

LIB 正極活物質の放射光その場計測 (XAFS/XRD) とインフォマティクスをもちいた高度反応解析

近年、世界的に自動車のEV化が急速に進められている。その中でリチウムイオン電池(以後、LIB)は、航続距離の拡大や、充電時間の短縮などの要望に対応すべく、高容量化、急速充電対応といった高性能化が求められており、それらの潜在的な性能は主に正極活物質の性能に依存する。

正極活物質として、LiCoO₂に代表される層状酸化物LiMeO₂ (Me=Mn, Co, Niなど)は最も実用化されている材料の一つである。中でも、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂のような三元系化合物は¹⁾、Co量削減や安全性向上を目的にLiCoO₂の代替材料として、既に民生品や車載用電池等に数多く利用されている。近年、上述のとおり、LIBは車載用等の大型デバイスへの利用が加速的に進められており、より高容量で安価な電極材料の設計が求められている。高性能な正極活物質開発の加速化のためには、Liイオンの挿入・脱離能(量、速度)に直結する反応メカニズムの理解は重要である。本稿では正極活物質の分析として、放射光を利用したその場計測と、そこで大量に取得されるデータを迅速かつ客観的に評価するためのインフォマティクスを適用した自動解析について紹介する。



技術本部
材料ソリューション事業部
応用物理技術部
もり たくや
森 拓弥

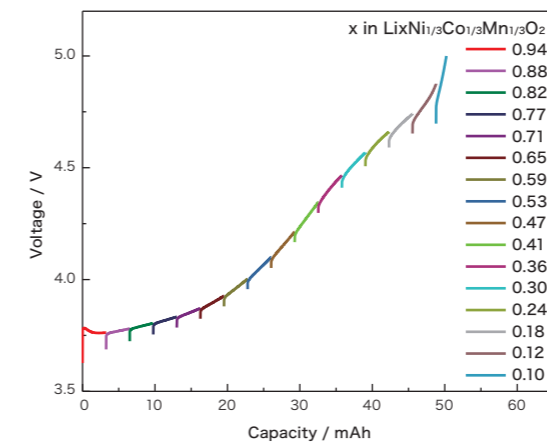


技術本部
計算科学センター
せき たかし
世木 隆

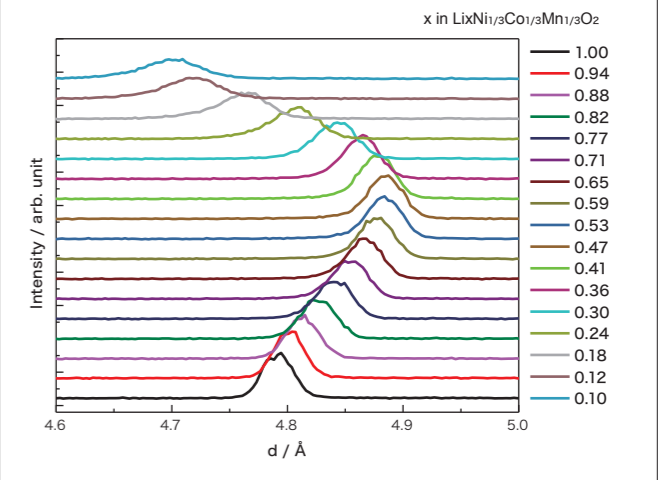


技術本部
EV・電池プロジェクト室
おおの ひろし
大園 洋史

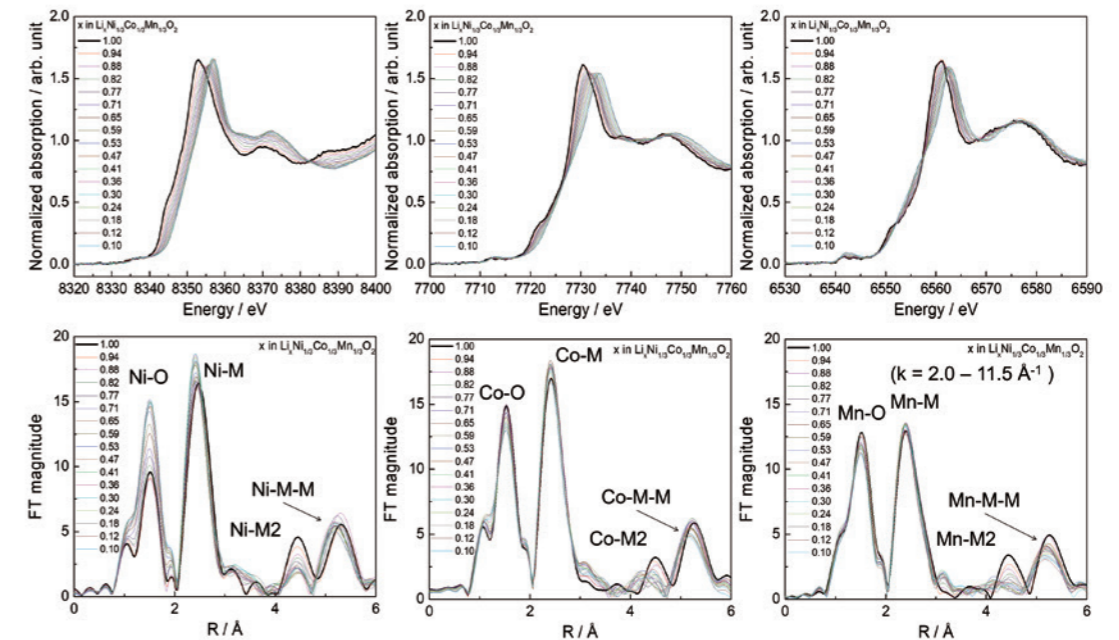
第2図 その場測定系での間欠充放電プロファイル



