 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of Report 2013/02/01
課題番号 Project No. 2012AM0002 (産業利用) 実験課題名 Title of experiment 層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物系リチウムイオン電池 用正極材料における充放電過程の結晶構造解析 実験責任者名 Name of principal investigator 原田 康宏 所属 Affiliation 株式会社東芝 研究開発センター	装置責任者 Name of responsible person 石垣 徹 先生 装置名 Name of Instrument/(BL No.) BL-20 iMATERIA 実施日 Date of Experiment 2012/5/12-14, 5/18-20, 6/1-3, 10/21-22, 10/28-30

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. 層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物系リチウムイオン電池用正極材料における充放電過程の結晶構造解析を目的にしている。今回の実験課題では、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ について構造を調べた。
---

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. <実験方法> <p> <math>\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2</math> の合成は、共沈法で作製したニッケルマンガン複合水酸化物を前駆体として用い、<math>\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}</math> と固相反応することで合成した。ニッケルマンガン複合水酸化物は、<math>\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}</math> と <math>\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}</math> をそれぞれ、0.25 M、0.75 M(あわせて 1.0 M)の濃度になるように溶解させた混合水溶液 25 ml を、フラスコ内に入れた 1M-LiOH 水溶液 200 ml 中に 30-60 min.の時間をかけて滴下し、共沈させた。沈殿物を収集し、純水で洗浄した後、100°Cで 1 晩乾燥させて前駆体とした。得られた前駆体と <math>\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}</math> と混合し(化学量論比で <math>\text{Li}:[\text{Ni}+\text{Mn}]=1.2\times 1.02:1</math>)、ペレット状に成型にした後、480°Cで 3h 仮焼成し、銅板を用いて急冷した。その後、粉碎して再びペレット成型し、800-900°Cで 10-20h 焼成後、同様に急冷処理した。この試料を再粉碎し、導電助剤としてアセチレンブラック及びバインダーとしてPVdFを、それぞれ試料に対して5重量部添加してスラリー状にし、アルミ箔上に塗布して電極体とした。これを用いて、対極に金属Liを用いたガラスビーカーセル(半電池)を作製し、異なる初充電レート(750 mA/g と 20 mA/g)の試料および異なる充電状態の電極を準備した。充放電試験後の電極体をアルゴン雰囲気中で取り出して溶媒で洗浄した後、真空乾燥を行った。これを 6mm φ のバナジウム管に入れ、中性子回折測定に供した。実験時間は少量サンプル(電極体中の対象とする活物質として約 10~20mg)の場合、試料の状態にもよるが 200kW出力で 5~10 時間程度であった。                 </p>
---

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

充放電後の正極について結晶構造解析を実施するに先立ち、解析方法(解析データ)の検討を行った。まず、未充電試料について、中性子回折測定を行うのに十分な試料量の粉末で測定したデータを用いて、解析を行った。J-PARC BL-20(iMateria)においては、BSバンクは高分解であるが回折強度は低く、SEバンクはBSバンクよりも分解能は低いが強い回折強度が得られるという特徴をもつため、それらの解析結果に相違があるかを検証した。BSバンクによるデータのRietveld解析結果とSEバンクの結果の比較から、得られた格子定数や各サイトの座標、原子変位パラメータ、占有率にバンク依存性はほとんどなく、どちらのデータを用いても同様の解析結果が得られることが分かった。このことから、電極の少量サンプルを用いた解析の場合、SEバンクの結果を用いることにした。なお、バナジウム管の回折パターンを差し引いたデータ(補正データ)のみ解析可能であった。これは正極からの回折強度が低いため、バナジウム管や装置バックグラウンドの補正が必要であることを示している。一方、中性子回折によって得られたデータは放射光X線回折データを用いたRietveld解析の場合とは異なり、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 型構造(空間群:C2/m)で解析可能であることが分かった。

