

2014B1605

BL46XU

## 異常分散 X 線回折法による電池正極材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ の構造解析 Structural Study of Lithium Battery Cathode Material $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ by Anomalous Dispersive X-ray Diffraction

北原 周, 大園 洋史, 河野 研二, 世木 隆  
Amane Kitahara, Hiroshi Ozono, Kenji Kono, Takashi Segi

株式会社コベルコ科研  
Kobelco Research Institute, Inc.

Li イオン二次電池に用いられる 3 元系正極材  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  の結晶構造解析を行うため、異常分散 X 線回折法を検討した。電池劣化の一因とされるカチオンミキシングと遷移金属元素種との関係を調べるため、Ni と Co の挙動に着目し、Co と Ni の K 吸収端近傍の異常分散を利用した。充放電サイクル試験前後において Ni の異常分散 X 線回折強度に違いがみられ、Co よりも Ni の方がカチオンミキシングに影響することが示唆された。

キーワード： 異常分散 X 線回折、二次電池正極材料、層状岩塩構造、カチオンミキシング

### 背景と研究目的：

Li イオン二次電池の 3 元系正極材  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC) は層状岩塩構造(R-3m)を有する。Ni イオンが酸化還元機構を担うこの材料の劣化機構として、粉末粒子表面における Cubic 相の生成 [1]とカチオンミキシング[2]が知られている。後者は一般に、Li イオンと Ni イオンのイオン半径が近いこと、一部の Ni イオンが Li サイトを占有すると考えられている。しかし、共存する Mn や Co 等の遷移金属元素も同様の振る舞いを示す可能性はあり、カチオンミキシングの元素依存の影響は十分わかっていない。

粉末 X 線回折とリートベルト法は、カチオンミキシングのサイト占有率を定量解析できる手段として挙げられる。しかしながら、Ni、Co、Mn は原子番号が近いために適切なモデル構築は困難で、解析値の妥当性に注意を要する。近年、Ni-61 核をプローブとしたメスバウアー分光法によって、Ni 系活物質に適用する試みが始められている [3, 4]。例えば、 $\text{LiNiO}_2$  において遷移金属サイトと Li サイトを占有したそれぞれの Ni について、磁性の違いを利用して分離した [3]。NMC の磁性は共存元素との交換相互作用に支配されるので、Mn や Co のカチオンミキシングと充放電サイクル試験依存性についての情報が元素選択的に得られる手段が求められる。

そこで、本課題では異常分散 X 線回折法に着目し、NMC の充放電サイクル試験を行い、元素ごとの影響評価を検討した。Co と Ni の K 吸収端近傍では異常分散により散乱能の変化が大きいため、Co と Ni に由来する回折強度の元素依存性が観察されると期待した。

### 実験：

Li イオン二次電池の正極材には 3 元系正極材  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  を用いた。電池を作製後、充放電サイクル試験を 2.4 V と 4.3 V 間の電圧、262 mA/g のレート(約 2C)で行った。充放電サイクル試験後に不活性雰囲気中で電池を解体し、電解液を十分除去した後、Al 箔上の正極材を大気中に取り出した。最後に大気中で正極材とバインダー混合粉末を Al 箔上から掻き落として、X 線回折の試料に供した。充放電サイクル試験前の粉末試料 (NMC0) と、440 回(NMC440)、および 661 回(NMC661)の充放電サイクル試験後の粉末の 3 水準を用意した。

異常分散 X 線回折は SPring-8 の BL46XU にある Huber 8 軸回折計にて測定した。X 線は Si 111 の 2 結晶分光器にて分光後、2 枚の Rh コートミラーにて集光かつ高次光除去した。分光器角度とアンジュレータギャップを連動させながらエネルギー走査して得た Ni 箔の K 吸収端から、入射エネルギーを校正した。試料の原子散乱因子の異常分散項を決定するため、NMC0 の XAFS スペクトルを測定した。樹脂テープに塗布した NMC0 粉末の Co K 端と Ni K 端の XAFS スペクトルを図 1 (a)と図 1 (b)にそれぞれ示す。XAFS スペクトルからは異常分散項虚部  $f''(E)$  の情報が

