

実験報告書様式(一般利用課題・成果公開利用)

(※本報告書は英語で記述してください。ただし、産業利用課題として採択されている方は日本語で記述していただいても結構です。)

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2017年5月19日
課題番号 Project No. 2016BM0009 実験課題名 Title of experiment 中性子回折測定を用いたリチウム過剰系正極材料の開発 実験責任者名 Name of principal investigator 池田 祐一 所属 Affiliation 株式会社 GS コアサ	装置責任者 Name of responsible person 石垣 徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) BL20 実施日 Date of Experiment 2017年3月21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.
酢酸コバルト四水和物と酢酸ニッケル四水和物、酢酸リチウムおよび塩化ルテニウム水和物を硝酸中に溶解させたのちに、クエン酸およびエチレングリコールを過剰に加えた。なお、仕込み組成は $\text{Li}_{1.2}\text{Ru}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ とした。これをドラフト内にて一晚 200°C にて加熱攪拌したのち、マントルヒーターにて 400°C で仮焼成した。得られた粉末を 800°C で 48 時間焼成して目的生成物を得た。

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>【実験方法】 粉末試料をバナジウム管に封入し、J-PARC BL20 の専用ホルダーに設置した。真空に排気後、飛行時間法により、中性子回折パターンを取得した。解析は Z-Rietveld を用いて行った。</p> <p>【実験結果】 図 1 は本実験で用いた $\text{Li}_{1.2}\text{Ru}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ の 0.1C レートでの充放電曲線である。4d 遷移金属である Ru を含む $\text{Li}_{1.2}\text{Ru}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ では、3d 遷移金属のみを用いたリチウム過剰系正極材料の課題と知られている初回充電時の不可逆容量が抑えられ、なおかつ分極も小さくなっている。4d 遷移金属の Ru を用いることで、酸素発生反応を抑制することが可能となり、リチウム挿入脱離反応速度も増加しているものと推定される。</p>

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

図2は $\text{Li}_{1.2}\text{Ru}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ の中性子回折パターンを用いて、リートベルト解析を行った結果である。回折線は $\text{C}2/c$ で指数付け可能であり、 Li_2RuO_3 の結晶構造と同様であることがわかる。リートベルト解析の結果、比較的実測値と計算値との差が小さい解析結果が得られている。この結晶構造は複雑であり、4dサイトをリチウムと遷移金属、4eサイトをリチウム、8fサイトを遷移金属と酸素がそれぞれ占有している。各原子の占有率や原子位置をさらに詳細に検討し、解析することで、4d 遷移金属を含むこの系の結晶構造が充放電特性に与える効果について議論を進める予定である。

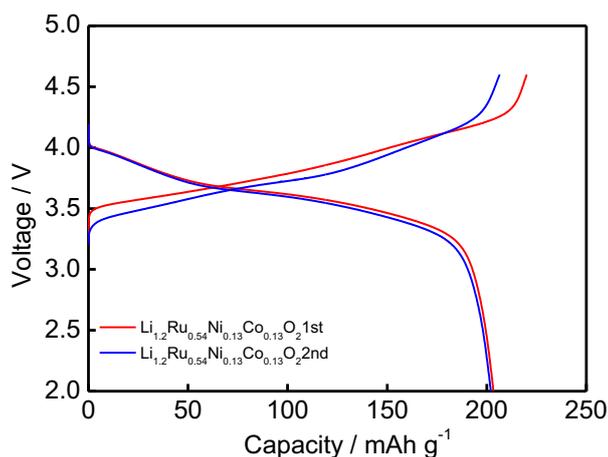
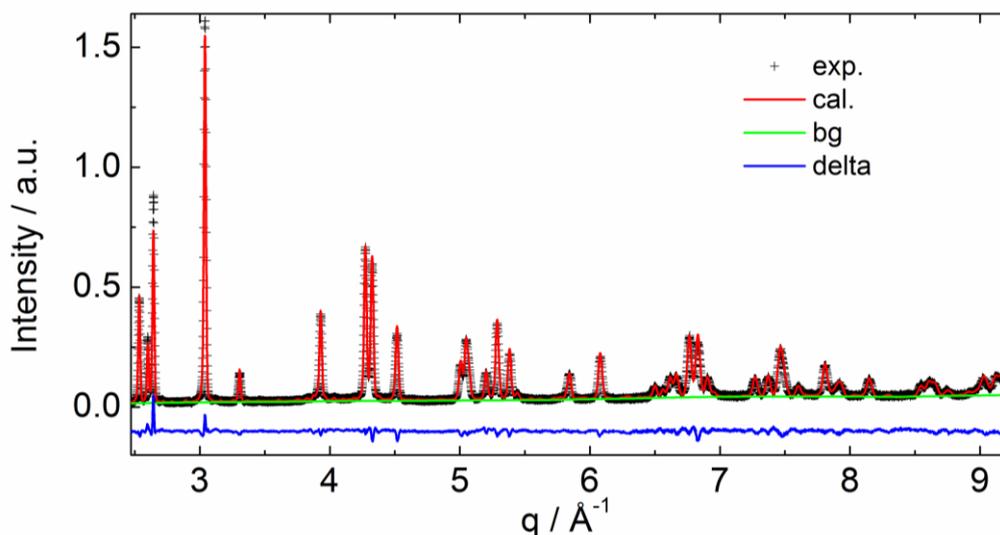


図1 $\text{Li}_{1.2}\text{Ru}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ の充放電曲線



【結論】 図2 $\text{Li}_{1.2}\text{Ru}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ の中性子回折リートベルト解析プロファイル

4d 遷移金属を含むリチウム過剰系正極材料では、比較的良好なサイクル特性とレート特性を示すことから、この材料の結晶構造を解析することによって、今後の材料開発への新たな方向性を見出せる可能性がある。得られた $\text{Li}_{1.2}\text{Ru}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ の中性子回折パターンは、 $\text{C}2/c$ で帰属可能であった。リートベルト解析を行った結果、比較的良好なフィッティングが可能であり、今後、原子位置や占有率を詳細に検討することで、フィッティング精度を向上させ、結晶構造を決定することができると推定される。