

 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of Report 2012/09/01
課題番号 Project No. 2012AM0004 実験課題名 Title of experiment Li量を変化させた固溶体系正極活物質の結晶構造解析 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 2012/06/22 ~ 06/24

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>【持ち込みサンプル】</p> 1. 固溶体系正極活物質: $[\text{Li}_{1.5}(\text{Li}_{0.6+2y}\text{Ni}_{0.4-2y})_{0.5}\left[\frac{\text{Ni}_{1-x}}{10}\frac{\text{Co}_{2x+y}}{10}\frac{\text{Mn}_{9-x}}{10}\right]\text{O}_3$ ( $x = 0.75, y = 0$ , 各 SOC・DOD) 2. 電池用部材: PVdF, アセチレンブラック、標準 Si、標準 Si-Ti 合金 合計サンプル数: 14 点																																																												
<p>【サンプル表】</p> <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>SOC</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>MAT1200309</td><td>Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon</td><td>SOC0</td></tr> <tr><td>2</td><td>MAT1200310</td><td>Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon</td><td>SOC25</td></tr> <tr><td>3</td><td>MAT1200311</td><td>Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon</td><td>SOC50</td></tr> <tr><td>4</td><td>MAT1200312</td><td>Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon</td><td>SOC75</td></tr> <tr><td>5</td><td>MAT1200313</td><td>Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon</td><td>SOC100</td></tr> <tr><td>6</td><td>MAT1200314</td><td>Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon</td><td>DOD75</td></tr> <tr><td>7</td><td>MAT1200315</td><td>Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon</td><td>DOD50</td></tr> <tr><td>8</td><td>MAT1200316</td><td>Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon</td><td>DOD25</td></tr> <tr><td>9</td><td>MAT1200317</td><td>Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon</td><td>DOD0</td></tr> <tr><td>10</td><td>MAT1200319</td><td>PVdF</td><td>-</td></tr> <tr><td>11</td><td>MAT1200318</td><td>C (Carbon)</td><td>-</td></tr> <tr><td>12</td><td>MAT1200320</td><td>PVdF+Carbon</td><td>-</td></tr> <tr><td>13</td><td>MAT1200321</td><td>Si</td><td>-</td></tr> <tr><td>14</td><td>MAT1200322</td><td>Si90Ti10</td><td>-</td></tr> </tbody> </table>	サンプル番号	サンプル ID	組成	SOC	1	MAT1200309	Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon	SOC0	2	MAT1200310	Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon	SOC25	3	MAT1200311	Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon	SOC50	4	MAT1200312	Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon	SOC75	5	MAT1200313	Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon	SOC100	6	MAT1200314	Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon	DOD75	7	MAT1200315	Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon	DOD50	8	MAT1200316	Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon	DOD25	9	MAT1200317	Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon	DOD0	10	MAT1200319	PVdF	-	11	MAT1200318	C (Carbon)	-	12	MAT1200320	PVdF+Carbon	-	13	MAT1200321	Si	-	14	MAT1200322	Si90Ti10	-
サンプル番号	サンプル ID	組成	SOC																																																									
1	MAT1200309	Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon	SOC0																																																									
2	MAT1200310	Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon	SOC25																																																									
3	MAT1200311	Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon	SOC50																																																									
4	MAT1200312	Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon	SOC75																																																									
5	MAT1200313	Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon	SOC100																																																									
6	MAT1200314	Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon	DOD75																																																									
7	MAT1200315	Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon	DOD50																																																									
8	MAT1200316	Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon	DOD25																																																									
9	MAT1200317	Li1.8Ni0.225Co0.15Mn0.825O3+PVdF+Carbon	DOD0																																																									
10	MAT1200319	PVdF	-																																																									
11	MAT1200318	C (Carbon)	-																																																									
12	MAT1200320	PVdF+Carbon	-																																																									
13	MAT1200321	Si	-																																																									
14	MAT1200322	Si90Ti10	-																																																									