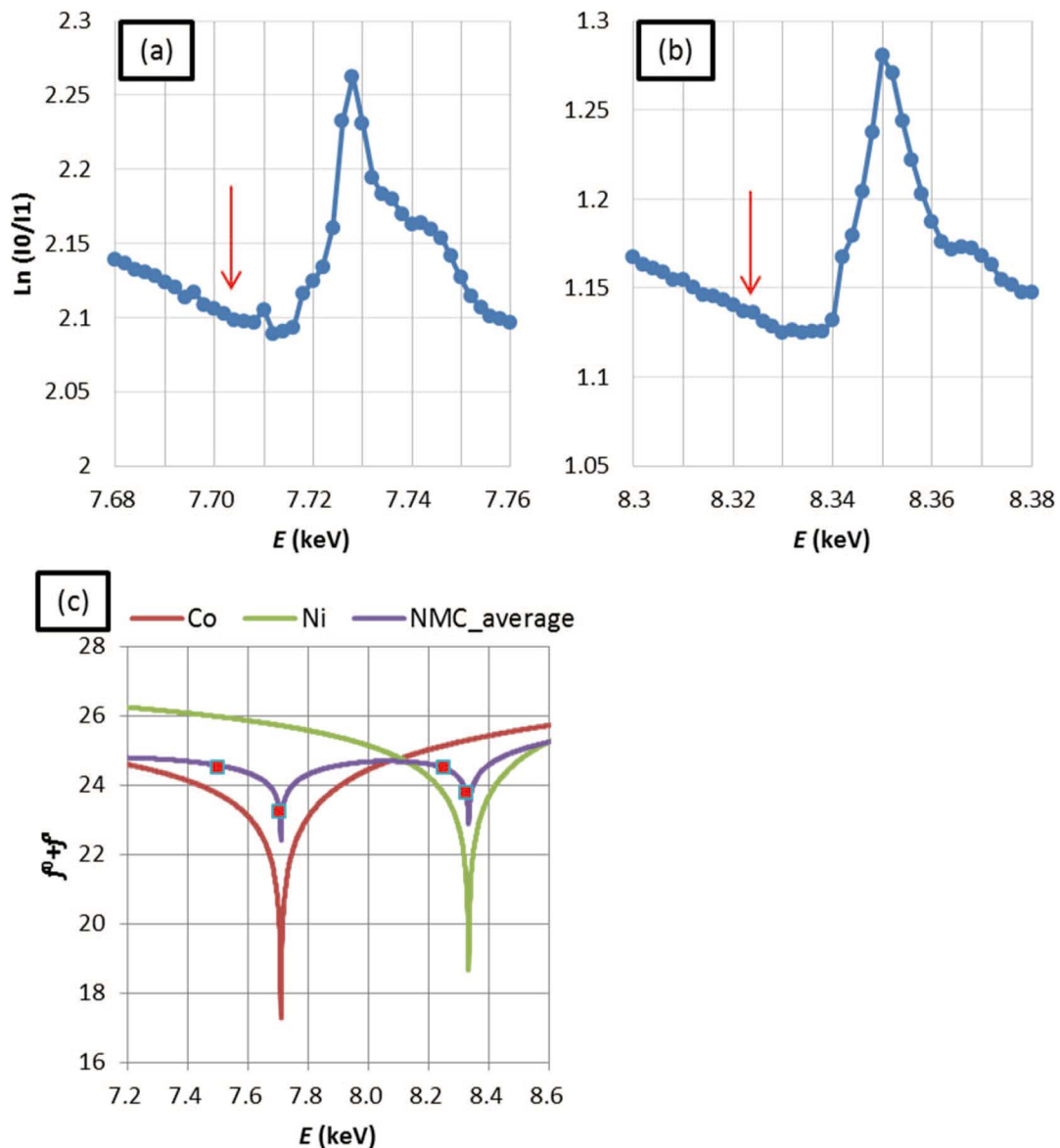


図1 (a) NMC0 の Co K 端近傍の XAFS スペクトル。試料の前のイオンチェンバーの入射強度  $I_0$ 、透過強度  $I_1$ 。(b) NMC0 の Ni K 端近傍の XAFS スペクトル。(a)と(b)中の赤矢印はそれぞれ、X 線回折測定したエネルギー7.704 keV と 8.324 keV。(c)孤立原子を仮定した原子散乱因子と測定エネルギーの関係。Co、Ni、および Ni-Co-Mn 3 元素(NMC)の平均値をそれぞれ実線で、実験で用いたエネルギーを NMC 3 元素の平均値上にドットで示してある。

得られる。その吸収端近傍において、Kramers-Kronig の分散関係に従って、異常分散項実部  $f'(E)$  は小さな値になる[5]。図1(a)と図1(b)の XAFS 結果を参考にして、異常分散によって元素選択的な散乱能の変化が得られる条件を決めた。Co で 7.500 keV と 7.704 keV、Ni で 8.250 keV と 8.324 keV のエネルギーを選択して X 線回折測定した。参考のため、Ni、Mn、Co の 3 元素の孤立原子の原子散乱因子計算値の平均値と測定に用いたエネルギーの関係を図1(c)に示す。異常分散項実部  $f'(E)$  は IFEFFIT の HEPHAESTUS [6]を用いて計算した。

粉末試料は X 線回折用ガラス試料板に掘られた  $25 \times 25 \times 0.2 \text{ mm}^3$  の凹部に充填して、回折計の試料ステージ上で保持した。大気中で X 線を粉末試料表面に照射して、 $\theta$ - $2\theta$  走査によって X 線回折を測定した。入射 X 線と回折 X 線の減衰や空気散乱を極力低減させるため、試料前後に真空に封じた塩化ビニル製チューブを設置し、入射 X 線と回折 X 線を通した。検出器は NaI シンチレーション検出器を用いて、Al 箔の吸収板を検出器前に設置して、検出器の線形性が保てる範囲で回折測定した。また、入射 X 線が試料で励起する蛍光 X 線を除去することは、シンチレーション検

