

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2013年4月8日
課題番号 Project No. 2012BM0011 実験課題名 Title of experiment 高出力リチウム二次電池用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 2013年2月8日

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 粉末およびそれを充放電処理した粉末
--

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. 【はじめに】 リチウムイオン二次電池(LIB)は、高いエネルギー密度や高サイクル寿命などの優れた特性をもつため、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯機器で広く用いられている。近年、車載用途でのLIBの本格的な使用検討が進んでいる。今後、自動車等の駆動用電源や、電力平準化向け等の定置用電源として、LIB市場は大きく成長すると予測されおり、LIBの更なる高性能化が求められている。LIB部材の一つである正極材については、更なる長寿命、高容量化が求められている。 Li(Ni _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3})O ₂ は、比較的高容量で、サイクル特性に優れることから、現在広く普及しているLiCoO ₂ に代わる正極材のひとつとして注目されている。一般に、物性は結晶構造に大きく依存することから、Li(Ni _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3})O ₂ の結晶構造を詳細に調べることで、優れた正極材を開発するための有用な知見が得られると期待される。 本課題では、サイクル特性に優れた正極材の開発に資するために、サイクル特性の異なるLi(Ni _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3})O ₂ の充放電サイクルによる結晶構造変化を調べ、劣化メカニズムに関する知見を得ることを目的とした。また、それに合わせて、材料開発において一般に行われているコイン電池評価を想定して、正極材~10mgの微量粉末試料での結晶構造解析を行うこととした。
--

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

【実験方法】

調製方法の異なる 2 種類の $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (粉末 A、B) を正極材として作製したコイン電池について、所定の条件で充電、放電を繰り返し行った。サイクル試験の結果、粉末 A の電池の容量維持率は、粉末 B のものより高かった。試験後の電池を解体し、Al 集電箔から分離して得られた充放電粉末 ~10mg をバナジウムホルダ (6mmφ×6cm) に封入した。未処理試料については、粉末をバナジウムホルダに満充填した。測定はすべて室温、Single Frame で行い、測定時間は、未処理粉末については 30 分 ~1 時間程度、充放電処理粉末については 12~18 時間程度とした。測定は、J-PARC センター、物質・生命科学実験施設の茨城県材料構造解析装置 (iMATERIA) でおこない、データの解析には Z-Rietveld を用いた。

【結果】

前課題にて、サンプルホルダに対するビーム照射高さを一致させた空ホルダ回折パターンによるデータ処理が必要なことを報告した。本実験では、微量試料のものについては、装置 G にて取得した別ホルダのデータで処理することで、構造解析に用いることが可能な回折パターンを得ることができた。

得られた中性子回折パターンについて、単相の層状岩塩型構造モデル ($\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型) を用いてリートベルト解析を行った。未処理粉末については、各サイトの空孔は無いと仮定した。サイクル後粉末については、各サイトの占有率について、Li 層格子位置 (3a 席) の Li 占有率、Ni 占有率、遷移金属格子位置 (3b 席) の Li 占有率を可変パラメータとしてフィッティングを行った。解析の一例として、粉末 A のサイクル後試料についてのフィッティングを図 1 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。得られた各試料の結晶パラメータの一部を表 1 にまとめた。

遷移金属の占有率に着目すると、充放電を繰り返しても占有率はほとんど変わらず、遷移金属と酸素がつくる母構造は、初期からほとんど変化していないことがわかった。このことから、2 つの試料のサイクルによる容量劣化は、母構造の変化が主要因ではないと考えられる。なお、詳細は割愛するが、ここで得られた結果は、別途行った XRD による解析結果と比較的良好一致をみた。

また、Li 組成に着目すると、粉末 B の減少量が大きかった。このことは、粉末 B の方が c 軸の増加が大きいこととも整合する。粉末 B のサイクル容量維持率が低いことと合わせると、サイクルによる正極 Li 量の減少が容量低下の要因の一つとなっている可能性があると考えられる。

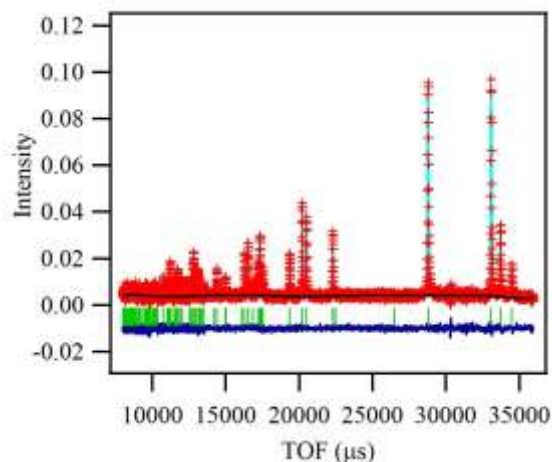


図 1 粉末 A (サイクル後) のフィッティング

表 1 充放電サイクルによる結晶パラメータの変化

		a 軸 (nm)	c 軸 (nm)	Ni 占有率@3a 席	Li 組成比
粉末 A	サイクル前	0.2863852(3)	1.425320(3)	0.0259(2)	1
	サイクル後	0.285244(1)	1.42813(1)	0.028(1)	0.821(5)
粉末 B	サイクル前	0.2859916(3)	1.423294(2)	0.0138(3)	1
	サイクル後	0.285520(1)	1.42977(1)	0.020(2)	0.770(7)

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

【まとめ】

コイン電池 1 個分の正極活物質で回折測定を行い、充放電サイクル後の結晶構造を解析した。その結果、充放電サイクルによる容量劣化の要因としては、バルク結晶構造変化の寄与は小さく、正極 Li 量の減少による高 SOC 化が要因の一つとなっている可能性が示された。これらの結果は、サイクル劣化の機構を解明するための有効な知見と考えられる。今後、サンプルを増やして解析するとともに、例えば XAFS 等、他の手法と相補的に用いて解釈する必要があると考えられる。

