

 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of Report 2013/4/4
課題番号 Project No. 2012BM0016  実験課題名 Title of experiment リチウムイオン電池用遷移金属含有電極材料の構造とメカニズム解析  実験責任者名 Name of principal investigator 佐藤健児  所属 Affiliation (株) 本田技術研究所	装置責任者 Name of responsible person T. Ishigaki  装置名 Name of Instrument/(BL No.) iMATERIA (BL20)  実施日 Date of Experiment 2012/11/25-26、2013/2/16-18

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.
安定同位体 Li を用いた $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 活物質

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>本研究では、リチウム二次電池材料構造解析の基盤技術開発を行う目的で、安定同位体 Li を用いた <math>\text{LiMn}_2\text{O}_4</math> の充電後解体粉末の回折パターンを取得することを目的とした。</p> <p>効率的に多数の粉末試料を測定するため、iMATERIA に設置されている自動試料交換機を用い、室温測定を実施した。約 0.35g の活物質粉末をバナジウムセルに詰め、ビーム強度は約 300kW で最大強度ピークがほぼ 1 万カウントになるまで測定した結果、おおよその測定時間は 8h 程度となった。今回、リチウムイオン二次電池の正極電極中における充電レートによる反応分布を定量化するため、図1に示す電極を作製した。まず、Li 安定同定体の <math>^6\text{Li}</math> および <math>^7\text{Li}</math> で置換された <math>^6\text{LiMn}_2\text{O}_4</math> および <math>^7\text{LiMn}_2\text{O}_4</math> 粉末を固相法で合成し、所定比で Al 箔上に塗布して電極化した。作製した電極を Al ラミネートを用いて電池化し、理論容量の半分となる 74.2mAh/g まで 0.05C および 5C 充電後、即解体し、電極を取り出し DMC にて洗浄した。Al の回折パターンを除去するため、洗浄した電極から Al を剥がし取り、残った合剤粉末のみをバナジウムセルに封入し、中性子回折実験を実施し、得られた回折パターンからリートベルト解析を行った。</p>

