殻電子の励起過程を反映することから、注目元素周辺の局所構造や化学状態の情報を得ることができる。試料から発生する蛍光X線を測定する蛍光法、試料を透過したX線を測定する透過法があり、本評価では充放電中における電極厚み方向の反応分布を分析するため、蛍光法XAFSを実施した (Fig. 2)。

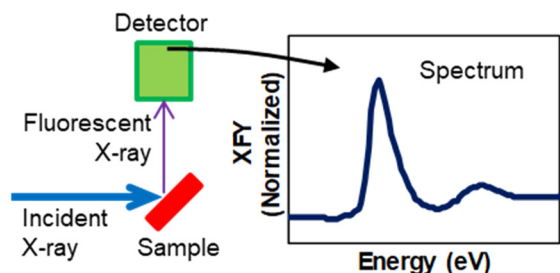


Fig. 2 Schematic Representation of XAFS Measurement (Fluorescence Yield Method)

### (1) in-situ (その場) XAFS 分析セルの構成<sup>(1)</sup>

測定に使用した分析セルの主な構造を Fig. 3 に、主な構成材を Table 1 に示す。正極活物質として層状岩塩構造をもつ  $\text{LiMO}_2$  (M: Ni-Co-Al 系) を使用し、負極には金属 Li 箔を使用した。セパレータには PP (ポリプロピレン) を、電解液には  $\text{LiPF}_6/\text{EC}$  (エチレンカーボネート)/EMC (エチレンメチルカーボネート)/DMC (ジメチルカーボネート) を使用し、これらを不活性ガス中で分析セルとして組み立てた。正極は耐久試験前と耐久試験後 (容量低下確認) の仕様を用意し、電極表面に対して垂直方向へ切断した面を分析対象とした。

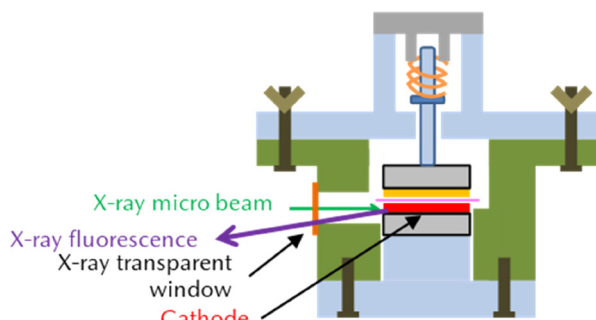


Fig. 3 Overview of Battery Cell for In-situ XAFS

Table 1 Main Components of In-situ XAFS Cell

cathode	$\text{LiMO}_2$ (M=Ni-Co-Al 系)
anode	Li
separator	PP
electrolyte	$\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{EMC}/\text{DMC}$

### (2) In-situ XAFS イメージング分析条件の検討

放電 $\sim$ 充電状態の正極を分析するために分析セルの電圧を 3.0 $\sim$ 4.3V に調整した後、横方向:  $3\mu\text{m}$  $\times$ 縦方向:  $1\mu\text{m}$  に集光した X 線マイクロビームを耐久試験前の正極に照射し、活物質に含まれる Ni 元素の K 吸収端近傍で吸収スペクトルを測定した (Fig. 4)。

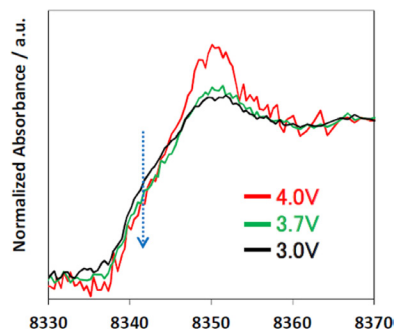


Fig. 4 In-situ XAFS Spectrum under Different Cell Voltages

その結果、セル電圧が高い充電が進行した状態であるほど K 吸収端近傍 (X 線のエネルギー: 8341eV 近傍) の

シグナル強度が低下することを確認した。この変化は活物質がLiを放出することで起きたNiの価数変化を反映している。よって入射エネルギーを8341eVに固定し、Fig. 5に示す箇所のイメージング像を取得した。

