

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2011/09/14
課題番号 Project No. 2010BM0002 実験課題名 Title of experiment 高容量 Li イオン二次電池用正極活物質の結晶構造 実験責任者名 Name of principal investigator 渡邊学 所属 Affiliation 日産自動車(株)総合研究所先端材料研究所	装置責任者 Name of responsible person 石垣徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iMATERIA(BL20) 実施日 Date of Experiment 2011/02/13 ~ 2/14

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.																																																																																					
【持ち込みサンプル】																																																																																					
1. オリビン系正極活物質: $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$																																																																																					
サンプル数: 1 点																																																																																					
2. 固溶体系正極活物質: $[\text{Li}_{1.5}(\text{Li}_{0.6+2y}\text{Ni}_{0.4-2y})_{0.5} \left[\text{Ni}_{\frac{1-x}{10}-y} \text{Co}_{\frac{2x}{10}+y} \text{Mn}_{\frac{9-x}{10}} \right] \text{O}_3$																																																																																					
サンプル数: 15 点																																																																																					
■ サンプル表																																																																																					
<table border="1"> <thead> <tr> <th>サンプル番号</th> <th>サンプル ID</th> <th>組成</th> <th>x</th> <th>y</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>MAT002094</td><td>Li1.8Mn0.9Ni0.3O3</td><td>0.000</td><td>0.000</td></tr> <tr><td>2</td><td>MAT002095</td><td>Li1.8Mn0.875Ni0.275Co0.05O3</td><td>0.250</td><td>0.000</td></tr> <tr><td>3</td><td>MAT002096</td><td>Li1.8Mn0.85Ni0.25Co0.1O3</td><td>0.500</td><td>0.000</td></tr> <tr><td>4</td><td>MAT002097</td><td>Li1.8Mn0.825Ni0.225Co0.15O3</td><td>0.750</td><td>0.000</td></tr> <tr><td>5</td><td>MAT002098</td><td>Li1.8Mn0.8Ni0.2Co0.2O3</td><td>1.000</td><td>0.000</td></tr> <tr><td>6</td><td>MAT002099</td><td>Li1.775Mn0.875Ni0.325Co0.025O3</td><td>0.250</td><td>-0.025</td></tr> <tr><td>7</td><td>MAT002100</td><td>Li1.775Mn0.85Ni0.3Co0.075O3</td><td>0.500</td><td>-0.025</td></tr> <tr><td>8</td><td>MAT002101</td><td>Li1.775Mn0.825Ni0.275Co0.125O3</td><td>0.750</td><td>-0.025</td></tr> <tr><td>9</td><td>MAT002102</td><td>Li1.825Mn0.9Ni0.25Co0.025O3</td><td>0.000</td><td>0.025</td></tr> <tr><td>10</td><td>MAT002103</td><td>Li1.825Mn0.875Ni0.225Co0.075O3</td><td>0.250</td><td>0.025</td></tr> <tr><td>11</td><td>MAT002104</td><td>Li1.825Mn0.85Ni0.2Co0.125O3</td><td>0.500</td><td>0.025</td></tr> <tr><td>12</td><td>MAT002105</td><td>Li1.85Mn0.925Ni0.225O3</td><td>-0.250</td><td>0.050</td></tr> <tr><td>13</td><td>MAT002148</td><td>Li1.85Mn0.875Ni0.175Co0.1O3</td><td>0.250</td><td>0.050</td></tr> <tr><td>14</td><td>MAT002149</td><td>Li1.75Mn0.85Ni0.35Co0.05O3</td><td>0.500</td><td>-0.050</td></tr> <tr><td>15</td><td>MAT002150</td><td>Li1.75Mn0.8Ni0.3Co0.15O3</td><td>1.000</td><td>-0.050</td></tr> <tr><td>16</td><td>MAT002151</td><td>Li2FeP2O7</td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table>	