

 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of Report 2010/05/14
	装置責任者 Name of responsible person 米村雅雄 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iMATERIA(BL20) 実施日 Date of Experiment 2010/01/24
課題番号 Project No. 2009BM0002 実験課題名 Title of experiment Ex-situ 中性子回折測定による車載用高容量電池電極材料の結晶構造解析 実験責任者名 Name of principal investigator 渡邊学 所属 Affiliation 日産自動車(株)総合研究所社会・フロンティア研究所	

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】

今回持ち込んだサンプルは合計 13 点で、以下サンプルと試料番号を表 1.に示す。

表 1. 持ち込みサンプルと試料番号

試料番号	組成	合成
MAT282	$\text{Li}_2\text{MnO}_3$	日産
MAT283	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{(9-x)/15}\text{Co}_{2x/15}\text{Ni}_{(3-x)/15}\text{O}_2$	$x = 0.5$ 日産
MAT581	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{(9-x)/15}\text{Co}_{2x/15}\text{Ni}_{(3-x)/15}\text{O}_2$	$x = 0.5$ メーカー
MAT582	$\text{Li}_{1.2+2y/3}\text{Mn}_{(9-x)/15-4y/3}\text{Co}_{2x/15+2y/3}\text{Ni}_{(3-x)/15}\text{O}_2$	$x = 0.315, y = 0.024$ メーカー
MAT584	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{(9-x)/15}\text{Co}_{2x/15}\text{Ni}_{(3-x)/15}\text{O}_2$	$x = 0$ 日産
MAT585	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{(9-x)/15}\text{Co}_{2x/15}\text{Ni}_{(3-x)/15}\text{O}_2$	$x = 1$ 日産
MAT586	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{(9-x)/15}\text{Co}_{2x/15}\text{Ni}_{(3-x)/15}\text{O}_2$	$x = 0.25$ 日産
MAT587	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{(9-x)/15}\text{Co}_{2x/15}\text{Ni}_{(3-x)/15}\text{O}_2$	$x = 0.75$ 日産
MAT588	$\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$	日産
MAT589	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{(9-x)/15}\text{Co}_{2x/15}\text{Ni}_{(3-x)/15}\text{O}_2$ (但し、PVDF、黒鉛、アセチレンブラック含む)	$x = 0.5$ 日産
MAT590	PVDF、黒鉛、アセチレンブラックを含んだ電極材料	日産
MAT593	$\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$	日産
MAT594	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{(9-x)/15}\text{Co}_{2x/15}\text{Ni}_{(3-x)/15}\text{O}_2$	$x = 0.5$ メーカー

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は約 100 kWであったため、持ち込んだサンプルを全て測定することができた。測定時間は1つのサンプル(密度は約 0.4 ~ 1.9 g/cm<sup>3</sup>)につき約 1 ~ 3 時間程度であった。

## 【結果】

今回の測定で得られた回折パターンを図1に示す。プロファイルを観て特徴的なのは34400 μs 付近の反射で、標準物質Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>(MAT282)ではある程度の強度を持つが、固溶体系試料ではほとんど反射が見られない。このことは、Ni とLi とがそれぞれ正負の中性子散乱長を持つため、反射強度が相殺されている可能性が高いことを示唆している。