## 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 14 点の全て測定を時間内に完了できた。サンプル重量は、約 1.5 g で約 2 時間かけて、解析に必要な回折強度を得た。

### 【結果と解析】

今回の測定では、充電状態および放電深度(Li 量に相当)を変えた固溶体系正極活物質を用いた。粉末の固溶体系正極活物質と結着材 PVdF および導電助材アセチレンブラックとを混合したものを作用電極として、Li 金属の対極とでハーフ電池を組み、充放電させることで測定サンプルを得た。サンプル表にあるように、これらのサンプルには、測定対象の固溶体系正極活物質以外に、結着材や導電助材が混合されている。これらの材料の回折プロファイルが、本測定で得られる回折プロファイルに影響を及ぼすことが懸念されていたが、事前に X 線回折測定を行い、さらには本測定でもこれらの材料のみの回折プロファイルを得たところ、ほとんど影響せず、解析を行う際には、バックグラウンドの精密化で対応できることが確認されていた。

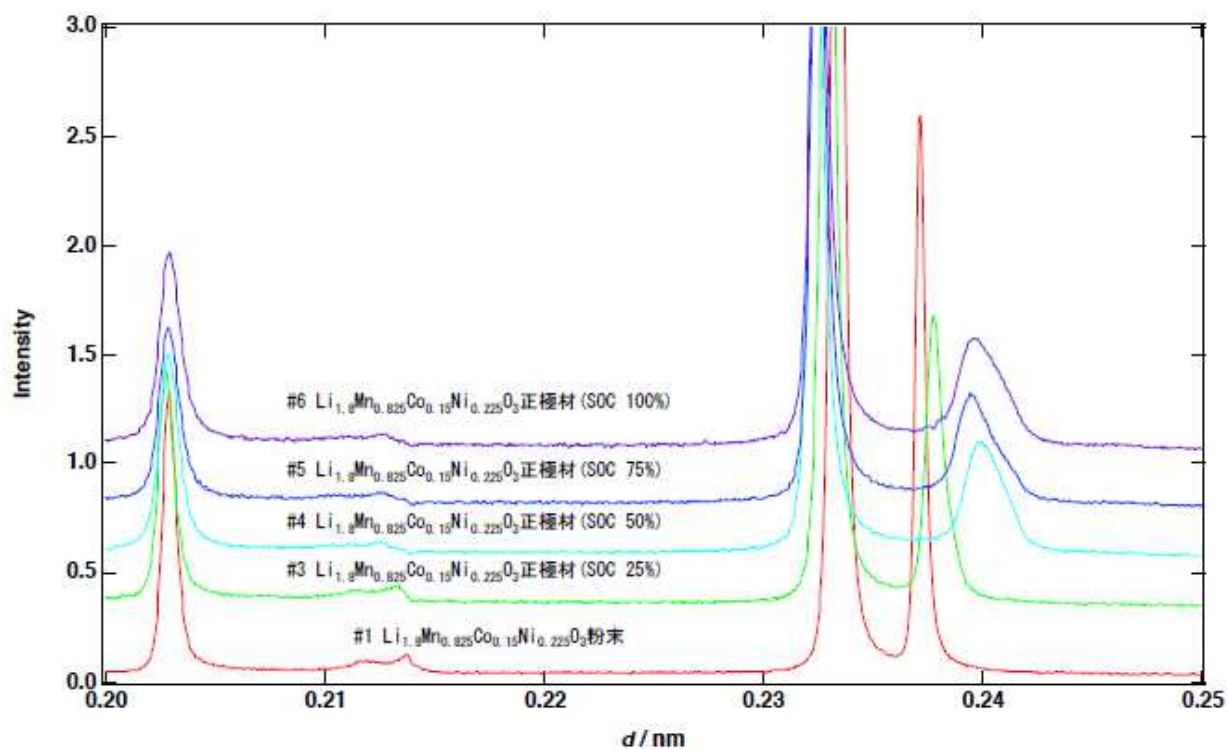


図 1 SOC 0% ~ SOC 100%の試料の中性子回折プロファイルの比較

図 1 に、種々の充電状態(SOC0%(初期)、25%、50%、75%、SOC100%(満充電))の固溶体系正極活物質の中性子回折プロファイルの一部を拡大したものを示す。試料#1(SOC0%)と比較すると、充電状態の試料はいずれも Bragg 反射のプロファイルがブロードになっているのがわかる。事前に測定しておいた X 線解析プロファイルでは、このようなブロードニングは顕著ではなかったため、Li の脱離による構造の乱れが原因であると考えられる。また、SOC の増加に伴い、回折ピークが大きく変化することがわかった。特に、SOC 0%から SOC25%と、SOC25%から SOC 50%とでは、0.235 nm < d < 0.245 nm のピークの振る舞いが異なる。

