

# 全散乱測定と分光法を組み合わせた3元系正極材の局所構造解析

吉元 政嗣<sup>1</sup>, 伊藤 和輝<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 株式会社リガク

## 1. 概要

Li-ion 電池の高容量化には高 Ni 含有率の正極材が求められている。しかし、LiCoO<sub>2</sub> と同様の層状 NaCl 型構造を有する LiNiO<sub>2</sub> は熱的安定性が低く、サイクル特性が悪いことが知られている。その弱点を克服するため、LiCoO<sub>2</sub> の Co サイトを Ni、Mn に置換したニッケルマンガンコバルト酸リチウム(NCM)が高 Ni 含有率の正極材の候補として精力的に研究されている。X 線による全散乱解析法は原子分解能の構造情報を得ることができる強力な手法であるが、NCM に含まれる 3d 遷移金属の X 線に対する散乱能がほとんど同じであるため、Ni 含有率の影響と NCM の局所構造を区別して評価できない。そこで、元素の識別能が高い X 線吸収分光法を使うことにより NCM 中の各 3d 遷移金属の局所構造の評価を試みた。

本課題では、Ni の含有率の異なる NCM の Mn、Co、Ni の K 吸収端の XANES、EXAFS 測定による局所構造情報を用いて全散乱解析法による構造モデルの妥当性を評価することを試みた。

## 2. 背景と研究目的

Li イオン電池(LIB)は、従来の二次電池であるニカド電池、ニッケル水素電池と比較して高電圧・高エネルギー密度・高出力であることが特徴である。今後、ウェアラブルデバイスや大容量の電池を必要とする電気自動車の更なる普及に伴い、LIB 市場は拡大していくことが予測されている。近年、大量の Li イオンを蓄えることができる正極材が求められており、LiCoO<sub>2</sub> 正極材の Co サイトを Mn や Ni に置換した3元系の正極材(図 1)がその一つの候補として挙げられる。

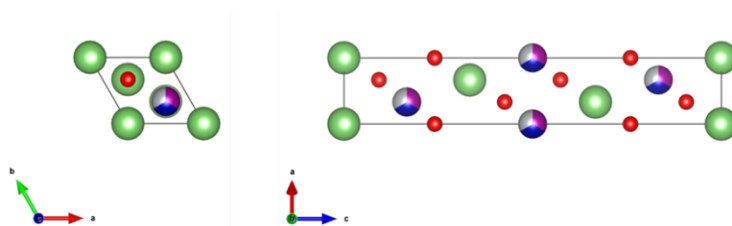


図 1 典型的な NCM3 元系の結晶構造モデル

(空間群: 166 R-3m、 $a = b = 2.85969 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.23402 \text{ \AA}$ )、(左: c 軸方向、右: b 軸方向)

Ni が高濃度の NCM は Li イオンを蓄える量が増大することが知られている。その中でも特に NCM811 (Ni:Co:Mn = 0.8:0.1:0.1) は注目されている材料である。高 Ni 濃度の NCM は、Ni が正極材に多く含まれることで Ni の酸化還元反応が優先的に起こり Co や Mn は安定的に存在している利点がある。一方、Ni は様々な価数を持つため、骨格構造の耐久性が課題となっている。そこで、詳細な化学状態や原子配置(構造)を調べることにより、高電気容量・低耐久性の起源を明らかにしたいと考えている(図 2 参照)。特定の原子の周りの構造情報を調べる手段として、全散乱から構造情報を推定する方法や、広域 X 線吸収端微細構造 (EXAFS) から得られる動径分布関数による方法が広く用いられている。

