


 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2011/1/12
課題番号 Project No. 2010AM0003 実験課題名 Title of experiment リチウム二次電池の正極材劣化機構の評価(1) 実験責任者名 Name of principal investigator 平野辰巳 所属 Affiliation (株)日立製作所 日立研究所	装置責任者 Name of responsible person 星川晃範 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iMATERIA(BL20) 実施日 Date of Experiment 2010/11/09 2010/11/10

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.
<p>■測定試料: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$。</p> <p>■試料形状: 粉末。バナジウム管(6φ、65mm)に充填。インジウム線を挟んで封止。</p> <div style="text-align: center;">  </div>

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下さい。) Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.
<p>■実験方法および解析方法</p> <ul style="list-style-type: none"> ・中性子源の運転: 100kW。 ・初期品及び高温で三ヶ月保存した 18650 型電池を解体し、3水準(0%, 50%, および 100%)のSOCに調整。6 試料で、サイズは 5cm 角。測定時間: 2 時間/試料。 ・それぞれの回折プロファイルを比較。リートベルト解析を実施中。 ・解析ソフト: Z-Rietveld。 ・解析でモデルは同一とした。空間群: R-3m。3a サイト: Li、3b サイト: Metal、6c サイト: O。3a サイトに Ni のカチオンミキシングを仮定。他に、空間群: P63/mmc の炭素系助剤および空間群: Fm-3m のAl集電材が共存した3相を仮定。 <p>■実験結果</p> <ul style="list-style-type: none"> ・図1に iMATERIA の結果として、初期状態でSOCが3水準(0%, 50%, および 100%)の中性子回折の測定プロファイルを示す。

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

炭素系助剤およびAlの回折ピークポジションは不変だが、正極材のピークはSOCが増加するに従って、格子定数が小さくなる方向に変化している。リートベルト解析では、空間群:P63/mmc 炭素系助剤の強いピークが(004)で得られたが、他の(hkl)のピークが表れないなどの底面配向性を示す傾向があり、また空間群: R-3m, rhombohedral の炭素系助剤と思われるピークの出現もあった。現在、解析を進めている。

- ・SOCを3水準変えた後、高温三ヶ月間保持したサンプルの中性子回折プロファイルでは、SOCの変化にともなったピークシフトが初期状態と同様に表れた。
- ・SOC:0%の場合の初期状態と高温三ヶ月保持したサンプルの中性子回折プロファイルを比較すると、初期状態では(hkl)が(101)、(006)、(102)、および(104)のピーク位置がリートベルト解析でのピーク位置とほぼ一致するが、高温三ヶ月放置材においてそれぞれのピークがシフトし、他の2水準での変化量と比較すると、もっとも著しかった。
- ・SOC:50%の場合の初期状態と高温三ヶ月保持したサンプルの中性子回折プロファイルを比較すると、あまり著しい変化は表れなかったが、SOCが0%の初期状態と比較すると、(hkl)が(101)および(006)のピーク位置が大きく変化していた。
- ・SOC:100%の場合の初期状態と高温三ヶ月保持したサンプルの中性子回折プロファイルを比較すると、SOC:50%の場合と同様に、あまり著しい変化は表れなかったが、SOCが0%の初期状態と比較すると、(hkl)が(101)および(006)のピーク位置が大きく変化していた。

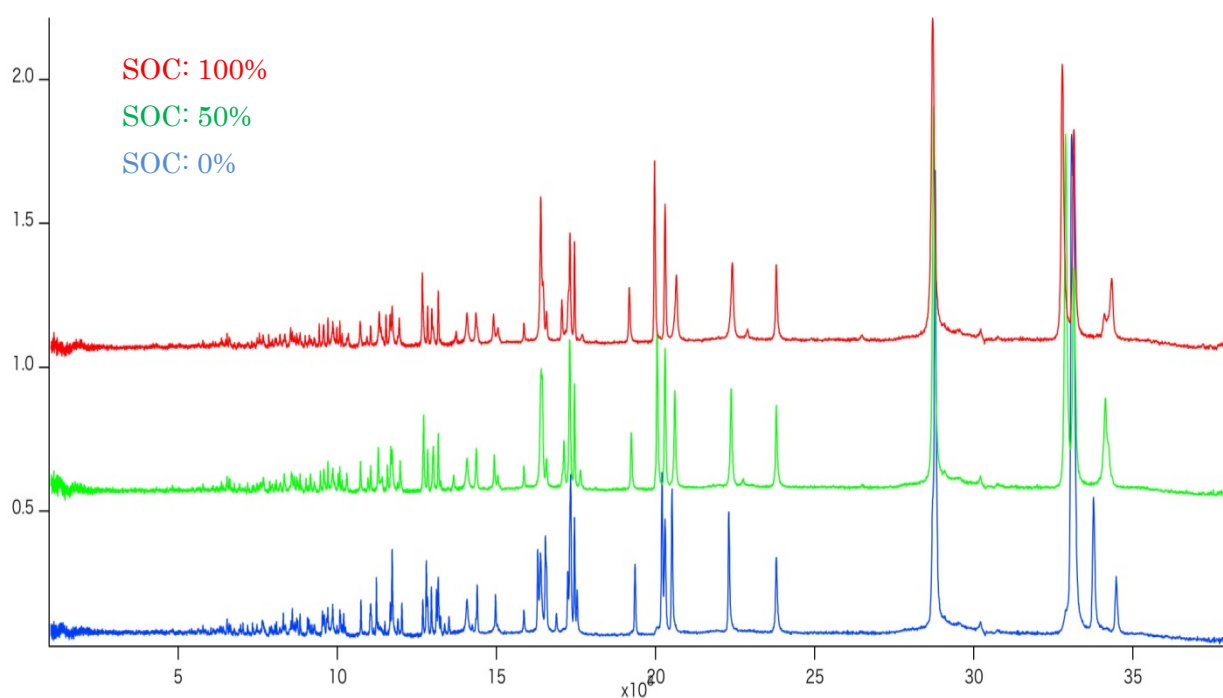


図1 SOCを3水準(0%, 50%, および 100%)変化させた、初期状態の中性子回折の測定プロファイル。