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

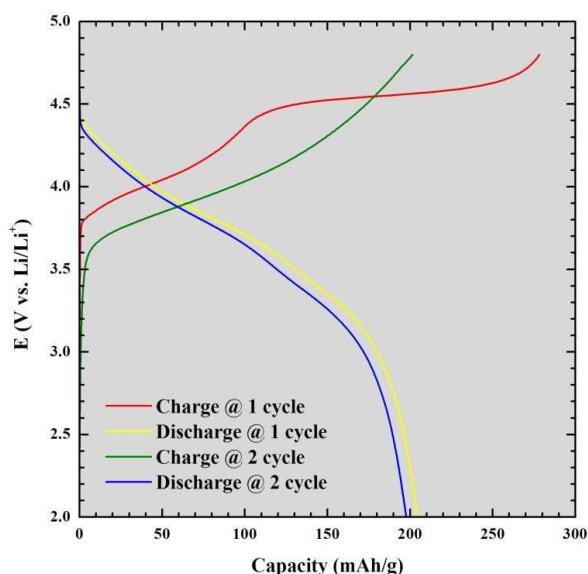


図 2 固溶体系正極活物質の充放電曲線

このようなピークの振る舞いを考察するために、今回測定に用いた固溶体系正極活物質（組成式： $\text{Li}_{1.8}\text{Ni}_{0.225}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.825}\text{O}_3$ ）の充放電曲線を図 2 に示す。この図中の赤色のプロットが本測定で用いた固溶体系正極活物質の充電曲線である。SOC 25%の状態は、電位 4.2V 付近で容量が 70 mAh/g に相当する。これまでの検討結果から、この領域で Redox 反応に寄与しているのは、Ni や Co と予想されており、先に述べた中性子回折プロファイルのブロードニングと  $0.235 \text{ nm} < d < 0.245 \text{ nm}$  のピークの振る舞いは、Li 脱離反応に伴う組成変化ととらえることができる。しかし、SOC 50%の状態は、電位 4.5V 付近で容量が 140 mAh/g に相当しており、固溶体系正極活物質の充電曲線によく見られる「充電プラトー」に位置している。一般的に、充放電曲線でのプラトーは、状態の遷移過程

(二相共存状態)を意味しているため、 $0.235 \text{ nm} < d < 0.245 \text{ nm}$  のピークの振る舞いは、構造相転移中である可能性が高いと考えられる。図 3 に、SOC 75%の固溶体系正極活物質の回折プロファイルに対して、これまで我々が検討してきた  $\text{Li}_2\text{MO}_3$  型モデル( $C2/m$ )と  $\text{LiMO}_2$  型モデル(空間群  $R3-m$ )で解析した結果を示す。

