

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2014年4月24日
課題番号 Project No. 2013BM0017 実験課題名 Title of experiment LiMnxFe(1-x)PO ₄ の構造解析 実験責任者名 Name of principal investigator 佐藤 吉宣 所属 Affiliation 株式会社デンソー	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 2014年2月27日

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.
<p>■ 試料</p> <p>LiFePO₄(正極活物質 平均粒子径 2-4μm) アセチレンブラック(導電助剤) PVDF(バインダ) Al 箔(終電箔)</p>

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.
<p>■ 実験方法</p> <p>活物質、結着剤、導電助剤を混合し、集電箔である Al 箔上に塗布・乾燥したものを正極として用い、負極に Li 金属、セパレータに PE 微多孔膜、電解液に 1M-LiPF₆(EC/DEC=3:7)を用いた 2032 型コインセルを 8 セル作製した。各セルとも最初に LiFePO₄ から電気化学的に Li を 0.5C レートで脱離し、その後、Li を電気化学的に挿入し(レート:5C)、Li_{0.45}FePO₄ を得た。Li 挿入後、開回路にした際に生じる局部電池反応を避けるため Ar 雰囲気下で速やかにセルを解体、取り出された電極を 8 枚重ねてバナジウム製試料ホルダへ収めた。測定は、J-PARC 茨城県材料構造解析装置 BL20(iMATERIA)にて室温雰囲気下、SF モード(d < 2.6 Å)にて Li 挿入 8.5 時間後、18.5 時間後、46.5 時間後、336.5 時間後に行った。各測定は 5 時間ずつ行っており、上記 Li 挿入後の時間は測定開始時間-終了時間の平均経過時間としてある。得られた背面検出器バンクデータを用い、RIEVEC プログラム^[1-3]による Li_(1-σ)FePO₄(以下 Li-rich 相)、Li_{σ}FePO₄(以下 Li-lean 相)の 2 相共存状態(いずれも空間群 Pnma)でのリートベルト解析を行い、時間経過に伴う結晶構造変化を評価した。得られた、Li-rich 相、Li-lean 相の両相の尺度因子・単位胞体積を用いる事で、各経過時間における各相のモル分率を計算、Li 挿入後のモル分率の変化を評価した^[4]。</p>

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

■ 結果

図1にLi挿入8.5時間経過後の測定データ、およびフィッティング結果を示した。信頼度因子は、いずれも十分に下がっており、高い精度で解析が行えていることが確認された。全ての測定結果に対し、同様に高精度の解析が行えた。なお、格子定数および各相のLi占有率からは、Li-rich相におけるLi欠陥、Li-lean相へのLi挿入が示唆された。

図2にLi挿入停止後に時間経過に伴うLi-rich相のモル分率変化を示した。時間経過とともにLi-rich相のモル分率が減少する傾向が確認された。この結果からLi挿入時には、速度論的優先状態としてLi拡散に有利な「欠陥を多量に持つLi-rich相」が形成され、その後、Li挿入後の緩和時間に伴い、熱力学的な安定状態であるLi欠陥の少ないLi-rich相、そしてLi-lean相へと変化したと考えられる。また、この結果は、実験室XRDにて得られた緩和構造解析の結果^[1]を良好に再現するものである。

中性子散乱をプローブとする緩和構造解析は、結晶中のLiを含めた構造変化挙動の把握、および、電極反応表面から最深部まで厚み方向に平均化された情報を取得可能であり、電極材料開発から電極設計まで、極めて大きな知見を与える手法である。

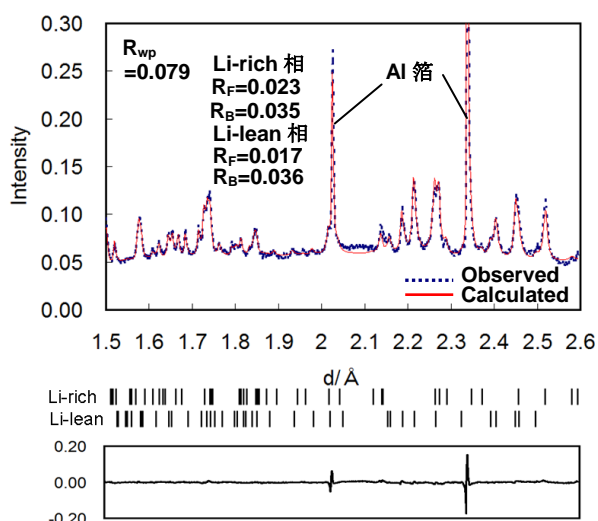


図1 測定および Rietveld 解析結果
(Li挿入停止後8.5時間経過)

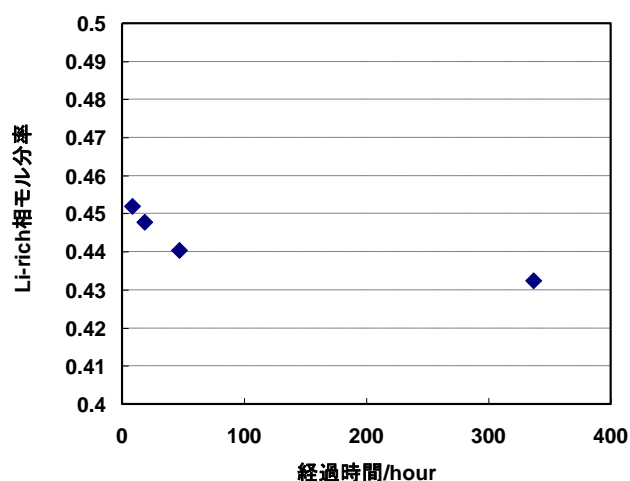


図2 Li挿入停止後のLi-rich相の
モル分率変化

Reference

- [1] S. Park, K. Kameyama, T. Yao, *Electrochem. solid-state lett.* 15 (2012) A49-A52
- [2] I. S. Seo, S. Nagashima, S. Takai, T. Yao *ECS Electrochemistry Letters*, 2 (7) A72-A74 (2013)
- [3] Y. Satou, S. Komine, S. Park, T. Yao, *Solid State Ionics*, In press
- [4] R.J. Hill, in *The Rietveld Method*, R.A. Young, Editor, p95, Oxford Univ. press, Oxford (1995)

※ この度の解析は、 $1.5(\text{\AA}) < d < 2.6(\text{\AA})$ の範囲で行っている。今後、 1.5\AA 以下の範囲まで解析範囲を広げた上で、Li欠損量他の議論を加え論文投稿等進めていく予定である。