第3図 LIB その場 XRD 測定結果



第4図 LIB その場 Ni-K, Co-K, Mn-K XAFS 測定結果



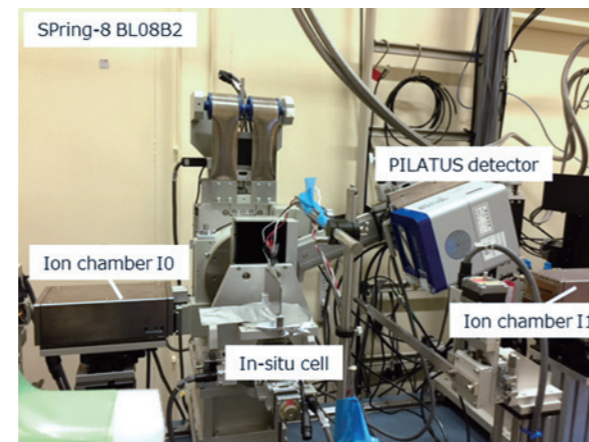
(上) XAFS スペクトル (下) EXAFS 振動のフーリエ変換結果、上下とも左から順に Ni-K, Co-K, Mn-K。ここで M は遷移金属元素を表しており、それぞれのピークは図中記載の表現で定義した。

I-1 放射光その場 XAFS/XRD 同時計測²⁾

SPring-8のようなシンクロトロン光源から放射されるX線(放射光)をもちいた分析は、近年、産業利用で活発におこなわれている。二次電池分野においては、放射光の高輝度や物質への高透過能の特性を利用し、電池を分解せず、かつ充放電しながら、その場分析が広くおこなわれている^{3,4)}。今回紹介するその場測定系は、試作した単層ラミネートセルをもちい、その前後にイオンチャンバーを、またゴニオステージからの2θアームには二次元検出器を設置することで、X線吸収微細構造(XAFS)およびX線回折(XRD)が同時に測定できるシステムである(第1図)。正極活物質は、充放電過程において、Liの挿入・脱離に伴う電荷補償による電子構造の変化と、結晶構造の変化を起こすため、それらの情報がえられるXAFSとXRDを同時に測定することは有意義である。

今回の放射光測定はSPring-8 BL08B2(兵庫県ビームライン)にておこなった。XAFS/XRD同時測定専用の単層ラミネートセルを試作した。正極活物質にLiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂をもちいた合材電極を作用極とし、対極にLi金属をもちいた。後述のデータサイエンスにおいて目的変数とするSOC10%相当のLi量毎における開回路電圧(OCV)値を取得しながら、各遷移金属元素のK吸収端のXAFSとXRDの測定を、セル電圧が5.0Vに達するまでおこなった。