出器のエネルギー分解能では困難である。そのため、LiF 200 アナライザー分光器を使用して、入射 X 線のエネルギーのみを検出できるようにした。各エネルギーにおいて、 $2\theta$  のステップ間隔を  $0.01^\circ$  から  $0.02^\circ$  とし、ステップごとに 0.5 秒積算し、低エネルギーの 7.500 keV の条件で  $17.5^\circ$  から  $90.5^\circ$  の範囲、高エネルギーの 8.324 keV の条件で  $16.5^\circ$  から  $83.0^\circ$  の範囲で回折が観測される角度範囲を断続的に  $\theta$ - $2\theta$  走査した。異常分散の影響が無視できるガラスも測定した。ガラスのハローパターンの強度と入射強度を用いて、各エネルギーの測定強度を規格化した。

**結果および考察：**

カチオンミキシング評価の際よく用いられる[2] 層状岩塩構造の 003 回折と 104 回折の異常分散 X 線回折測定結果を図 2 に示す。横軸は  $2\theta$  からエネルギー依存しない波数  $q$  に変換した。Co K 吸収端近傍 (7.500 keV、7.704 keV) の測定結果は Ni K 吸収端近傍(8.250 keV、8.324 keV)での測定結果に比べて、3 試料すべてで回折強度が高い傾向を示した。測定強度の規格化法として不十分な可能性がある。以下、エネルギーが離れた Co と Ni の K 吸収端近傍の測定結果同士の比較ではなく、Co の K 吸収端近傍 7.500 keV と 7.704 keV の 2 条件間、および Ni の K 吸収端近傍 8.250 keV と 8.324 keV の 2 条件間においては、相対的に強度比較ができると仮定した。

