

[rigaku.com](https://www.rigaku.com)で見る

BATT0001 - 電池材料開発



固相法を用いた材料合成は、原料を均一に混合・粉砕し、焼成するプロセスが一般的です。原料や合成物のチェックに、よくXRDやXRFが使用されます。

電池材料の評価アプリケーション

1. 気密試料ホルダーを用いた固体電解質LPSの測定

固体電解質 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (LPS)は、大気中の水と反応しやすいことが知られています。試料を大気に曝さずに測定できる気密試料ホルダーを用いることで、4日間経過しても大気中の水の影響を受けずにLPSのX線回折(XRD)パターンを取得することができました。

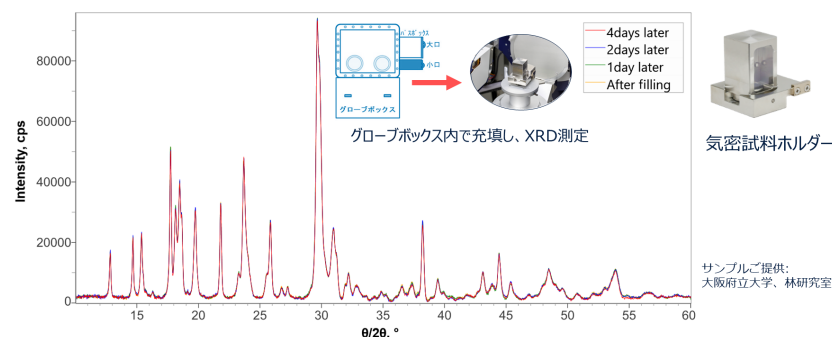


図.気密試料ホルダーの気密試験

新型気密試料ホルダーの紹介



図.気密試料ホルダーの使い方紹介

2. 正極材NMCの主成分分析

正極材料の組成管理を酸分解等の試料処理なしに、非破壊で簡便に行うことが出来ます。SQX分析（スタンダードレスFP法）で得られた $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ (NCA)および $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ (NCM)の主成分の組成比を示します。ICPと同程度の結果が得られました。

また波長分散型蛍光X線法(WDX)はピーク分離が良いため、エネルギー分散型蛍光X線法(EDX)では分離困難なNCM中の微量Fe不純物の検出が可能です。

表. 化学組成 LiM_xO_2 における x 値

試料		Al	Ni	Co	Mn
Sample A NCA (0.80/0.15/0.05)	分析値	0.04	0.80	0.15	-
	ICP	0.05	0.80	0.15	-
Sample B NCM (0.85/0.10/0.05)	分析値	-	0.85	0.10	0.06
	ICP	-	0.85	0.10	0.05
Sample C NCM (0.5/0.2/0.3)	分析値	-	0.51	0.20	0.30
	ICP	-	0.50	0.20	0.30

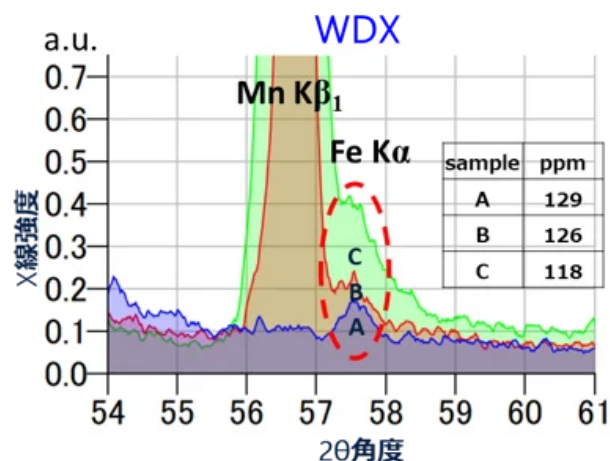


図.WDXでの蛍光X線スペクトル

3.正極材NMC焼成時の相変化挙動の確認

試料を昇温させながらXRDを測定することで、固相法で正極材を焼成する過程を詳細に調べることができます。

Li(Ni,Co,Mn)O₂ (NCM)の原材料粉末を混合し、昇温したところ1000℃で目的の結晶相由来のピークが観測され、室温に戻しても分解していないことが分かりました。