第1図 LIB その場 XAFS/XRD 測定セットアップ



えられた間欠充電曲線と、正極活物質の003面由来のXRDパターンと、各遷移金属のXAFSスペクトルとEXAFS振動のフーリエ変換結果を第2図~第4図に示す。XRDパターン挙動から、正極活物質のLiの脱離に伴う格子膨張と、一定量を超えたときの格子縮小およびピークの半価幅の増大が確認された。二次電池の通常使用の電圧範囲外相当の過充電領域においては、結晶性が低下し構造が崩れていくと推定される。なお、この過充電領域のデータは、解体分析では取得困難であり、その場計測系でのみ捉えられた特有の状態と考えられる。

次に、第4図上のXAFSスペクトルでも、Ni, Co, Mnそれぞれにおいてスペクトル形状の変化が観測された。最も大きい変化を示したのはNiであり、Ni K-edgeは吸収端位置がLiの脱離に伴い高エネルギー側へシフトしていることから、Niの酸化を示唆している。同時に測定されるEXAFSの結果は局所構造を反映している。第4図下のフーリエ変換結果から、Ni K-edgeにおけるNi-O

に由来するピーク強度の増加が確認された。これは、Ni³⁺が酸化されNi⁴⁺になることで、Ni³⁺が示すJahn-teller歪が解消されたことによるとの報告があり⁵⁾、局所構造的にもNiが充電過程で酸化していることが裏付けられた。なお、これらの変化は、過充電領域では認められないことから、その他の元素が関与している可能性を考える必要がある。一方で、Co, Mnについては、Niほど大きい変化ではないがピークトップの位置などで変化が認められた。しかし、この形状変化はX線回折で見られるような構造変化に起因する電子構造の変化の影響も含まれることから、この情報から価数変化していると判断するのは困難である。

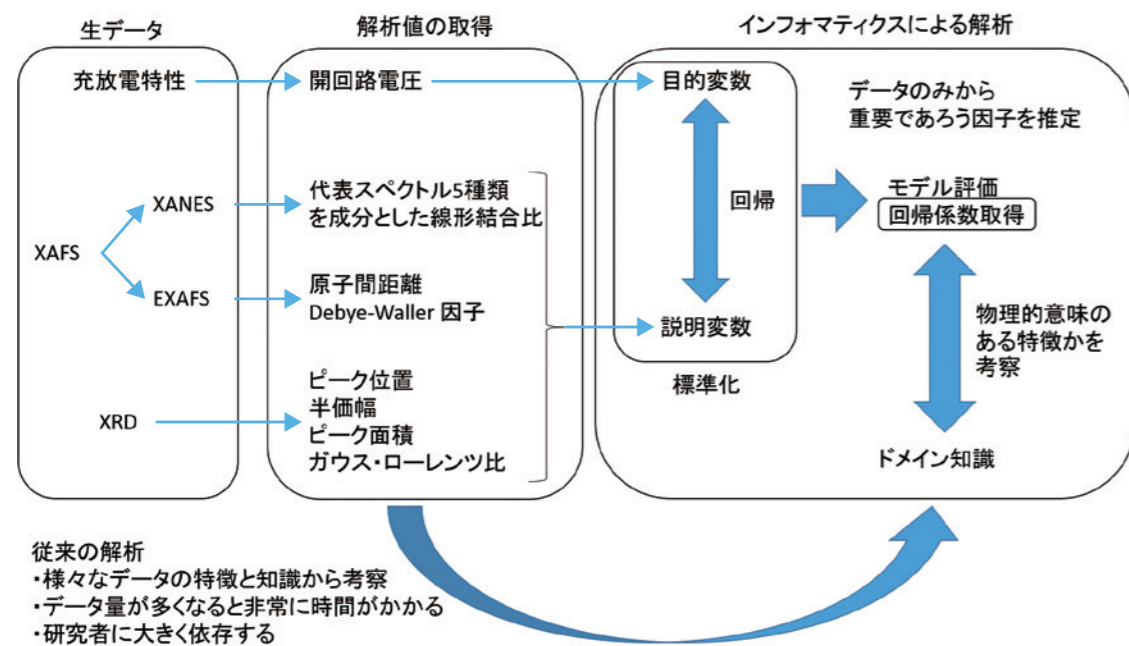
このように酸化還元反応による現象理解は、K-edge XAFSおよびXRDの結果に加え、他の分析結果を合わせた慎重な解釈が必要である。次節ではK-edgeのデータからさらなる情報を引き出すために、インフォマティクスを適用した特徴量抽出による解析を試みた。