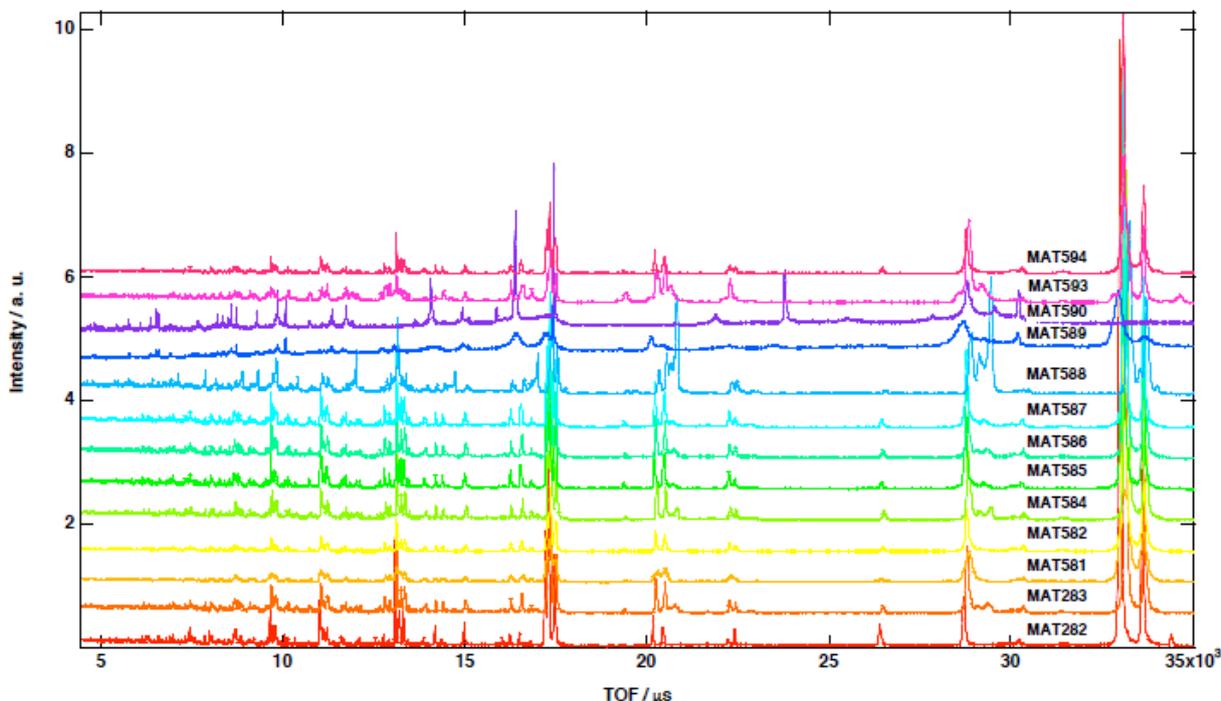
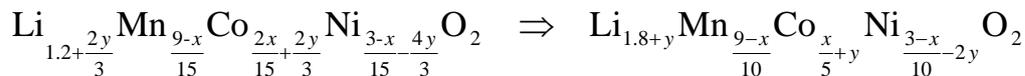


図 1. ヒストグラム化された測定データ (試料番号は表 1 参照方)

## 【解析】

### ①組成式変換と結晶構造モデル

前回の測定(課題番号:2008G0018)で、固溶体系正極活物質の基本構造がLiMO<sub>2</sub>型(112型)よりはむしろLi<sub>2</sub>MO<sub>3</sub>型(213型)に類似していることが得られている。そこで、以下に示すように置換量x及びyを含めた固溶体系正極活物質の組成式を112型から213型へ変換を行った。



さらに、固溶体系正極活物質を代表的なLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>型構造モデルで解析すると、一部のサイトの原子変位パラメーターが異常な値を取ることもわかっている。これらの知見から、同一z面上の2bサイトのLiと4gサイトの遷移金属のNiとが相互置換するとし、表2.に示すような結晶構造モデルを用いて解析を行った。

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

表 2. 解析に用いた結晶構造モデル

(b)  $(\text{Li}_{0.9-y}\text{Ni}_{0.1-y})_2(\text{Mn}_{(9-x)/10}\text{Co}_{x/5+y}\text{Ni}_{(1-x)/10-y})\text{O}_3$  (単斜晶、 $C2/m$ 、 $Z = 2$ )。格子定数  $a = 0.49$  nm,  $b = 0.85$  nm,  $c = 0.50$  nm,  $\beta = 109^\circ$

原子	サイト	席占有率		原子座標		
		$g$	$x$	$y$	$z$	
Li(1)	$2b$	$0.9+y$	0	$1/2$	0	
Ni(1)	$2b$	$0.1-y$	0	$1/2$	0	
Li(2)	$2c$	1	0	0	$1/2$	
Li(3)	$4h$	1	0	$y = 0.66$	$1/2$	
Mn	$4g$	$(9-x)/10$	0	$y = 0.17$	0	
Co	$4g$	$x/5+y$	0	$y = 0.17$	0	
Ni	$4g$	$(1-x)/10-y$	0	$y = 0.17$	0	
O(1)	$4i$	1	$x = 0.22$	0	$z = 0.23$	
O(2)	$8i$	1	$x = 0.25$	$y = 0.32$	$z = 0.22$	

