

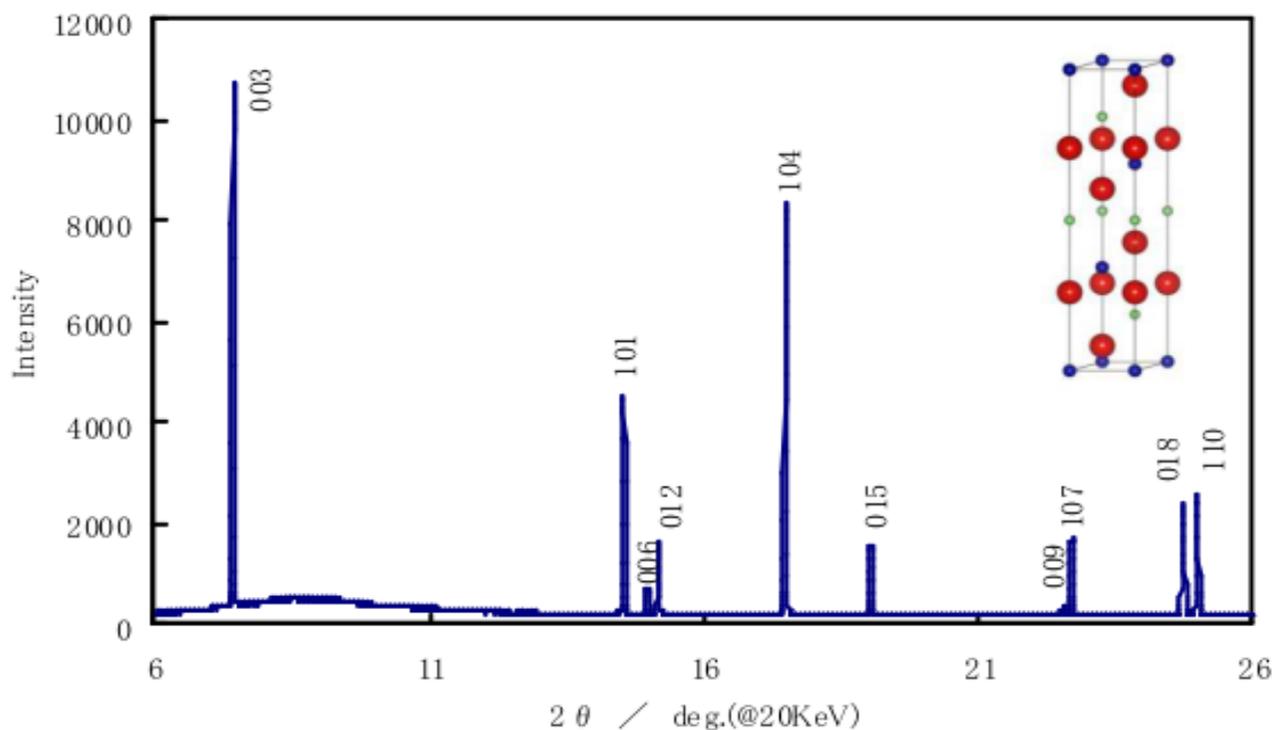
【ポスター発表】 in-situ XAFS/XRD 測定によるLi 二次電池正極材料の構造解析

BL16B2

日亜化学工業(株) 吉田 泰弘

リチウムイオン二次電池には充放電特性・安全性等の様々な特性向上が求められている。そのための正極材料として $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ が検討されており、常に性能向上に関する研究が行われている。電池材料の XAFS・XRD 測定を行い詳細な構造を明らかにすることは、電池の特性向上を検討する上で非常に重要であると考えられる。前回までの報告において、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ となる正極材料の充電過程の InSitu XAFS+XRD 同時測定手法の報告を行っており、

QuickScan XAFS 測定時に一定の 2θ 角に X 線検出器を置くことでエネルギースキャン方式の XRD を XAFS と同時に測定出来ることを明らかにした。しかしながら、エネルギー毎に吸収率が異なるため、XRD ピーク強度については検討を行うことが出来なかった。今回、エネルギースキャンによる回折ピークの強度補正を行うことを目的とし、ガラスキャピラリーチューブに詰めた粉体を用いて各エネルギー毎の XRD 測定を行った。



