

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2012AM0013 実験課題名 Title of experiment Li/Metal 比が異なるリチウムイオン電池正極材 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ の精密構造解析 実験責任者名 Name of principal investigator 金谷 日出和 所属 Affiliation 住友金属鉱山株式会社	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 2012年10月23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.
<p><u>測定試料</u> リチウムイオン電池用正極材 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (以下 NMC) それぞれ Li/Metal 比 =1.00、1.05、1.10、1.15、1.20 の 5 試料</p>

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.
<p>今回の測定は、リチウムイオン電池用正極材料に対して中性子線による解析を実施できるか判断する事を目的に初期的な実験を試みた。</p> <p><u>実験方法及び実験条件</u></p> <ul style="list-style-type: none"> 粉末試料をバナジウムキャピラリーに充填して測定 中性子線運転出力: 約 200 kW (10/23-10/24 測定時) 測定時間: 各試料 約 30 分 <p><u>解析方法</u></p> <ul style="list-style-type: none"> 現在、Z-Rietveld を用いて解析を実施しているところである。今回は、カチオンミキシングを想定しないモデルを用いてフィッティングを行った。 <p><u>実験結果</u></p> <p>解析の為、Table.1 の条件にて構造モデルの構築を行った。格子定数については、過去に測定を実施した XRD の結果を参照し初期値とした。</p>

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

Table.1 NMC の構造モデル

空間群	3a サイト	3b サイト	6c サイト	温度因子
R-3m	Li	Ni, Mn, Co	O	等方性温度因子

NMC(Li/Metal 比 =1.00)の測定結果とシミュレーション結果を Figure.1 に示す。この試料を含めていずれの試料も 30 分程度の測定時間で高次の回折ピークが得られており、中性子線を用いた構造解析を行うのに十分なデータを得ることができた。また、得られたパターンはシミュレーションの結果と良く一致しており、想定した構造の単一相から成ることが明らかとなった。

さらに、得られた回折データに対し Z-Rietveld を用いて、リートベルト法によるフィッティングを行った。NMC(Li/Metal 比 =1.00)のフィッティング結果を Figure.2 に示す。また、NMC(Li/Metal 比 =1.00, 1.10, 1.20)の格子定数精密化の結果と信頼度因子を Table.2 に示す。Figure.2 のフィッティング残差及び Table.2 の信頼度因子から、実験で得られた回折データに対して、精度良くフィッティングできていることが分かる。その際精密化された格子定数は、Li/Metal 比が増加するにつれて減少していることが明らかとなり、予め測定を行っていた XRD 測定結果と同じ傾向を示した。

今回リチウムイオン電池用正極材料 NMC に対し、まず簡単のために先述のカチオンミキシングを想定しないモデルを用いて格子定数精密化を試み、格子定数の精密化を実施することが可能であった。しかしながら、今回のような Li/Metal 比の異なる試料に対して精密構造解析を実施する場合、カチオンミキシングを想定した結晶構造モデルを構築する必要がある。今後、Li 席占有率を中心に精密構造解析を行うこととする。

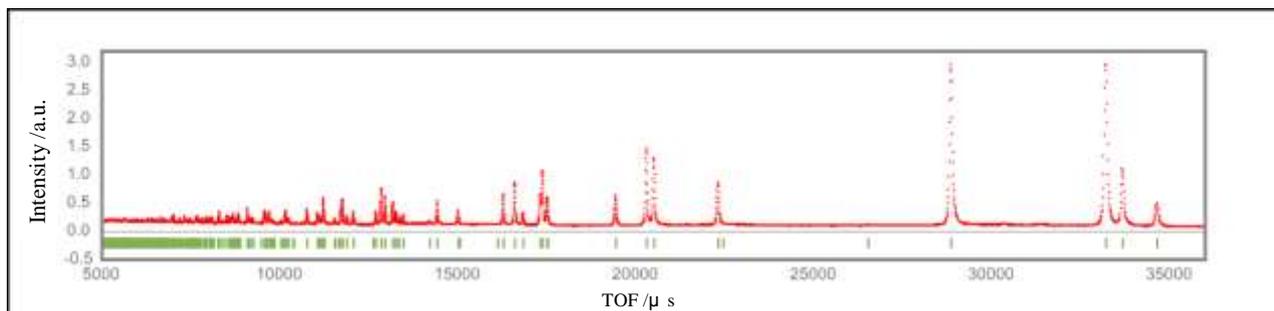


Figure. 1 NMC(Li/Metal 比 =1.00)の中性子回折パターンと構造シミュレーション結果

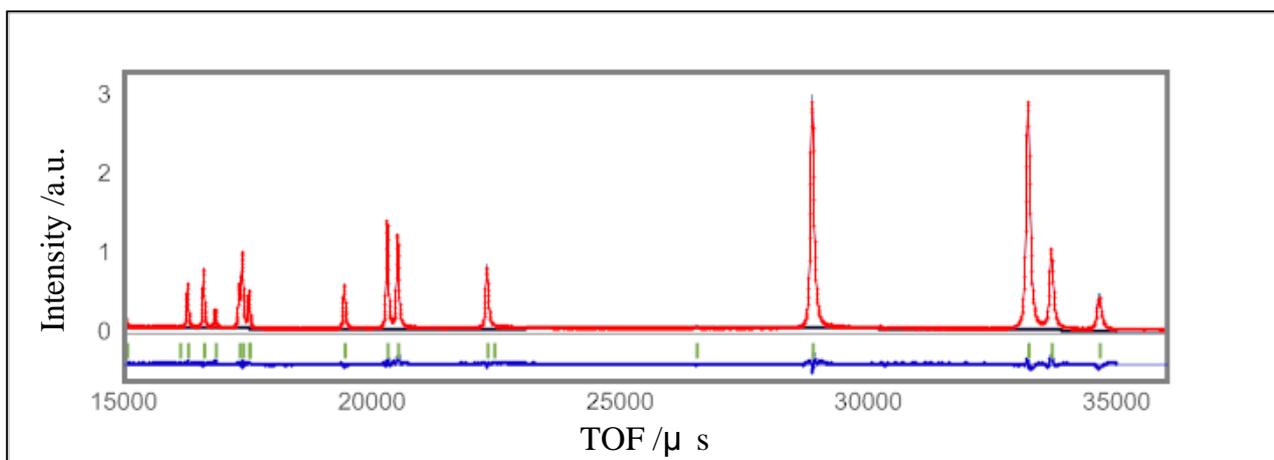


Figure. 2 NMC(Li/Metal 比 =1.00)の中性子回折パターンとフィッティング結果

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

Table.2 各試料(Li/Metal 比= 1.00, 1.10, 1.20)の格子定数と信頼度因子

	a 軸 / Å	c 軸 / Å	Rwp /%	S 値
Li/Metal 比= 1.00	2.865718	14.261545	7.85	2.26
Li/Metal 比= 1.10	2.863077	14.240169	6.26	1.83
Li/Metal 比= 1.20	2.857687	14.222562	6.92	2.01