### <実験結果>

添付資料 Fig. 1 および Table 1 には 750 mA/g 初充電で、満充電状態にした試料の Rietveld 解析結果を示す。本系が電気化学的活性状態になるためには、初充電時に結晶構造中の酸化物イオンが酸素として脱離すると考えられている。しかしながら、本実験から得られた異なる充電状態における Rietveld 解析結果を比較したところ、満充電状態である試料においてのみ、酸素が離脱する傾向が若干見られるのみであることが示唆された。また解析結果から、充放電に寄与しにくいと考えられる遷移金属サイトに占有する Li も、少なからず充放電に関与していることが分かった。一方で、充電状態における中性子回折の結果に関しては、一部のピークがブロードになっていることが明らかとなった。この原因に関しては様々な要因が考えられるため、今後、局所構造解析をあわせて検討する必要があると考えられる。

次に、750 mA/g で初充電した場合の充放電における格子定数の変化と、得られた結晶構造パラメータから求めた各サイトと酸素が形成する八面体の歪みパラメータ  $\lambda$ 、 $\sigma^2$  を Table 2 に示す。Initial は未充電試料、C50 は初充電で SOC=50%、C100 は満充電としたものを意味し、D50 は初放電において SOC=50% まで放電したものの、D100 は完全放電したものを意味する。一般的な層状正極材料と同様に、充放電前の試料に比べて充電により  $a$ 、 $b$  軸長は減少・ $c$  軸長は増加し、放電により  $a$ 、 $b$  軸長は増加・ $c$  軸長は減少した。しかし、充電過程について詳細に調べてみると、SOC=50%の状態から SOC=100%の状態への充電過程において、全ての軸長が増加していることが分かった。このことは、遷移金属の酸化以外の電荷補償が起こっていることを反映していると考えられる。また、結合角  $\beta$  に関しては充電過程では大きな変化がないものの、放電過程では顕著に減少しており、初期放電に伴う結晶構造の変化が単なる Li の再挿入によるものだけではないことを示している。次に、いずれの八面体の歪みに着目すると、充電により歪みが大きくなる傾向があり、満放電後は再びその歪みが小さくなることが明らかとなった。

このように、適切なバンク(検出器)およびデータ補正を行うことで、電極状態で数十 mg という極少量の試料を用いても、充放電過程における結晶構造を評価できることが実証できた。また、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  の充放電過程における格子定数の変化、Li と O の占有率と金属-酸素八面体の歪みの変化の傾向が分かり、充放電過程の結晶構造変化について調べることができた。しかし、これらの試料の結晶構造は極めて複雑であるため、今後、さらに精緻な解析を進めていく必要があると考えている。

今後、これらの結果をもとに、異なる条件における試料の測定ならびに解析を平行して進めていき、最終的に、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  における電気化学特性向上のための設計指針を得たいと考えている。

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

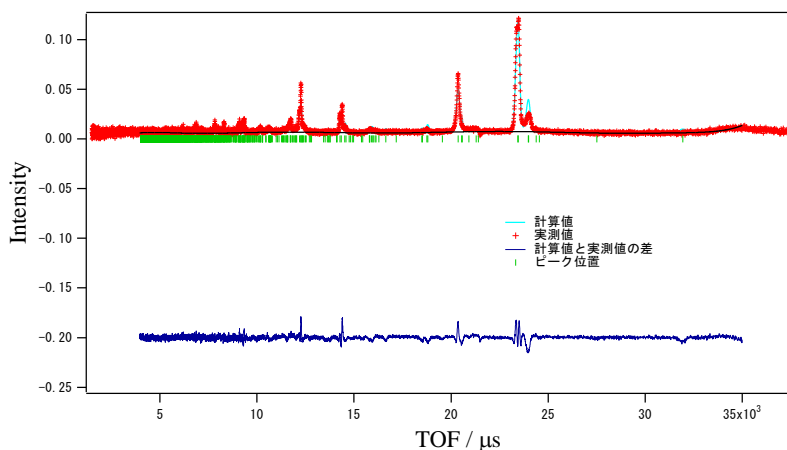


Fig. 1. SE 検出器バンクを使って得た満充電初充電(750 mA/g)正極材料の回折パターンのリートベルト解析 +印は実測強度、実線は計算強度、回折パターン下の縦棒はブラッグピーク位置、下方のパターンは実測値と計算値の差を示す