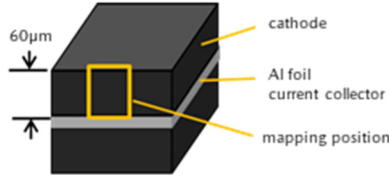


Fig. 5 Mapping Position by In-situ XAFS

(3) 蛍光 XAFS 法によるイメージング分析結果

Fig. 6に0.5C, 0.15Cレートでの充放電曲線 (a) 及び規格化したイメージング分析の結果 (b) を示す。1Cレートは理論容量を1時間で満充電(全放電)する電流条件とする。また、Fig. 6(a)中のa~pは分析のタイミングを示す。

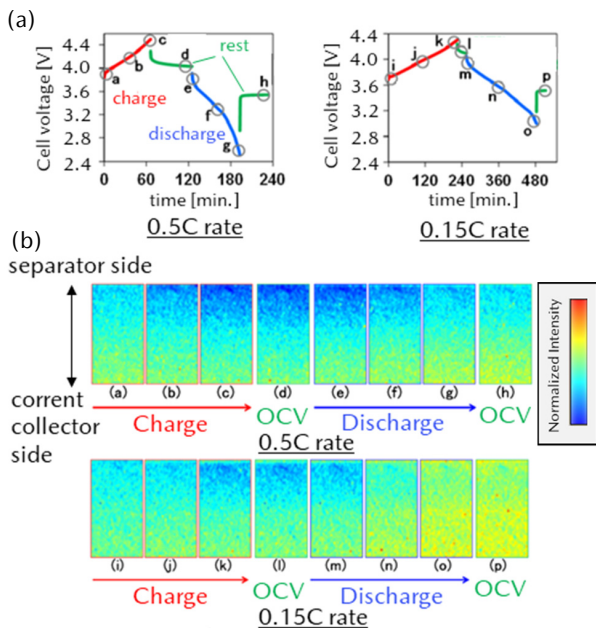


Fig. 6 (a) Cell Voltage While Charge/Discharge and Measurement Point for In-situ XAFS  
(b) Imaging Result of Cathode Cross Section under Different Charge/Discharge Rate

0.5Cレートについて、充電を開始すると、Niの価数変化を反映するシグナル強度はセパレータ側で低下した。充電操作を継続すると、上限電圧(4.5V)までの充電では、セパレータ側から徐々にシグナル強度の低い領域が正極内部へ広がっていく様子が確認された。充電停止後の開回路保持中、シグナル強度の分布には顕著な変化が見られなかった。この結果から、繰り返し充放電試験を経て容量低下した本試料では、正極内部に充電状態のバラツキや分布が発生しても、速やかな緩和が生じない

と分かった。開回路保持に続いて0.5Cで放電を開始すると、充電時とは逆のシグナル強度変化が見られた。

0.15Cレートの結果について、充電を開始するとセパレータ側でシグナル強度の変化が見られたが、正極深さ方向へのシグナル強度変化は0.5Cレートに比べて緩やかであった。充電後の開回路保持では、シグナル強度分布は変化せず、正極内部での緩和は生じていないことが分かった。放電を開始すると、正極全体のシグナル強度が高くなり、0.5Cでの放電後に開回路保持した場合と比較して、シグナル強度の分布は均一となった。

この反応分布が生じた要因として、①正極の変質による反応性の低下、②劣化生成物によるリチウムイオンの移動阻害、③導電ネットワークの切断が考えられる。この中で①②に関わる正極活物質表面及び電解液反応被膜との界面の劣化メカニズムを明らかにするために構築している光電子分光法について以降に紹介する。