サンプル番号	サンプル ID	組成	x	y	1	MAT002094	Li1.8Mn0.9Ni0.3O3	0.000	0.000	2	MAT002095	Li1.8Mn0.875Ni0.275Co0.05O3	0.250	0.000	3	MAT002096	Li1.8Mn0.85Ni0.25Co0.1O3	0.500	0.000	4	MAT002097	Li1.8Mn0.825Ni0.225Co0.15O3	0.750	0.000	5	MAT002098	Li1.8Mn0.8Ni0.2Co0.2O3	1.000	0.000	6	MAT002099	Li1.775Mn0.875Ni0.325Co0.025O3	0.250	-0.025	7	MAT002100	Li1.775Mn0.85Ni0.3Co0.075O3	0.500	-0.025	8	MAT002101	Li1.775Mn0.825Ni0.275Co0.125O3	0.750	-0.025	9	MAT002102	Li1.825Mn0.9Ni0.25Co0.025O3	0.000	0.025	10	MAT002103	Li1.825Mn0.875Ni0.225Co0.075O3	0.250	0.025	11	MAT002104	Li1.825Mn0.85Ni0.2Co0.125O3	0.500	0.025	12	MAT002105	Li1.85Mn0.925Ni0.225O3	-0.250	0.050	13	MAT002148	Li1.85Mn0.875Ni0.175Co0.1O3	0.250	0.050	14	MAT002149	Li1.75Mn0.85Ni0.35Co0.05O3	0.500	-0.050	15	MAT002150	Li1.75Mn0.8Ni0.3Co0.15O3	1.000	-0.050	16	MAT002151	Li2FeP2O7		
サンプル番号	サンプル ID	組成	x	y																																																																																	
1	MAT002094	Li1.8Mn0.9Ni0.3O3	0.000	0.000																																																																																	
2	MAT002095	Li1.8Mn0.875Ni0.275Co0.05O3	0.250	0.000																																																																																	
3	MAT002096	Li1.8Mn0.85Ni0.25Co0.1O3	0.500	0.000																																																																																	
4	MAT002097	Li1.8Mn0.825Ni0.225Co0.15O3	0.750	0.000																																																																																	
5	MAT002098	Li1.8Mn0.8Ni0.2Co0.2O3	1.000	0.000																																																																																	
6	MAT002099	Li1.775Mn0.875Ni0.325Co0.025O3	0.250	-0.025																																																																																	
7	MAT002100	Li1.775Mn0.85Ni0.3Co0.075O3	0.500	-0.025																																																																																	
8	MAT002101	Li1.775Mn0.825Ni0.275Co0.125O3	0.750	-0.025																																																																																	
9	MAT002102	Li1.825Mn0.9Ni0.25Co0.025O3	0.000	0.025																																																																																	
10	MAT002103	Li1.825Mn0.875Ni0.225Co0.075O3	0.250	0.025																																																																																	
11	MAT002104	Li1.825Mn0.85Ni0.2Co0.125O3	0.500	0.025																																																																																	
12	MAT002105	Li1.85Mn0.925Ni0.225O3	-0.250	0.050																																																																																	
13	MAT002148	Li1.85Mn0.875Ni0.175Co0.1O3	0.250	0.050																																																																																	
14	MAT002149	Li1.75Mn0.85Ni0.35Co0.05O3	0.500	-0.050																																																																																	
15	MAT002150	Li1.75Mn0.8Ni0.3Co0.15O3	1.000	-0.050																																																																																	
16	MAT002151	Li2FeP2O7																																																																																			