I-2 インフォマティクスの適応による因子分析

今回検討したインフォマティクスによる解析フローと従来の解析フローのイメージを第5図に示す。従来は、因果律に従って物性値と解析された材料・分析データの意味を考察することで最終的な解を導いてきたが、その場実験・高輝度放射光の出現により扱うデータ量が増え、短期間で解析することが困難になった。今回は、先ず、大量データに含まれる説明変数と目的変数の間の相関関係を調査し、次に、特徴選択から物性値の主要因子を抽出する。最後に、ドメイン知識、すなわち、電気化学およびX線分析の専門知識をもちいて判断をおこなう。これにより、えられた膨大なデータの中から目的とする物性値に関連する分析データの目星をつけ、これまでの知識との照らし合わせを容易にし、さらには、人間の目では認識できなかった特徴まで抽出できると考えた。

今回は目的変数として、間欠充電の結果からえられるOCV値に注目した。OCV値を説明する変数として、XAFS, XRDから、44個の説明変数(第1表参照)をLi量に応じた16段階で収集した。まず、XAFSスペクトルでは、予めクラスタリングにより $x=1.00, 0.88, 0.77, 0.53, 0.24$ の結果を基底ベクトルとして選定し、次に、各基底ベクトルの線形結合で各SOCのスペクトルが表されると仮定したときの、各々に対する重みを、XRDスペクトルではピークをVoigt関数でフィットし、その時のピーク位置 x_c 、強度 A 、ガウス関数・ローレンツ関数の重み w_G および w_L そして半値幅FWHMを、EXAFSでは従来のXAFS解析方法に基づき、近接原子M(遷移金属元素)および酸素Oに対する結合を参考文献⁵⁾を基に定義し抽出される原子間距離 R およびDebye-Waller因子(DW)を、それぞれ説明変数としてもちいた。

第5図 インフォマティクスによる解析と従来解析フロー



第1表 今回の実験で得られた説明変数群

| XAFS | | | XRD | EXAFS | | |
|--|------|------|-------|-----------|-----------|-----------|
| x in $Li_xNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ | | | | Ni-K | Co-K | Mn-K |
| Ni-K | Co-K | Mn-K | x_c | Ni-O R | Co-O R | Mn-O R |
| 1.00 | 1.00 | 1.00 | A | Ni-O DW | Co-O DW | Mn-O DW |
| 0.88 | 0.88 | 0.88 | wG | Ni-M R | Co-M R | Mn-M R |
| 0.77 | 0.77 | 0.77 | wL | Ni-M DW | Co-M DW | Mn-M DW |
| 0.53 | 0.53 | 0.53 | FWHM | Ni-M2 R | Co-M2 R | Mn-M2 R |
| 0.24 | 0.24 | 0.24 | | Ni-M2 DW | Co-M2 DW | Mn-M2 DW |
| | | | | Ni-M-M R | Co-M-M R | Mn-M-M R |
| | | | | Ni-M-M DW | Co-M-M DW | Mn-M-M DW |

整理された説明変数をもちいて、目的変数であるOCV値を回帰分析することにより、重要因子となる特徴抽出をおこなった。重回帰分析では44種の説明変数について係数を決定するためには、最低44個の標本が必要である。しかしながら、今回の実験では16個しかえていない。このような劣決定系の問題には線形多重回帰ではなく、LASSO, Elastic Netといったスパース推定による特徴選択が有効な手段となる。一般的には正規直交化処理を踏まえた主成分解析は強力ではあるが、その前提条件となる、説明変数が相互に独立である保証はない。ここでは L_1 と L_2 ノルムをもちいるElastic Netを併用し⁶⁾、多重共線性を考慮した。その時にえられた決定係数を第2表へ示すが、どちらも良好な回帰ができています。LASSOおよびElastic Netによる特徴選択結果について第6図へそれぞれの説明変数にかかる重みを示す。その結果は、充電時のOCV値の変化は、Niの電子状態を反映するXAFSに関する変数が選択され、これがOCV値に対して支配的であると推定された。これは上述の結論と良く一致しており⁷⁾、データ解析のみからでも、Niの挙動が充電時のOCV値の変化を説明する主要な因子であるとの結論が導けた。また、いずれのアルゴリズムにおいても高Li量のCoが選択され、Niの他にCoの電子状態の寄与もあると推測される。Coの挙動については、近年operando軟X線XAFSの解析により、Coの吸収端が充電に伴い初期から連続的に高エネルギー側へシフトしていることが確認され、わずかな寄与ではあるがCoの価数変化が充電時連続的に生じているとの報告もある⁸⁾。今回の結果はこのようなわずかな変化をも抽出できると言える。