3.2 硬X線光電子分光法 (HAXPES) について

HAXPES (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy) は一般的なX線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) よりも高いエネルギーのX線を用いた手法である。測定原理はXPSと同様に光電効果によって励起される光電子の運動エネルギーを分析することで、表面の電子状態を評価する。しかし電極のように活物質表面に電解液由来の被膜が存在する場合、導電性低下によるチャージアップ、被膜内部における光電子の減衰が起こるため、通常のXPSでは分析が困難となる。これらの問題を解決するため、Fig. 7に示すHAXPESを大型放射光施設SPring-8 BL24XUで実施した。

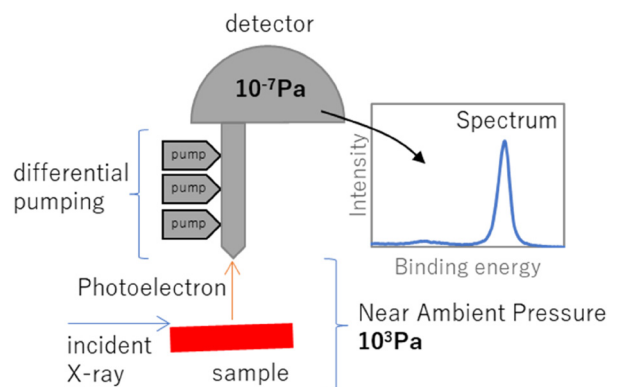


Fig. 7 HAXPES Overview (SPring-8 BL24XU)

検出する光電子の運動エネルギーはXPSに比べて高く、表面より深い位置の化学状態を検出可能である (Fig. 8)。サイクル試験後で表面に被膜が存在するような正極表面をXPSとHAXPESで測定したところ、構成元素であるNi由来のシグナルがXPSでは検出されないが、HAXPESでは検出可能であり、被膜の除去処理なくして埋もれた界面を検出可能であることを確認した (Fig. 9)。

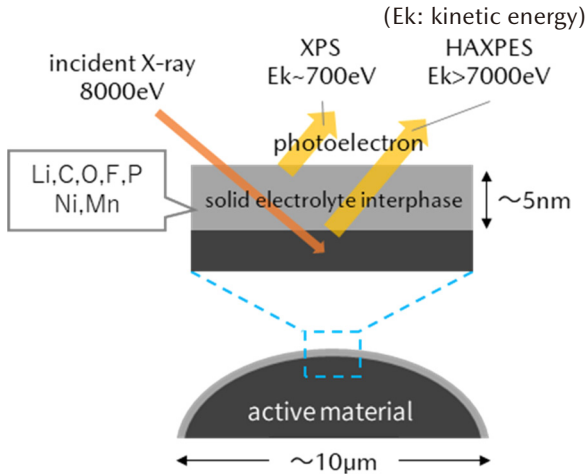


Fig. 8 Overview of Analysis for Cathode Surface by XPS and HAXPES

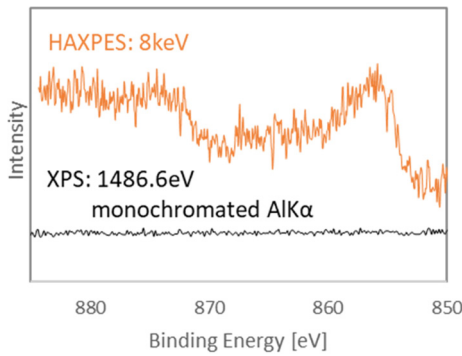


Fig. 9 XPS and HAXPES Spectrum of Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> for Cathode

また、本装置はガス導入機構を備え、検出器の差動排気機構により測定チャンバーを準大気圧雰囲気につづけることができる。これらを活用し、試料から放出される電子がガス分子に散乱されることで測定部周囲の電場変動を緩和してチャージアップを抑制した手法を構築した<sup>(2)</sup>。今回の雰囲気条件は Ar 1000Pa とした。

(1) HAXPES 化学状態推定技術

正極表面を構成する各元素の化学状態を評価するために、得られた HAXPES スペクトルをピーク分離し、各成分の比率を評価した。Fig. 10 に正極由来の Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> の HAXPES スペクトル例を示す。

