

|   |  |
|---|--|
|  <b>MLF Experimental Report</b>  | 提出日 Date of Report   |
| 課題番号 Project No.<br>2010AM0010<br>実験課題名 Title of experiment<br>高出カリチウム二次電池用正極材料の中性子結晶構造解析<br>実験責任者名 Name of principal investigator<br>塩屋 俊直<br>所属 Affiliation<br>住友化学株式会社 | 装置責任者 Name of responsible person<br>石垣 徹<br>装置名 Name of Instrument/(BL No.)<br>iMATERIA BL20<br>実施日 Date of Experiment<br>2010/06/15 |

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.<br><br>$\text{Li}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ |
|---|

|  |
|--|
| 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。)<br>Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.   |
| ① 試料充填量と回折強度の関係<br>極微量しか準備できない試料に関して、測定時間の見積もりやS/N比を把握することを目的として、充填高さを変えた試料を用意し、回折測定を行った。これは、20mm程度のビーム照射径について、波数に垂直な面内でのビーム強度分布が不明だったからである。<br>$\text{Li}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 粉末を用意し、6mmφのパナジウムホルダに対して充填高さを60mm、30mm、15mm、5mmとした試料の回折測定を行った。(なお、この粉末は、2009BM0011における $\text{Li}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ と同様、空間群R-3mで良くフィットできる。)<br>充填高さの異なる試料について得られた回折パターンを図1に示す。測定中はビーム強度が一定ではなくそのままでは比較が出来ないため、回折強度をカウントモニター値で規格化した後に得られたいくつかピークについて図2に示した。ビーム強度分布が一様であれば、30mmと60mmで回折強度は同じになるはずであるが、実際には、30mmに比べて60mmの強度がやや大きいことから、ビーム強度分布は一様ではないことがわかる。数mm程度のビームの裾野の広がりを考慮すると、ビームを有効に利用するには、30mm以上充填することが好ましいことが確認できる。 |

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

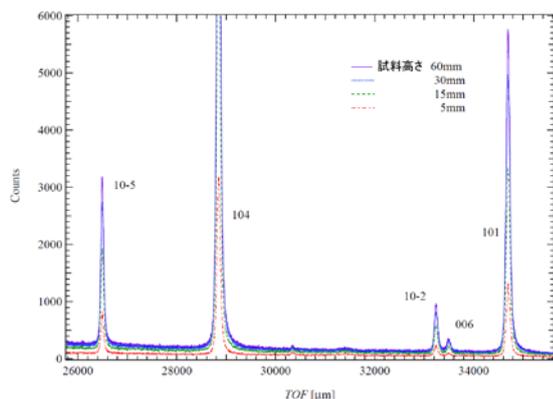


図1 充填高さ違いによる回折強度の違い。

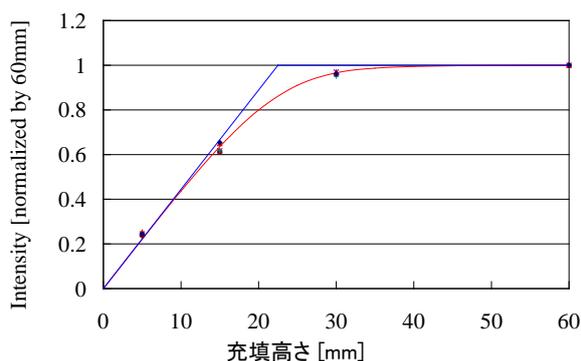


図2 充填高さと回折強度の関係。

### ② 結晶構造解析精度に対する導電材やバインダ成分の影響

充電処理粉末の回折測定を行う場合、通常は、電極シートを作製し充電処理をした後、正極活物質、導電材、バインダの混合物として、充電処理粉末を回収する。そのため、電気化学処理後の活物質の構造解析精度は、導電材やバインダ等の副成分の影響を受ける。そこで、結晶構造解析精度に対する導電材やバインダ成分の影響を調べるために、表 1 に示す粉末の回折データを取得した。ここで、活物質はすべて同一組成の  $\text{Li}(\text{NiCo})\text{O}_2$  である。また、導電材として非晶質炭素、バインダとしてはフッ素系樹脂を用いた。

表 1 電極合材のリートベルト解析結果。

| 組成               | a           | c           | m         | Rwp[%] | S2  |
|------------------|-------------|-------------|-----------|--------|-----|
| 試料1 活物質          | 2.870282(4) | 14.18296(4) | 0.0161(4) | 4.54   | 3.8 |
| 試料2 活物質+導電材      | 2.870415(4) | 14.18559(4) | 0.0089(5) | 5.75   | 5.5 |
| 試料3 活物質+バインダ     | 2.870354(4) | 14.18580(4) | 0.0114(5) | 3.60   | 3.5 |
| 試料4 活物質+導電材+バインダ | 2.870277(5) | 14.18630(5) | 0.0119(6) | 3.83   | 4.3 |

