

あいちSR成果発表会
2017. 3. 6
【2016P1001】



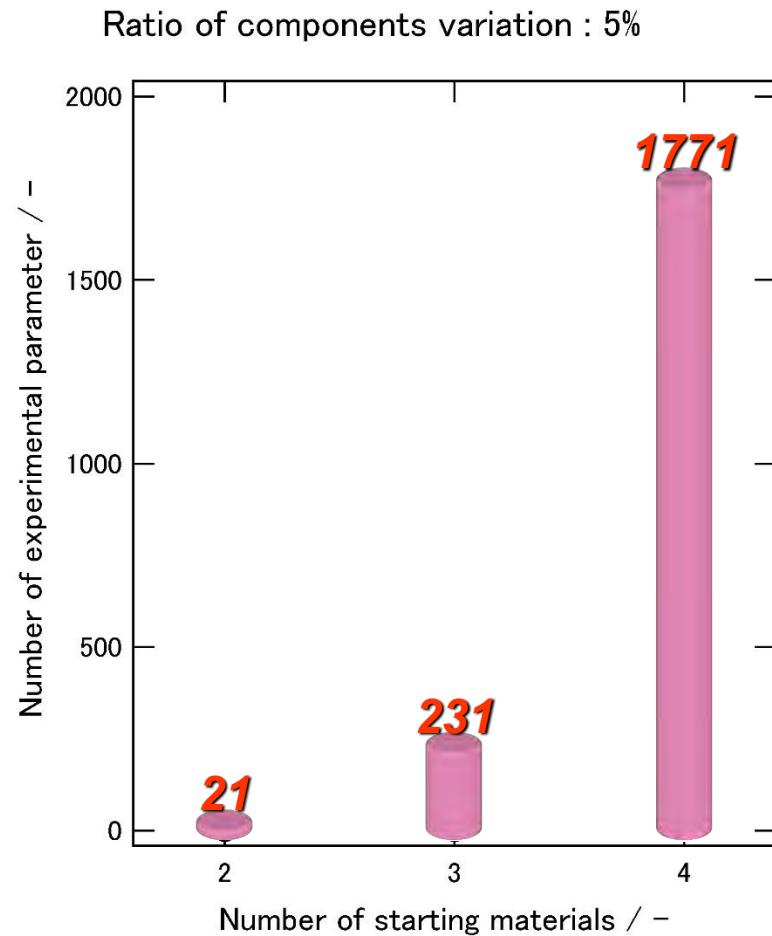
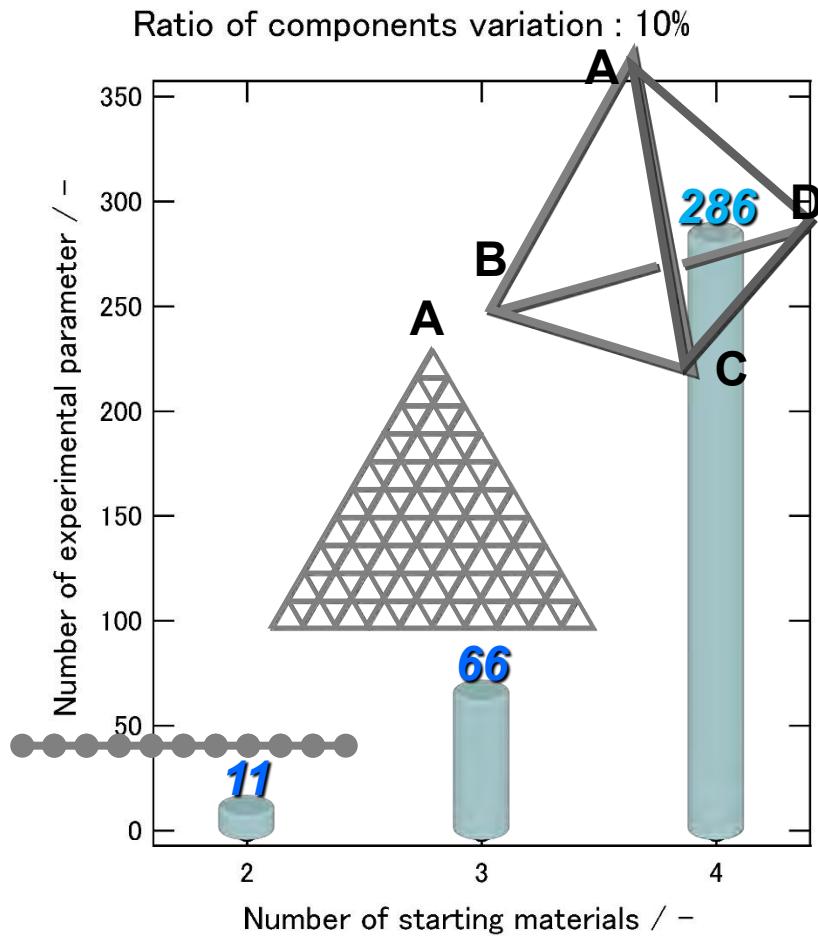
コンビナトリアル技術による放射光を利用した リチウム電池用正極材料の高速スクリーニング

藤本憲次郎¹・南部公平¹・吉村真実¹・滝沢和哉^{1,2}・
佐藤吉宣²・山本信雄²・伊東真一²
¹東京理科大学 ・ ²株式会社デンソー

謝辞

BL5S1・BL5S2・BL7U担当職員の皆様、砥綿コーディネータ、
その他皆様のご協力で研究遂行できましたこと御礼申し上げます

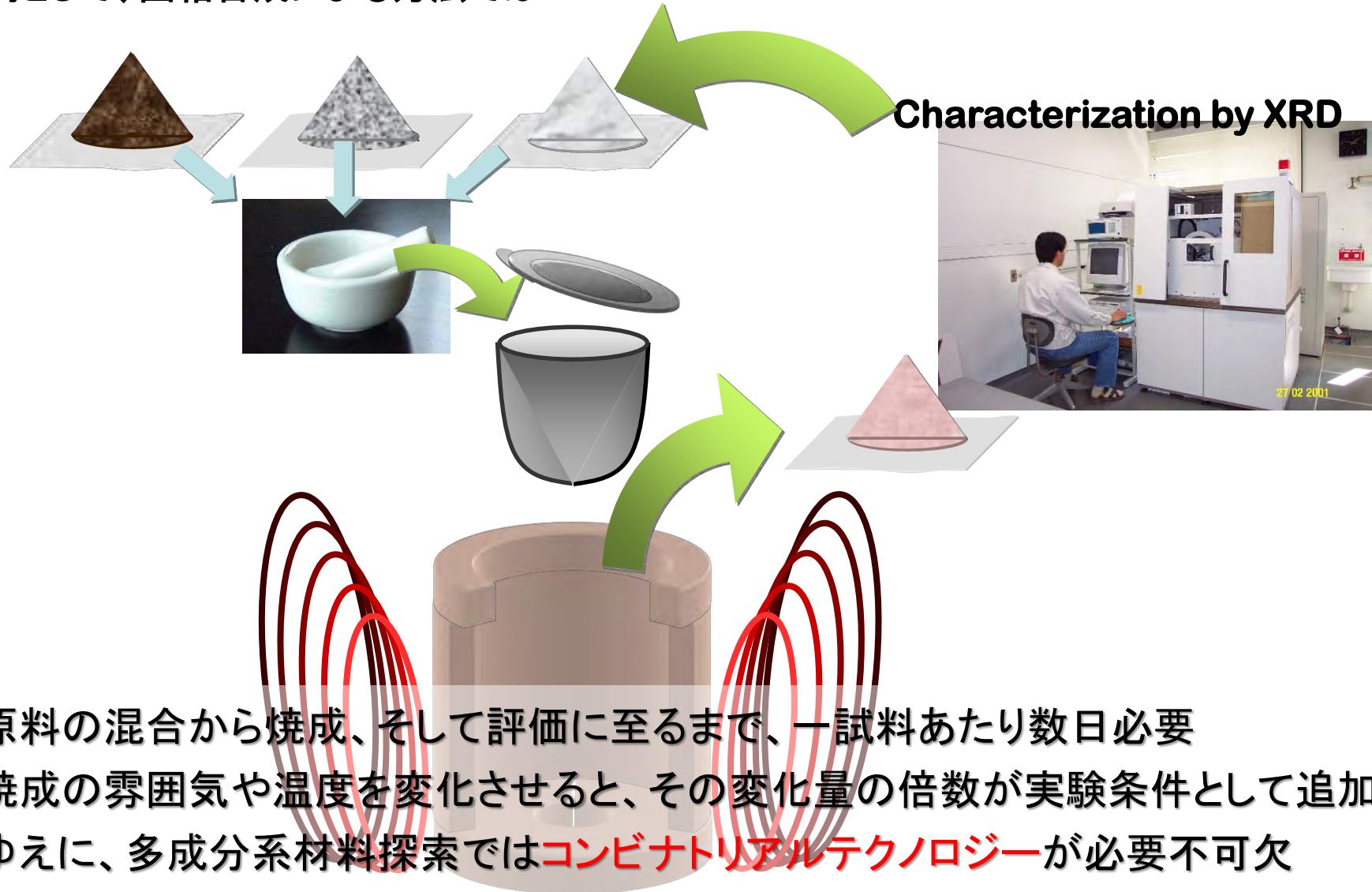
多成分系の材料探索における問題点



対象となる成分が増えるほど、実験パラメータ(組み合わせ)は指数関数的に増大

コンビナトリアルテクノロジーによる材料探索高速化の必要性

一例として、固相合成による方法では…





MANY AT A TIME Program head Andreas Marzinik (front to back) and lab specialists Raphael Gattlen and Urs Rindisbacher of Novartis Pharma AG, Basel, Switzerland, pipette coupling reagent into 96-well reaction blocks.

