 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2010/02/12
課題番号 Project No. 2008G0018 実験課題名 Title of experiment 車載用大容量電池における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	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 2009/10/19

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>【持ち込みサンプル】</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 固溶体系正極活物質(組成式: $\text{Li}[\text{Ni}_{1/5-x/15}\text{Li}_{1/5}\text{Co}_{2x/15}\text{Mn}_{3/5-x/15}]\text{O}_2$) 置換量$x = 0.5$(日産製) 2. 固溶体系正極活物質(組成式: $\text{Li}[\text{Ni}_{1/5-x/15}\text{Li}_{1/5}\text{Co}_{2x/15}\text{Mn}_{3/5-x/15}]\text{O}_2$) 置換量$x = 0.5$(メーカ製) 3. 母物質(組成式: $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$) (日産製) 4. 母物質(組成式: $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$) (日産製) 5. 母物質(組成式: Li_2MnO_3) (日産製) <p>合計 5点</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.

【実験方法】

粉末中性子回折

【測定】

持ち込んだサンプル5点のうち、測定できたサンプルは、日産製固溶体系正極活物質（置換量 $x = 0.5$ ）及びその母物質である Li_2MnO_3 のみであった。理由としては、サンプルの粒子径が小さいためにタップ密度が低く、今回の中性子ビーム強度（20 kW）では予定されていた測定時間内（8 時間）に全測定を終了不可能であったため、優先順位が高いサンプルから測定を行った次第である。1つのサンプルにつき約4時間かけて、解析に必要な回折強度を得た。

【結果】

1. 固溶体系正極活物質 置換量 $x = 0.5$ （日産製）

今回の測定によって得られた結果および Rietveld 解析結果を以下に示す。

◆結果・解析

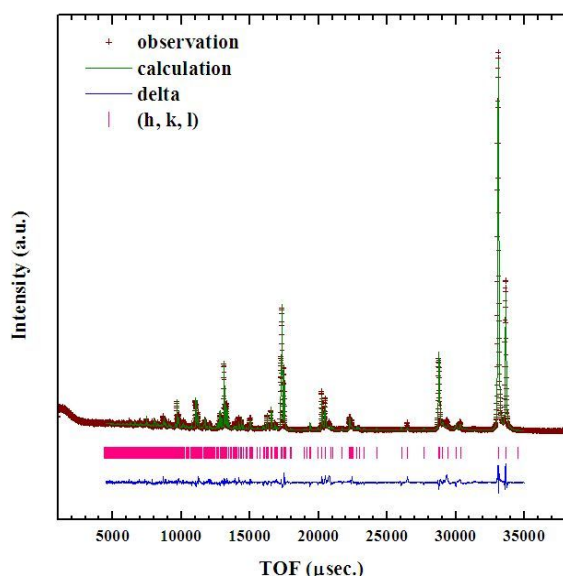


表 1. 固溶体系正極活物質 置換量 $x = 0.5$ （日産製）サンプルの Rietveld 解析によって精密化された構造パラメーター

空間群: $C2/m$ (No. 12)
 $a = 4.9477(1) \text{ \AA}$, $b = 8.5672(1) \text{ \AA}$, $c = 5.0315(1) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 109.240(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$

原子	席占有率	原子座標			原子変位パラメーター
	g	x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$
Mn(1)	0.85	0	0.1658(1)	0	0.10
Ni(1)	0.05	0	0.1658(1)	0	0.10
Co(1)	0.10	0	0.1658(1)	0	0.10
Li(1)	0.60	0	1/2	0	0.50
Ni(2)	0.40	0	1/2	0	0.50
Li(2)	1.00	0	0	1/2	0.50
Li(3)	1.00	0	0.6548(1)	1/2	0.50
O(1)	1.00	0.2388(1)	0	0.2270(1)	1.00
O(2)	1.00	0.2437(1)	0.3281(1)	0.2248(1)	1.00

制約条件: $g(\text{Mn}(1)) + g(\text{Ni}(1)) + g(\text{Co}(1)) = 1$, $g(\text{Li}(1)) + g(\text{Ni}(2)) = 1$

$R_{\text{wp}} = 10.14\%$, $R_p = 7.01\%$, $R_e = 2.00\%$, $R_B = 8.78\%$, $R_F = 15.00\%$, $S = 5.08$

図 1. 固溶体系正極活物質 置換量 $x = 0.5$ （日産製）サンプルの中性子回折パターン及び Rietveld 解析結果

◆結論: 今回の測定・解析によって、空間群、格子定数、各原子の座標等の基本的な構造パラメーターを得ることができた。このことにより、固溶体系正極活物質における結晶構造と高容量発現機構との関連性を調べる上で、極めて重要な知見が得られたと確信される。さらに、種々の代表的な結晶モデルによって解析を試みたが、空間群 $C2/m$ を基本とした結晶モデルの場合に最も良いフィッティング結果を得た。しかしながら、今回用いた結晶モデルは、遷移金属とLiから成る層の遷移金属サイトをMn、Ni、Coの3つの原子で占有し、LiサイトをLi、Niの2つの原子で占有していると仮定したモデルのため、 R_{wp} 、 R_p が大きく、 S 値が下がらなかった。今後は、結晶モデルを改良し、各サイトにおける原子の占有率や温度因子を精密化することが必要であると考えられる。