はじめに

リチウムイオン二次電池には充放電特性・安全性等の様々な特性向上が求められている。現在有望な正極材料の一つとして $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ が検討されており、更に性能の改善が必要である。我々は性能改善の基礎として電池材料の構造解析を行った。

目的

Liイオン二次電池用正極材料に関して InSituXAFS+XRD測定により、充放電メカニズムの解明を行う。
今回は、XRDのピーク強度について検討を加えたため報告する。

測定ビームライン

- ・BL16B2 (XRD測定)

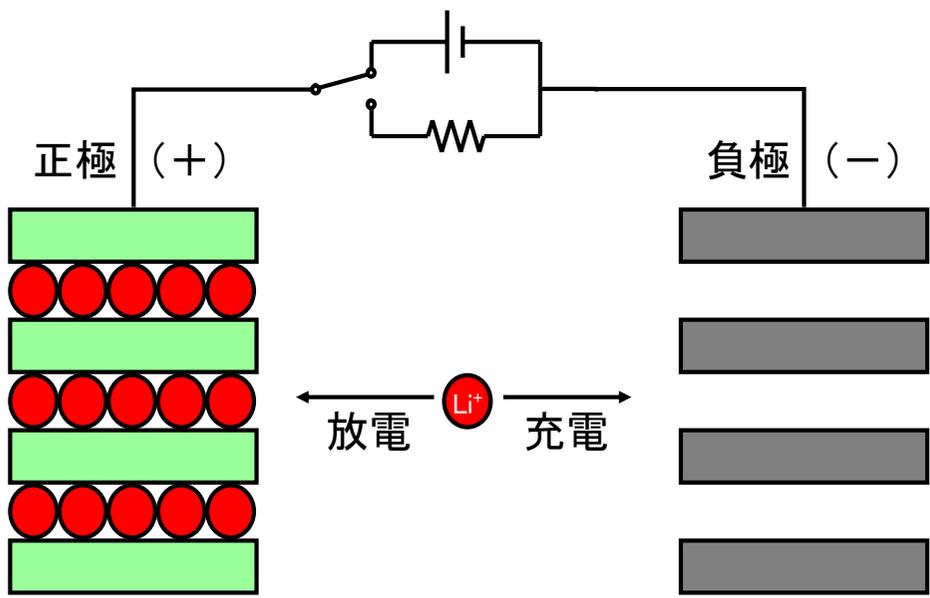
Liイオン二次電池用途

- 携帯電話
- ノートPC
- その他携帯機器
- 電動工具
- HEV・EV



※イラストはフリー素材を使用

Liイオン二次電池概要

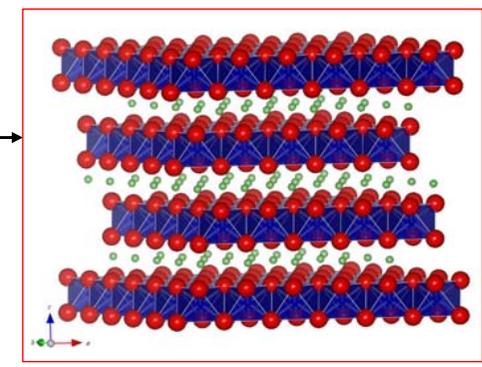


構造を保持したままLiイオンの授受を行い、充放電を行う。
 他の二次電池(exp.Ni-Cd)と比較し、エネルギー密度が高く、メモリー効果が少ないのが特徴。

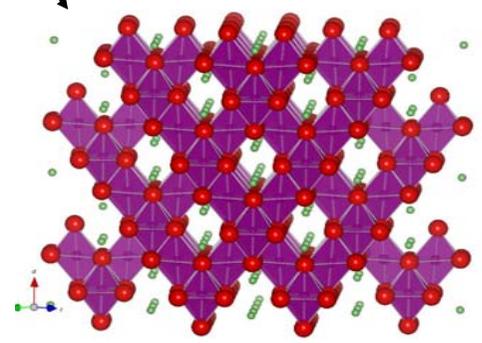
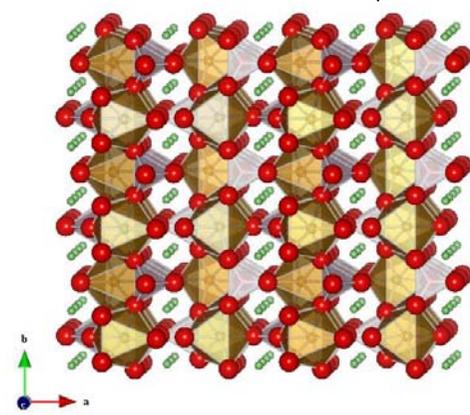
Liイオン二次電池正極材料