COMBINATORIAL CHEMISTRY

Chemical & Engineering News, August 2001

Combinatorial chemistry

Solid-phase peptide synthesis (固相ペプチド合成)

R.B. Merrifield,

J. Am. Chem. Soc. 85, 1963, 2149–
2154

[CONTRIBUTION FROM THE ROCKEFELLER INSTITUTE, NEW YORK 21, N. Y.]

Solid Phase Peptide Synthesis. I. The Synthesis of a Tetrapeptide¹

BY R. B. MERRIFIELD

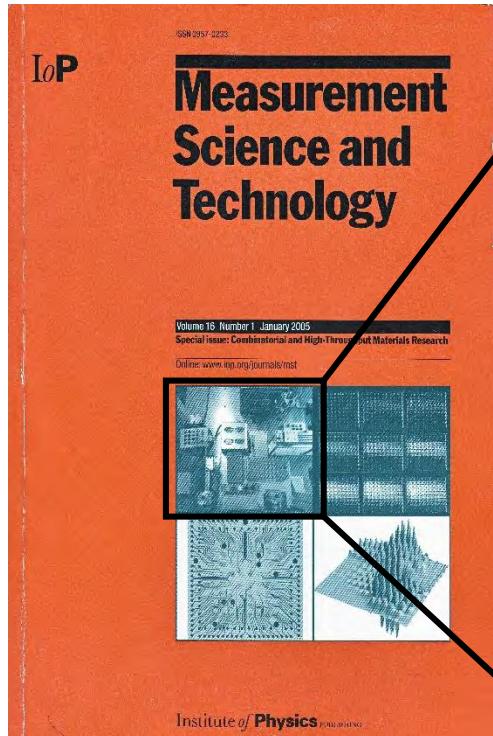
RECEIVED JANUARY 31, 1963

A new approach to the chemical synthesis of polypeptides was investigated. It involved the stepwise addition of protected amino acids to a growing peptide chain which was bound by a covalent bond to a solid resin particle. This provided a procedure whereby reagents and by-products were removed by filtration, and the recrystallization of intermediates was eliminated. The advantages of the new method were speed and simplicity of operation. The feasibility of the idea was demonstrated by the synthesis of the model tetrapeptide L-leucyl-L-alanylglycyl-L-valine. The peptide was identical with a sample prepared by the standard *p*-nitrophenyl ester procedure.

- ✓ Merrifield は一回の実験で様々なペプチドを合成する効率的な手法を提案。
- ✓ この概念は医薬・創薬業界で広く利用。

粉末合成用・高速材料合成装置の開発

COMBIG (prototype)



IOP



K. Fujimoto and M. Watanabe,
Measurement Science and Technology
16, (2005) 41-45.

*COMBIT
(Commercialized product)*

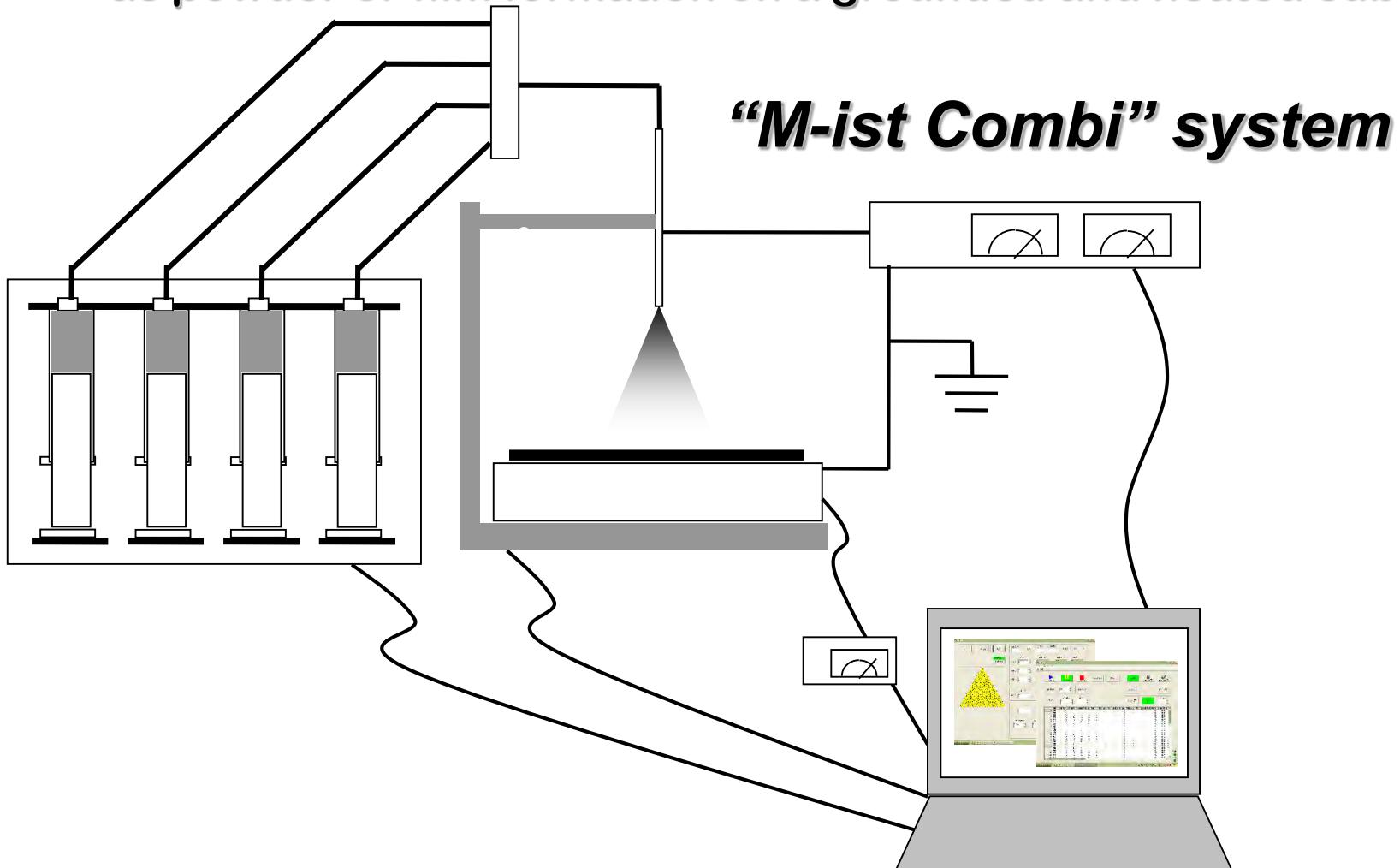


S. Suehara, T. Konishi, K. Fujimoto, T. Takeda,
M. Fukuda, M. Koike, S. Inoue and M. Watanabe
Applied Surface Science 252 (2006) 2456-2460.



粉末および薄膜合成用・高速材料合成装置の開発

- Atomized mixture solution by applying high voltage is deposited as powder or film formation on a grounded and heated substrate.