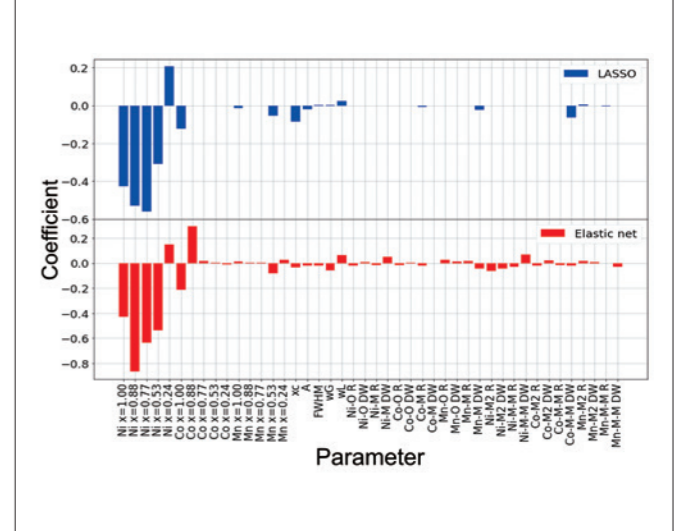
以上より、多様なデータからの特徴選択による解析は、これまで気付くことができなかったデータの特徴を抽出し、そこから新たな結論を導き出せる可能性を示せた。

第2表 LASSO, Elastic Netによる決定係数

| LASSO | Elastic Net |
|-------|-------------|
| 0.993 | 0.970 |

※この値は、1:1交差検証の上ハイパーパラメータを調整し得られた決定係数を示した。

第6図 スパース推定により得られた各説明変数の係数



電池材料に対する放射光をもちいた分析は、産業利用でも広く使われるようになってきており、硬X線の分析は一般的な手法になりつつある。しかし、遷移金属酸化物から成る正極材料の電荷補償メカニズムのすべてを理解するためには軟X線による分析も重要であり、近年、軟X線領域でのその場測定系の構築についても研究が進められ、その場計測でしかえられない結論も見出されてきた^{8,9)}。産業利用での分析においても、低エネルギーの軟X線領域でのその場計測系の活用も進めていきたい。また、データ解釈にインフォマティクス適用することで、従来見えていなかった知見が見つかる可能性があり、新しい付加価値の創出につながる。現在、多くのデータサイエンティストが深層特徴量の可読化を試みているが(explainable artificial intelligence)、当社では計測データから材料物性を支配する重要な因果関係のマイニングも試みている¹⁰⁾。

このような先進的な計測技術と材料インフォマティクスを組み合わせた新しい解析技術で、最先端の研究開発の支援をおこなっていく。

最後に、放射光実験における取り組みは、ひょうご科学技術協会 李雷博士、横山和司様、兵庫県 福山直樹様、情報統合型物質・材料開発イニシアティブ(MI2I)の関係各位のご協力をえて実施いたしました、感謝しております。

参考文献 *1) T. Ohzuku et al. : Chem. Lett., Vol.30(2001)No.7, p. 642-643.
 *2) T. Mori, et al. : meeting abstract in Materials Research Meeting 2019 (2019), F4-13-P09.
 *3) S.-M. Bak, et al. : NPG Asia Mater., Vol. 10(2018), p.563-580.
 *4) F. Lin et al. : Chem. Rev., Vol.117(2017)No.21, p.13123-13186.
 *5) Y. W. Tsai et al. : Chem. Mater. Vol.17(2005) No.12, p.3191-3199.
 *6) H. Zou et al. : J. R. Statist. Soc. B, Vol.67(2005), p.301-320.
 *7) W. S. Yoon et al. : J. Am. Chem. Soc. Vol.127(2005) No.49, p.17479-17487.
 *8) K. Nakanishi et al. : J. Surf. Anal. Vol.25(2018) No.2, p.90-102.
 *9) K. Nakanishi et al. : Rev. Sci. Instrum., Vol.85(2014), p.084103.
 *10) K. Kano et al. : arXiv:2006.01451(2020).