(\*) m: Li層格子位置(3aサイト)に混在するNi占有率

導電材およびバインダからの回折強度は弱いため、実験で得られた中性子回折パターンを、単相の層状岩塩型構造モデル( $[\text{Li}_{1-m}\text{Ni}_m]_{3a} [\text{Li}_m\text{Ni}_{0.85-m}\text{Co}_{0.15}]_{3b} \text{O}_2$ )を用いて、Z-Rietveldによりフィッティングし、Li層格子位置(3aサイト)に混在するNi占有率mを可変パラメータとして算出した。解析の一例として、試料4についてのリートベルトフィッティングを図3に示す。実測(上方の赤+)および計算(上方の青実線)による中性子回折パターン、両者の残差をそれらの下に示した。

中性子回折結果に基づく各種のパラメータを表 1 に示す。単相モデルで解析した場合、試料 2~4 の格子定数(a, c)は、試料1と比較して5桁目の値に違いがあることがわかる。この場合、試料 2~4 から見積もった活物質の格子定数は 4 桁目までしか信頼できないということであり、炭素やバインダが見えにくいX線での解析も併用する必要があることがわかる。また、導電材やバインダ成分が入ると、それらの妨害が無い場合と比較して、占有率mが小さく見積もられていることから、充電前後で構造(占有率)の比較を行う際には、十分な注意が必要であることもわかった。確度の高い構造を得るためには、予め関数フィットしておいた妨害成分のパターンを用いる等、解析用データへの処理についても検討する必要がある。

今後、(充電で)Li量に変化した試料の結晶構造を調べ、調製条件の違いが結晶構造変化に与える影響を明らかにして、最適な調製条件を探ることが必要である。

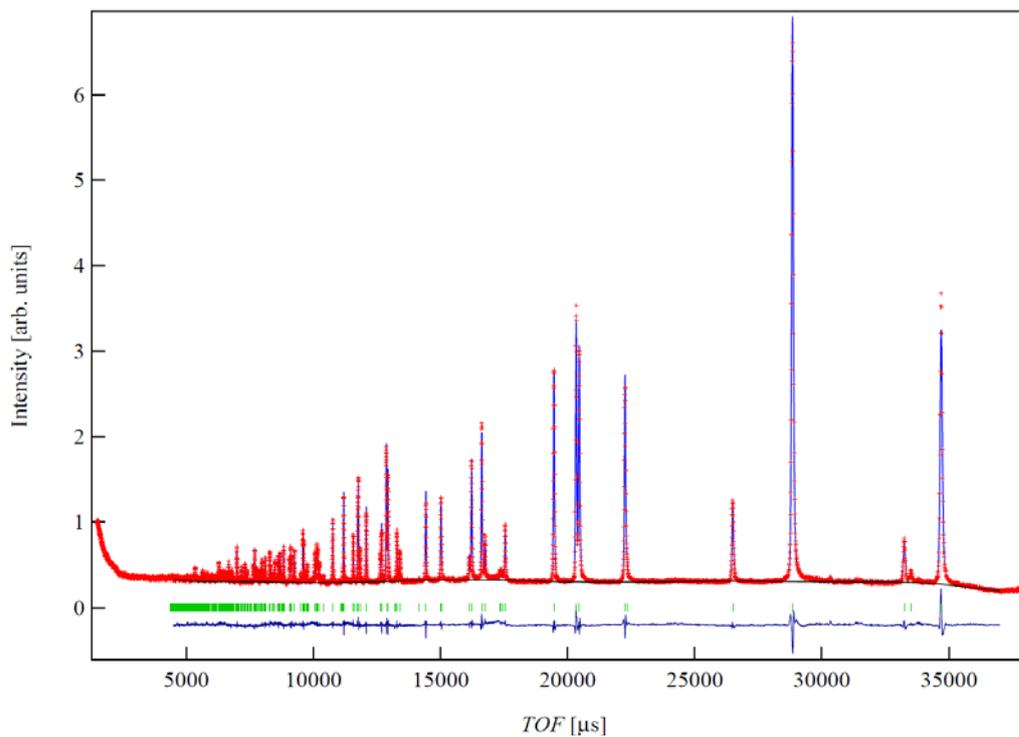


図3 試料4の実測(上方赤+点)および計算(上方青実線)による中性子回折パターン。両者の残差を回折パターンの下に示した。