- LiCoO₂
- Li(NiCoMn)O₂
- LiMn₂O₄
- LiFePO₄
- etc

$\bar{R}3m$
 $Fd\bar{3}m$
 $Pmnb$



今回測定試料



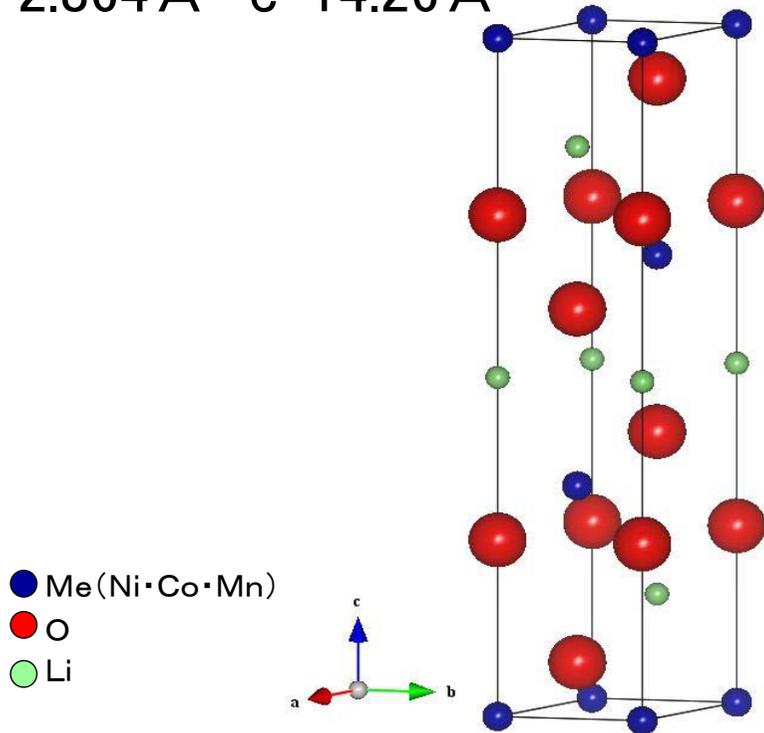
● O
 ● Li

測定試料概要

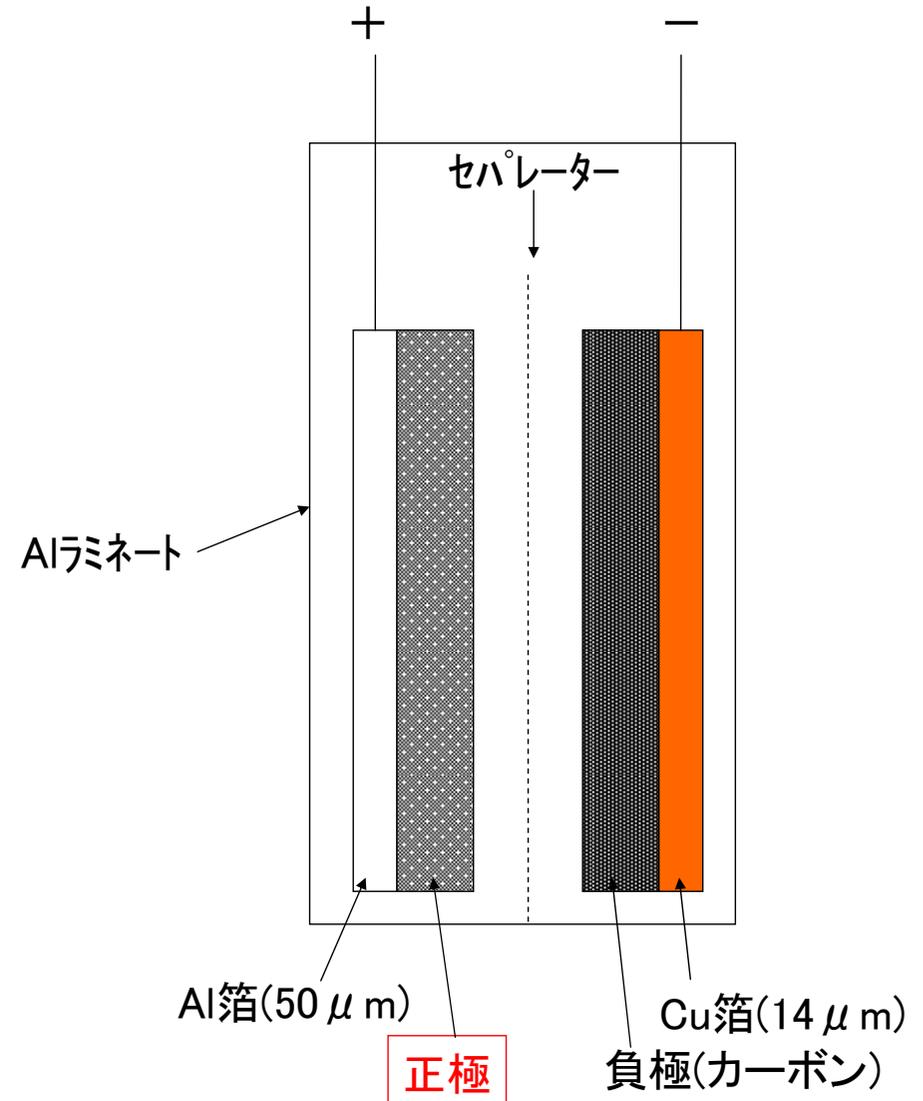


