

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2010BM0008 実験課題名 Title of experiment 高出カリチウム二次電池要正極材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 (BL20) 実施日 Date of Experiment 2010/12/11

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. ・Li(Ni _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3})O ₂ 粉末およびその充電処理粉末

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. Li(Ni _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3})O ₂ について、充電に伴う結晶構造変化を調べることを目的として、充電状態の異なる粉末を用意して、回折測定を行った。ここでは、J.Solid State Chem. 142, 19 (1999)にならって、化学的にLi抽出処理を行い、未処理状態と充電状態の異なる粉末を得た(表 1)。得られた粉末試料をそれぞれバナジウムキャピラリ(6mmφ x6cm)に充填し、最大強度ピークでのカウントが 10000 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 Frameで行った。 得られた中性子回折プロファイルの一部を図 1 に示す。回折ピークがシフトしていることから、Li が抜けるにしたがって結晶構造が変化していることが確認された。これら回折パターンを用いて、結晶構造の精密解析を行った。
--

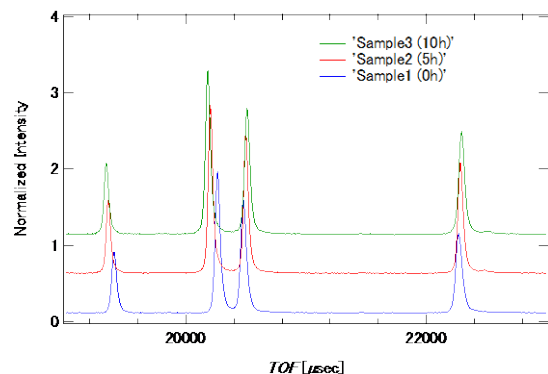


図 1 充電による回折ピークシフト

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

はじめに、未処理粉末について、層状岩塩型構造モデル ($[\text{Li}_{1-m}\text{Ni}_m]_{3a} [\text{Li}_m \text{Ni}_{1/3-m}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]_{3b} \text{O}_2$) を用いて、Z-Rietveldによりフィッティングし、Li層格子位置(3aサイト)に混在するNi占有率 m を可変パラメータとして解析した。回折パターンとフィッティングを図 2 に示す。実測(上方の赤+)および計算(上方の青実線)による中性子回折パターン、両者の残差をそれらの下に示した。良好なフィッティングが得られており、未処理の $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 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と考えられる。

次に、充電処理粉末についてリートベルト解析を行った。ここでは、 $[\text{Li}_{n1}\text{Ni}_m]_{3a} [\text{Li}_{n2} \text{Ni}_{1/3-m} \text{Co}_{1/3} \text{Mn}_{1/3}]_{3b} \text{O}_2$ で表される構造モデルを用いて、未処理粉末の結晶構造を初期構造とした。各サイトの占有率については、遷移金属(Ni, Co, Mn)の占有率を未処理粉末の解析結果に固定して、Liサイトと遷移金属サイトのLi占有率(N1, N2)のみ精密化した。その結果、Liは、通常抜けると考えられるLiサイトからだけでなく、遷移金属サイトからも抜けていることがわかった(図 3)。通常の実験室XRDでは、どのサイトからLiが抜けているかを精度良く調べるのは難しかったが、本課題によって遷移金属層サイトからも抜けていることが定量的にわかった。

また、本課題で用いた化学抽出処理粉末においても、Li脱離に伴いa軸長が減少する一方、c軸方向に伸びることが確認された(図 4)。このc軸方向の伸びの要因を調べたところ、遷移金属酸化に伴う遷移金属層の厚みの減少に比べて、Li層の厚みの増加がより大きいためであるとわかった(図 5)。

サイクル特性の観点からは、正極活物質の結晶構造変化(c軸方向の伸び)は小さい方が好ましいと考えられる。そのため、構造変化を小さくするためには、Li脱離によって大きく変化するLi層厚を制御することが効果的であると考えられる。

今後、組成や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、最適な組成、調製条件を探ることが必要である。

表 1 充電処理粉末の Li 量

	処理時間	Li/M 比
Sample1	—	1.08
Sample2	5 時間	0.99
Sample3	10 時間	0.94

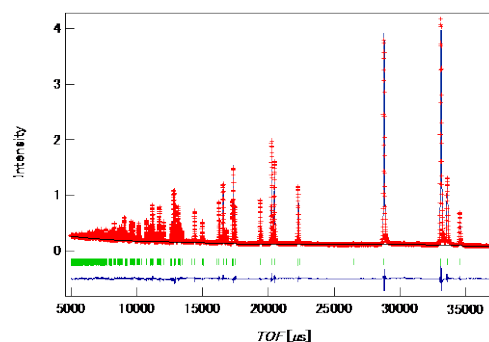


図 2 Reitveld fitting patterns for Sample 1

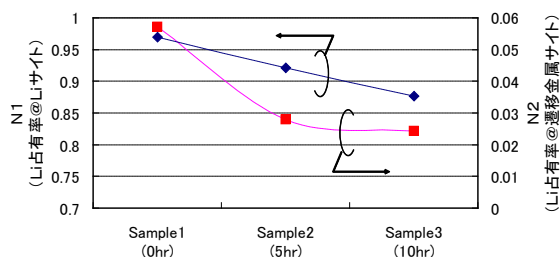


図 3 酸化処理による Li 占有率の変化

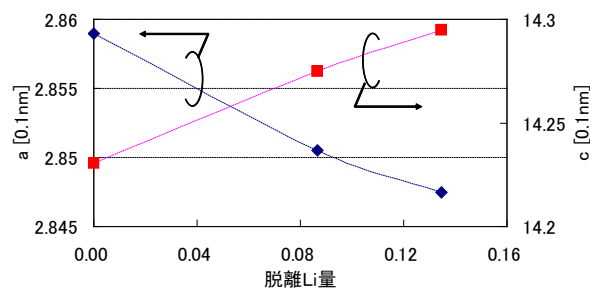


図 4 Li 脱離に伴う格子定数変化

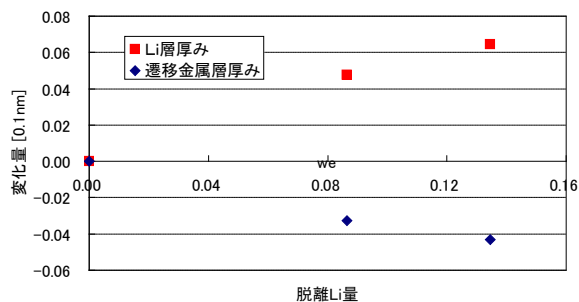


図 5 Li 脱離に伴う Li/遷移金属層厚みの変化