


 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2010/04/20
課題番号 Project No. 2008G0002 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1 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 2009/10/16~18 2009/11/17

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: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ■試料形状: 粉末。バナジウム管(6φ、65mm)に充填。イリ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 <ul style="list-style-type: none"> ・中性子源の運転: 20kW。中性子源が不安定で、利用時間の~70%で中性子照射が停止している状況であった(10/16~18測定時)。 ・ロットの異なる同じ試料を HRPD でも測定しており、リートベルト解析の結果を比較。 ・解析ソフト: HRPD では RIETAN-2000、iMATERIA では Z-Rietveld_0933 を使用。 ・両者の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。Ni、Mn、Co 間の組成比は ICP-MS の結果を反映。 ■実験結果 <ul style="list-style-type: none"> ・図 1 に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。図 1(a)は HRPD、図 1(b)は iMATERIA の結果である。両者とも、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。HRPD は角度走査型で、28 本の回折線を含む。一方、iMATERIA は波長走査型(TOF 型)で、347 本の回折線を含む。
--

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

- HRPD、iMATERIA で測定した中性子回折のリートベルト解析結果を表1に示す。HRPD 解析における評価指標:Sは1.3以下であり、満足できる解析結果である。また、両解析ともRwpは5%前後であり、一般的な評価指標値を満足している。
- 格子定数(a, c)、酸素の分率座標(O:z)、等方性原子変位因子(B)の数値は、両解析で誤差(括弧内の数値)以上にずれている。このずれの解釈については、今後検討する必要がある。また、iMATERIAでの解析精度は、HRPD での解析精度に比べて向上している。これは、解析する回折線の総数によるものと思われる。

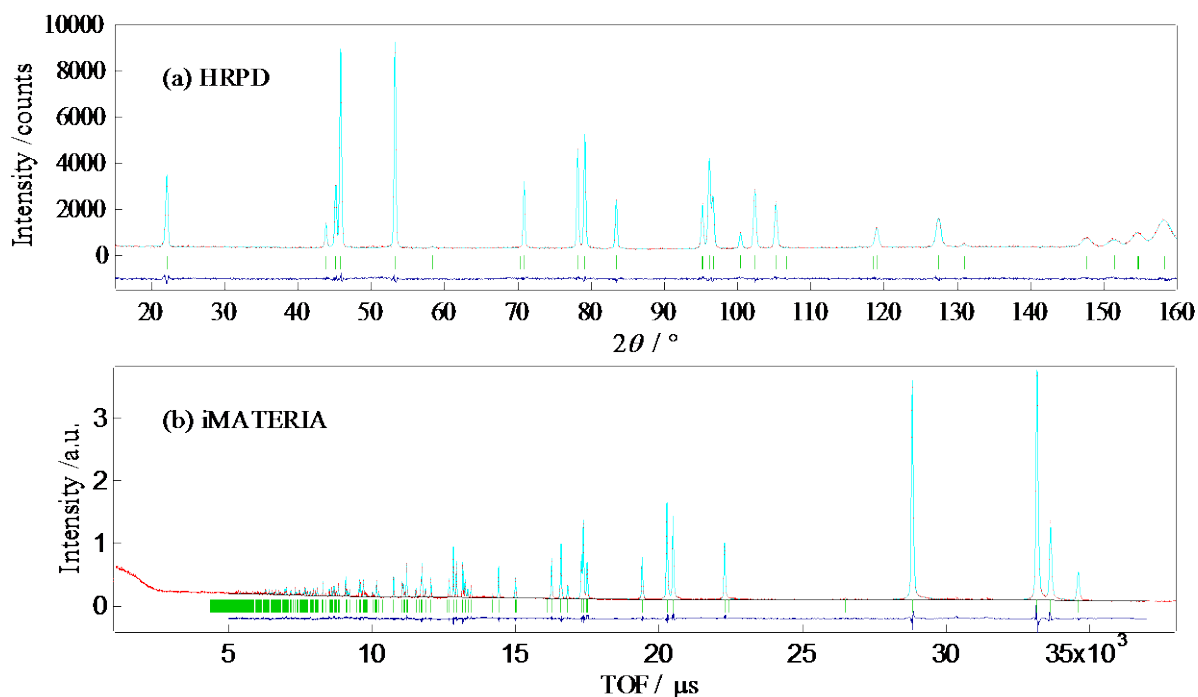


図1 中性子回折の測定プロフィールとリートベルト解析結果による計算プロフィール。
(a)HRPD、(b)iMATERIAの結果。

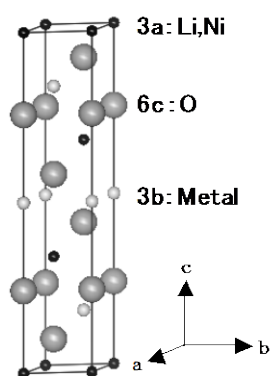


図2 結晶構造(R-3m)の模式図。

表1 HRPD、iMATERIAで測定した中性子回折の
リートベルト解析結果の比較。

	HRPD	iMATERIA
a	2.8602(1)	2.861130(5)
c	14.2344(4)	14.23900(6)
O:z(6c)	0.24120(5)	0.25893(2)
B(3a)	1.10(6)	1.04(2)
B(3b)	0.17(4)	0.301(9)
B(6c)	0.76(2)	0.793(4)
Rwp(%)	5.43	4.87
S	1.26	2.16