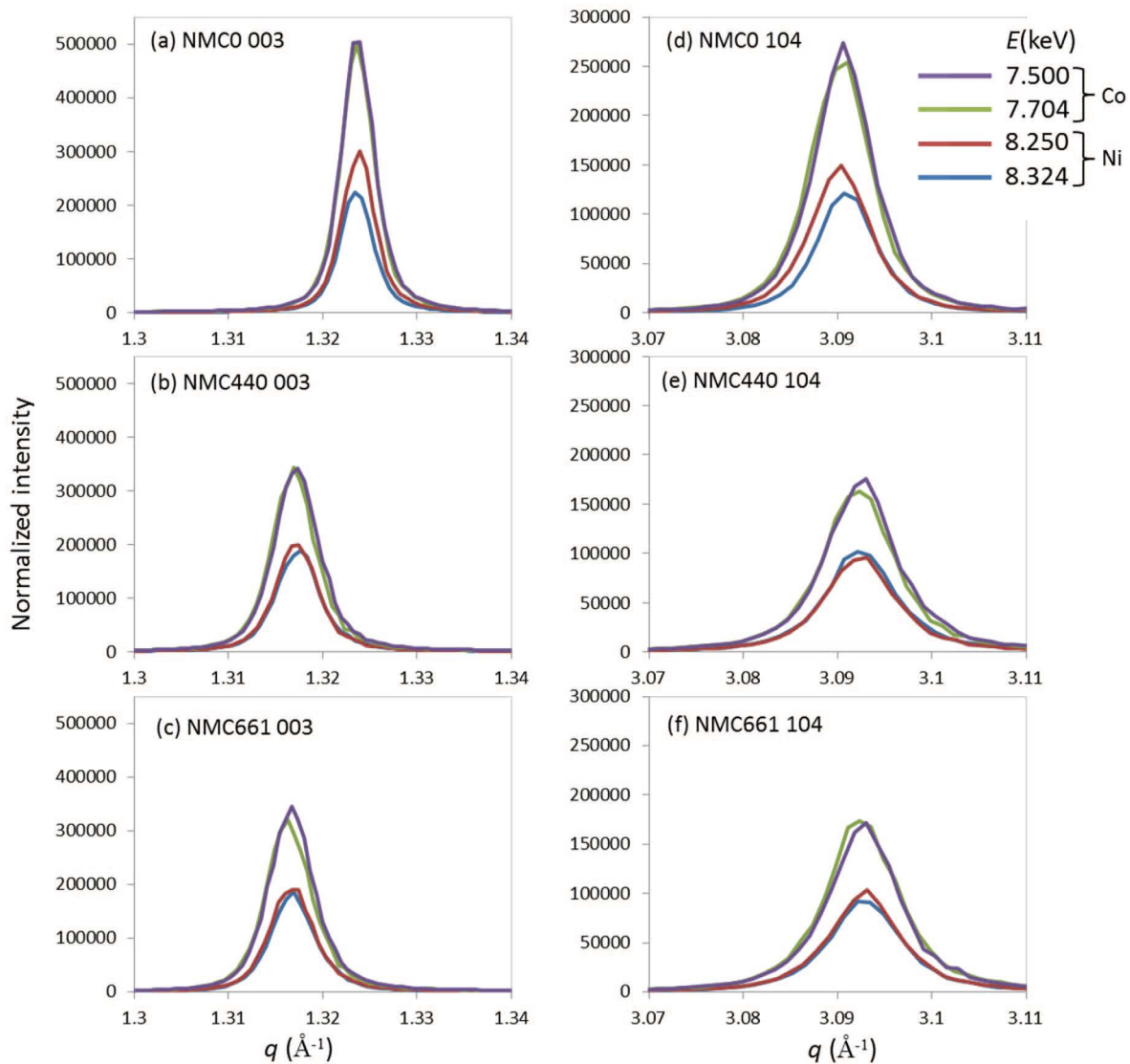


図 2 層状岩塩構造 003 回折の各試料のエネルギーごとの X 線回折測定結果、(a) NMC0, (b) NMC440, (c) NMC661。104 回折の各試料のエネルギーごとの X 線回折測定結果、(d) NMC0, (e) NMC440, (f) NMC661。