②解析結果

図 1 の回折パターンに対して、表 2 の結晶モデルを用いて各試料ごとに Rietveld 解析を行ったので、その結果を表 3 に示す。

表 3. Rietveld 解析の結果

試料	MAT582	MAT584	MAT586	MAT283	MAT587
$x$	-	0	0.25	0.5	0.75
$y$	-	0	0	0	0
-----					
R 因子					
$R_p$	9.14%	9.94%	10.44%	9.63%	12.35%
$R_\phi$	7.02%	7.33%	7.33%	7.08%	8.71%
$R_B$	6.32%	11.78%	10.22%	8.62%	12.46%
$R_\psi$	9.92%	13.00%	15.12%	12.51%	17.42%
$R_\omega$	4.72%	2.56%	2.60%	3.45%	2.26%
$\chi^2$	3.76	15.09	16.19	7.80	29.78
-----					
試料	MAT585	MAT581	MAT594	MAT582	
$x$	1	0.5	0.5	0.315	
$y$	0	0	0	0.024	
-----					
R 因子					
$R_p$	8.67%	9.11%	8.95%	6.14%	
$R_\phi$	6.59%	6.67%	6.62%	4.56%	
$R_B$	10.87%	7.82%	11.69%	6.01%	
$R_\psi$	12.96%	10.85%	11.75%	12.18%	
$R_\omega$	2.76%	1.97%	2.86%	2.28%	
$\chi^2$	9.89	21.45	9.79	7.24	

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

いずれの試料の解析においても $R_{wp}$  の値は 10 % 前後で、基本的には構造モデルは支持されている結果を得ることができた。しかしながら、フィッティングの良し悪しを示す $\chi^2$  値は 8 ~ 30 と大きく、解析精度が低下している。この原因としては、213 相以外の不純物相の存在による影響が考えられる。

### 【考察】

今回測定で得られた結果を以下にまとめる。

- ✓ 固溶体系正極材の結晶構造は、 $\text{LiMnO}_2$  型構造ではなく、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  型構造を基礎とした構造で、Mn サイトと同一 $z$ 面上(図 3(a)の $\text{LiMn}_2\text{O}_6$ 層内)にあるLi(1)に遷移金属の一部(Ni)が置換している。

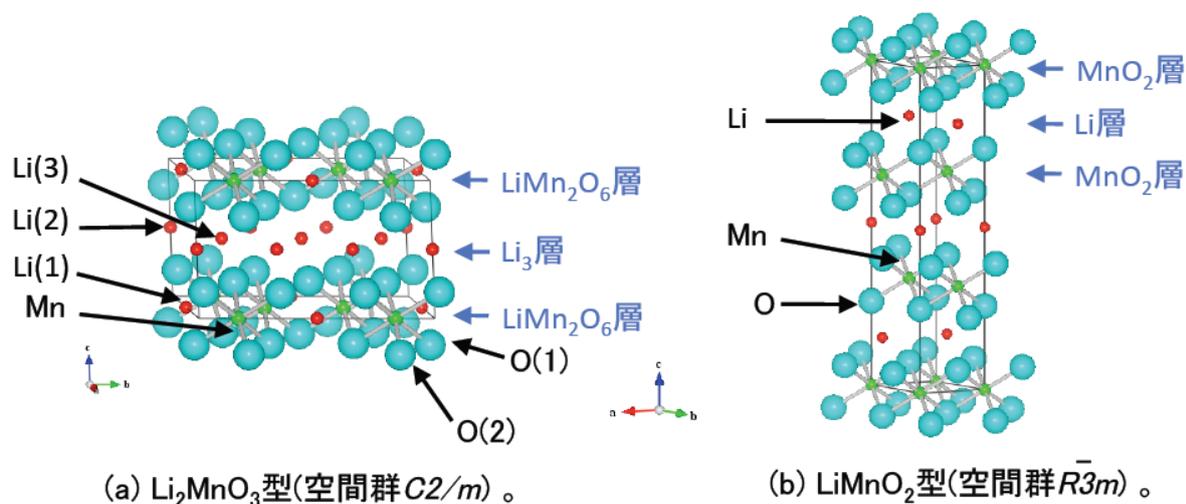


図 2. 固溶体系正極活物質の初期結晶構造

- ✓ 固溶体系正極材の格子は、基礎となった $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  よりも $ab$ 面方向に拡大している。格子の拡大により、 $\text{LiMn}_2\text{O}_6$ 層内の原子間距離同士の差は縮小し、Li(3)層内の原子間距離同士の差は拡大している。
- ✓ 固溶体系正極材の格子定数は  $x$  の増加とともに減少するが、現状の解析精度では原子間距離の  $x$  依存性に傾向を見いだすことはできない。

### 【今後の課題】

いずれの試料も不純物相が混入しているため、 $R$  因子が下がらず、解析精度が低下している。したがって、不純物相を同定して、それらを取り込んだ構造モデルを用いて再度解析し、結晶学的な観点から、固溶体系正極活物質の高容量化メカニズムを検討する必要がある。さらに、iMATERIA のデータ処理環境及び解析プログラム Z-Rietveld は開発途上であり、両者が更新された場合は、再度解析し直す必要がある。