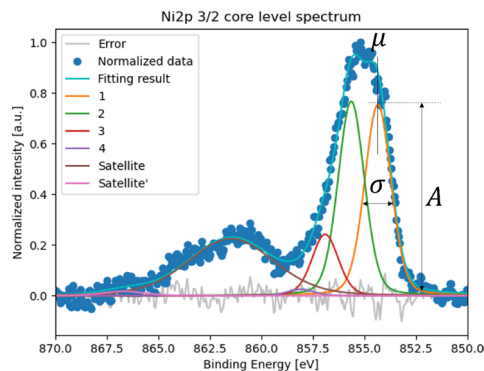


Fig. 10 Fitting Example and Fitting Parameter

今回バックグラウンド処理には Shirley 法を、フィッティング関数として擬似 Voigt 関数を使用し、フィッティングパラメーター  $\theta$  は Table 2 を示す。一般的なピーク分離手法として使われる非線形最小二乗法では実測値とフィッティング関数の残差二乗和が最小となるパラメーター  $\theta$  を導出する<sup>(3)</sup>。

Table 2 Fitting Parameter

A [a.u.]	peak amplitude
$\mu$ [eV]	peak center position
$\sigma$ [eV]	full width at half maximum

しかし、正極由来の光電子シグナルは表面に存在する被膜により減衰し、ノイズの影響を強く受ける。そのため推定精度の悪化及び最適解とは異なる局所解に陥りやすいという弱点がある。解決に向けて、パラメーターごとの推定精度を可視化することに加え、解析時のパラメーター初期値やスペクトルのノイズに対してロバストな手法の構築に取り組んだ。

まずパラメーターごとの推定精度は、結果が存在する場合に、結果をもたらした原因の確率を求める逆問題に対して有効なベイズ推定<sup>(4,5)</sup>を用いて評価した。ベイズ推定の概要を Fig. 11 に示す。

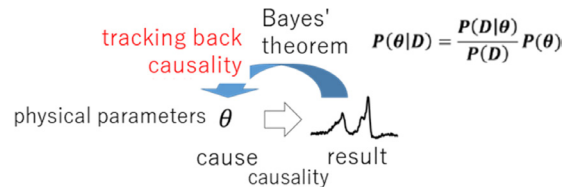


Fig. 11 Overview of Bayesian Estimation

このベイズ推定の数値計算にマルコフ連鎖モンテカルロ (MCMC) 法<sup>(4,5)</sup>を用いて、パラメーター  $\theta$  を無作為に変化させ、事後確率密度  $p(\theta|D)$  (式 1) が最も大きくなるパラメーター  $\theta$  を探索した。 $N$  はデータ点数、 $\sigma$  はノイズの標準偏差、 $E(\theta)$  はデータとフィッティング関数の平均二乗誤差 (式 2)、 $P(\theta)$  は事前確率分布を示し、設定したパラメーター範囲内では一様分布することとした (式 3)。

$$p(\theta | D) = \frac{P(D | \theta) P(\theta)}{P(D)} \propto \exp \left[ -\frac{N}{\sigma^2} E(\theta) \right] P(\theta) \quad (1)$$

$$E(\theta) = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N [y_i - f(x_i; \theta)]^2 \quad (2)$$

$$P(\theta) = \begin{cases} \frac{1}{\theta_{max} - \theta_{min}} & (\theta_{min} \leq \theta \leq \theta_{max}) \\ 0 & (\theta < \theta_{min}, \theta_{max} < \theta) \end{cases} \quad (3)$$

しかしこの手法では局所解から脱出して大域解に到達するまでに多くの時間を要する。これを改善するために逆温度の概念を導入し、逆温度の異なる複数のパラメータ空間（レプリカ）を定義し、複数のレプリカについてMCMC法を並列計算するレプリカ交換モンテカルロ(REMC)法<sup>(4,5)</sup>を採用した。これにより平均二乗誤差 $E(\theta)$ が最小となる大域的最適解へより効率的に到達可能とした (Fig. 12)。計算手順を1)~5)に示す。