図 2 より、NMC0 と NMC440、NMC661 では格子定数(表 1)が異なるため、ピーク位置が異なっている。また、ピークの半値幅が広がっているため、充放電サイクル試験後の 2 試料は結晶性が低下していると推定される。回折計の装置関数を評価していないため参考値であるが、シェラーの式で算出される 003 回折の結晶子サイズは、NMC0 で 280 nm、NMC440 で 230 nm、NMC661 で 220 nm になる。003 回折の強度は Co の  $K$  吸収端近傍の 2 条件では、3 試料とも大きな強度変化がみられなかった。一方、Ni 異常分散の 2 条件では、NMC0 では強度差があるのに対し、サイクル試験後の NMC440 と NMC661 はわずかな強度差しか確認できなかった。104 の回折強度についても、003 とおおよそ同じ傾向であった。この結果より、NMC0 の結晶構造は充放電サイクルが進むと、格子定数や結晶子サイズに加えて、Ni の溶出による化学量論的变化や Li と Ni のサイト間置換などの変化があると考えられる。Ni に比べると、Co は充放電サイクル試験後も初期構造からの変化は少ないと考えられる。

層状岩塩構造の結晶構造モデルと NMC661 の透過電子顕微鏡(TEM)像を図 3 に示す。初期構造では観測されない Li の 3a サイト[1, 7]に、NMC661 では遷移金属が置換している結果が得られている。この結果を参考にして、層状岩塩構造の Li の 3a サイトと遷移金属の 3b サイトが劣化にともないカチオンミキシングして、サイト間置換しているモデルを考える。Li と置き換わる遷移金属は、異常分散 X 線回折結果より Ni のみとした。3a サイトは Li 欠損による占有率 1 以下も許し、3b サイト占有率は合計 1 となるようにして計算した。本課題で測定した結果は回折ピーク数が少ないため、リートベルト解析で安定した収束値が得られなかった。そのため、Cu の特性 X 線を用いて実験室のブラッグ-ブレンターノ型光学系で測定した結果をリートベルト解析[8]した。図 4 に実験室 X 線回折測定結果とフィッティング結果、表 1 にリートベルト解析により得られたパラメータを示す。Li 元素の 3a サイト占有率はサイクル数 0 から 440 にかけて減少し、440 と 661 は変化しない。Ni 元素の 3b サイト占有率も同様に、サイクル数 0 から 440 にかけて減少し、440 と 661 は変化しない。Ni 元素のサイト占有率のこれらの挙動は、図 2 で示した NMC0 においてみられた Ni 異常分散の強度差が、NMC440 と NMC661 では観測できなかった結果を説明するものと考えられる。しかしながら、TEM 結果から期待された充放電サイクル数の増加に従って、Ni 元素の 3a サイト占有率が増加する傾向は得られなかった。また、3b サイトにおいては、Ni の減少に伴い、Mn が増加する傾向が得られており、Mn の影響も無視できないと考えられる。

本課題で 3 元系正極材量  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  を試料に用いて、Co と Ni の異常分散 X 線回折測定を検討した。初期状態で同じサイトを占有する遷移金属の結晶構造の変化が、元素選択的な回折強度の変化として観測されたと考えられる。充放電サイクル数の増加により、Ni はカチオンミキシングして Li とサイト間置換し、一方で、Co は動きにくいことが示唆された。また、リートベルト解析による Ni のサイト占有率の計算結果は定性的に異常分散 X 線回折で得られた強度の変化と一致した。