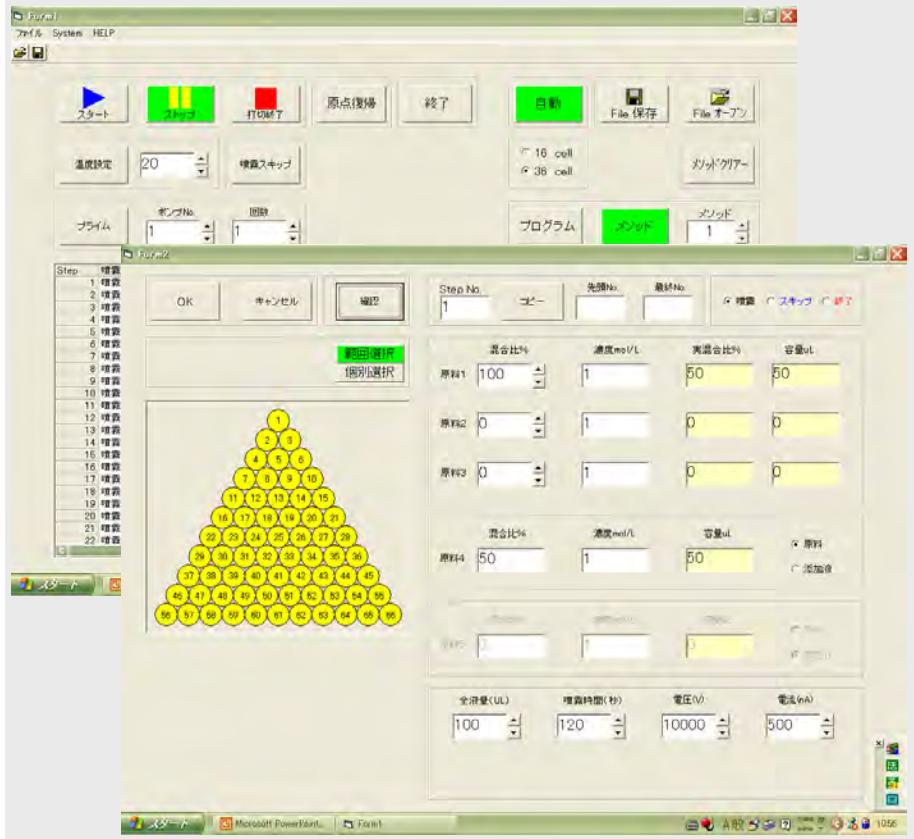


“M-ist Combi” system

➤ Actual image

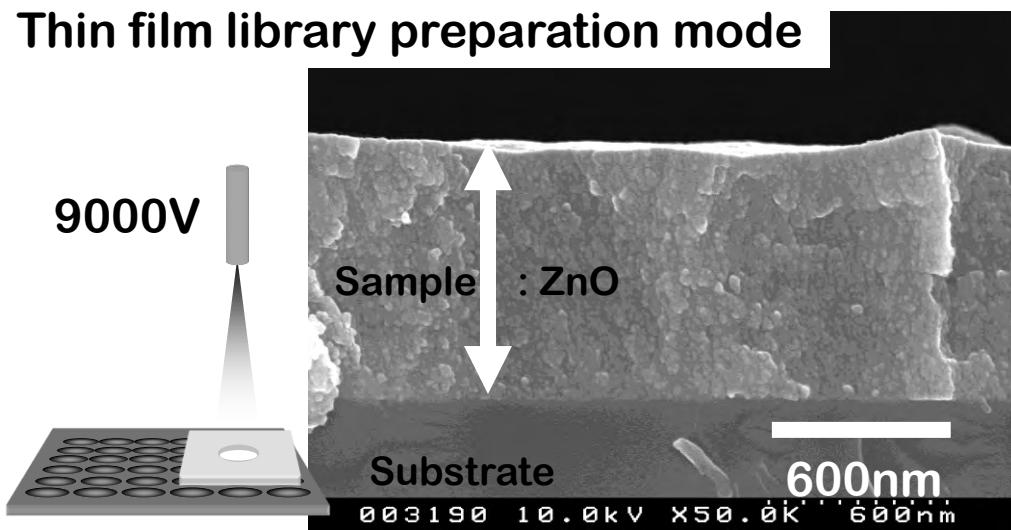


➤ Software

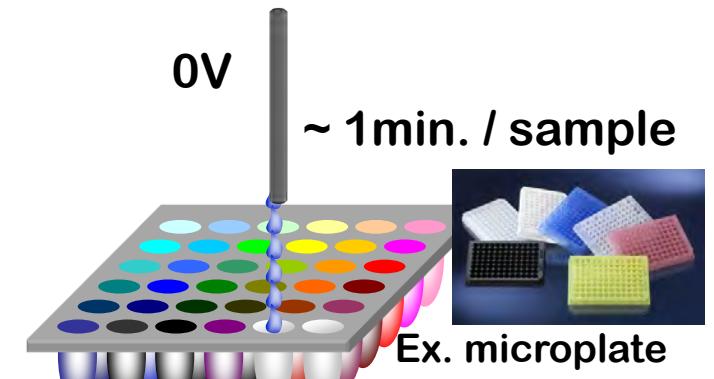


Various preparation mode by “M-ist Combi” system

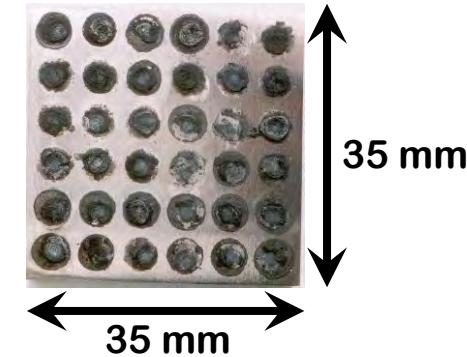
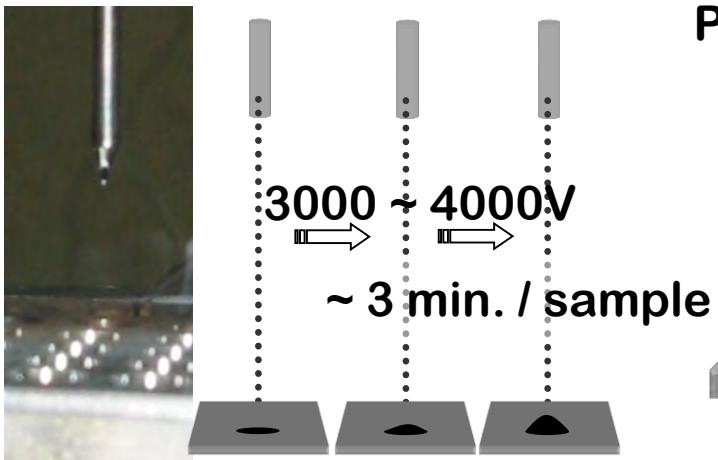
Thin film library preparation mode



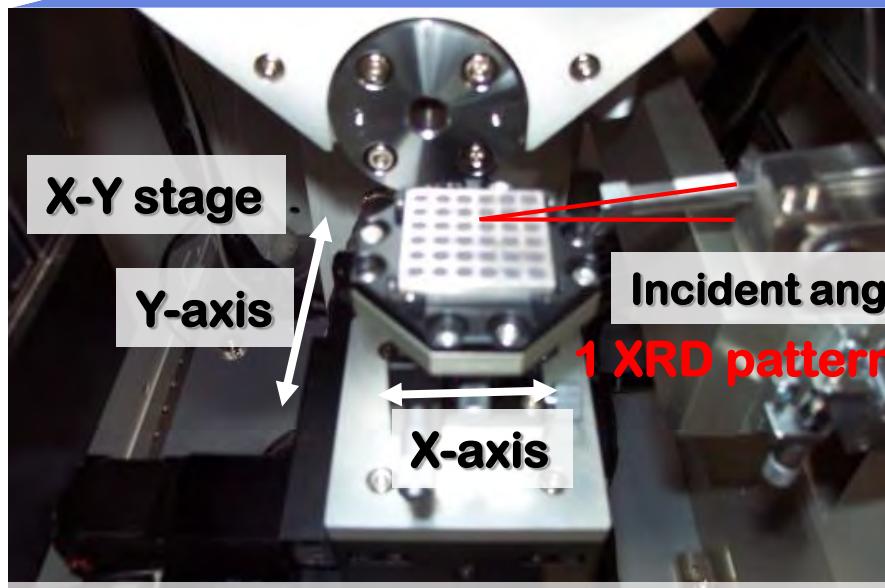
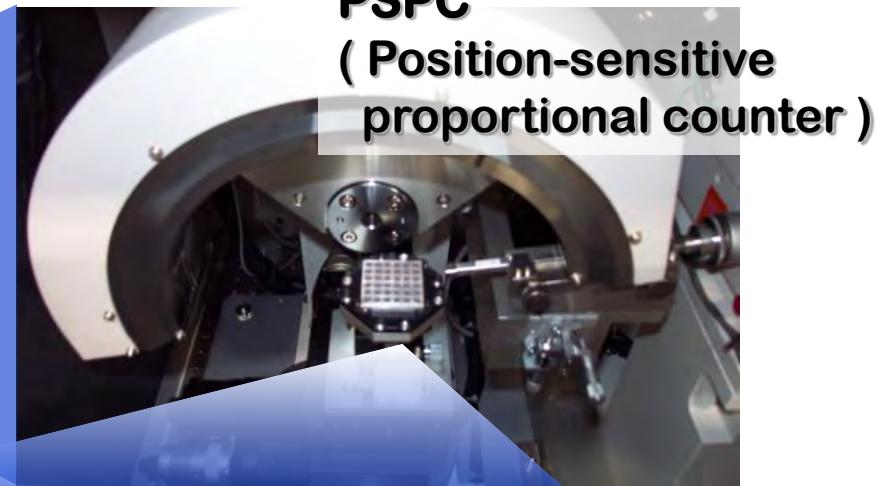
Liquid library preparation mode



Powder library preparation mode



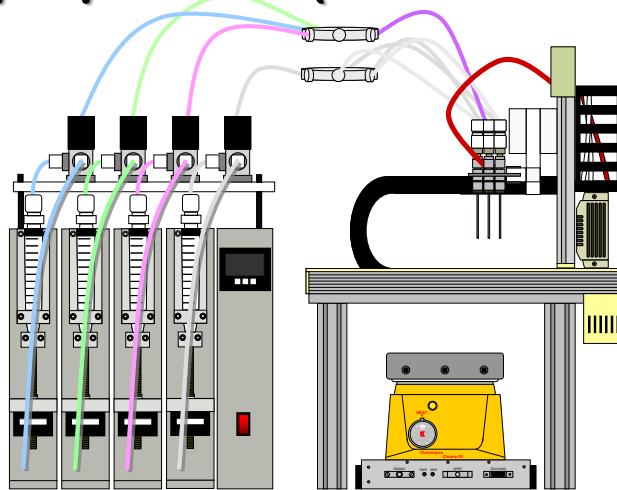
Combinatorial XRD System



- Reaction plate can put directly on the slidable X-Y stage.
- A number of X-ray diffraction patterns can obtain automatically.

