

 MLF Experimental Report	提出日(Date of Report) 2020年3月26日
課題番号(Project No.) 2017PM0006 実験課題名(Title of experiment) ソフト化学合成法による Li イオン電池正極材料 $\text{LiMn}_{1-x}(\text{Ni,Ti})_x\text{O}_2$ の平均・局所構造解析 実験責任者名(Name of principal investigator) 井手本 康 所属(Affiliation) 東京理科大学	装置責任者 (Name of responsible person) 石垣 徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) BL20 実施日(Date of Experiment) 2017/10/31-11/1 2018/1/26-29

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.

1. 実験目的(Objectives of experiment)
<p>微量元素の置換によるリチウムイオン電池正極特性への寄与を結晶化学的に評価することは困難である。ソフト化学法により合成される $\text{LiMn}_{1-x}(\text{Ni,Ti})_x\text{O}_2$ は優れた正極特性を示すが、遷移金属組成による特性への効果は明らかにされていない。iMATERIA の広い Q 範囲では、回折法だけではなく全散乱法に適う中性子回折データを取得することができる。本研究は、iMATERIA の回折データで平均構造を精密化して、軽元素である Li と O の正確な結晶構造情報を取得する。その後、平均構造から局所構造モデルの作製を試みて、局所構造解析により置換種が正極特性に及ぼす効果を明らかにする。その際に、各種補正によって中性子全散乱データを取得してフーリエ変換によって二体分布関数を得る方法を検討する。</p>

2. 試料及び実験方法 Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
2.1 試料 (sample(s)) 粉末: $\text{LiMn}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{0.75}\text{Ni}_{0.15}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{0.75}\text{Ni}_{0.125}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_2$ 2.2 実験方法(Experimental procedure) 各試料をイオン交換法により合成した。なお、 $\text{Na}_{0.7}(\text{Mn,Ni,Ti})\text{O}_2$ を前駆体とする材料は共沈法により Mn-Ni-Ti の複合原料を調整した後に Na 原料との固相反応法により得た。得られた試料についてX線回折測定による相の同定と ICP 発光分光法および酸化還元滴定により化学分析を行った。また、電気化学測定により充放電特性を評価した。 結晶構造を検討するため、中性子回折測定(iMATERIA, J-PARC)を室温で行った。得られたデータ(BS バンク)を用いて結晶構造を精密化(Z-Rietveld)し、Li の配位環境の検討と遷移金属欠損を検討した。得られた構造情報をもとに局所構造モデルを構築した。

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 $\text{LiMn}_x(\text{Ni,Ti})_{1-x}\text{O}_2$ について化学分析の結果、遷移金属に欠損がある可能性が示唆された。XRD による相同定では、既報と同様に層状岩塩型に帰属されたことから、遷移金属層に欠損があることを考慮して結晶構造の精密化が必要となった。iMATERIA の中性子回折データを用いてリートベルト解析を進めた結果 (Fig. 1(a))、これまで Li が占有するサイトは六配位の $3b$ サイトとされていたが、本研究では新たに隣接した四配位の $6c$ サイトへ Li の一部が占有することで顕著にフィッティングが改善した。このことから、Li の一部は四配位の LiO_4 四面体を形成することが新たに示唆された。さらに、化学分析によって定量された遷移金属欠損を導入し、さらに放射光 XRD データ (Fig. 1(b)) との相補的な結晶構造解析を行った結果、信頼度因子 R_{wp} は 8.26% から 7.25% へと顕著に改善された。従って、 $\text{LiMn}_x(\text{Ni,Ti})_{1-x}\text{O}_2$ は既報の層状岩塩型構造に四配位 Li と遷移金属欠損を持った結晶構造と新たに結論付けられる。

さらに、中性子全散乱データを解析するために局所構造モデルの作製を行った。単位格子を $3a \times 3b \times c$ の超格子に拡張した局所構造を構築した後に、占有率を満たすように各原子および遷移金属欠損を配置したモデルを作成した (総原子数 96)。遷移金属や Li の配列パターンは多数に及ぶため、最適な局所構造モデルを検討しており、今後全散乱データを解析していく。

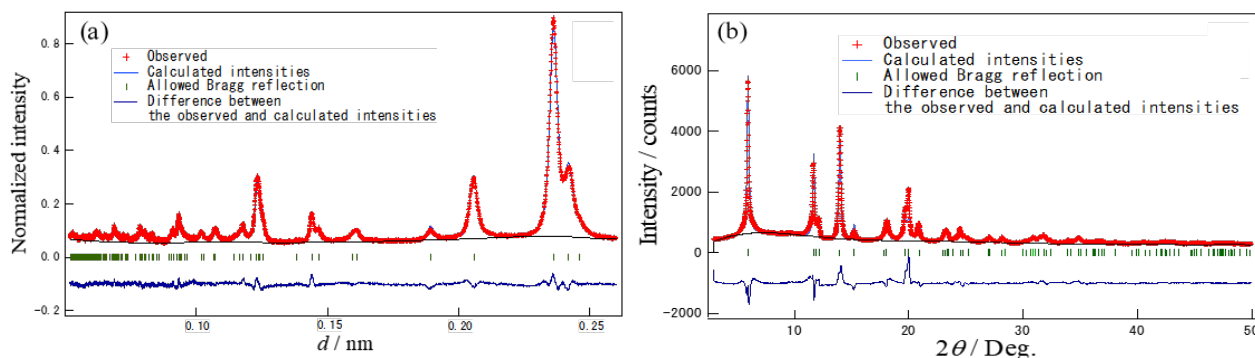


Fig 1 Rietveld analysis for neutron diffraction (a) and synchrotron XRD (b) of $\text{LiMn}_{0.75}\text{Ni}_{0.15}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ with tetrahedrally coordinated Li and transition metal vacancy. The plus marks show observed neutron diffraction intensities and the solid line represents calculated intensities. The vertical marks indicate positions of allowed Bragg reflections. The curve at the bottom is the difference between the observed and calculated intensities in the same scale.

4. 結論(Conclusions)

中性子回折実験と放射光 X 線回折実験を併用することで、層状岩塩型 $\text{LiMn}_x(\text{Ni,Ti})_{1-x}\text{O}_2$ に四配位の Li と遷移金属層に欠損が存在することが明らかになった。単位格子を $3a \times 3b \times c$ に拡張した超格子では占有率を再現できる最小の原子数であるため、遷移金属配列や Li の配置について最適な配列を今後検討していく。