六方晶 $R\bar{3}m$

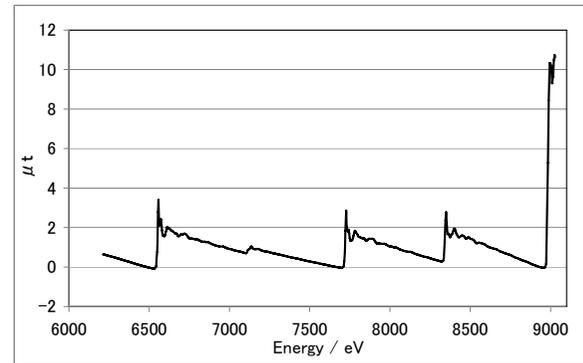
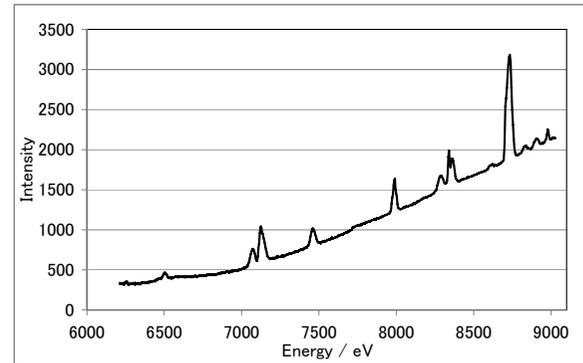
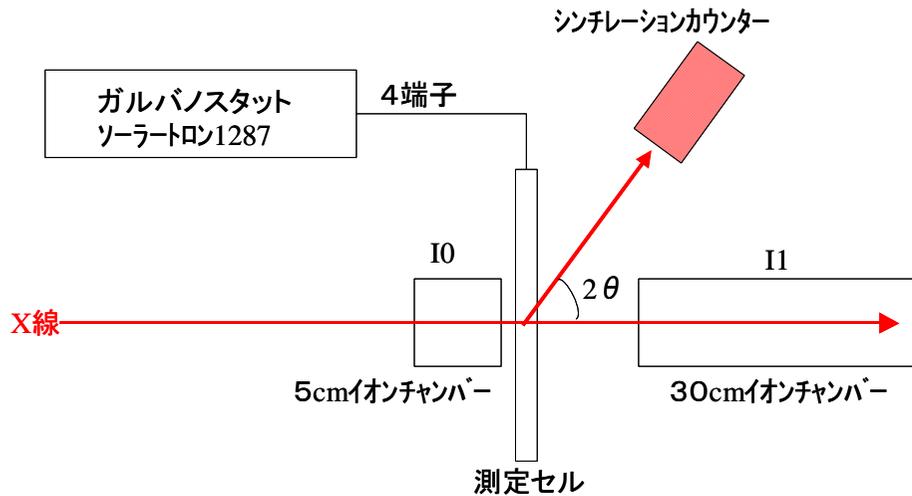
$a=2.864 \text{ \AA}$ $c=14.26 \text{ \AA}$



