 茨城県 <small>IBARAKI Prefectural Government</small>	MLF Experimental Report	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.) 2016AM0022 実験課題名(Title of experiment) Fe 及び Ni 置換 Li_2MnO_3 系正極を用いた高容量リチウムイオン電池の充放電時の構造解析 実験責任者名(Name of principal investigator) 弓削亮太 所属(Affiliation) 日本電気株式会社		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) 12/16

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)
<p>リチウムイオン電池(LIB)を利用した電気自動車、定置型の蓄電システム(家庭用、系統用など)が販売され、近年では長期連続動作等の観点で高容量の LIB 開発が期待されている。我々は、250 mAh/g 以上の容量が期待できる Li 過剰層状正極材料に着目し、その中でも資源的に安価な Fe 及び Ni 固溶 Li_2MnO_3 系材料を使用した電池応用研究を行っている。X 線構造解析により、我々の正極材は、放電状態では層状岩塩構造、充電状態では層状岩塩構造とスピネルライクな層が混ざった構造に変化しているという結果を得ている[1]。遷移金属分布を明らかにすることや酸素とLiの構造配置を分析するには、中性子回折による構造評価が必要である。</p> <p>本研究では、Li 過剰層状正極 ($x\text{LiFeO}_2 \cdot x\text{LiNiO}_2 \cdot (1-2x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$) を使用した高容量 LIB の初期の充放電状態における結晶構造を明らかにする。また、充電状態及び放電状態での各イオンの占有率の変化、遷移金属分布 (Fe+Ni と Mn) の区別、酸素に関する情報を得る。</p>
2. 試料及び実験方法 Sample(s), chemical compositions and experimental procedure

2.1 試料 (sample(s))

Fe 及び Ni 置換 Li_2MnO_2 の初期粉末と電極

粉末: 組成式: $0.2\text{LiFeO}_2 \cdot 0.2\text{LiNiO}_2 \cdot 0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ($\text{Li}_{1.23}\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.46}\text{O}_2$)

電極: 活物質 ($0.2\text{LiFeO}_2 \cdot 0.2\text{LiNiO}_2 \cdot 0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3$)、導電材 (ケッチエンブラック)、バインダー (PVDF)

2.2 実験方法(Experimental procedure)

活物質、バインダー、導電材を混合し、Al箔状に塗布、乾燥したものを正極とし、負極は黒鉛を使用してラミネートセルを作製した。電解液は 1 M LiPF_6 (EC/DEC=3/7)を使用した。得られたセルは 1.5-4.8V の範囲で 45°C の恒温槽内で充電と放電を行った。未処理粉末、充電状態、放電状態の試料(電極: 200 mg、未処理粉末: 5 g)を不活性雰囲気下でバナジウム管に封入し、iMATERIA を用いた粉末中性子回折測定を行い、リートベルト解析により結晶構造変化を解析した。結晶構造モデルは六方晶層状岩塩(空間群 R-3m)と立方晶スピネル構造(空間群 Fd-3m)単位胞を用い、遷移金属として Mn と $\text{Fe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}$ 仮想元素が存在するとして各陽イオンサイトに占有させた。仮想元素は Fe と Ni が中性子回折で区別不能のため設定した。

3. 実験結果及び考察

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

Fig. 1 は、 $\text{Li}_{1.23}\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.46}\text{O}_2$ を正極に使用したセルの初回充放電曲線である。電位の増加とともに容量が増加し、4.5V 付近以降にプラトー領域が観測された。これは、Li の負極への移動に伴う酸素脱離後に起こることが知られている。4.8V まで充電することで 345 mAh/g になった。放電は 254 mAh/g になり、クーロン効率率は 74% になった。Fig. 2 は、4.8V の充電状態での粉末中性子回折、Rietveld フィッティング結果である。また、表 1 は、未処理粉末、充電状態、放電状態での Rietveld フィッティング結果から得られた解析結果である。未処理粉末では、3a サイトの Li 層にも、Fe/Ni と Mn が僅かに存在し、カチオンミキシングが起こっていた。また、Li 層隣接四面体位置 6c サイトにも Fe/Ni が存在していた。充電状態では、殆どが層状岩塩型構造で一部スピネル構造を含んでいることが分かった。粉末試料に比べ、3a サイトと 6c サイトの、Fe/Ni と Mn 占有率が増加し、カチオンミキシングが進行していた。また、酸素は減少するため、充電により酸素脱離が起こっていることが分かった。充電後にできるスピネル相の八面体 16d 位置にはマンガンイオンのみ存在する。これは、生成したスピネル相が充放電前には存在する Li_2MnO_3 領域より生成したと考えられる。放電状態では、層状岩塩型構造のみになった。また、Fe/Ni は、3a、3b、6c のサイトに存在するが、Mn は 3b サイトにのみ存在していた。従って、充放電により、Mn、Fe/Ni が結晶内を可逆的に移動し、構造を変化させることで、安定化していることが分かった。