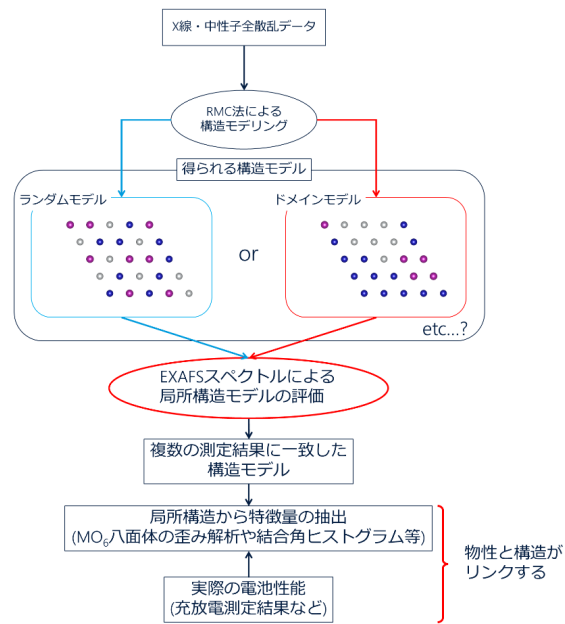


図 2 マルチプローブを使った材料の構造モデル探索の概略図

本研究では、X線全散乱測定から NCM の平均的な骨格情報の取得をし、中性子全散乱実験では Ni-O の八面体構造情報に着目した RMC 法を使った構造モデリングを実施する。しかし、NCM 中の M-O 相関 (M は 3d 遷移金属原子) は 3 つあり、X 線と中性子全散乱実験結果のみでは、本質的に Mn-O と Co-O の構造情報を分離することはできない。言い換えると、RMC 法によって得られた構造モデルは、Ni-O の構造情報を決定することはできるが、Mn-O と Co-O の構造情報には不確かさが残ったままである。M-O の全相関に対してコントラストの調整ができれば良いが、Ni-O と Mn-O の結合長が大きく異なることからコントラストの調整は現実的でないことが分かる。

そこで、本課題では EXAFS 実験から、1. Mn-O と Co-O の局所構造モデルの妥当性、2. RMC 法を使った Ni-O の推定局所構造モデルの 2 点の妥当性について確認した。

### 3. 実験内容

NCM333, NCM523, NCM622, NCM811 を窒化ホウ素 (BN) を希釈材として混合粉末を調製しペレットを作成した。XAFS 測定には、あいちシンクロトロン光センター-BL551 を使用した。2 結晶 Si 111 分光器で単色化された X 線を使用して XANES、EXAFS 測定を実施した。データ解析には Arthemis を使用し、 $\mu(E)$  スペクトル、 $\chi(r)$  データを得た。

### 4. 結果および考察

図 3 に各 NCM の Mn-K, Co-K, Ni-K XANES スペクトルを示す。どの NCM の組成比でも Mn, Co のスペクトル形状はほとんど変化していない。一方、Ni のスペクトルは Ni の含有量の増大に伴い高エネルギー側へピークがシフトしていることが分かる。また、Ni には等吸収点が現れており、何らかの 2 状態間での変化であることも示唆している。

各 NCM の遷移金属元素別の動径構造関数  $|\chi(r)|$  を図 4 に示す。XANES スペクトルに現れていたように Mn, Co の  $|\chi(r)|$  はほとんど変化しておらず、Mn と Co に関して、Ni の含有率の増大に伴う局所構造の変化は小さいと考えられる。一方、Ni の局所構造は Ni 含有率の変化に対して敏感に変化していた。この局所構造の変化が価数変化を伴うものかどうかについては更なる検証が必要である。