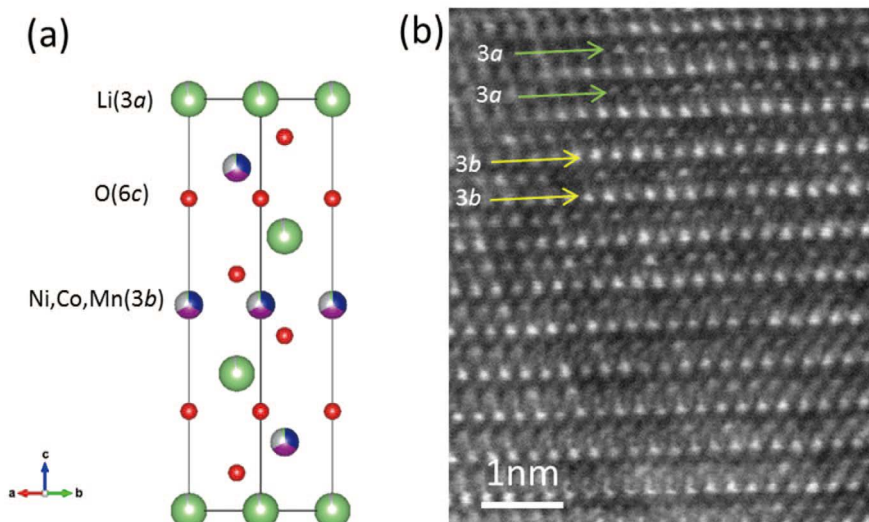


図3 (a)  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  層状岩塩構造の単位格子モデル。(b) NMC661 の HAADF-STEM (High-angle Annular Dark Field Scanning TEM)像。

表1 実験室 X 線回折測定とリートベルト結果より得られたパラメータ

充放電 サイクル 数	格子定数 (Å)		サイト占有率					信頼性因子			
	<i>a</i>	<i>c</i>	Li (3 <i>a</i> )	Ni (3 <i>a</i> )	Ni (3 <i>b</i> )	Co (3 <i>b</i> )	Mn (3 <i>b</i> )	Li (3 <i>b</i> )	<i>Rwp</i>	<i>Re</i>	<i>s(Rwp/Re)</i>
0	2.8602	14.235	0.976	0.024	0.334	0.333	0.309	0.024	6.84%	3.46%	1.975
440	2.8487	14.307	0.870	0.010	0.328	0.333	0.329	0.010	7.48%	3.40%	2.202
661	2.8479	14.313	0.870	0.009	0.328	0.333	0.329	0.009	7.50%	3.41%	2.201