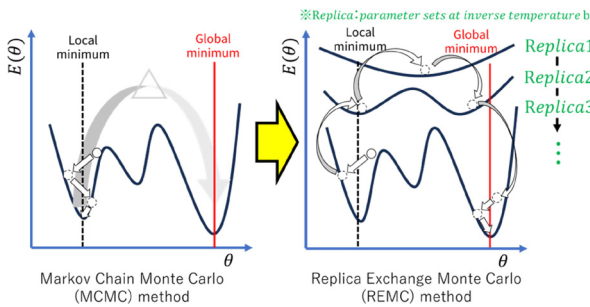


Fig. 12 Comparison MCMC Method and REMC Method

1) データ  $D$  に対してレプリカごとにパラメータ  $\theta$  を設定した場合の事後確率密度は式(1)を基に計算する(式4)。 $b_j$  は  $j$  番目のレプリカに対応する逆温度を示し、 $\sigma^2 = b_j^{-1}$  とする。また、それぞれの逆温度  $b_j$  は  $0 = b_1 < b_2 < \dots < b_j$  と定義した。今回、レプリカ数は50個に設定した。

$$p(\theta_j | D, b_j) \propto \exp[-N b_j E(\theta_j)] P(\theta_j) \quad (4)$$

ここで、 $\theta_{i,j}$  を  $j$  番目のレプリカに内包される  $i$  番目のパラメータとすると、 $P(\theta_j)$  はパラメータごとの事前確率分布の積として定義する(式5)。

$$P(\theta_j) = \prod_{i=1}^K P(A_{i,j}) \times P(\mu_{i,j}) \times P(\sigma_{i,j}) \quad (5)$$

2) 現在のパラメータの値  $\theta_{t,j}$  を元にして、乱数  $\varepsilon_j$  によってパラメータの次の候補  $\theta'_j$  を生成する(式6)。 $t$  はMCMC法の探索回数を示す。

$$\theta'_j = \theta_{t,j} + \varepsilon_j \quad (6)$$

3) 確率密度の比  $r$  を評価する。現在のパラメータ  $\theta_{t,j}$  と次の候補のパラメータ  $\theta'_j$  それぞれの事後確率密度の比  $r$  を求めた(式7)。

$$r = \frac{P(\theta'_j | D, b_j)}{P(\theta_{t,j} | D, b_j)} \quad (7)$$

4)  $r$  の大小で、候補値の採択・棄却を決定し、値の更新をする。

- $r > 1$  の場合：無条件で候補を採択  $\Rightarrow \theta_{t+1,j} \leftarrow \theta'_j$
- $r < 1$  の場合：0~1の一様乱数  $U(0, 1)$  と  $r$  を比較
  - ・  $U < r$  : 採択  $\Rightarrow \theta_{t+1,j} \leftarrow \theta'_j$
  - ・  $U > r$  : 棄却  $\Rightarrow \theta_j \leftarrow \theta'_j$

5) 1)~4) の手順を繰り返し、定期的に隣り合うレ

リカ間でパラメータ交換の実施あるいは棄却を行う。隣り合うレプリカのパラメータをそれぞれ  $\theta_j, \theta_{j+1}$  とすると、レプリカ交換の実施あるいは棄却を式(8)の  $R$  の大小で決定する。

$$R = \frac{p(\theta_{j+1} | D, b_j) p(\theta_j | D, b_{j+1})}{p(\theta_j | D, b_j) p(\theta_{j+1} | D, b_{j+1})} = \exp[-N(b_{j+1} - b_j) \{E(\theta_{j+1}) - E(\theta_j)\}] \quad (8)$$