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

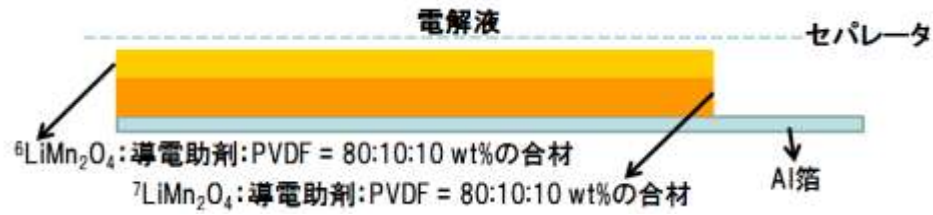


図1 正極電極の塗布イメージ

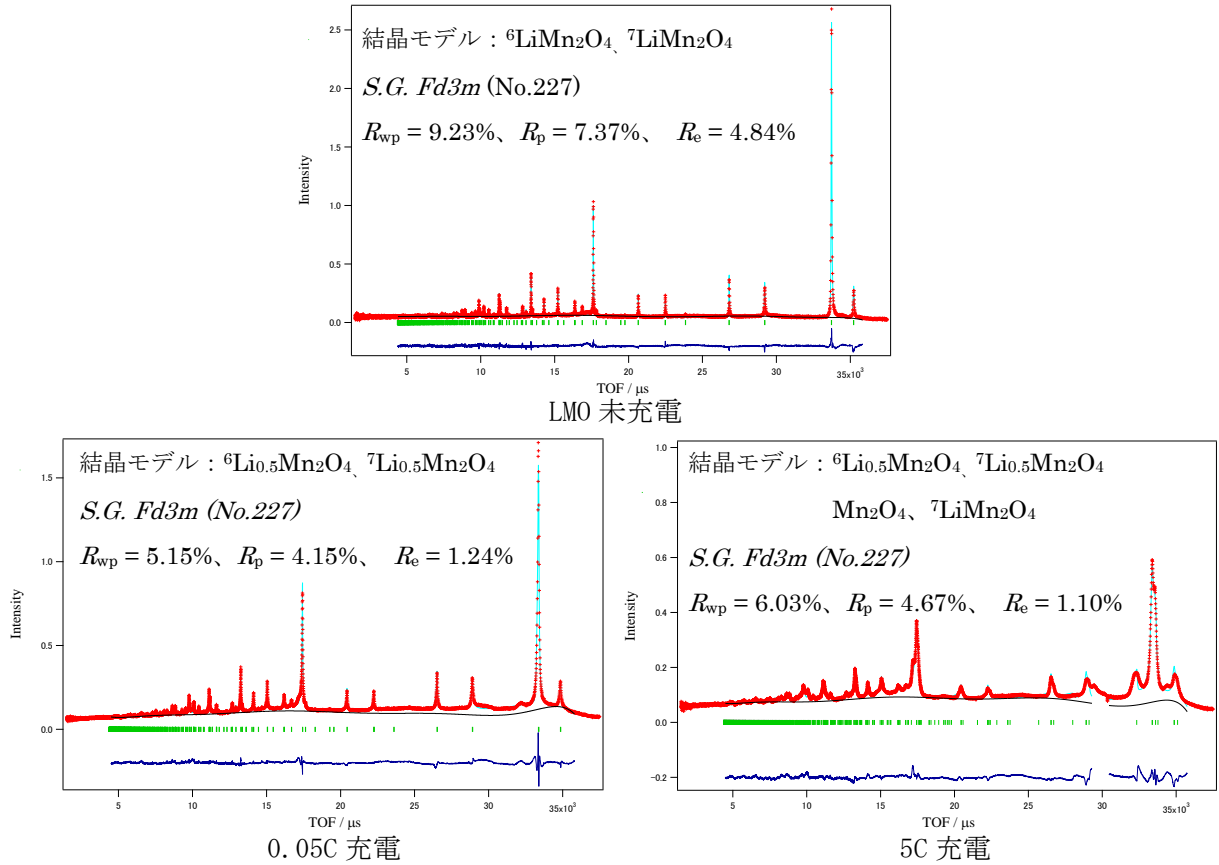


図2 中性子回折パターンおよびリートベルト解析結果

表1 LMO 未充電試料の解析結果

組成	質量比	<sup>6</sup> Li/ <sup>7</sup> Li比
<sup>6</sup> LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.324	0.480
<sup>7</sup> LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.676	

表2 LMO 0.05C 充電試料の解析結果

組成	質量比	<sup>6</sup> Li/ <sup>7</sup> Li比
<sup>6</sup> Li <sub>0.5</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.327	0.487
<sup>7</sup> Li <sub>0.5</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.673	

表3 LMO 5C 充電試料解析結果

組成	質量比	<sup>6</sup> Li/ <sup>7</sup> Li比
<sup>6</sup> Li <sub>0.5</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.280	0.385
<sup>7</sup> Li <sub>0.5</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.290	
Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.205	
<sup>7</sup> LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.225	

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

LMO 未充電試料のリトベルト解析結果(表1)から、合剤電極の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  に含まれる  ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$  のモル比は0.480である事がわかった。次に充電した試料は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  構造からLiが脱離した結晶構造が考えられる為、Li サイト占有率が0.5の  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  および全Liが脱離した  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  (表2および3の組成)を仮定した。その結果、0.05C 充電試料は、 ${}^6\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  と  ${}^7\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  の2相のみが存在しており、 ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$  のモル比が0.487である事(表2)から、低レートによる充電では電極の電解液側および集電体(Al 箔)側に関係なく均一にLiイオンが脱離している事が示唆された。一方、5C 充電試料においては  ${}^6\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  と  ${}^7\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  の2相の他に未充電の  ${}^7\text{LiMn}_2\text{O}_4$  相と完全に充電された  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  相が存在しており、 ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$  のモル比は0.385であった(表3)。これは、電解液側に塗布されている  ${}^6\text{LiMn}_2\text{O}_4$  活物質から優先的に  ${}^6\text{Li}$  イオンが脱離している事を示唆し、高レート充電によって電極断面方向への反応分布を定量的に捉える結果となった。なお、何れの表でも質量比は、LMO 電極における各相の存在質量比である。今後、充電量を変えた試料準備を行い、解析精度の検証を行う予定である。