Table 1. SE 検出器バンクを使って得た満充電初充電(750 mA/g)正極材料の回折パターンのリートベルト解析結果 室温で空間群  $C2/m$  を適用、Bは等方的温度因子、括弧内の数値は最小の有意桁の標準偏差推定値、偏差の記入の無いパラメータは固定値である

$R$ -factor :  $R_{wp}=0.193$ ,  $R_p=0.163$ ,  $R_e=0.080$ ,  $S=2.41$

Lattice parameter :  $a=0.49519(3)$  nm,  $b=0.85212(7)$  nm,  $c=0.50635(2)$  nm,  $\beta=109.474(5)^\circ$

Atom	Site	$x$	$y$	$z$	$10^2 \times B$ (nm <sup>2</sup> )	Site Occupancy
Li1	4g	0	=Ni1(y)	0	=Ni1(B)	0.14(1)
Mn1	4g	=Li1(x)	=Ni1(y)	=Li1(z)	=Ni1(B)	0.680(3)
Ni1	4g	=Li1(x)	0.158(5)	=Li1(z)	0.98	0.214(2)
Li2	2b	0	1/2	0	=Ni2(B)	0.036(12)
Mn2	2b	=Li2(x)	=Li2(y)	=Li2(z)	=Ni2(B)	0.441(6)
Ni2	2b	=Li2(x)	=Li2(y)	=Li2(z)	0.24	0.061(2)
Li3	2c	0	0	1/2	=Ni3(B)	0.812(27)
Ni3	2c	=Li3(x)	=Li3(y)	=Li3(z)	1.1	0.007
Li4	4h	0	=Ni4(y)	1/2	=Ni4(B)	0.613(8)
Ni4	4h	=Li4(x)	0.794(4)	=Li4(z)	1.7	0.052(1)
O1	4i	0.2522(9)	0	0.1599(6)	0.9	0.90(3)
O2	8j	0.2467(6)	0.3337(4)	0.2320(4)	0.46	1.0

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

Table 2. 満充電初充電(750 mA/g)正極材料の各充放電状態における格子定数、M-O<sub>6</sub> 八面体の歪みパラメータ ( $\lambda, \sigma^2$ )、静電結合強度総和 (B. V. S.)

	<b>Initial</b>	<b>C50</b>	<b>C100</b>	<b>D50</b>	<b>D100</b>
$\sigma^2$ (Li2c-O <sub>6</sub> )	15.1297	37.5610	40.3527	94.6817	38.6324
$\lambda$ (Li2c-O <sub>6</sub> )	1.0055	1.0175	1.0235	1.0282	1.0139
<b>B. V. S.</b> (Li2c-O <sub>6</sub> )	0.969	0.105	0.453	1.054	0.981
$\sigma^2$ (Li4h-O <sub>6</sub> )	31.8193	57.6952	627.6268	53.3893	39.794
$\lambda$ (Li4h-O <sub>6</sub> )	1.0097	1.0183	1.2320	1.0278	1.0126
<b>B. V. S.</b> (Li4h-O <sub>6</sub> )	1.118	0.108	0.493	1	1.029
$\sigma^2$ (M4g-O <sub>6</sub> )	18.7767	39.3574	66.2186	92.9319	32.229
$\lambda$ (M4g-O <sub>6</sub> )	1.0061	1.0126	1.0212	1.0284	1.0102
<b>B. V. S.</b> (M4g-O <sub>6</sub> )	2.624	3.030	3.864	1.516	2.551
$\sigma^2$ (M2b-O <sub>6</sub> )	13.1404	26.1869	34.8081	78.6833	26.4885
$\lambda$ (M2b-O <sub>6</sub> )	1.0061	1.0143	1.0218	1.0232	1.01
<b>B. V. S.</b> (M2b-O <sub>6</sub> )	3.598	1.589	0.977	2.148	3.833
$a / \text{\AA}$	4.9613	4.9482	4.9519	4.9377	4.9561
$b / \text{\AA}$	8.5685	8.5063	8.5212	8.5862	8.5974
$c / \text{\AA}$	5.04128	5.0598	5.0635	5.0413	5.034
$\beta / \text{degree}$	109.474	109.220	109.474	108.684	108.576