Establishment of reaction phase diagram

Powder Library preparation (M-ist Combi)



Phase identification (High-throughput XRD)



Composition analysis (ICP, XRF etc.)



"Combiview" program

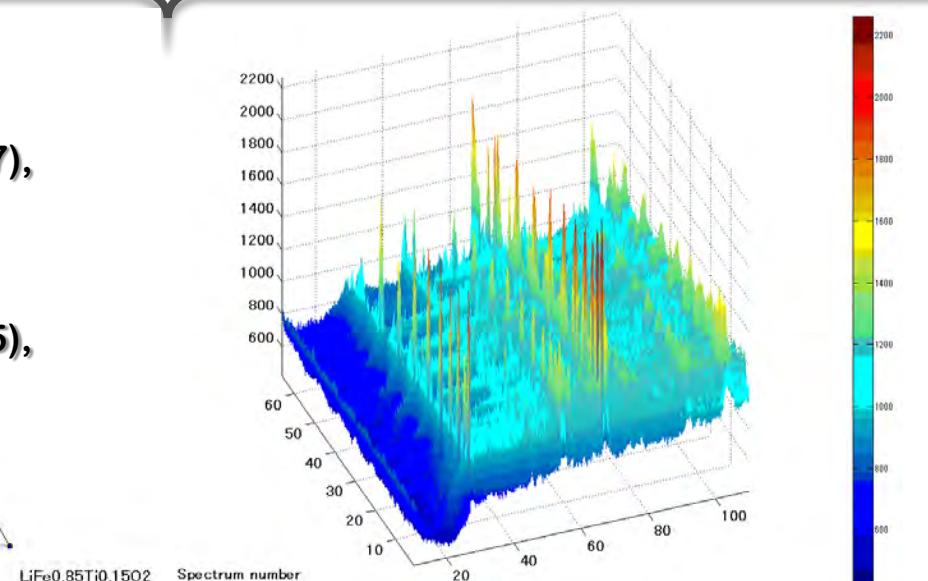
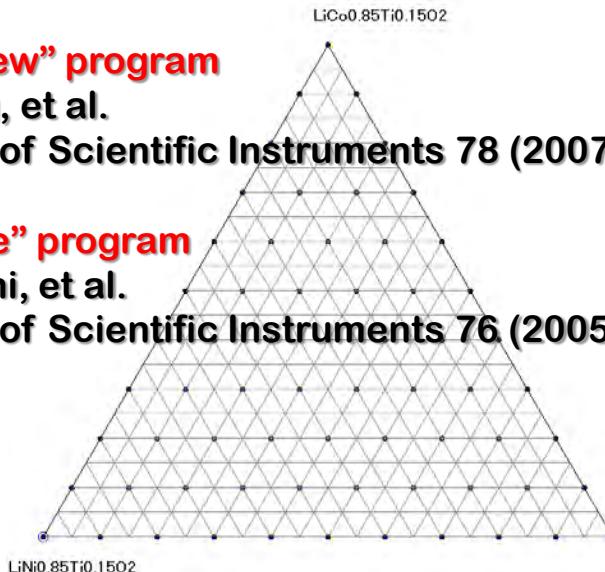
C. J. Long, et al.

Review of Scientific Instruments 78 (2007),
072217.

"XRDSuite" program

I. Takeuchi, et al.

Review of Scientific Instruments 76 (2005),
062223.



Why we focused on layered type $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Ti})\text{O}_2$?

- In the field of Li ion secondary battery

Layered-type $\text{Li}\underline{\text{Co}}\text{O}_2$

toxicity and expensive

- To avoid these problem ...

{ Layered-type $\text{Li}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ [1]

{ Layered-type $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ [2] , etc

[1] J. Cho, et al., J. Electrochem. Soc. 146 (1999), 3571-3676. etc....

[2] T. Ohzuku, et al., Chem. Lett. (2001), 642-643. etc.....

In exploring newly functional material,
candidate materials are heading to multi-components compounds

$\text{Li}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ [3]

$\text{Li}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2-2y}\text{Ti}_y\text{Mg}_y\text{O}_2$ [4]

$\text{Li}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ [5]

[3] H. Arai, et al., J. Power Sources 90 (2000), 76.

[4] B.V.R. Chowdari, et al., Solid State Ionics 140 (2001), 55.

[5] V. Subramanian , et al., Solid State Ionics 148 (2002), 351.

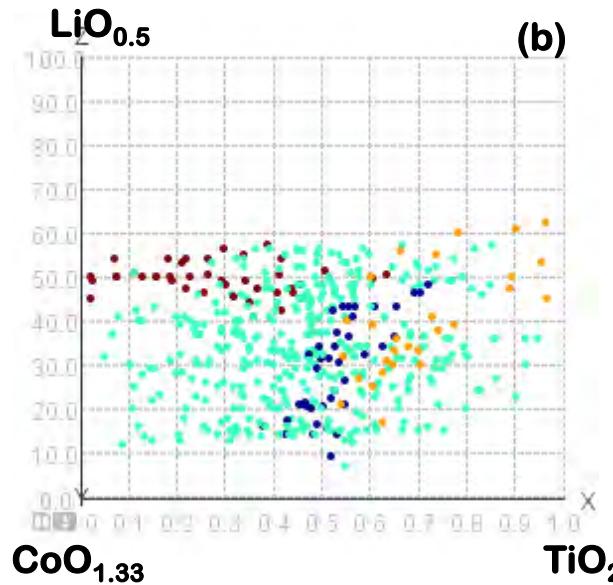
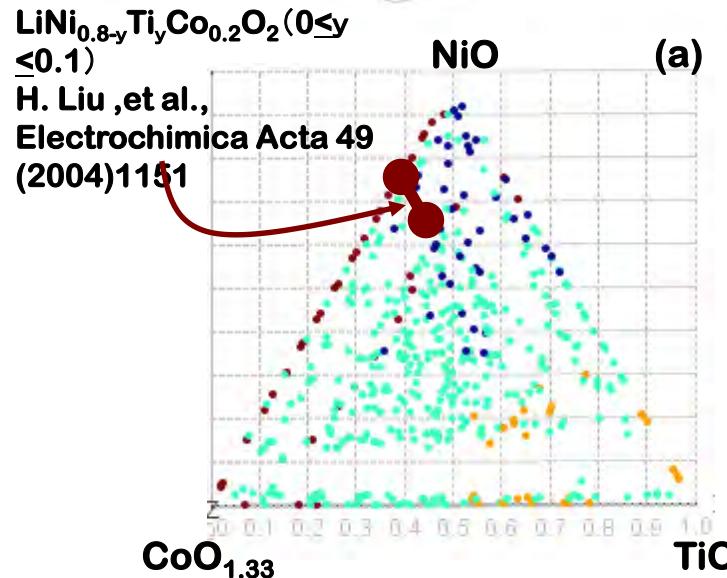
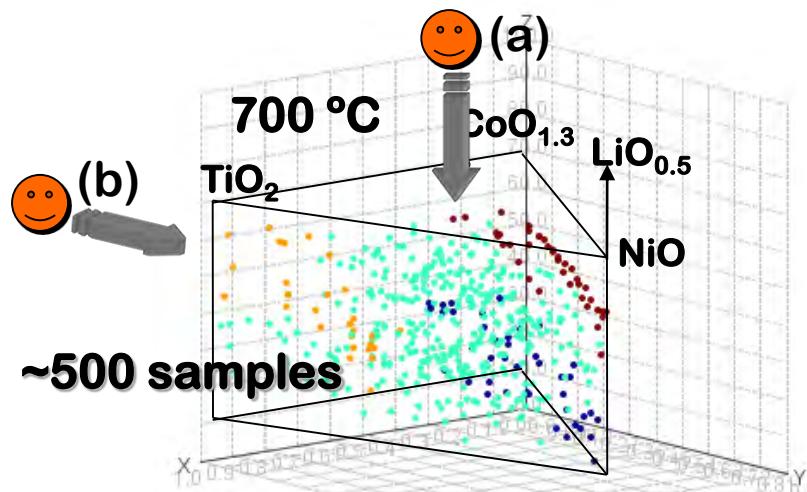
improved cycling performance and enhanced thermal stability.