○  $R > 1$  の場合：無条件でレプリカ交換を実施

$$\Rightarrow \theta_{j+1}, \theta_j \leftarrow \theta_j, \theta_{j+1}$$

○  $R < 1$  の場合：0~1の一様乱数  $U(0, 1)$  と  $R$  を比較

- ・  $U < R$  : レプリカ交換を実施
- ・  $U > R$  : レプリカ交換を棄却

1)~5) の試行は焼きなまし区間を設けた上で、パラメータが十分に収束するまで実施した。以上によりパラメータごとに事後確率密度が最大になる値を各パラメータの推定値とした。

(2) 測定試料

Table 3 に示す A ~ D の仕様の分析試料を作製した。正極には層状岩塩構造をもつ  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  を使用した。C, D は単層セルを作製し、それぞれ充放電試験後、放電状態のまま解体、洗浄したものを使用した。大気暴露による変質を防ぐために測定室までの搬入経路は Ar ガス雰囲気を保った非大気暴露条件で輸送を行った。

Table 3 Specification of HAXPES Samples

sample	A	B	C	D
cathode	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$			
anode	—	—	Li	
separator	—	—	PP	
electrolyte	—	LiPF <sub>6</sub> /EC/EMC/DMC		
remarks	new	washed after dipping in electrolyte	charge/discharge cycle=1	charge/discharge cycle=100

(3) 正極/電解液界面の HAXPES 分析結果

セルが充電されると層状岩塩構造の正極活物質から Li が引き抜かれ、活物質内の電気的中性を保つために Li の 1 価分を遷移金属 Ni の価数変化により補い、遷移金属 Ni は高価数の状態となることが分かっている<sup>(6,7)</sup>。A ~ D について、Ni2p<sub>3/2</sub> の HAXPES スペクトルを Fig. 13 に示す。高価数 Ni は高結合エネルギー側に、低価数 Ni は低結合エネルギー側に出現する。

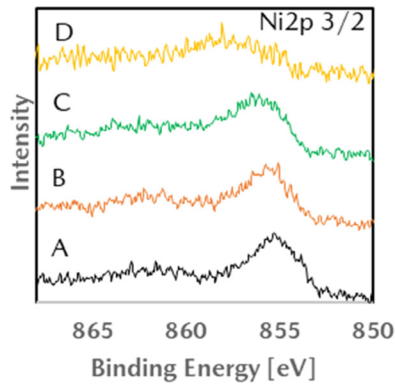


Fig. 13 HAXPES Spectrum of  $\text{Ni}2p_{3/2}$  for NMC811

A, B, C に対して, D はピークが高結合エネルギー側にシフトしていることが確認された。これは充放電により Ni が電荷補償する中で, 本来放電状態では Li 挿入し低結合エネルギーの化学状態をとるところ, 劣化により Li を挿入できない状態となり高結合エネルギーの化学状態として存在することが考えられる。

各試料のスペクトルについて, 価数が 2 価から  $3+\alpha$  価 ( $\alpha \leq 1$ ) の Ni 化合物を想定し, 3.2(1) 項で示した解析法でピーク分離を行った。サンプル A についてのピーク分離結果を Fig. 14 に示す。他サンプルについても同様にピーク分離を行い, 2 価から  $3+\alpha$  価 ( $\alpha \leq 1$ ) の 4 つの Ni 化合物を示す各ピークの面積割合を Fig. 15 に示す。

