エネルギー材料・機能性材料の結晶構造・局所構造に関する研究 局所構造解析(PDF 解析)

1. Introduction

エネルギー材料では、オングストローム、ナノメートルスケールの構造が機能を支配しており、 電池材料では充放電等の電池の動作に伴い材料構造の変化が起きるために、局所構造としての原 子相関の変遷が生じる。さらに反応の進展に伴って異なるスケールの階層構造が出現する。この ような階層構造は、実電池材料に対しては充電放電や発電後の結晶析出・構造の歪み・結晶粒の 凝集等として観測されるため、局所構造解析も重要である。局所構造に関してはこれまで十分な 解析ができておらず、解析環境整備の整備と電池材料に関する解析を実施した。本研究では電池 材料(電極および電解質材料)の性能特性の解明を念頭にすすめるが、局所構造解析技術は、エ ネルギー材料をはじめ種々の材料に適応可能であり、そのことにも配慮しつつ研究を展開し、本 研究成果をもとにユーザー利用拡大を目指す。

2. Experiment

局所構造解析を行うためには、絶対強度化した測定強度 S(Q)をフーリエ変換して、原子対相関 関数 G(r)を求めて、これを解析することになる。通常は pdfgui¹⁾や RMC profile を利用して解析を 行う。iMATERIA に置いて、G(r)を導出する方法として、これまでは、各バンクごとの測定強度 I(q) を pdfGetN を用いて変換するか、粉末データの表示・リダクションプログラム HistMaker に NOVA グループが作成している nvaSq を部分的に組み込んだものを利用していたが、HistMaker の方は 90 度バンクの一部にのみに対応しているのみであり、pdfGetN では、データの読み込みに問題が あるのと、G(r)の強度の桁がずれる問題もあり、対応が求められていた。そこで、NOVA グループ の協力のもと、測定強度を nvaSq で読み込めるようなフォーマット (NeXus 形式) に変換するこ とで、nvaSq を利用して、G(r)を導出できるようにした。今年度、この変換するときに必要な装置 パラメータを整備して、背面バンク、90度バンク、低角(35度)バンクのデータを作ること ができるようにするとともに、CeO2 や Li 電池正極活物質材料(Li(Ni0.5Co0.2Mn0.3)O2)などを用 いて、pdfgui を用いてモデル解析を実施した。さらに、固溶体系正極材料を提供していただき、こ れについて、金属原子の配列状況についての検討を実施することとした。

3. Results

(3-1) 測定強度の目安の算出

PDF 解析では、Rietveld 解析に比べて強度(統計)を上げたほうが良いと言われている。実際に どの程度まで強度を上げればいいかの目安を求めるために、Li 電池正極活物質 (Li(Ni0.5Co0.2Mn0.3)O2)(1.8195g、試料高さ32mm)を試料とし、DFで約8時間(ビーム強度 800kW)の測定を行った。この測定データを2時間から2分で時分割データを作成し、G(r)を導 出、Rietveld 解析で求めた平均構造を構造パラメータとして、pdfgui でフィッテイングを行った。 代表的な分割時間の解析パターンを図 2-1-2-2 に示す。図 2-1-2-3 に測定時間(分割時間)に対す る pdfgui により得られた、R 因子(Rwp)の変化を示すが、測定時間を短くすると R 因子が悪くな る傾向が見られている。だいたい 30 分より長い測定時間でほぼ同程度の R 因子が得られること から、この試料においては、30 分以上の測定時間が妥当といえる。この時の生データの強度とし ては 26600Counts であったので、30000~50000 Counts の強度があればいいということになる。 Rietveld 解析の場合およそ 10000counts が目安とされているので、およそ3~5 倍の測定時間(強 度)のデータを測定すればいいということになる。

(3-2) 固溶体系リチウムイオン電池材料正極活物質の構造解析

固溶体系正極活物質は、金属原子サイトに複数の金属原子及びリチウムが固溶していることが 知られている材料であり、金属原子の局所構造が大きく変化することが期待できる材料である。 今回、共同研究者より、固溶体系正極材料(Li_{1.12368}Mn_{0.50618}V_{0.01966}Ni_{0.18049}Co_{0.16998}O₂)の提供を受け て、測定を実施した。測定は、DFモードで、試料量が約0.2gと少ないことから、約8時間の測定 (800kW 運転時)を行った。固溶体系正極材料は空間群 C2/m の構造(図 2-1-2-4)を保つとされて おり、この構造を初期値として、Rietveld 解析を行った。Rietveld 解析パターンを図 2-1-2-5 に示 す。d>2.5 Åの領域で、反射の位置を示すマーカーと実際のピークが一致していないところがあ り、構造が違っている可能性があるために現在、構造モデルの確認・検討を行っているところで ある。

SE バンクのデータについて算出をした G(r)を図 2-1-2-6 に示す。予備的な解析では、大きな構造の違いはないようなので、今後、構造モデルの確認が出来次第解析を進める予定である。

4. Conclusion

局所構造解析環境の整備として、G(r)導出プログラム用のデータ変換に使用する装置パラメー タの決定を行い、複数バンクのデータを同時に解析することも可能となった。また、リチウム電 池正極物質の測定データより、測定強度の目安となるような強度の値を示すことができた。これ は今後利用相談やユーザ対応の際の目安として活用していく予定である。

また、実材料の測定例として固溶体系正極材料の測定を実施した。平均構造解析で測定データ に反射が合わないところがあるため、構造モデルの検討を実施中である。





図 2-2-2-3 測定時間(分割時間)に対する R 因子(Rwp)の変化



図 2-1-2-4 固溶体系正極材料の構造モデル



図 2-1-2-5 固溶体系正極材料(Li_{1.12368}Mn_{0.50618}V_{0.01966}Ni_{0.18049}Co_{0.16998}O₂)のRietveld 解析パターン



図 2-1-2-6 固溶体系正極材料(Li_{1.12368}Mn_{0.50618}V_{0.01966}Ni_{0.18049}Co_{0.16998}O₂)の回折データより得られたG(r)