- Established Li-Ni-Co-Ti reaction phase diagrams

& evaluated electrode property for finding newly cathode materials

Pseudo quaternary

Li-Ni-Co-Ti oxides reaction phase diagrams (@700°C)



K. Fujimoto et al., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1024E, 1204-A01 (2008).

Charge-discharge property of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.6-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($x=0 \sim 0.2$) <@ 700°C >

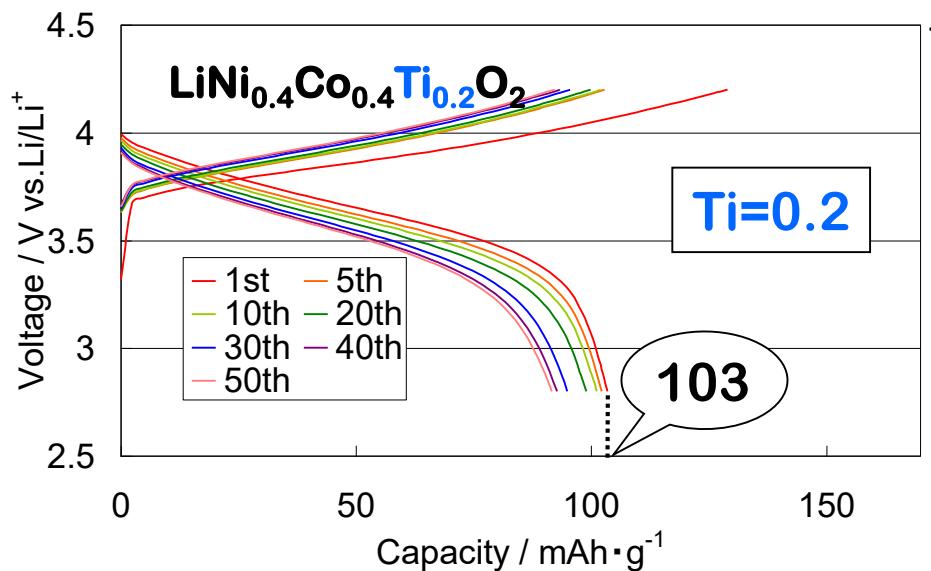
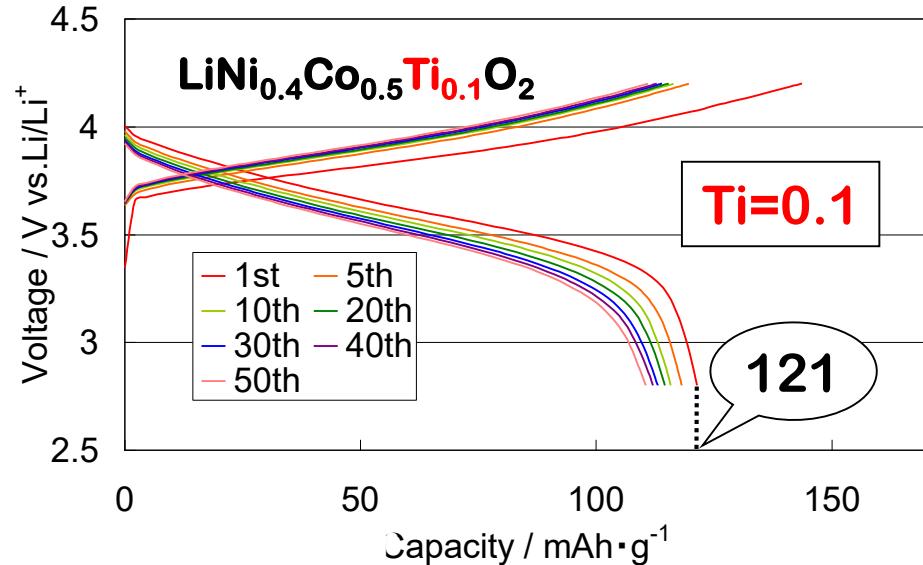
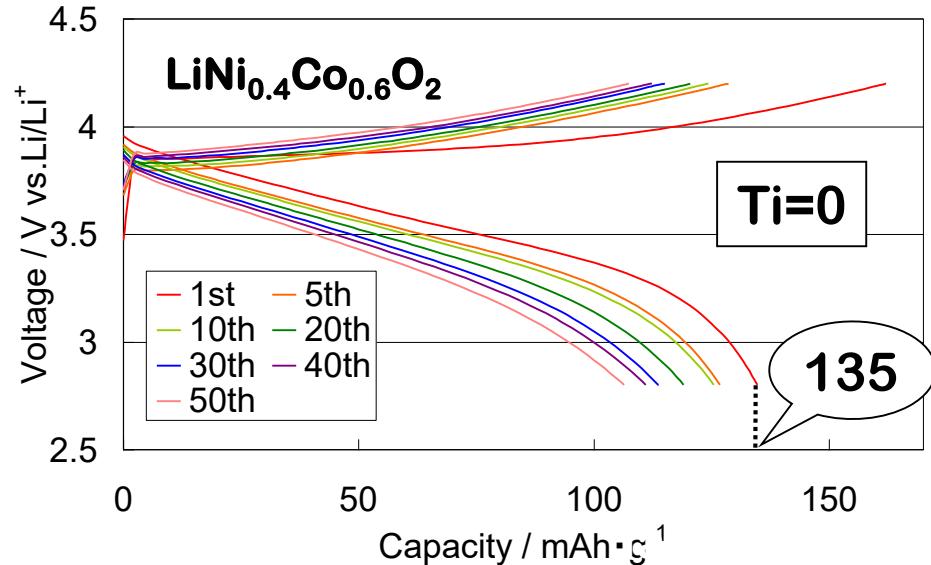
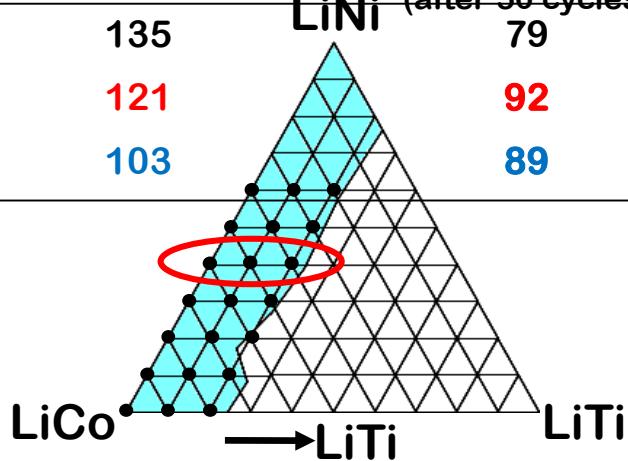


Table. Electrode property of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.6-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($x:0\sim0.2$)

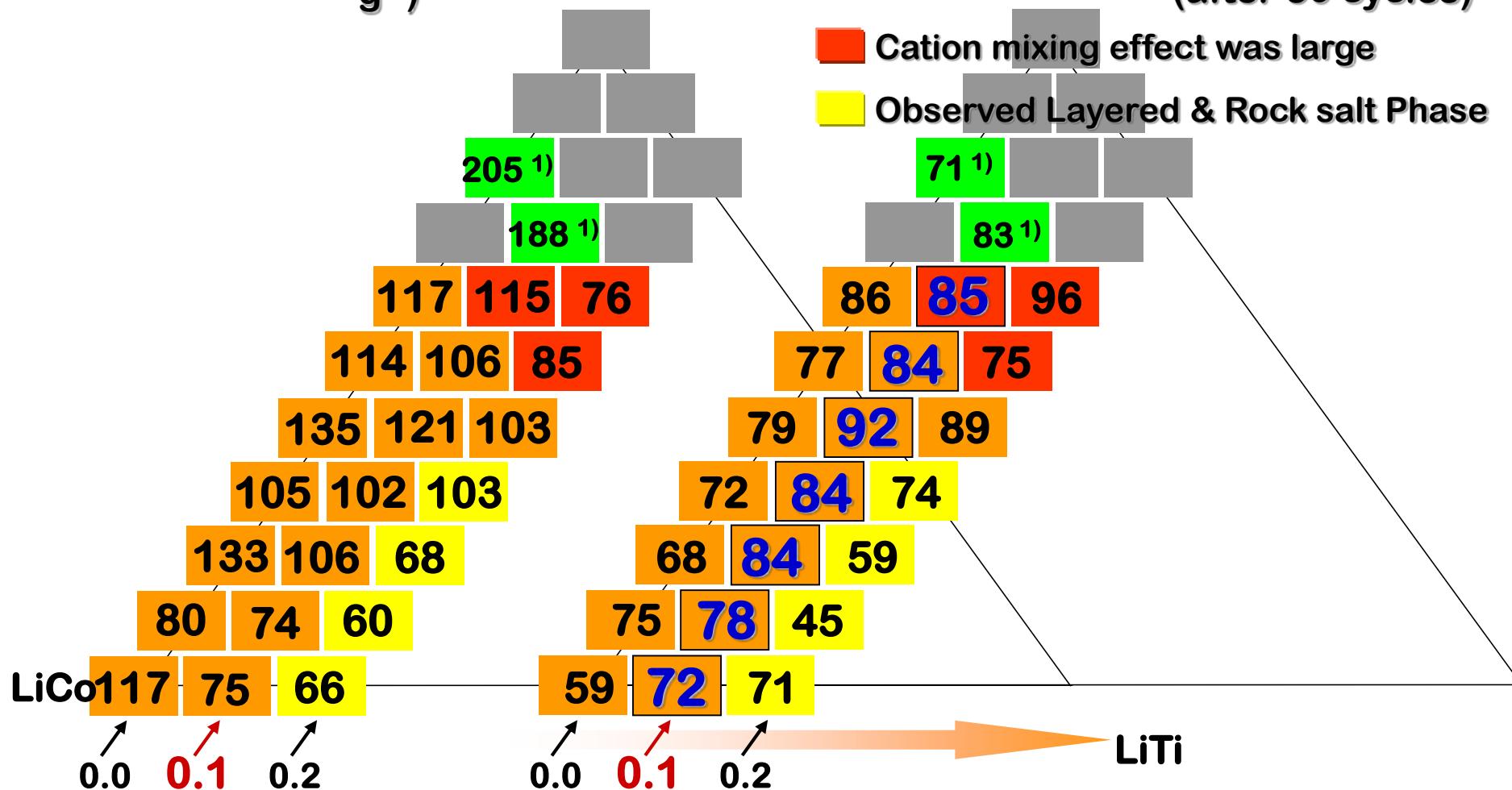
| | First discharge capacity (mAh·g⁻¹) | Retention rate of discharge capacity (%) (after 50 cycles) |
|--------|---------------------------------------|---|
| Ti=0 | 135 | 79 |
| Ti=0.1 | 121 | 92 |
| Ti=0.2 | 103 | 89 |