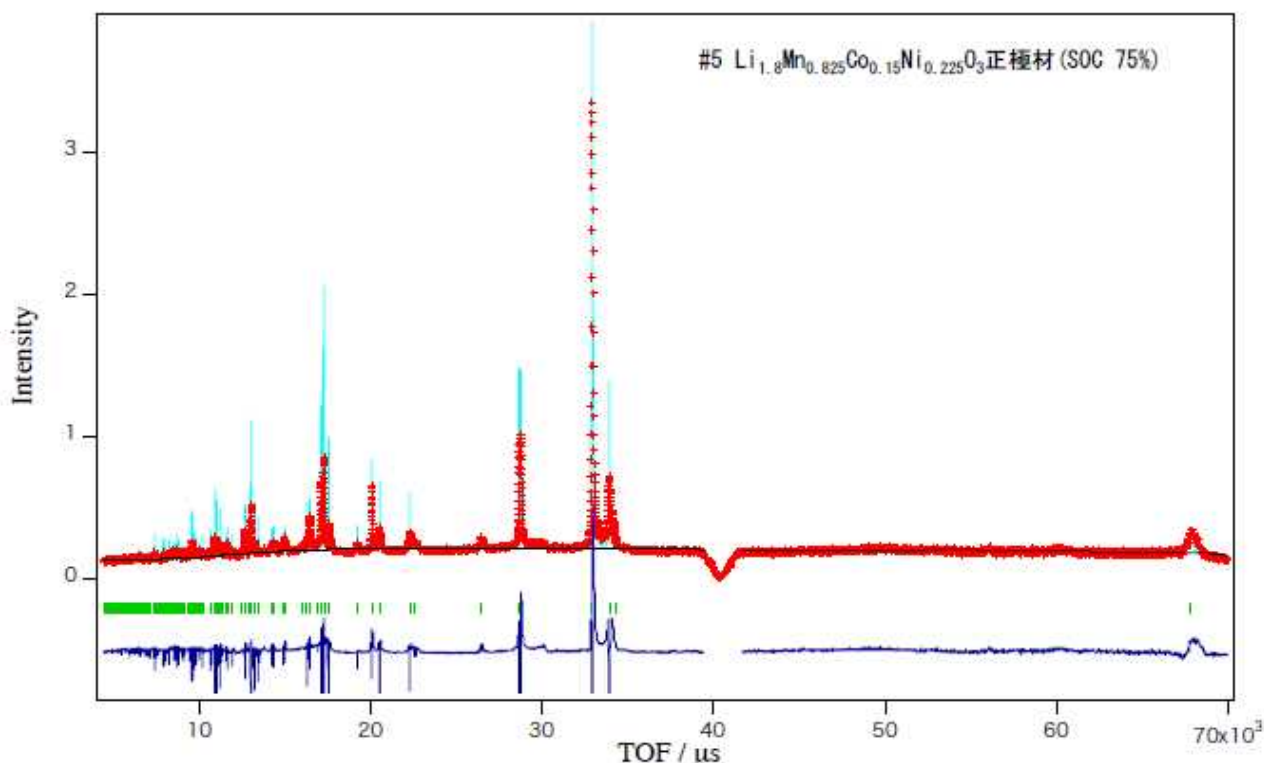


図 3 試料#5 の中性子回折の Rietveld 解析プロファイル

この図からもわかるように、充電の進展に伴って、 $\text{Li}_2\text{MO}_3$  型構造から  $\text{LiMO}_2$  型構造へ転移するために、今回用いた二相モデルがおおむね支持されており、このことは電気化学的知見とも一致していると示唆される。

以下は、MLFで内部資料として使用します。(日本語可)

The following sheet is for internal use only. Description in Japanese is acceptable.

○論文等による成果発表の予定 (Your publication plan)

a) 発表形式 <sup>(*1)</sup> Publication style <sup>(*1)</sup>	b) 発表先(誌名、講演先) <sup>(*2)</sup> Publication/Meeting information <sup>(*2)</sup> (Name of journal/book or meeting)	c) 投稿/発表時期 <sup>(*3)</sup> Date of paper submission or presentation <sup>(*3)</sup>
口頭発表	電池討論会	2年以内(2012年下期頃)

【記入要領】(Instructions)

(\*1) 原著論文、総説、プロシーディングス、単行本、特許、招待講演(国際会議)、その他口頭発表等、具体的な発表方法を示して下さい。

Please describe planned publication and/or presentation style; ex. refereed journal, review article, conference proceedings, book, patent, invited talk, oral presentation etc.

(\*2) 成果を発表する誌名、講演先を示して下さい。

Please describe the name of journal or book you are planning to submit, or name of meeting you will make a presentation.

(\*3) およその発表予定時期を示して下さい。(3月以内、6月以内、1年以内、2年以内、2年以上先、等)

Please describe the estimated date of paper submission or presentation; ex. within 3 months, within 6 months, within 1 year, within 2 years, beyond 2 years, etc.

○成果になる予定が立たない場合の理由と今後の計画を記述してください。

In case you can not publish your results, please describe reasons and future plan.

(例:「論文になる十分な結果が得られなかった」、「複数回の実験が必要で次回の課題終了後に発表予定」、等)

複数回の実験により結晶構造モデルの精密化が必要なので、ほかの分析等を統合的に考慮したうえで、成果を発表する予定である。