

全散乱測定と分光法を組み合わせた三元系正極材の局所構造解析

株式会社リガク X線研究所 要素技術研究部¹
吉元 政嗣¹, 伊藤 和輝¹

緒言

近年、Liイオン電池の高容量化に伴い三元系正極材(Li(Ni_xCo_yMn_z)O₂, NCM)がしばしば用いられている。高NiのNCMでは、Niが多様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。またCoやMnはピラーの役割を担っているとされているが、実際の局所構造は詳細には解明されていない。

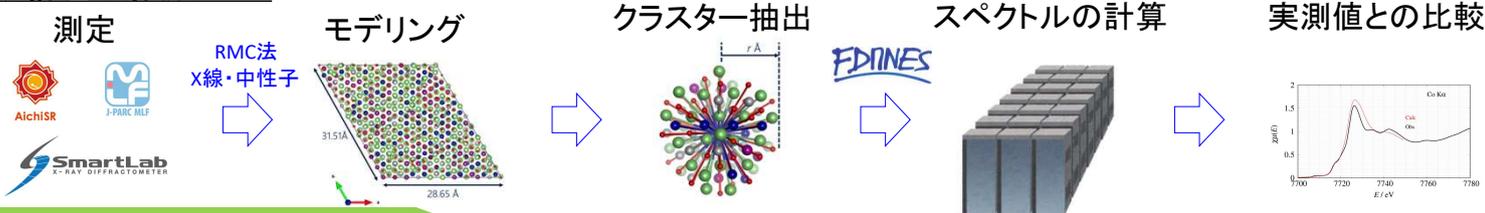
結晶構造解析で使用されるX線はMn、Co、Niの散乱能が同程度であり局所構造の分離が困難である。一方、中性子は核種で散乱能が異なるためX線では分離できなかった局所構造を容易に分離することができる。特に負の散乱長を持つMnは、2体分布関数 G(r) のMn-Oは負のピークであるため視覚的にも変化を確認しやすい。本課題では、X線、中性子のデータとRMC法を組み合わせて局所構造を推定し、実測と計算のXANESスペクトルの比較から推定した構造の妥当性を評価した。

実験内容

サンプル 三元系正極材 Li(Ni_xCo_yMn_z)O₂ (豊島製作所) 以下、NCM_{xyz}と表記
NCM333, NCM523, NCM622, NCM811

実験 XAS測定: BL551 (Aichi-SR) X線全散乱測定: SmartLab 中性子全散乱測定: BL-21 (J-PARC) (Ag Kα線 λ = 0.5608 Å)

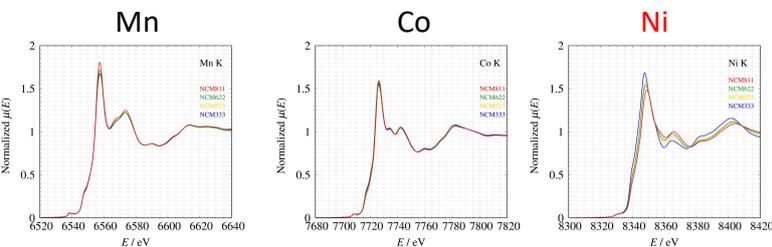
局所構造の解析フロー



結果と考察

実測のXANESスペクトル

NCMの組成比の変化に対してNiのXANESスペクトルが敏感に変化している。



RMC法による構造モデリング

X線と中性子の実測値を再現する構造を推定できた。

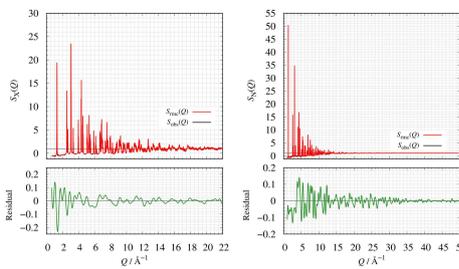


表. 各NCMのRMC法のR_p値

サンプル	R _{XP} (%)	R _{NP} (%)
NCM333	1.93	0.503
NCM523	1.90	1.01
NCM622	2.0	1.51
NCM811	2.02	1.94

R_{XP}: X線で測定したR因子
R_{NP}: 中性子で測定したR因子

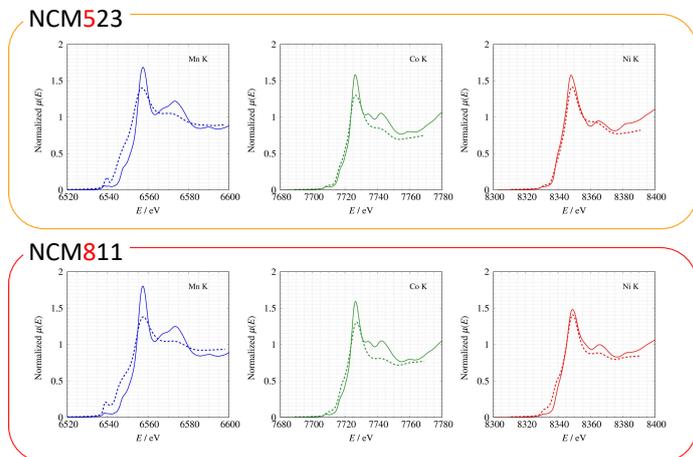
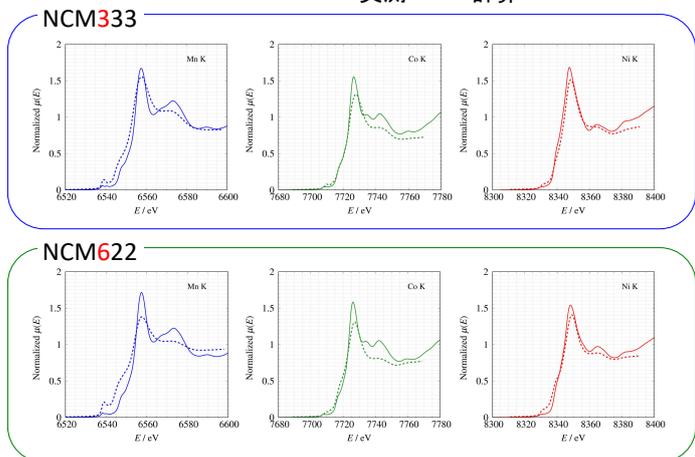
図. NCM811の計算結果(左:X線、右: 中性子)

$$R_p(\%) = \sqrt{\frac{\sum (S_{obs}(Q_i) - S_{RMC}(Q_i))^2}{\sum S_{obs}(Q_i)^2}} \times 100$$

推定した構造モデルから計算したXANESスペクトル

ソフトウェア: FDMNES クラスタ半径: 7.0 Å
使用した関数: Green関数 実測 — 計算

NiのXANESスペクトルの計算値は実測値の傾向を再現した。Co, Mnは概形は合っているものの、詳細を説明できない。→ 今後の課題



結論

実線: 実測値、破線: 計算値

1. X線と中性子全散乱データによるRMCモデリングで組成の異なるNCMの局所構造を推定することができた。
2. 推定した局所構造を使ってXASスペクトルを算出し実測値と比較した。Ni-K 端の計算スペクトルは実測値の傾向を再現した。
3. 今後、局所構造の特徴量を抽出してより詳細な局所構造の違いを議論する予定である。