Ti-dope effect in charge-discharge property

First discharge capacity (mAh·
g⁻¹)

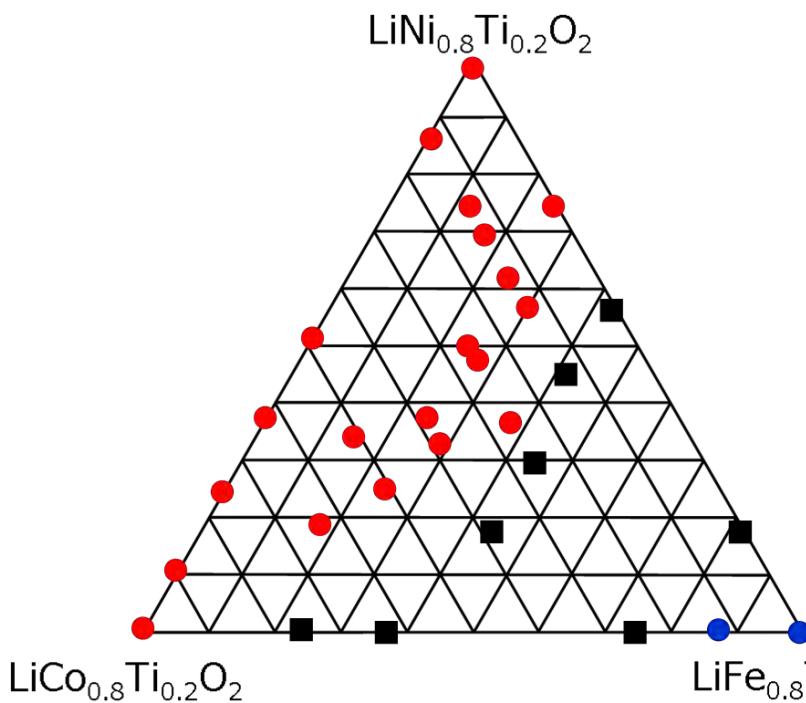
Retention rate of discharge capacity (%)
LiNi (after 50 cycles)



- ✓ Layered-type compounds with including 10% Ti in octahedron is a promising as candidate cathode materials.

擬三元系 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Fe})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 反応図および正極材料探索

Air雰囲気下700°C焼成¹⁾



O_2 雰囲気下700°C焼成

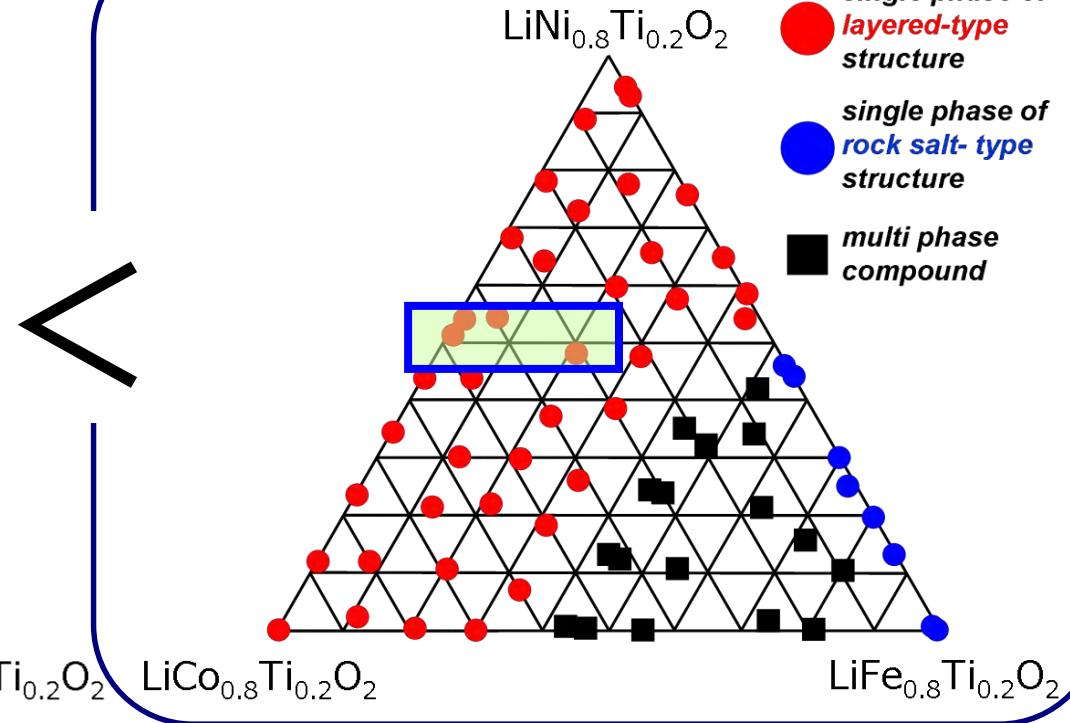


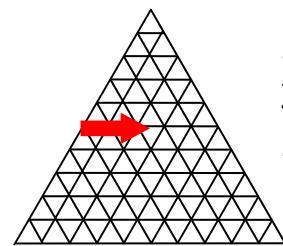
Fig. $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Fe})_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 反応図

左:Air雰囲気下700°C焼成 右: O_2 雰囲気下700°C焼成

層状岩塩型構造単一相範囲が
酸素雰囲気焼成のときに拡大

O_2 雰囲気下700°C焼成による $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.4-y}\text{Fe}_y\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ のスケールアップ

擬三元系 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Fe})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 反応図および正極材料探索



放射光XRD測定により
Tiが全固溶していない
可能性を示唆

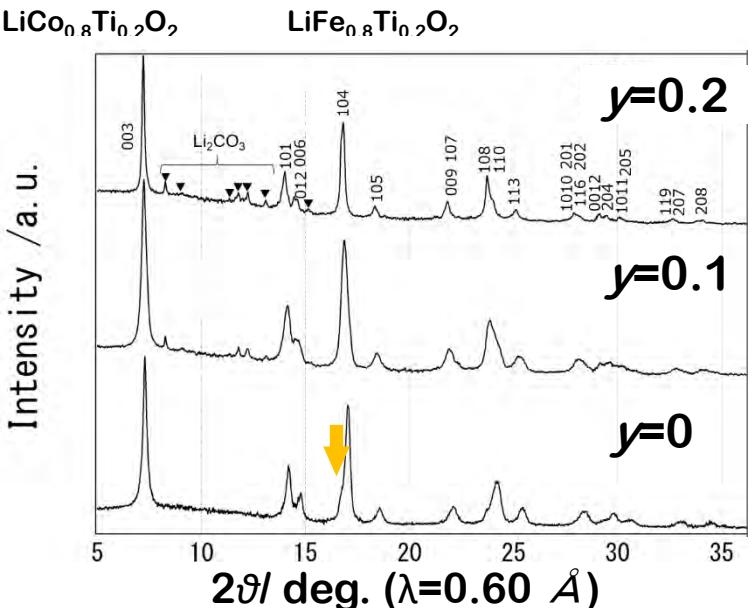


Fig. $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.4-y}\text{Fe}_y\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ の
放射光XRDパターン

Table $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.4-y}\text{Fe}_y\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ に含まれる各相の含有量

| 解析に使用した構造モデル | mol分率 / % | | |
|---|-----------|---------|---------|
| | $y=0$ | $y=0.1$ | $y=0.2$ |
| <p>層状岩塩相</p> | 89 | 72 | 66 |
| <p>岩塩型 Li_2TiO_3</p> | 11 | 28 | 34 |

▶ 岩塩型 Li_2TiO_3 が不純物として生成
⇒ 層状岩塩相中の Ti の固溶限界は
約 18% 以下

→ $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Fe})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($x \leq 0.15$) の
組成範囲で最適置換量を調査

Table $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.4-y}\text{Fe}_y\text{Ti}_{0.2}$ の Ti 固溶量

| 組成 | 遷移金属中の Ti 固溶量 |
|---------|---------------|
| $y=0$ | 0.178 |
| $y=0.1$ | 0.141 |
| $y=0.2$ | 0.133 |

擬三元系 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Fe})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 反応図および正極材料探索