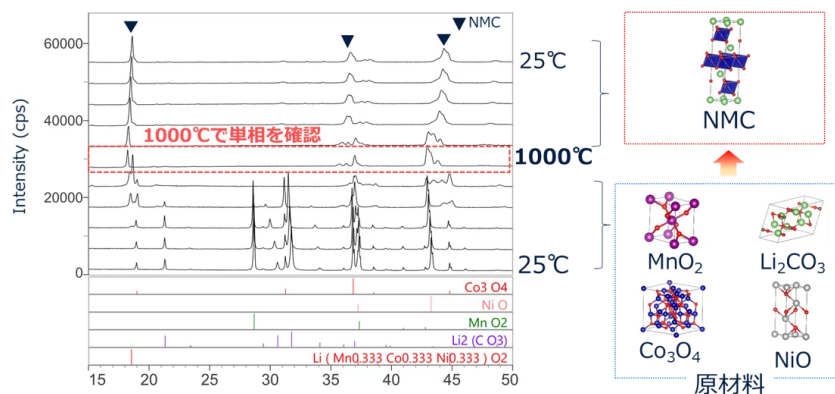


図. 各温度におけるXRDプロファイル

4. 正極NMCに含まれる不純結晶相分析

合成したNMCに含まれる遷移金属元素は、一般的にプロファイル中のBG成分に寄与し、P/B比やS/N比を低下させます。そのため、微量の不純物ピークを確認する場合は、BG成分を除去する必要があります。[XSPA-400 ER](#)検出器は、エネルギー分解能が高い2次元検出器のため、BG成分を除去し、微量成分を明瞭に観測できます。測定の結果、原料成分のLi₂(CO₃)が0.5wt%残存していました。

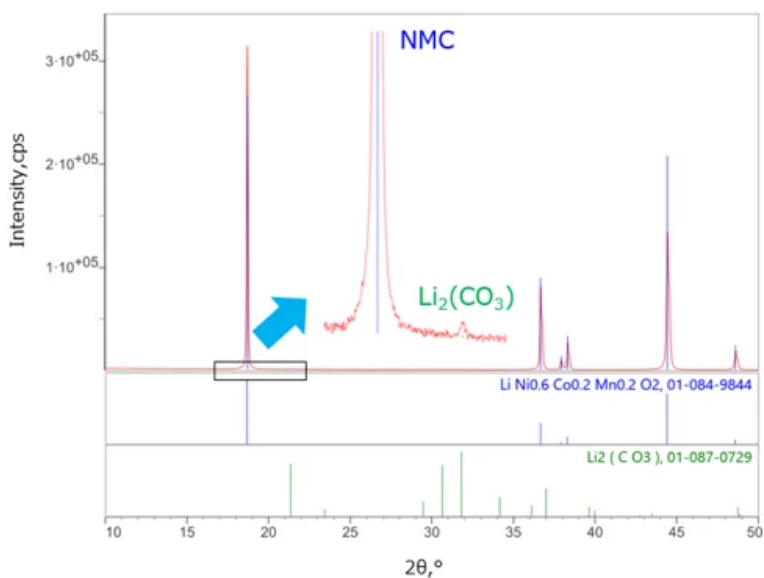


図.XSPA-400の写真(左) XSPA-400 ERで測定したXRDプロファイル(右)

5. 負極材Siの不純物分析

負極材Siはウーハ屑からリサイクルされることがあり、不純物の分析が重要となっています。電極グレードSi中の不純物成分Al、Fe、Caのスペクトルおよび分析結果を示します。波長分散型蛍光X線法はAl由来の単独ピークが得られるため、微量Al成分が検出可能です。エネルギー分散型蛍光X線法ではSiとのピーク重なりのため、微量のAl成分が検出困難な場合があります。