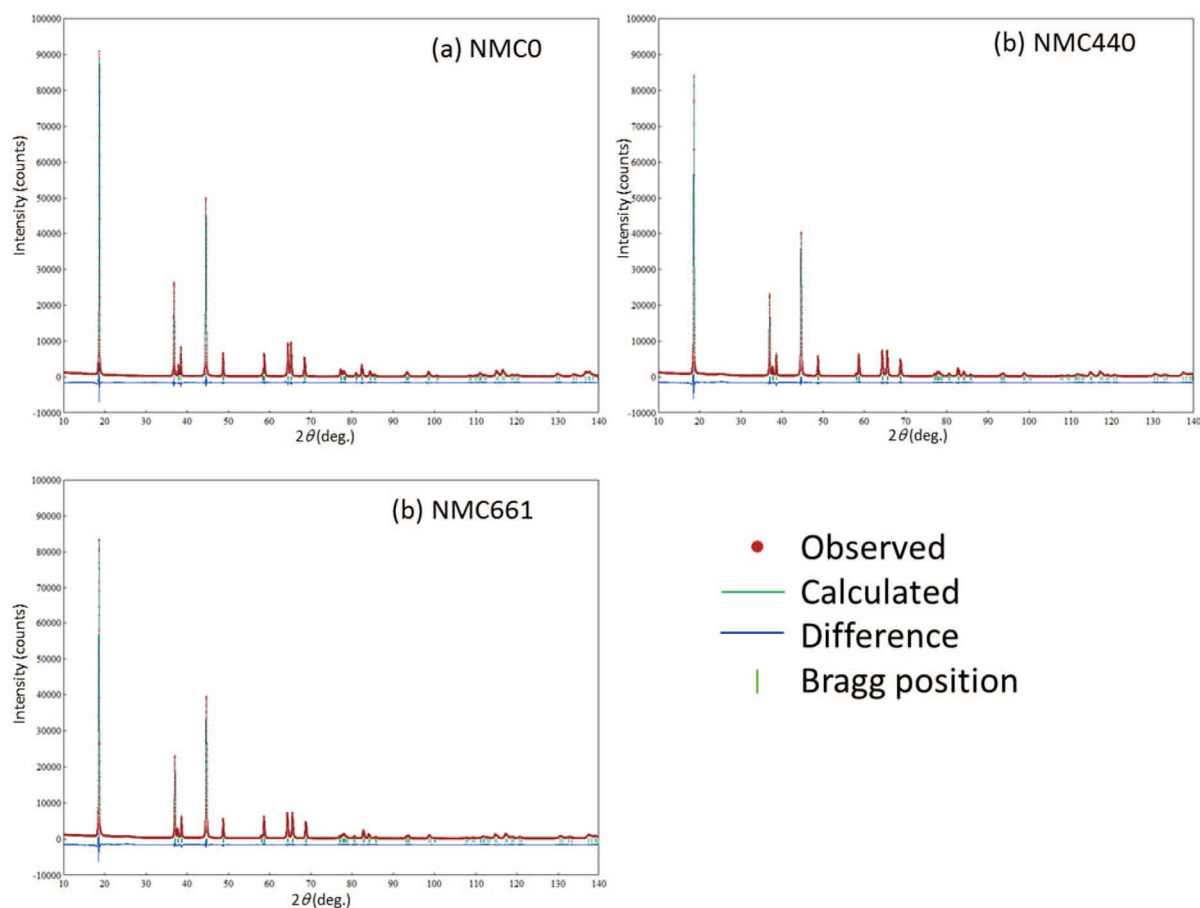


図4 実験室 X 線回折測定結果とリートベルト解析結果、(a) NMC0、(b) NMC440、(c) NMC661。

#### 今後の課題：

異常分散 X 線回折から結晶構造をより精密に解析するには、装置定数や試料の吸収量などの補正をして、回折強度の絶対値化することが有用と考えられる。Ni、Co、Mn の 3 元素の異常分散 X 線回折を取得するのに BL46XU の実験セットアップは適している。Mn 異常分散を用いれば、Mn の挙動を直接観察できる可能性がある。そのため、Mn の異常分散の測定も強度の絶対化とともに検討したい。

#### 参考文献：

- [1] F. Lin, et al., *Nature Communications*, **5**, 3529 (2014).
- [2] Y. Idemoto, et al., *Electrochemistry*, **74**, 752 (2006).
- [3] V. Ksenofontov, et al., *Hyperfine Interact.* **139**, 107 (2002).
- [4] T. Segi, et al., *Hyperfine Interact.* **237**, 7 (2016).
- [5] Y. Waseda, “Anomalous X-ray Scattering for Materials Characterization: Atomic-Scale Structure Determination”, Springer, 2002, Chapter4, P. 39.
- [6] B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, **12**, 537 (2005).
- [7] T. Segi, et al., *JPS Conf. Proc.* **5**, 011014 (2015).
- [8] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).

©JASRI

(Received: March 30, 2018; Early edition: August 24, 2018;  
Accepted: December 17, 2018; Published: January 25, 2019)