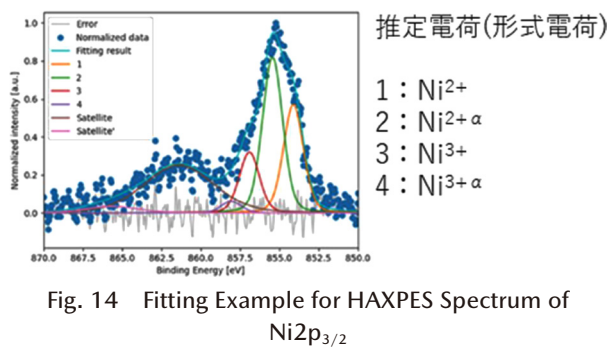


Fig. 14 Fitting Example for HAXPES Spectrum of  $\text{Ni}2p_{3/2}$

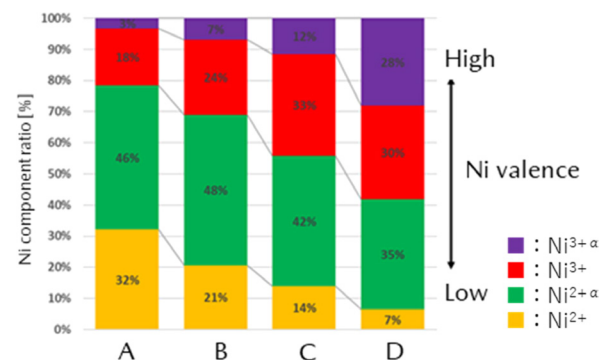


Fig. 15 Result of Peak Separation Analysis for HAXPES Spectrum of  $\text{Ni}2p_{3/2}$

これらの結果から, 正極活物質表面では電解液との接触時点で既に変質が起こっており, 更に充放電回数の増

加によって高価数 Ni の比率は増加することが分かった。Li を吸蔵できない高価数 Ni 化合物が活物質表面に形成された可能性を示唆する。

#### 4. おわりに

車載用リチウムイオン電池材料の MBR に必要な原子・分子レベルでの劣化メカニズム解明及びその状態の定量的評価のため, 放射光を活用した分析解析技術を構築した。

今後, 材料の高機能化を進めるためにはより局所的, あるいは複雑な機能発現メカニズムを制御する必要がある。そのためには, 本研究で進めている放射光技術を材料の使用環境を模した動的条件下での分析 (その場分析) に適用を進めるとともに, 得られるデータから制御因子を見出すための計算解析技術を高度化していく。

本報には, 兵庫県立大学放射光ナノテクセンター横山和司センター長, 鈴木哲教授, 公益財団法人高輝度光科学研究センターの横山優一様, 水牧仁一朗様との共同研究成果を含みます。

公益財団法人高輝度光科学研究センター・大型放射光施設 SPring-8 での実験は課題番号 2014B3231, 2021A3231, 2021B3231, 2022A3054, 2022A3231, 2022B3231, 2023A3231, 2023B3231 で実施しました。ここに厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- (1) 三根生ほか: Li イオン電池正極材断面の X 線マイクロビームによる充放電挙動解析, 兵庫県ビームライン年報・成果集, Vol.4, pp.18-20 (2015) より一部改定して転載
- (2) S.Suzuki et al: Effects of sample-aperture cone distance on the environmental charge compensation in near-ambient pressure hard X-ray photoemission spectroscopy, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Volume 257, 147192 (2022)
- (3) 高桑雄二: X 線光電子分光法, 講談社, pp.345 (2018)
- (4) S. Tokuda et al: Simultaneous Estimation of Noise Variance and Number of Peaks in Bayesian Spectral Deconvolution, Journal of the Physical Society of Japan, 86, 024001 (2017)
- (5) Y. Yokoyama et al: Bayesian Integration for Hamiltonian Parameters of X-ray Photoemission and Absorption Spectroscopy, Journal of the Physical Society of Japan, 90, 034703 (2021)
- (6) 永見 哲夫ほか: リチウムイオン電池正極材料  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  の劣化解析, Electrochemistry, 89 巻, 4 号, pp.363-369 (2021)
- (7) Satoshi HASHIGAMI et al: Hard X-ray Photoelectron

Spectroscopy Analysis of Surface Chemistry of Spray  
Pyrolyzed  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  Positive Electrode  
Coated with Lithium Boron Oxide, *Electrochemistry*,  
Volume 87, Issue 6, pp.357-364 (2019)

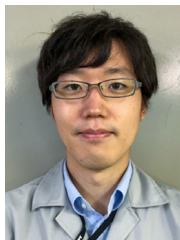
■著者■



百崎 賢二郎



三根生 晋



山本 知樹



住田 弘祐