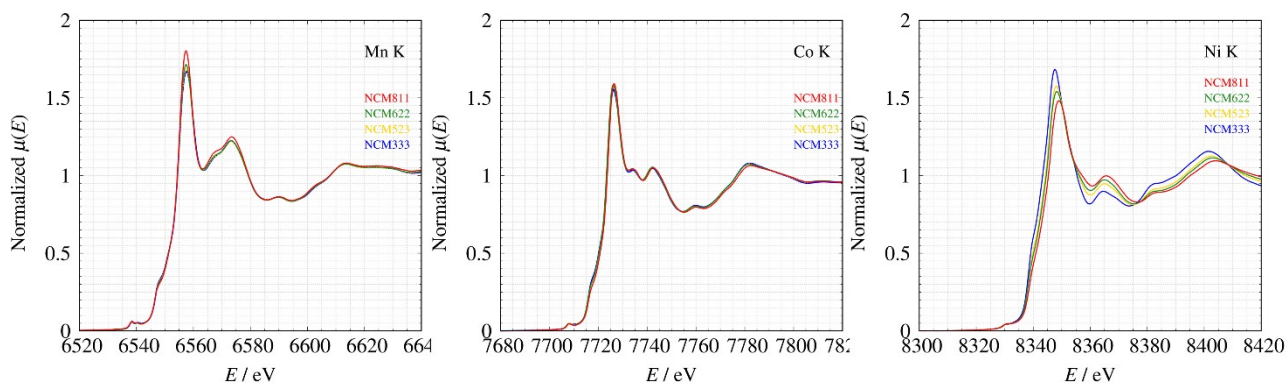


図 4 各 NCM での XANES スペクトルの比較 左: Mn-K、中央: Co-K、右: Ni-K

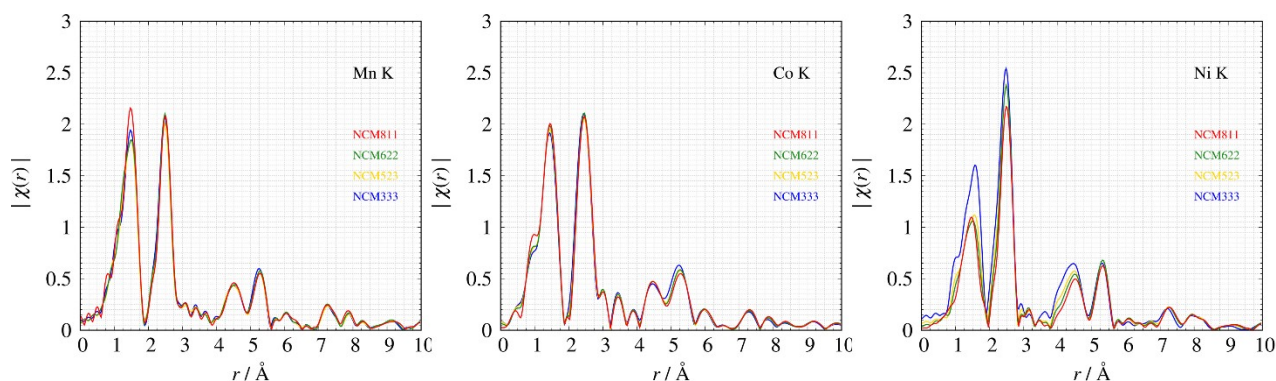


図 3 各 NCM の動径構造関数の比較 左: Mn-K、中央: Co-K、右: Ni-K

## 5. 今後の課題

中性子・X線全散乱測定から構造因子  $S(Q)$  を取得し、RMC法を使って実測値を再現する構造モデルを推定していく。得られた構造モデルから計算した XANES スペクトルが実測値を再現するのかどうかで局所構造の妥当性を議論していく予定である。

## 6. 謝辞

本課題は、課題番号 2023P1003、成果公開無償利用事業として採択された。実験にあたり、BL5S1 スタッフの須田博士、野本博士には試料調製、実験装置の取扱いでお世話になりました。また、研究の進め方についてコーディネーターをはじめ國枝所長にも助言をいただいたことも合わせてここに感謝いたします。

## 7. 参考文献

- [1] J. Bréger, K. Kang, J. Cabana, G. Ceder, C.P. Grey, *J. Mater. Chem.* **17** (2007) 3167.  
<https://doi.org/10.1039/b702745a>.
- [2] N. Kitamura, N. Ishida, Y. Idemoto, *Electrochemistry* **84** (2016) 789-792.  
<http://dx.doi.org/10.5796/electrochemistry.84.789>
- [3] T. Ohnuma, T. Kobayashi, *RSC Adv.* **9** (2019) 35655–35661.  
<https://doi.org/10.1039/C9RA03606G>.

