 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2013/05/10
課題番号 Project No. 2012BM0022 (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 2013/3/4

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。 なお本件は、2012AM0002 のダウンタイム期間の補てんとしての実施分である。
--

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> $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 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、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 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、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ と混合し(化学量論比で $\text{Li}:[\text{Ni}+\text{Mn}]=1.2\times 1.02:1$)、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。

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

<実験結果>

前回報告の 2012AM0002 において、高レート(750 mA/g)にて初充電した試料について、異なる充電状態における Rietveld 解析を行った。その結果、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見られたことは既報である。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ため予想とは異なる結果となった。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も明らかになってきた。そこで、初充電レートが結晶構造に及ぼす影響を明らかにするため、2012AM0002 のダウンタイム期間に測定予定であった初充電条件を低レート(20 mA/g)とした試料を準備し、放電状態について中性子回折測定を実施した。測定結果の Rietveld 解析を行い結晶構造への影響を調べた。得られた結果を Fig. 1 と Table 1 に示す。高レートで初充電した試料の解析結果と比較して(前回報告参照)、低レート初充電の場合、結晶構造の歪みに関しては系統的な変化は見られないものの、酸素欠損量が大きくなることが示唆された。このことは充電レートにより酸化還元挙動が変化することを示唆している。実際に、低レートの 20 mA/g 初充電においては、750 mA/g 初充電の場合に比べて電気化学特性が低下することが確認されており、このような充放電過程における結晶構造の変化が一因であると考えられる。

このように電極状態で数十 mg という極少量の試料を用いても、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ の初充電レートの違いによる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。

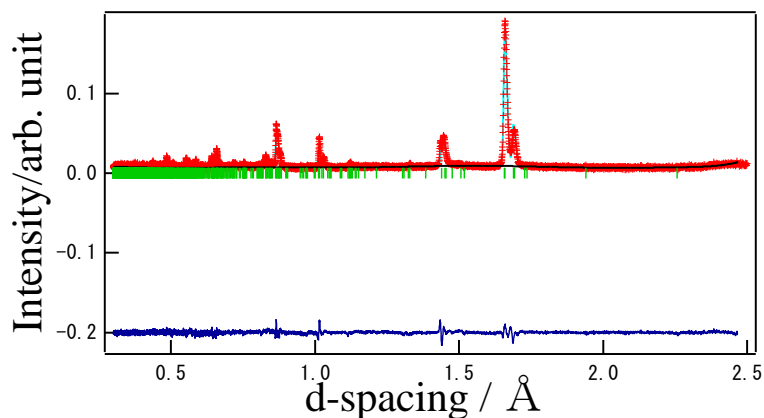


Fig. 1. SE 検出器バンクを使って得た 20 mA/g 初充電試料の放電状態における正極材料の回折パターンのリートベルト解析 +印は実測強度、実線は計算強度、回折パターン下の縦棒はブラッグピーク位置、下方のパターンは実測値と計算値の差を示す

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

Table 1. SE 検出器バンクを使って得た 20 mA/g 初充電試料の放電状態における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

$$R\text{-factor} : R_{wp}=0.132, R_p=0.127, R_e=0.070, S=1.89$$

$$\text{Lattice parameter} : a=0.49645(1) \text{ nm}, b=0.85650(2) \text{ nm}, c=0.50576(1) \text{ nm}, \beta=109.546(2)^\circ$$

Atom	Site	x	y	z	$10^2 \times B$ (nm^2)	Site Occupancy
Li1	4g	0	=Ni1(y)	0	=Ni1(B)	0.26(1)
Mn1	4g	=Li1(x)	=Ni1(y)	=Li1(z)	=Ni1(B)	0.597(3)
Ni1	4g	=Li1(x)	0.169(5)	=Li1(z)	2.5(5)	0.163(3)
Li2	2b	0	1/2	0	=Ni2(B)	0.06(1)
Mn2	2b	=Li2(x)	=Li2(y)	=Li2(z)	=Ni2(B)	0.613(6)
Ni2	2b	=Li2(x)	=Li2(y)	=Li2(z)	0.38	0.178(2)
Li3	2c	0	0	1/2	=Ni3(B)	0.73(3)
Ni3	2c	=Li3(x)	=Li3(y)	=Li3(z)	2.2(10)	0.042(5)
Li4	4h	0	=Ni4(y)	1/2	=Ni4(B)	0.70(1)
Ni4	4h	=Li4(x)	0.678(3)	=Li4(z)	1.82	0.020(2)
O1	4i	0.215(1)	0	0.1828 (6)	1.1(1)	0.81(2)
O2	8j	0.2484(7)	0.3324(4)	0.2362(3)	0.57(4)	0.99(2)