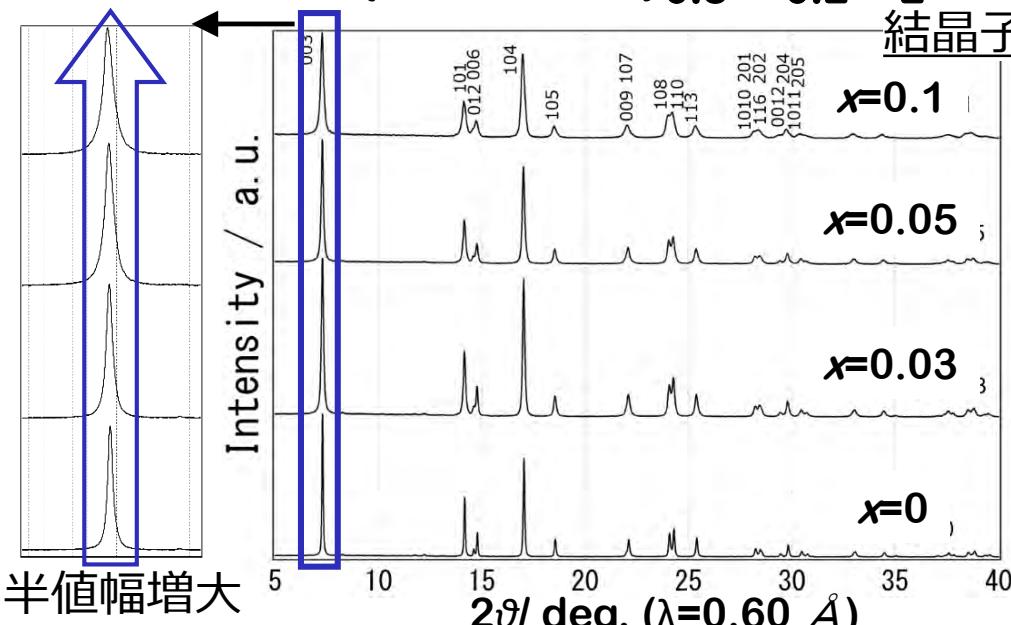


Fig. $\text{LiNi}_{(1-x)/2}\text{Co}_{(1-x)/2}\text{Ti}_x\text{O}_2$ の放射光 XRD パターン

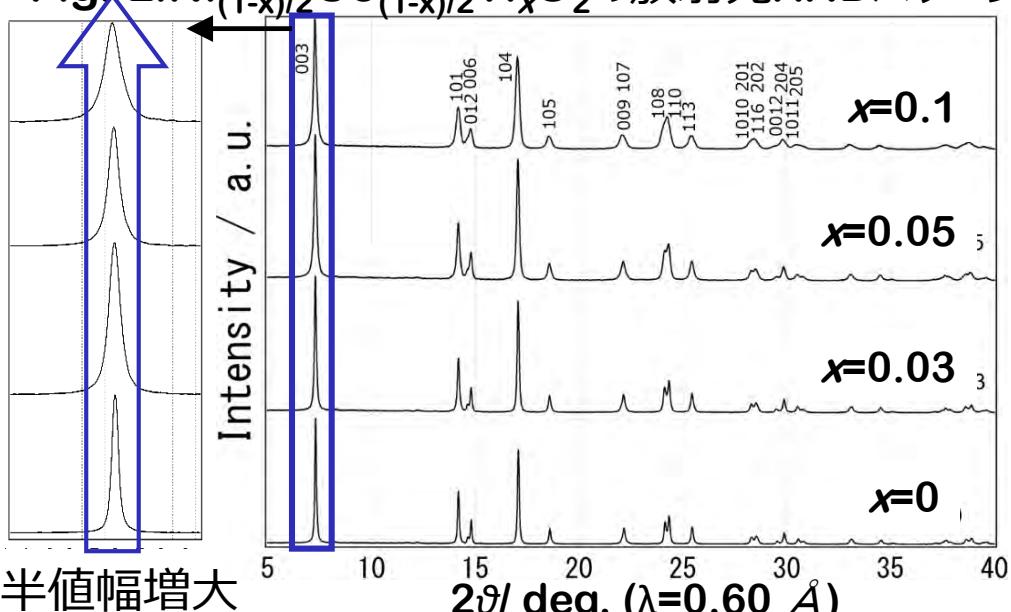


Fig. $\text{LiNi}_{(1-x)/2}\text{Co}_{(1-x)/2-0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_x\text{O}_2$ の放射光 XRD パターン

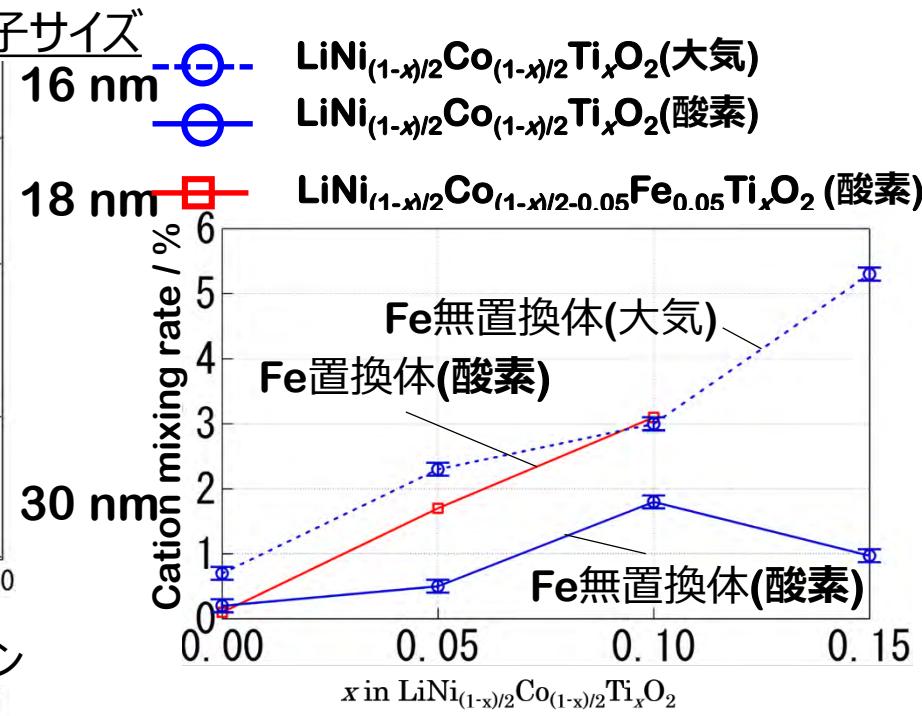


Fig. 各組成におけるカチオンミキシング率

- Ti置換と共に結晶子サイズ減少
- Fe置換でカチオンミキシング增加
- 大気雰囲気焼成の試料²⁾と比べカチオンミキシング率が減少
⇒ 酸素雰囲気が $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ 抑制

²⁾. Fujimoto et al., Sci. Technol. Adv. Mater., 12 (2011) 054203

擬三元系 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Fe})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 反応図および正極材料探索

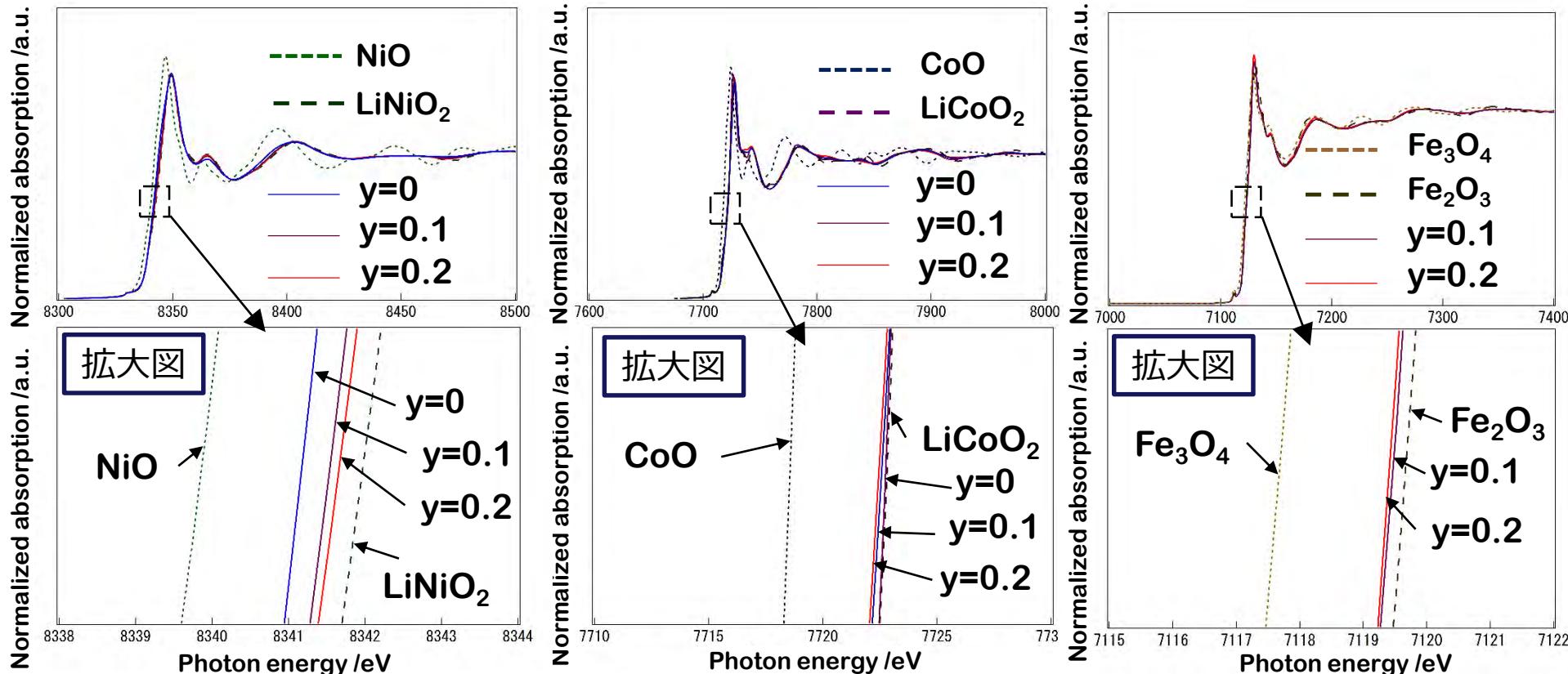


Fig $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.4-y}\text{Fe}_y\text{Ti}_{0.2}$ のNi,Co,Fe K吸収端を用いたXAFSスペクトル