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.

【実験方法】

粉末中性子回折

【測定】

今回の中性子ビーム強度が 200 kW と非常に強かったため、持ち込んだサンプル 16 点の全て測定を時間内に完了できた。サンプル重量は、約 2.5 g で約 1 時間かけて、解析に必要な回折強度を得た。

【結果と解析】

今回測定した固溶体系正極活物質の測定結果を図 1 に示す。

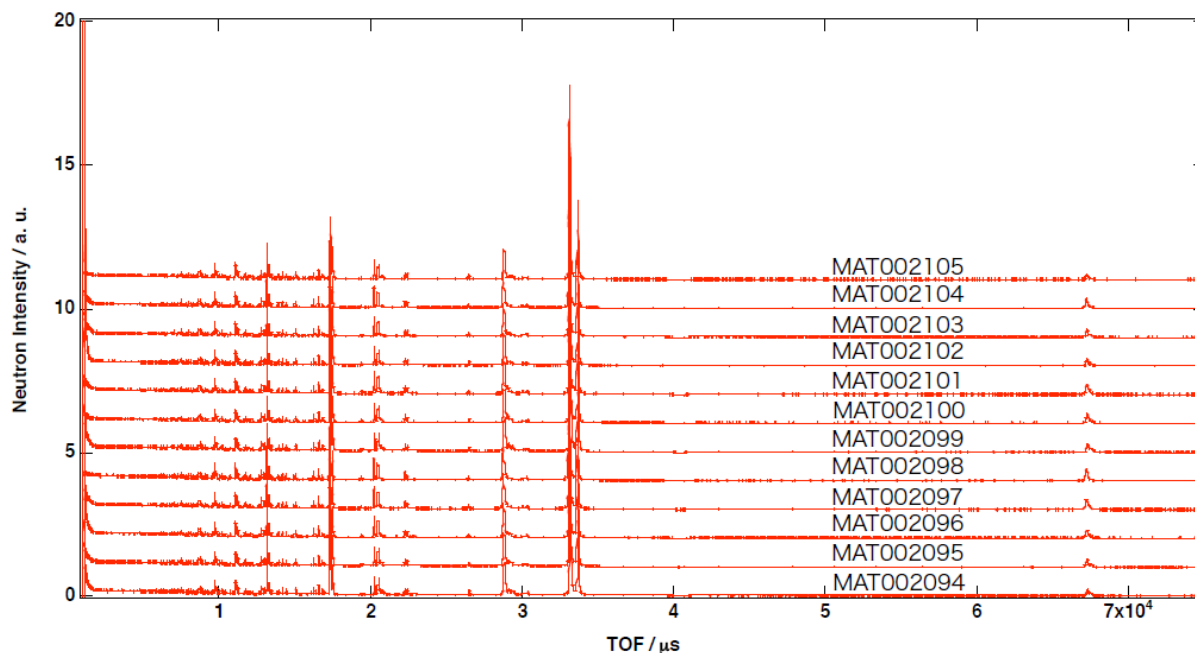


図 1. 固溶体系正極活物質の回折データ（背面バンク）

次に、今回測定したサンプルのサンプル番号に対する置換量 x 及び置換量 y を図 2 に示す。

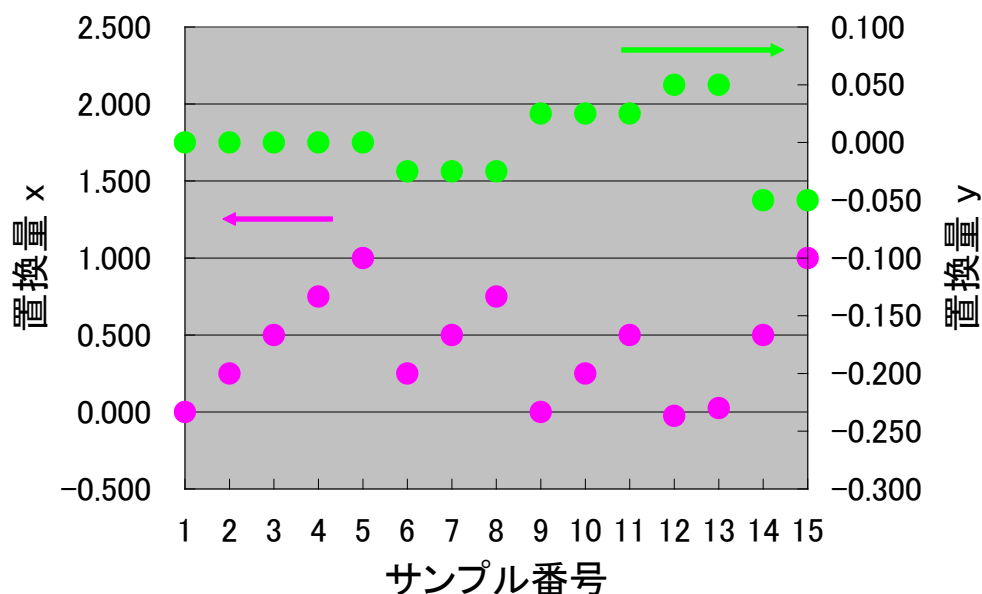


図 2. 今回測定したサンプル番号と置換量 x 及び置換量 y

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

さらに、今回得られた回折データに対して、前回決定した結晶構造モデルを用いて Rietveld 解析を行った。その結果、図 3 に示すように、置換量 y が一定の場合、置換量 x の増加に伴い、格子定数 a 、 b 、 c とも一様に減少することが認められた。置換量 x の増加量は、遷移金属層内の Co 濃度に対応する。このような傾向は、前回の測定結果と同様であり、 Co 濃度の増加に伴い、単位胞体積が一様に減少することを意味している。