表. Si負極中の不純物元素の濃度(ppm)

元素	Al	Fe	Ca
分析値	1754	832	270

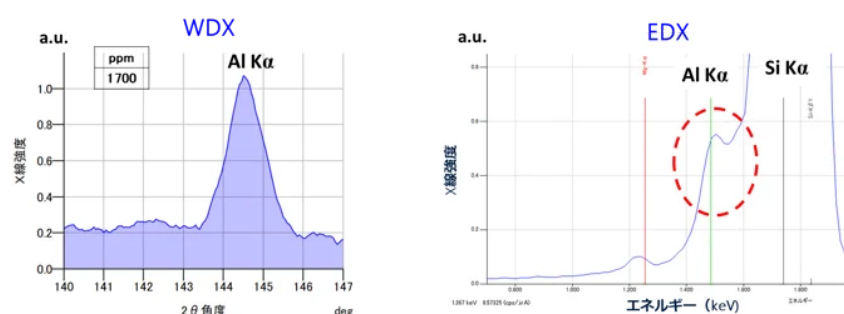


図. WDXでの蛍光X線スペクトル(左) EDXでの蛍光X線スペクトル(右)

6. 負極材Siの結晶子径および粒子径解析

負極材Siは、電池の耐久性を向上させるために粒子径を数10 nm以下に制御する必要があると言われており、XRDから結晶子径を、SAXSから粒子径を求めることが可能です。測定の結果、Siの1次粒子径は結晶子径に等しく、かつ凝集した2次粒子も存在していることが示唆されました。

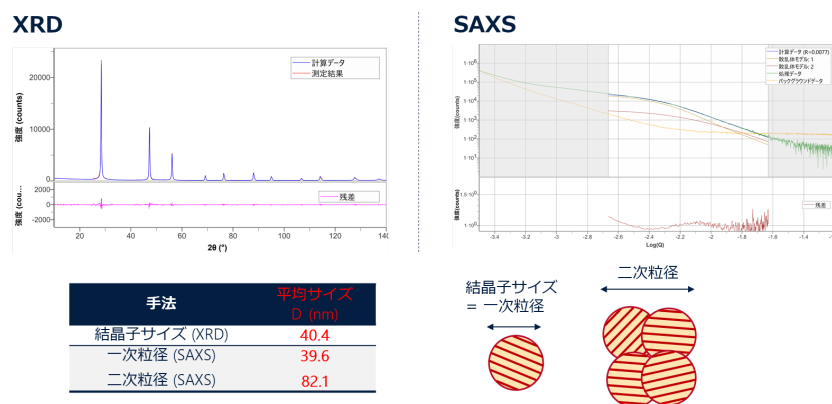


図.XRDプロファイル(左上)、SAXSプロファイル(右上)、XRDとSAXSから得られた平均サイズ(左下)、1次粒子と2次粒子の概略図(右下)

おすすめの製品



ZSX Primus IVi

走査型蛍光X線分析装置 *ZSX Primus IVi*

液体試料に最適、ホルダレス分析も可能な下面照射型の上位モデル。



ZSX Primus IV

走査型蛍光X線分析装置 *ZSX Primus IV*

粉体試料に最適、マッピング分析も可能な上面照射型の上位モデル。



ZSX Primus III NEXT

走査型蛍光X線分析装置 *ZSX Primus III NEXT*

防塵性を向上させた、粉体・固体試料向け上面照射型の実用モデル。



MiniFlex

デスクトップX線回折装置 *MiniFlex*

卓上タイプの高性能多目的粉末回折分析装置。



SmartLab

全自動多目的X線回折装置 *SmartLab*

装置が最適条件を教えてくれるガイダンス機能を実現。



SmartLab SE

全自動多目的X線回折装置 *SmartLab SE*

リガクの分析ノウハウを凝縮した「ガイダンス」機能を搭載。



SmartLab Studio II

X線分析統合ソフトウェア *SmartLab Studio II*

測定から解析まで、X線分析のすべてをこなす統合ソフトウェア