


 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2010/10/19
課題番号 Project No. 2010AM0015 実験課題名 Title of experiment リチウムイオン電池用Ni系正極材料の構造解析と劣化機構解明 実験責任者名 Name of principal investigator 山田将之 所属 Affiliation 日立マクセル株式会社・開発本部	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 2010/06/19~21

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. ■測定試料: $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$, および大気雰囲気中 900°Cでアニールした $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (以下、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (900°Cアニール)と称す。) ■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。 <div style="text-align: center;">  </div>

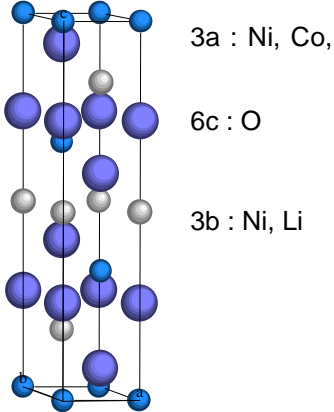
2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。) Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons. ■実験方法および解析方法 ・ $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$, および $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (900°Cアニール)のリトベルト解析の結果を比較。 ・解析ソフト: Z-Rietveld_0933 を使用。 ・解析モデル: (図 1 参照) 空間群: R-3m。 3a サイト: Ni, および Co 3b サイト: Ni, および Li 6c サイト: O *3bサイトにNiのカチオンミキシングを仮定。 <div style="text-align: right;">  </div>

図 1 解析に使用した単位格子モデル

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

■実験結果

・図1に中性子回折の測定プロファイルとリートベルト解析結果による計算プロファイルを示す。図2(a)は $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、図2(b)は $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (900°Cアニール)の結果である。両者とも、測定プロファイルは赤ドット、計算プロファイルは黒色線、残差は青線で示している。

・中性子回折のリートベルト解析結果を表1に示す。両試料とも R_{wp} は 10%以下であり、一般的な評価指標値を満足している。

・各元素の 3a, 3b, および 6c サイトへの占有率を表2に示す。 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (900°Cアニール) は $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ に比べ、3bサイトのNi量が多い。つまり、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (900°Cアニール) は $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ に比べ、カチオンミキシングの量が増加している。また、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (900°Cアニール) はLiが欠損していることが分かった。XRDではLiの欠損や占有サイトなどの詳細な解析は困難であるが、中性子解析により可能となることが確認された。

今後は、MgやMnを添加した $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ についても解析を行い、電池特性との相関を明確にする予定である。

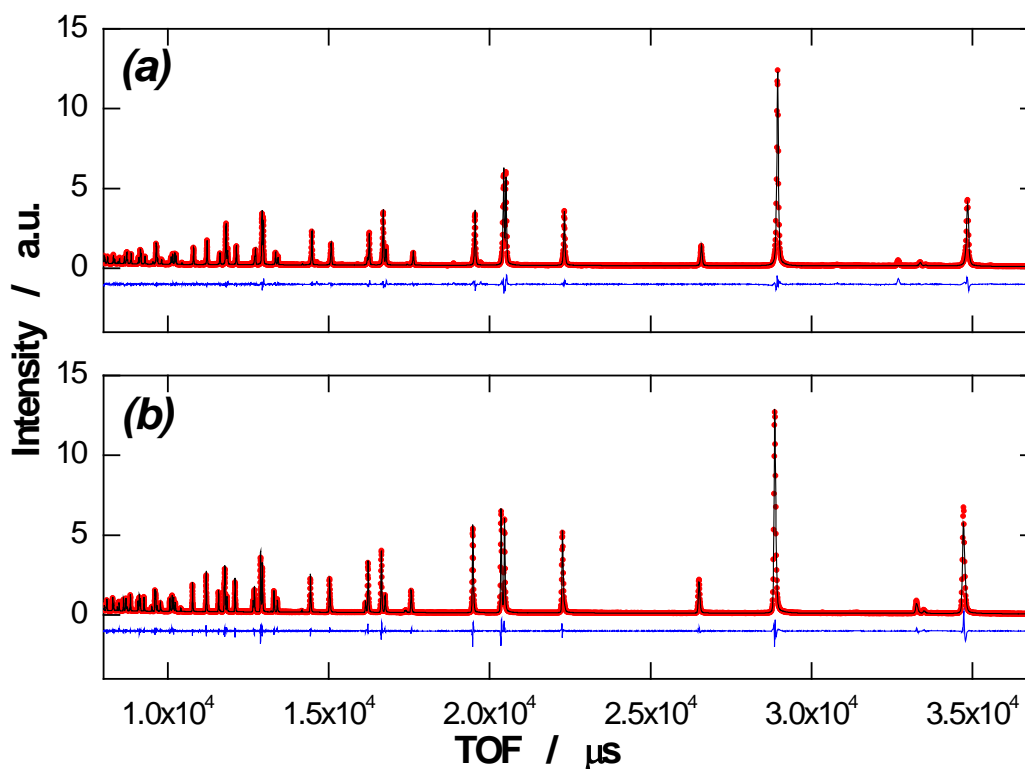


図2 中性子回折の測定プロファイルとリートベルト解析結果による計算プロファイル
(a) $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$, (b) $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (900°Cアニール)

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

表1 中性子回折のリートベルト解析結果

	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (900°Cアニール)
a	2.871711	2.8883505
c	14.179680	14.205659
O z (6c)	0.259024	0.258154
B (3a)	0.360502	0.411837
B (3b)	1.091641	1.737700
B (6c)	0.790352	0.681200
Rwp(%)	7.83	4.05
S	2.6	2.87

表2 各元素の 3a, 3b, および 6c サイトへの占有率

		$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (900°Cアニール)
3a	Li	0.015406	0.045188
	Ni	0.891377	0.903938
	Co	0.1	0.1
3b	Li	0.960879	0.590188
	Ni	0.007216	0.077388
6c	O	1	1