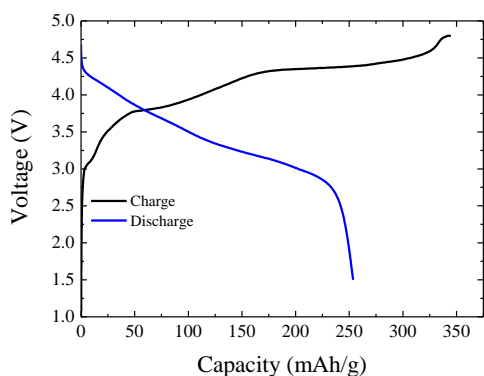


図 1. $\text{Li}_{1.23}\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.46}\text{O}_2$ を正極に使用したセルの充放電曲線。

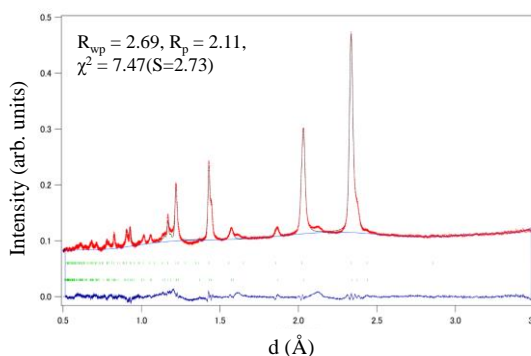


図 2. 4.8V の充電状態での中性子回折、リードベルトフィッティング結果。

表 1. 鉄及びニッケル置換 Li_2MnO_3 系正極材料の各充放電深度での、各結晶相の割合及び結晶相内における陽イオンおよび酸化物イオンの占有率の変化。

Sample	Layered rock-salt structure					Spinel structure		
	Layer phase fraction (mol%)	g_{3a}	g_{3b}	g_{6c}^*	g_{6c}^{**}	Layer phase fraction (mol%)	g_{16d}	g_{32e}
As-prepared	100	Li:0.8855(7) Mn:0.0121(4) Fe _{0.5} Ni _{0.5} :0.05597(15)	Li:0.2527(8) Mn:0.4860(4) Fe _{0.5} Ni _{0.5} :0.28235(15)	Mn: 0 (fixed) Fe _{0.5} Ni _{0.5} :0.01429(11)	O:0.99999(18)	0	-	-
Charged	76.97	Li:0.20(6) Mn:0.05(5) Fe _{0.5} Ni _{0.5} :0.144(11)	Li:0 (fixed) Mn:0.4981(17) Fe _{0.5} Ni _{0.5} :0.2784(8)	Mn:0.0454(4) Fe _{0.5} Ni _{0.5} :0.0569(4)	O:0.8655(12)	23.03	Li:0.016(7) Mn:0 (fixed) Fe _{0.5} Ni _{0.5} :0.1400(14)	Li:0.049(4) Mn:0.190(2) Fe _{0.5} Ni _{0.5} : 0 (fixed)
Discharged	100	Li:0.688(2) Mn:0 (fixed) Fe _{0.5} Ni _{0.5} :0.0638(4)	Li:0.2575(15) Mn:0.4482(7) Fe _{0.5} Ni _{0.5} :0.2522(3)	Mn: 0 (fixed) Fe _{0.5} Ni _{0.5} :0.0258(3)	O:0.9993(13)	0	-	-

*:(00z)_z~0.375 の格子位置に相当. **: (00z)_z~0.25 の格子位置に相当.

謝辞

本研究の一部は、NEDO のリチウムイオン電池応用・実用化先端技術開発事業の支援を受けて行われた。ここに深く感謝致します。また、本研究の実施に際しては、茨城大学の石垣徹教授にご支援いただきました。この場を借りて感謝申し上げます。

Reference

[1] R. Yuge, et al. J. Power Sources, 365 (2017) 117–125.

4. 結論(Conclusions)

中性子回折により、Fe 及び Ni 含有 Li 過剰層状正極の粉末、充放電時の電極の結晶構造解析を行った。その結果、充電時に層状岩塩構造と僅かにスピネル構造が生成し、放電時に層状岩塩構造に変化することが分かった。今回の結果から、X 線回折で分からなかった Li、酸素、遷移金属の詳細な構造や挙動が明らかになった。しかしながら、より詳細に理解するには、今後活性化の途中やサイクル後の状態等も評価する必要がある。