充放電セル概要



XAFS+XRD測定概要



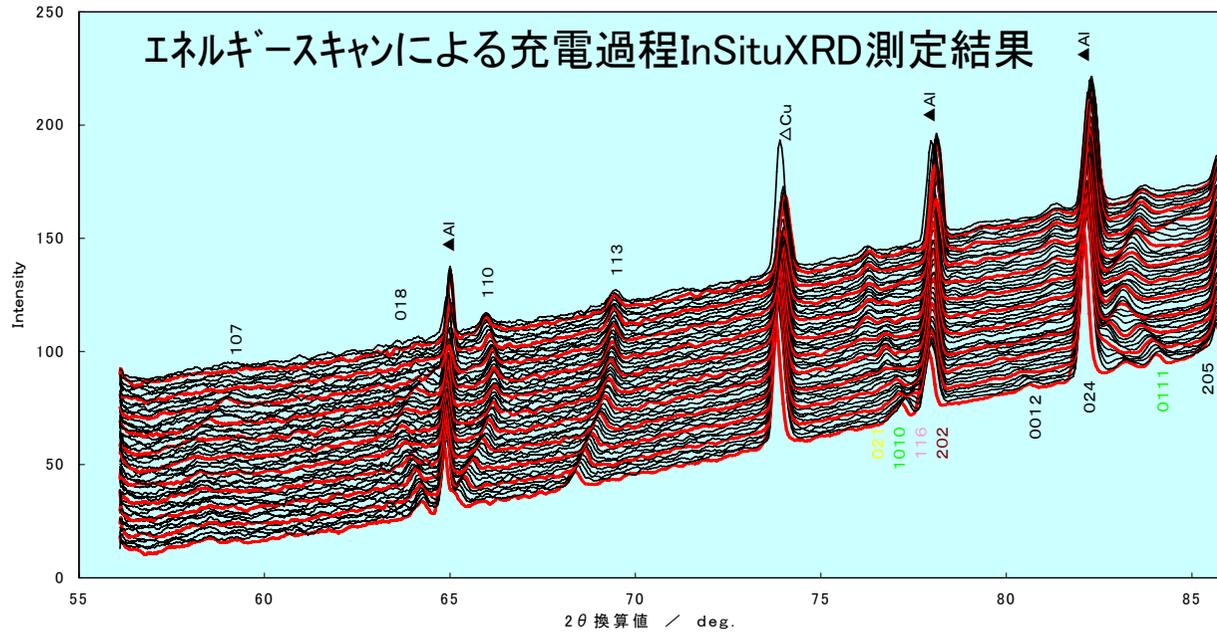
XRDが同時に測定可能

QuickXAFS測定
エネルギーキャン

問題点

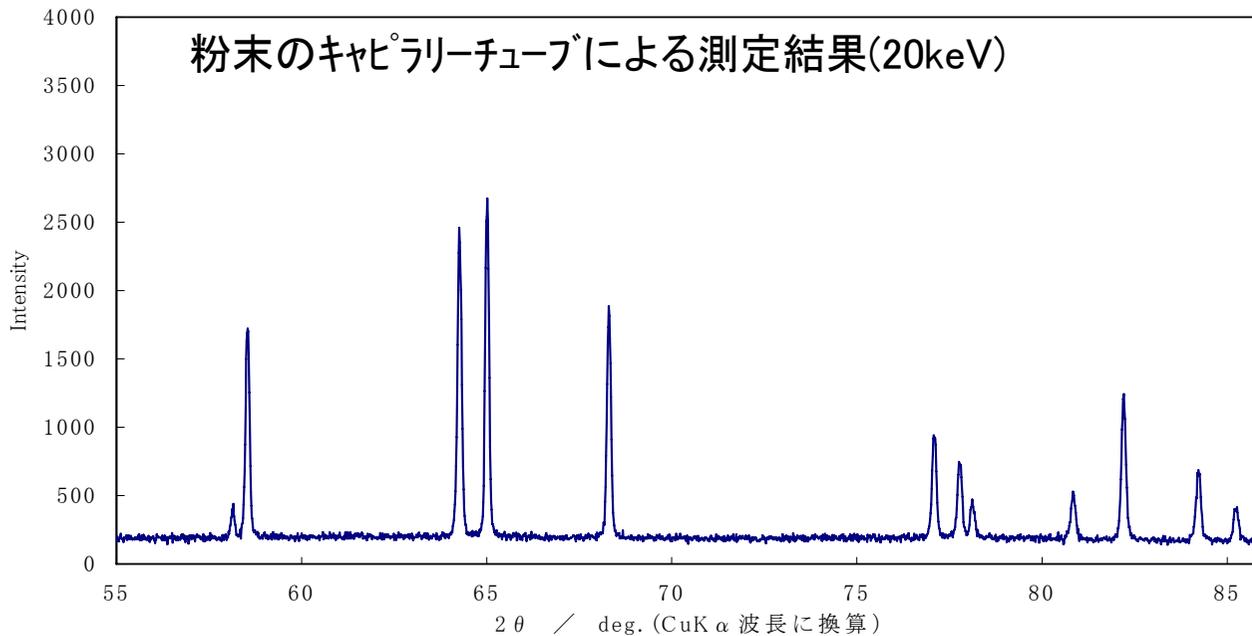
- ・XRDピーク強度の議論は出来ない
→エネルギー毎にピーク強度比にどのような変化が起きるのか。
- ・今後詳細な解析を行っていく上でXRDのピーク強度について検討を行う必要がある。

エネルギースキャンXRD及び角度スキャンXRDの相違



Mn吸収端: 6.537keV(59.27°)
 Co吸収端: 7.709keV (71.34°)
 Ni吸収端: 8.331keV (78.12°)
 Cu吸収端: 8.980keV (85.57°)

