 MLF Experimental Report	提出日(Date of Report) 2018/3/30
課題番号(Project No.) 2016BM0010 実験課題名(Title of experiment) リチウムイオン電池用新規正極 輝石型 $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co})\text{Si}_2\text{O}_6$ における結晶構造精密化と中性子散乱長分布に関する研究 実験責任者名(Name of principal investigator) 原田 康宏 所属(Affiliation) (株)東芝	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) 2017/2/9-14

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.

<p>1. 実験目的(Objectives of experiment)</p> <p>本研究は、既報のリチウムイオン電池正極材料よりも高い熱安定性と水分との反応性が低く、安定な輝石型 $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ に着目した。しかし、$\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ は実効容量が低いため、電気化学特性の向上が必要である。そこで、本研究は元素置換による実効容量の向上と、熱的安定性の評価を目的として、Fe に対して Mn, Ni, Co をそれぞれ置換した $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{O}_6$ を合成した。合成された各試料とその充電後、放電後、及び 10 サイクル充電後、放電後に対して中性子回折測定を実施することで、充放電過程における構造変化と Li イオンの伝導経路の検討を行った。一方、示差走査熱量計 (DSC) で発熱量を評価して、結晶構造と熱的安定性の関係を明らかにすることをを行った。以上より、熱的安定性が高くかつ高い可逆容量を有する輝石型 LiMSi_2O_6 の組成に関する知見を得ることを目的とした。</p>
<p>2. 試料及び実験方法</p> <p>Sample(s), chemical compositions and experimental procedure</p> <p>2.1 試料 (sample(s))</p> <p>$\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2\text{O}_6$ ($x = 0, 0.1, 0.3$) $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2\text{O}_6$ ($x = 0, 0.1, 0.3$) $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2\text{O}_6$ ($x = 0, 0.1, 0.3$)</p> <p>いずれも初回充電後・放電後と 10 サイクル充電後・放電後の電極</p> <p>2.2 実験方法(Experimental procedure)</p> <p>合成した粉末試料は、6 mmφ の V 管に封止して iMATERIA で中性子回折測定を実施する。電気化学的処理をした電極は、試料量が少ないため、iMATERIA で長時間の中性子回折測定を行う。測定したデータは Z-Rietveld を用いて、リーベルト解析を行い、解析結果に対して Z-MEM を用いた最大エントロピー法を適用することで、中性子散乱長の分布を求める。Z-View を用いることで結晶構造と中性子散乱長の分布を可視化する。</p>

3. 実験結果及び考察（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 results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

合成された $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2\text{O}_6$ ($x = 0, 0.1, 0.3$) は、XRD および本課題における中性子回折において単一相であった。しかし、合成された Ni 置換体と Co 置換体の各試料では、十分な強度の XRD 測定結果において、微量の副相が検出された。電気化学特性を評価した結果、 $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ に対して、 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2\text{O}_6$ ($x = 0.1$) は、放電曲線において 3.5 V プラトーで容量が向上しており、Mn の酸化還元による特性の向上と推察される。このことから、Mn 置換体に注目して、結晶構造精密化を実施した。iMATERIA で測定した $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2\text{O}_6$ ($x = 0.1$) の中性子回折図形とリートベルト解析の結果を Fig. 1 に、得られた結晶構造モデルを Fig. 2 に示す。解析は異方性原子変位パラメータを用いて行われて、最終的な解析結果における信頼度因子は、 $R_{\text{wp}} = 7.74 \%$ 、 $R_e = 3.02 \%$ 、 $S = 2.55$ を示した。得られた結晶構造パラメータから、(Fe,Mn)-O 間距離を調べて、Bond Valence Sum (BVS) を計算した。BVS を算出した結果、 Mn^{3+} を示唆する結果が得られたため、放電曲線における 3.5 V プラトーは Mn の三価と四価の酸化還元反応に由来したと考えられる。一方、原子変位パラメータ及び回転楕円体の形状から、Li は [101] 方向へ拡散する可能性を示唆した。また、DSC 測定において、Mn 置換体も無置換体と同様に 400°C まで熱的に安定であることを示した。

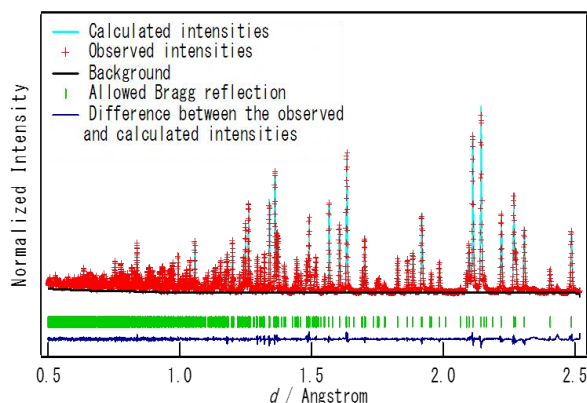


Fig. 1 Rietveld analysis for neutron diffraction patterns of $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Si}_2\text{O}_6$ at iMATERIA.

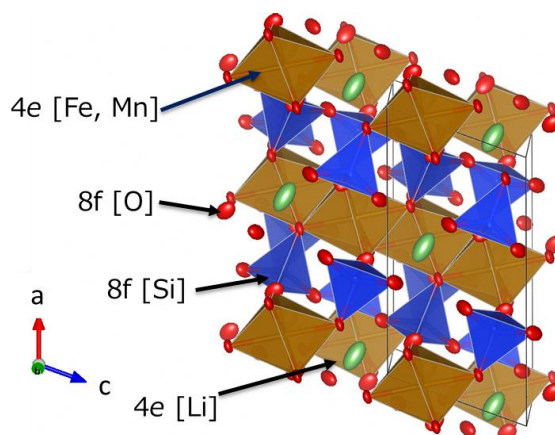


Fig. 2 Refined crystal structure of $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Si}_2\text{O}_6$ using anisotropic displacement parameters.

4. 結論(Conclusions)

輝石型 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{O}_6$ (M: Mn, Ni, Co) の中性子回折を用いた結晶構造精密化を行った。 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Si}_2\text{O}_6$ における BVS より、置換された Mn の価数は三価の可能性を示唆しており、 $\text{Mn}^{3+/4+}$ の酸化還元によって電気化学特性が向上したと考えられる。また、Li の異方性原子変位パラメータの精密化に成功して、Li の拡散経路は [101] 方向であると示唆された。以上の検討より、Fe を三価の Mn で置換することによって、輝石型正極材料の実効容量を高められることが判明した。