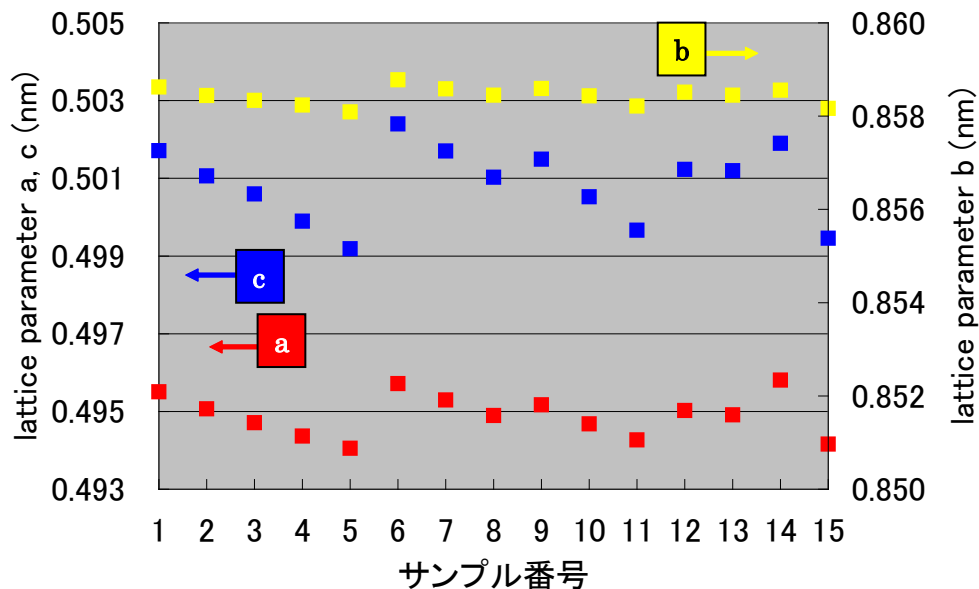


図 3. Rietveld 解析によって得られた各サンプルの格子定数

次に、置換量 $x = 0.5$ に固定し、格子定数の置換量 y 依存性を図 4 に示す。その結果、置換量 y の増加に伴い、格子定数は一様に減少することがわかった。置換量 y の増加は、遷移金属層内の Li 濃度の増加に対応する。したがって、遷移金属層内の Li 量の増加に伴い、単位胞体積が一様に減少することを意味している。

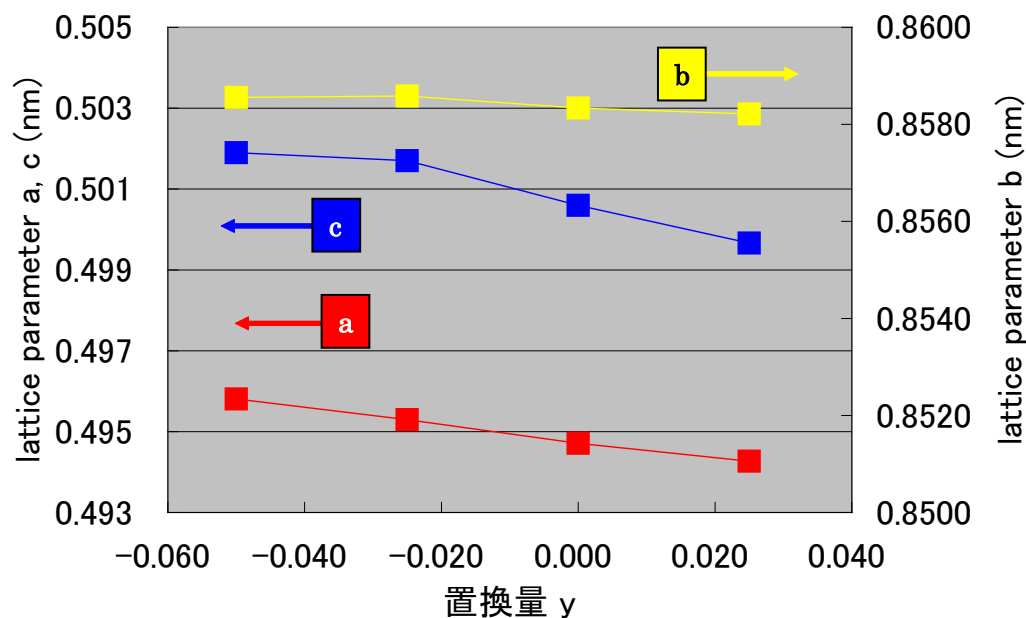


図 4. 格子定数の置換量 y 依存性 (置換量 $x = 0.5$ で固定)

【まとめ】

今回、固溶体系正極活物質の組成式において、置換量 x (遷移金属層内 Co 濃度) と置換量 y (遷移金属層内 Li 濃度) を変化させたサンプルを合成し、粉末中性子回折測定を行った。その結果、置換量 x 及び置換量 y の増加に対して単位胞体積が一様に減少することがわかった。さらに、これらの2つの置換量を変化させても、空間群を変更するような結晶構造の変化は確認できなかった。このことは、この系の平均構造は基本的に、母物質である Li_2MnO_3 型であることを示している。しかしながら、前回と同様今回の Rietveld 解析においても、 χ 値が大きくは下がらなかった。このことは、サンプル自体の純度とデータフィットに用いる関数の両面を改良する必要があることを示唆している。今後は、この系の電気化学特性を評価し、「組成—電気化学特性—結晶構造」の相関を深く理解し、高容量発現機構を調べていく予定である。また、この系は、充放電過程で大きく結晶構造が変化することが示唆されているが、その現象そのものを捉えた報告例は無い。今後は、あらかじめ Li 量を変化させた系や Li 量を変化させつつ回折を測定する試み (ex-situ/in-situ 中性子回折) が必要になるとと思われる。