

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2010/09/09
課題番号 Project No. 2009BM0005 実験課題名 Title of experiment リチウム二次電池の劣化機構(正極材)の評価(2) 実験責任者名 Name of principal investigator 平野辰巳 所属 Affiliation (株)日立製作所 日立研究所	装置責任者 Name of responsible person 星川晃範 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iMATERIA(BL20) 実施日 Date of Experiment 2010/05/16

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: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (333 系)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (622 系)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (811 系)。 ■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。

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 ・中性子源の運転: 100kW。 ・遷移金属の組成の異なる試料のカチオンミキシングを評価。 ・解析ソフト: Z-Rietveld_0933 を使用。 ・解析でモデルは同一とした。空間群: R-3m。3a サイト: Li、3b サイト: Metal、6c サイト: O。図2参照。 3a サイトに Ni のカチオンミキシングを仮定 (Ni2)。3b サイトに Li のカチオンミキシングを仮定 (Li2)。 各サイトで総占有率=1。遷移金属間の組成比は ICP の結果で固定。 ■実験結果 ・図1に iMATERIA の結果である、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(811系)。測定プロファイルは赤ドット、計算プロファイルは水色線、残差は青線、回折線位置は緑線で示している。評価指標: S は 1.7~2.2、Rwp は 3.9~4.9%前後であり、一般的な評価指標値を満足している。

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

- ・図 3(a)に示した格子定数(a, c)、の数値は、組成比の変化に比例している。すなわち、MetalサイトのNi占有率が大きくなるほど a 軸は大きくなり、c 軸は小さくなった。
- ・カチオンミキシングによるNi₂およびLi₂の占有率を図 3(b)に示す。Ni₂のカチオンミキシング量は2~3%程度で Ni 組成比は依存しない。Li₂のカチオンミキシング量は2~5%程度である。Ni 組成比 0.8 に比べて、1/3 と 0.6 の Li₂ 量が多いのは、Li の総量が 1.0 を超えている(Li リッチ)ことによる。

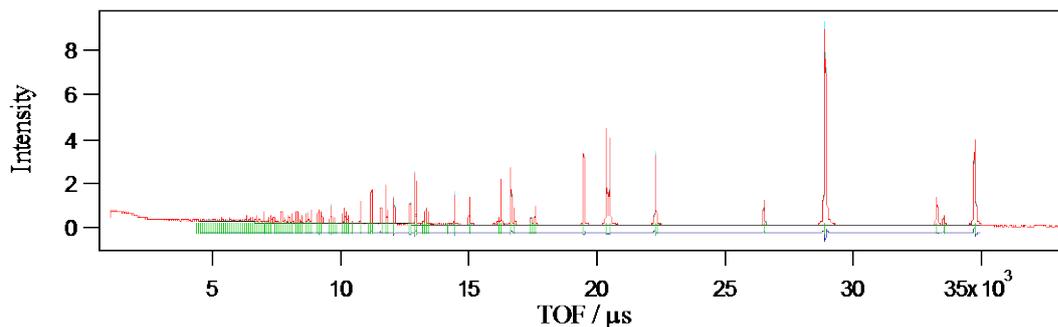


図1 中性子回折の測定プロフィールとリートベルト解析結果による計算プロフィール。

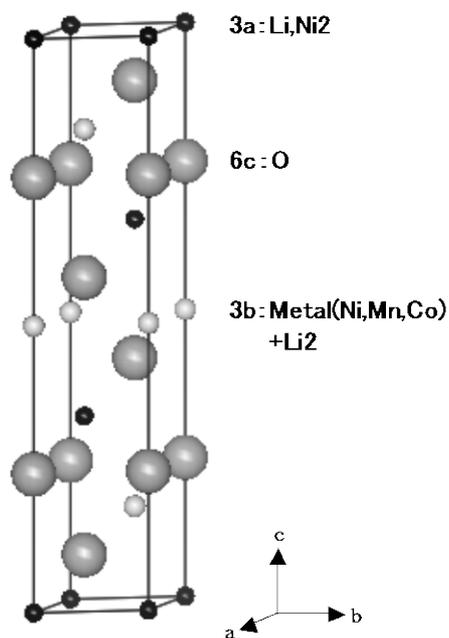


図2 結晶構造(R-3m)の模式図。

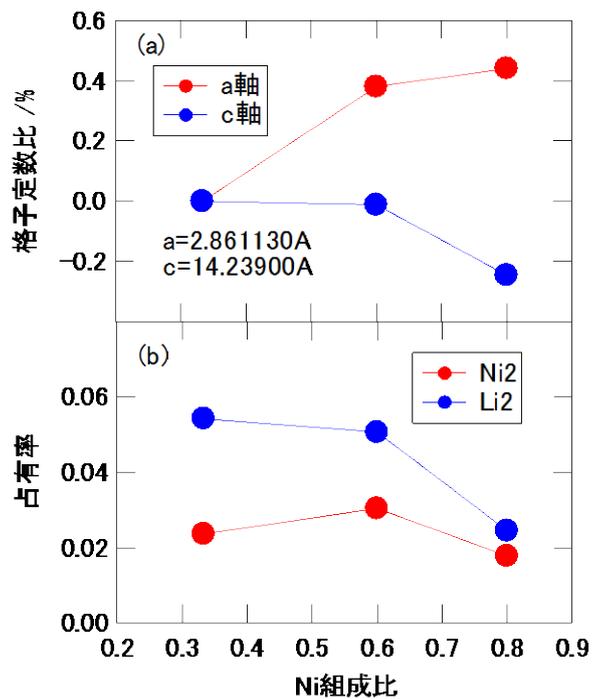


図3 格子定数比(a)、占有率(b)のNi組成比依存性