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

2. 母物質 Li_2MnO_3

今回の測定によって得られた結果および Rietveld 解析結果を以下に示す。

◆結果・解析

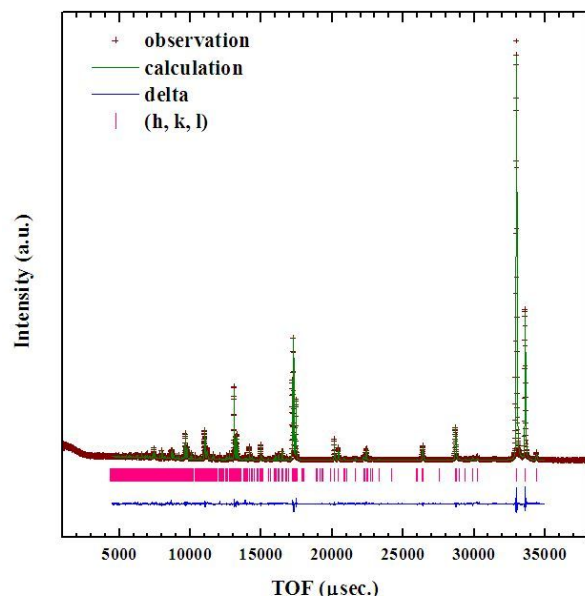


表 2. 固溶体系正極活物質の母物質の 1 つである Li_2MnO_3 (日産製) サンプルの Rietveld 解析によって精密化された構造パラメーター

空間群: $C2/m$ (No. 12)
 $a = 4.9271(3) \text{ \AA}$, $b = 8.5321(5) \text{ \AA}$, $c = 5.0215(3) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 109.200(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$

原子	占有率	原子座標			原子変位パラメーター $B(\text{\AA}^2)$
		g	x	y	
Mn(1)	1.00	0	0.1671(1)	0	0.65(1)
Li(1)	1.00	0	0	1/2	0.93(6)
Li(2)	1.00	0	0.6625(3)	1/2	1.00(3)
Li(3)	1.00	0	1/2	0	0.00(2)
O(1)	1.00	0.2278(1)	0	0.2251(2)	0.76(1)
O(2)	1.00	0.2477(1)	0.3257(1)	0.2230(1)	0.77(1)

$R_{\text{wp}} = 8.89\%$, $R_p = 6.49\%$, $R_c = 2.74\%$, $R_B = 5.13\%$, $R_F = 13.58\%$, $S = 3.25$

図 2. 固溶体系正極活物質の母物質の 1 つである Li_2MnO_3 (日産製) サンプルの中性子回折パターン及び Rietveld 解析結果

◆結論: 今回の測定・解析によって、固溶体系正極活物質の母物質の 1 つである Li_2MnO_3 の空間群、格子定数、各原子の座標等の基本的な構造パラメーターを得ることができた。一方、他の母物質である $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ や $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ は他の空間群 ($R-3m$ や $P3_112$) をとることが知られているため、固溶体系正極活物質は Li_2MnO_3 に近い構造をとることがわかった。さらに、表 2 に示すように、Li(3) の原子変位パラメーターの値が小さいことから、このパラメーターと相関が強い占有率に何らかの異常があると推測される。このことは、最近 Delmas ら [1] によって報告された結果と何らかの関連があると考えられる。今後は、種々の結晶モデルを用いた解析を行っていく予定である。

[1] A. Boulineau, L. Croguennec, C. Delmas and F. Weill, Solid State Ionics 180 (2009) 1652-1659.

【まとめ】

今回の測定によって、固溶体系正極活物質及びその母物質である Li_2MnO_3 に関する基本的な構造パラメーターが得られたが、さらに詳細な議論をするためには、X線回折や電子回折等の他分析の結果を考慮して結晶モデルを改良する必要がある。今後は、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ や $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 等の母物質だけではなく、組成を変化させた固溶体系サンプルも同様に測定・解析し、「組成—電気化学特性—結晶構造」の関連性を調べ、固溶体系正極活物質における高容量発現機構を理解していく予定である。また、この系は、充放電過程で大きく結晶構造が変化することが示唆されているが、その現象そのものを捉えた報告例は無い。今後は、あらかじめ Li 量を変化させた系や Li 量を変化させつつ回折を測定する試み (ex-situ/in-situ 中性子回折) が必要になると思われる。