

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2009BM0011 実験課題名 Title of experiment 高出カリチウム二次電池用正極材料の中性子結晶構造解析 実験責任者名 Name of principal investigator 塩屋俊直 所属 Affiliation 住友化学株式会社	装置責任者 Name of responsible person 石垣徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iMATERIA 実施日 Date of Experiment 2010/1/23

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form. $\text{Li}[\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}]\text{O}_2$ 炭素

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。) Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.																
<p>① 正極材料粉末の解析</p> <p>大強度中性子パルスを用いることの有効性や問題点を確認するために、調製条件を変えた(表 1) $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ の粉末に関して、回折測定を実施した。粉末試料をそれぞれバナジウムホルダー(6mm φ x6cm)に充填し、最大ピーク強度で 10000 カウント程度となるように測定時間を設定した。なお、本課題での測定はすべて single phase で行った。</p> <p>得られた中性子回折プロファイルより、解析ソフトウェア Z-Rietveld を用いてリートベルト解析を行い、結晶構造を決定した。解析の一例として、試料 1 についての回折パターンとリートベルトフィッティングを図 1 に示すとともに、各試料について得られた結晶パラメータを表 2 に示す。$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ の結晶構造は、Li-O 八面体層と Ni/Co-O 八面体層が積層する、空間群 R-3m と考えることができる。</p>	<table border="1" data-bbox="1037 1478 1412 1691"> <caption>表 1 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ の調製条件</caption> <thead> <tr> <th></th> <th>Li/M(*)</th> <th>焼成温度(°C)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>試料 1</td> <td>1.01</td> <td>750</td> </tr> <tr> <td>試料 2</td> <td>1.01</td> <td>730</td> </tr> <tr> <td>試料 3</td> <td>1.03</td> <td>750</td> </tr> <tr> <td>試料 4</td> <td>1.03</td> <td>730</td> </tr> </tbody> </table> <p>(*) M= $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}$</p>		Li/M(*)	焼成温度(°C)	試料 1	1.01	750	試料 2	1.01	730	試料 3	1.03	750	試料 4	1.03	730
	Li/M(*)	焼成温度(°C)														
試料 1	1.01	750														
試料 2	1.01	730														
試料 3	1.03	750														
試料 4	1.03	730														

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

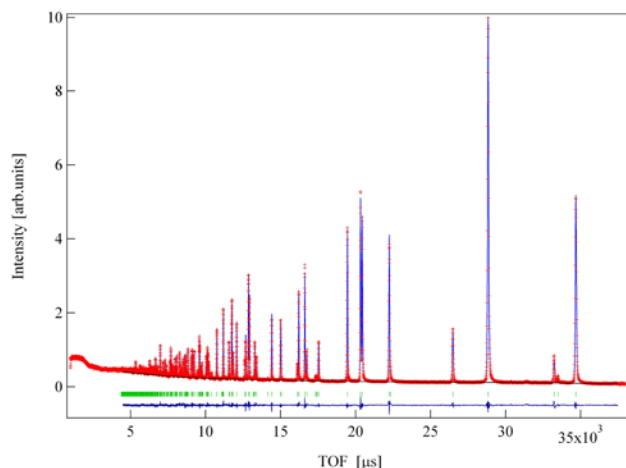


図 1 Rietveld refinement patterns of sample 1.
R-factor: $R_{wp}=4.19\%$, $S^2(\text{chi-square})=2.51$.

表 2 中性子回折のリートベルト解析結果

	Lattice constant[Ang.]		Ni occupation (3a)
	a	c	
試料1	2.869720(4)	14.18047(4)	0.0235(3)
試料2	2.869930(3)	14.18286(3)	0.0211(2)
試料3	2.869823(5)	14.18672(5)	0.0206(3)
試料4	2.869172(4)	14.17933(4)	0.0166(3)

本実験で得られた結晶構造を検証するために、実験室 X 線の回折データを用いたリートベルト解析 (Rietan-FP を使用) を実施した (表 3)。表 2 と 3 の比較から、中性子と X 線それぞれの解析から得られた結晶構造が大きく変わらないことを確認した。このことから、これまで解析の実績が無かった TOF 型中性子回折データを用いて結晶構造解析ができる目処が立った。なお、X 線回折から得られる格子定数の精度に比べて、中性子を用いた本実験では、2桁精度の高い格子定数決定が可能であることから、格子定数と物性の関係についての詳細な解析への応用が期待できる。

表 3 X 線回折のリートベルト解析結果

	Lattice constant[Ang.]		Ni occupation (3a)
	a	c	
試料1	2.8641(5)	14.149(2)	0.028(2)
試料2	2.8642(5)	14.150(2)	0.022(2)
試料3	2.8636(4)	14.148(1)	0.017(5)
試料4	2.8637(5)	14.149(2)	0.014(2)

また、今回調べた調製条件の範囲では、表 2 に示すように、Li 位置 (3a サイト) に入った Ni による不規則配列の程度が試料間で異なっていることがわかる。一般に、この不規則配列の存在によって、正極としての性能が低下すると考えられている。不規則配列の低減には、低温で焼成する、もしくは、Li/M 比を大きくすることが有効だと考えられる。本実験によって、焼成温度を 20°C 低くすることと、Li/M 比を 0.02 増やすことは、不規則配列の低減に対して、同等の効果があることがわかった。

今後、(充電で) Li 量に変化した試料の結晶構造を調べ、調製条件の違いが結晶構造変化に与える影響を明らかにして、最適な調製条件を探ることが必要である。

② 電池状態での測定に向けた検討

充電処理後の正極材料、さらには電池状態での構造を解析する場合、構成部材によるバックグラウンドの影響が懸念される。本測定の目的は、結晶構造を精密に解析することではなく、他の部材と正極材料を一緒に測定した場合に、正極材料自身からの回折が明確に観測できるか(正極材料の結晶構造を精密に決定するに足るデータが得られるか、正極材料以外からの妨害ピークがあるのか)を調査することである。

本実験では、まずは、電池構成部材のひとつである炭素(非晶質、結晶質)について、回折パターンを測定した。X線では妨害が小さい炭素の回折が強く出ること、また、非晶質炭素からは、いくつかの回折ピークと全体的なハローが観測されることが確認できた。今後、正極材料と炭素の混合粉末について、正極材料との切り分けに利用する予定である。