エネルギーによるX線吸収量の違い、
 吸収端近傍のX線吸収量の違い
 により強度比が変化。

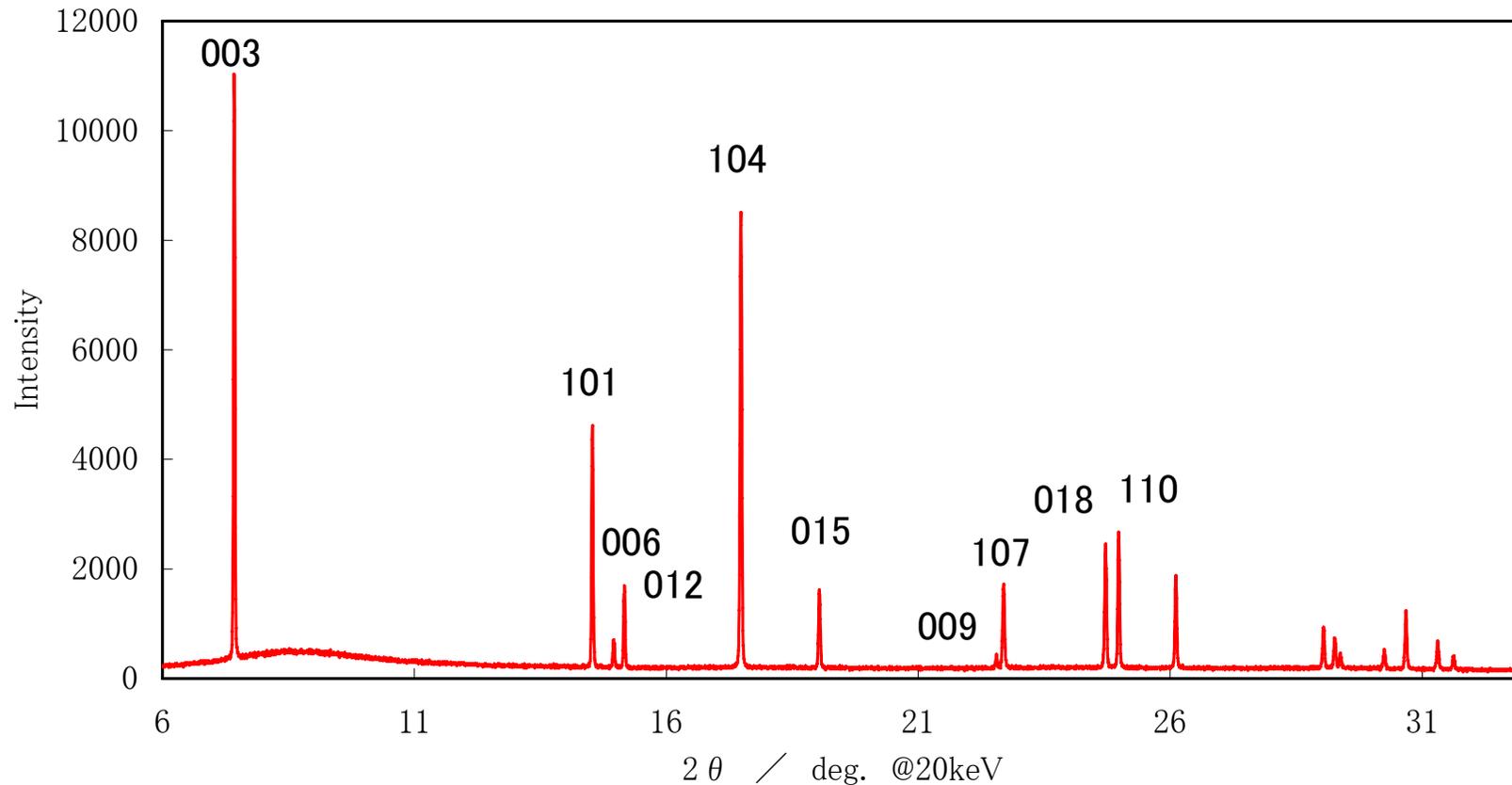


XRD測定内容

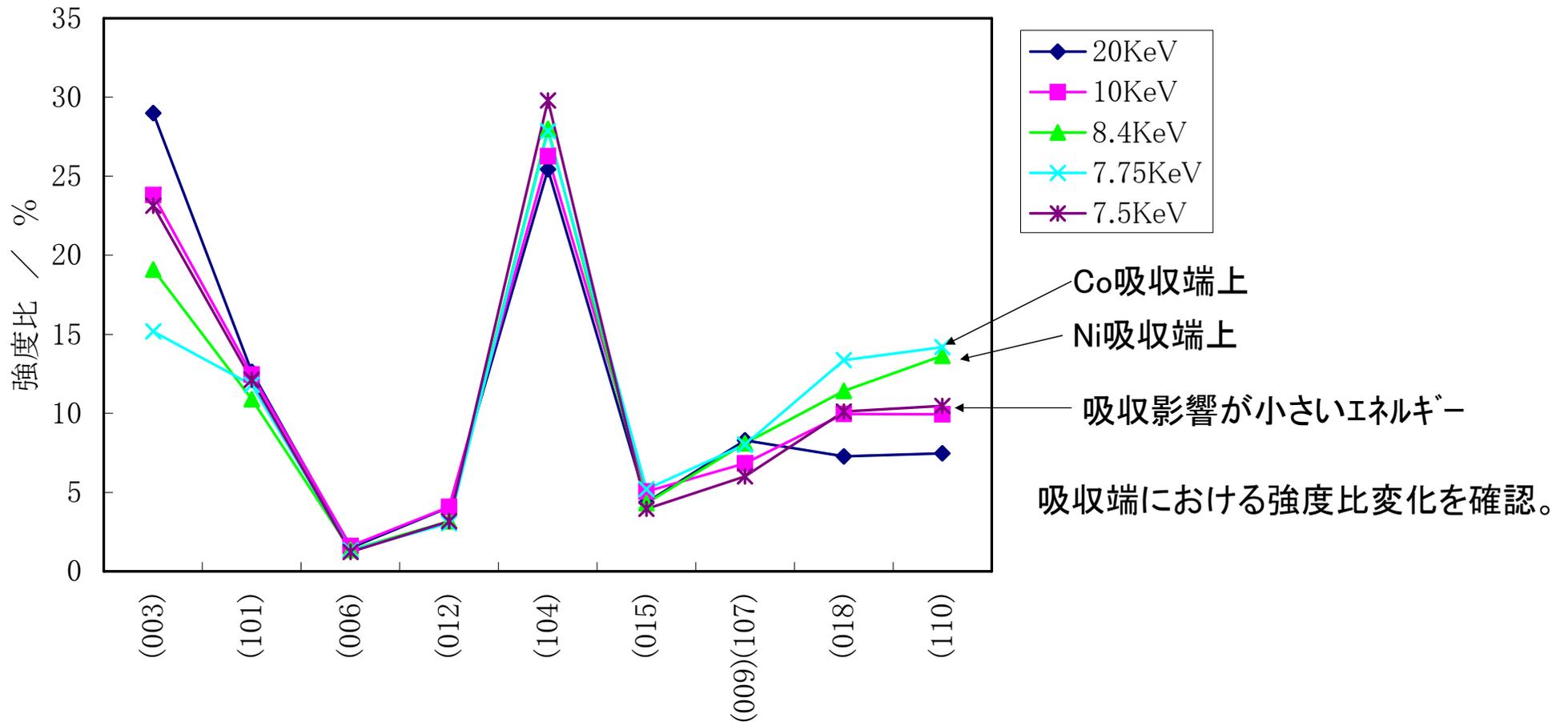
内径0.5mmガラスキャピラリーを用い、7.5, 7.75, 8.4, 10, 20keVで各ピークを測定することによりピーク強度比がどのように変化するかを調査。

※下限を7.5keVとしたのはこれ以下のエネルギーでは強度が弱く、質の良い回折ピークが得られなかったため。

※下図に20keV時の測定結果を示す。



エネルギー毎の強度測定結果



※強度比: (003)~(110)の範囲のピーク強度合計を100%としたときのピーク面積比として算出。

強度比の変化は各エネルギーにおけるX線経路と吸収率の違いでは無いかと推測している。
エネルギースキャンの場合経路は一定であるため吸収率は今回の測定結果と異なると考えた。

まとめ

- XRD測定について
 - ◆ エネルギーによりピーク強度比が変化することが判明。
 - ◆ 吸収端部でエネルギー吸収が起きやすいピークが存在。
 - ◆ 吸収量の違いはX線経路及び吸収端の影響と推測している。
- InSituXAFS + XRD測定について
 - ◆ エネルギースキャンにおけるInSituXRDの強度補正は不可。
 - ◆ InSituXRD測定を行う場合においては同じ物の連続測定のためピーク強度変化は追える。→物質の変化点は確認可能。
- 今回の測定結果を基に詳細な構造解析を行う。