Table $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.4-y}\text{Fe}_y\text{Ti}_{0.2}$ 各元素の平均価数

| 組成 | 平均価数 | | | Ti平均価数を 4価としたときの Li占有率 |
|-------|------|-----|-----|------------------------------|
| | Ni | Co | Fe | |
| y=0 | 2.8 | 3.0 | - | 0.88 |
| y=0.1 | 2.9 | 3.0 | 3.0 | 0.84 |
| y=0.2 | 2.9 | 3.0 | 3.0 | 0.84 |

- Niが一部2価の状態を取るのみでCo,Feはほぼ3価の状態
- Ti(IV)置換による電荷補償はLi占有率減少によりされることを示唆

擬三元系 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Ti})_2\text{O}_4$ 反応図および正極材料探索

■ MnをNi, Tiで置換した $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Ti})_2\text{O}_4$

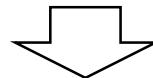
- Ni…Mnの溶解の抑制
作動電位の上昇^[3]
- Ti…サイクル特性の向上^[4]

遷移金属Ni, Mn, Tiの比を任意に変化させた
結晶構造データとその電極特性を取りまとめた
一連の報告なし

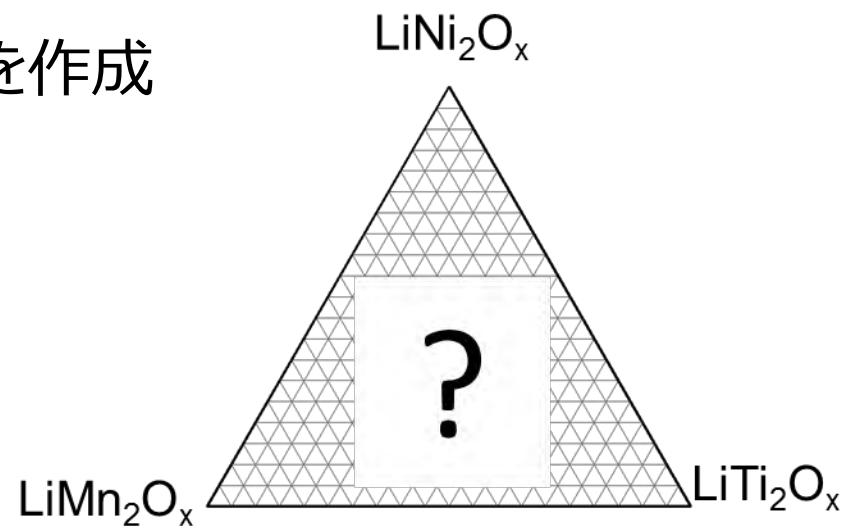
LiNi_2O_x - LiMn_2O_x - LiTi_2O_x 反応図を作成

+

電極評価

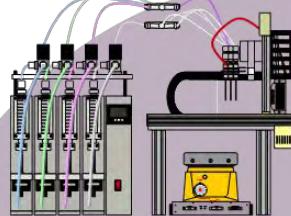


組成および構造データと
電極特性の相関を調査



擬三元系 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Ti})_2\text{O}_4$ 反応図および正極材料探索

M-ist Combi (材料合成)



Combi XRD (構造評価)



ICP-AES (組成分析)



"M-ist Combi"材料探索

竹内ら^[5]が開発した
CombiViewプログラム

Visualize

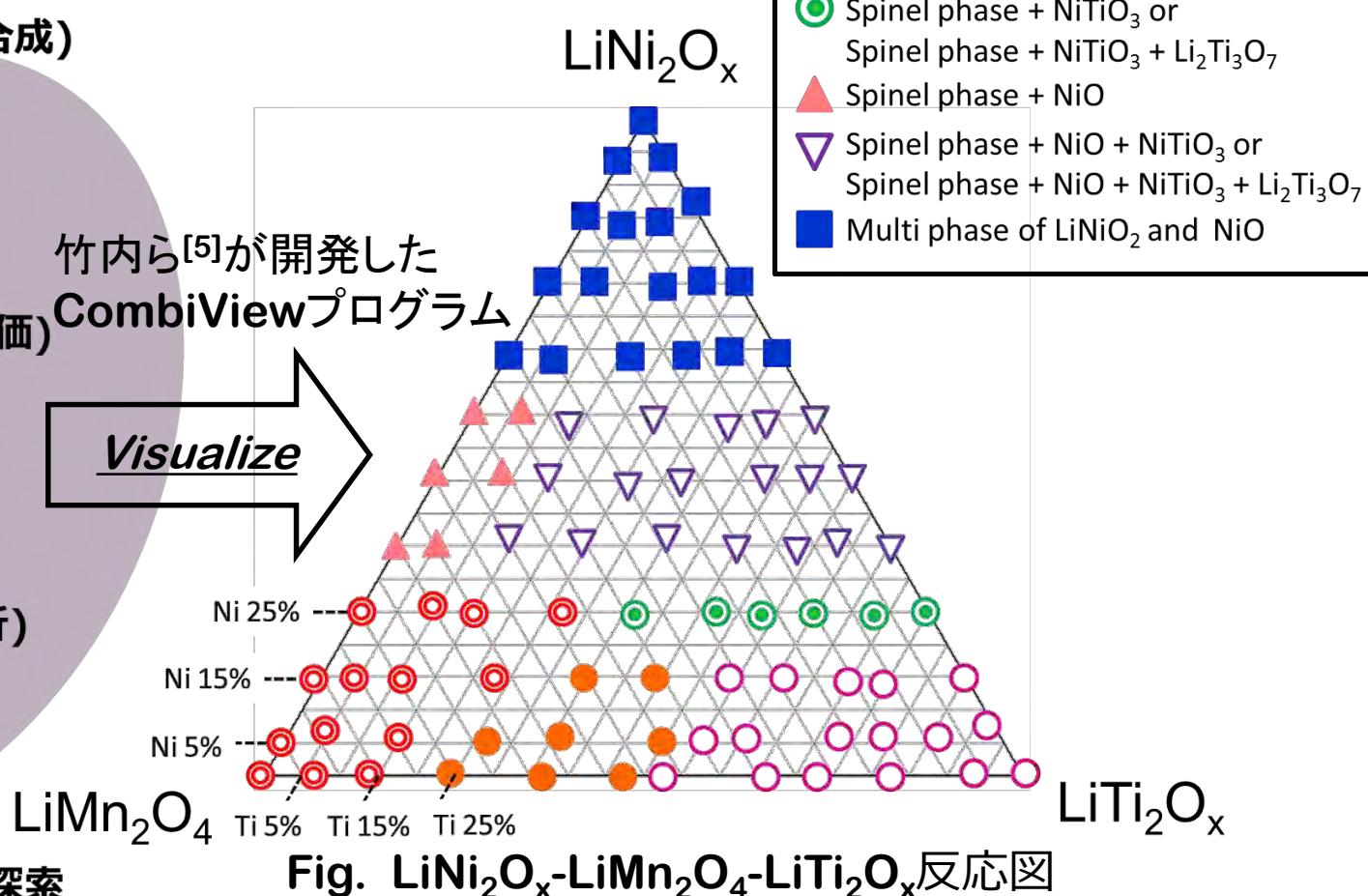


Fig. LiNi_2O_x - LiMn_2O_4 - LiTi_2O_x 反応図

擬三元系 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Ti})_2\text{O}_4$ 反応図および正極材料探索

Table リートベルト解析に用いた構造モデル

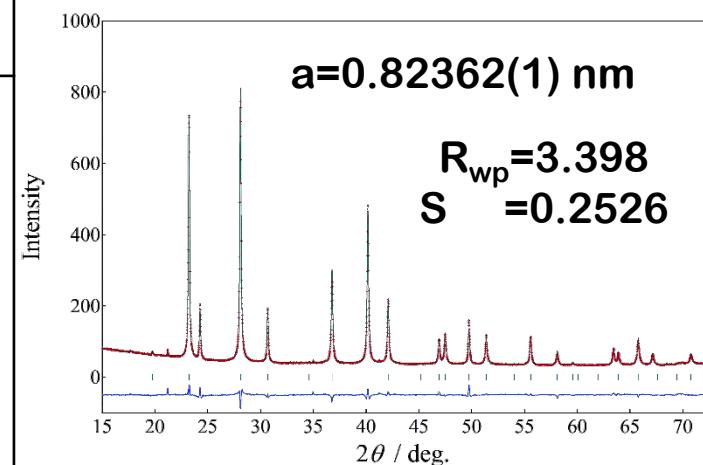
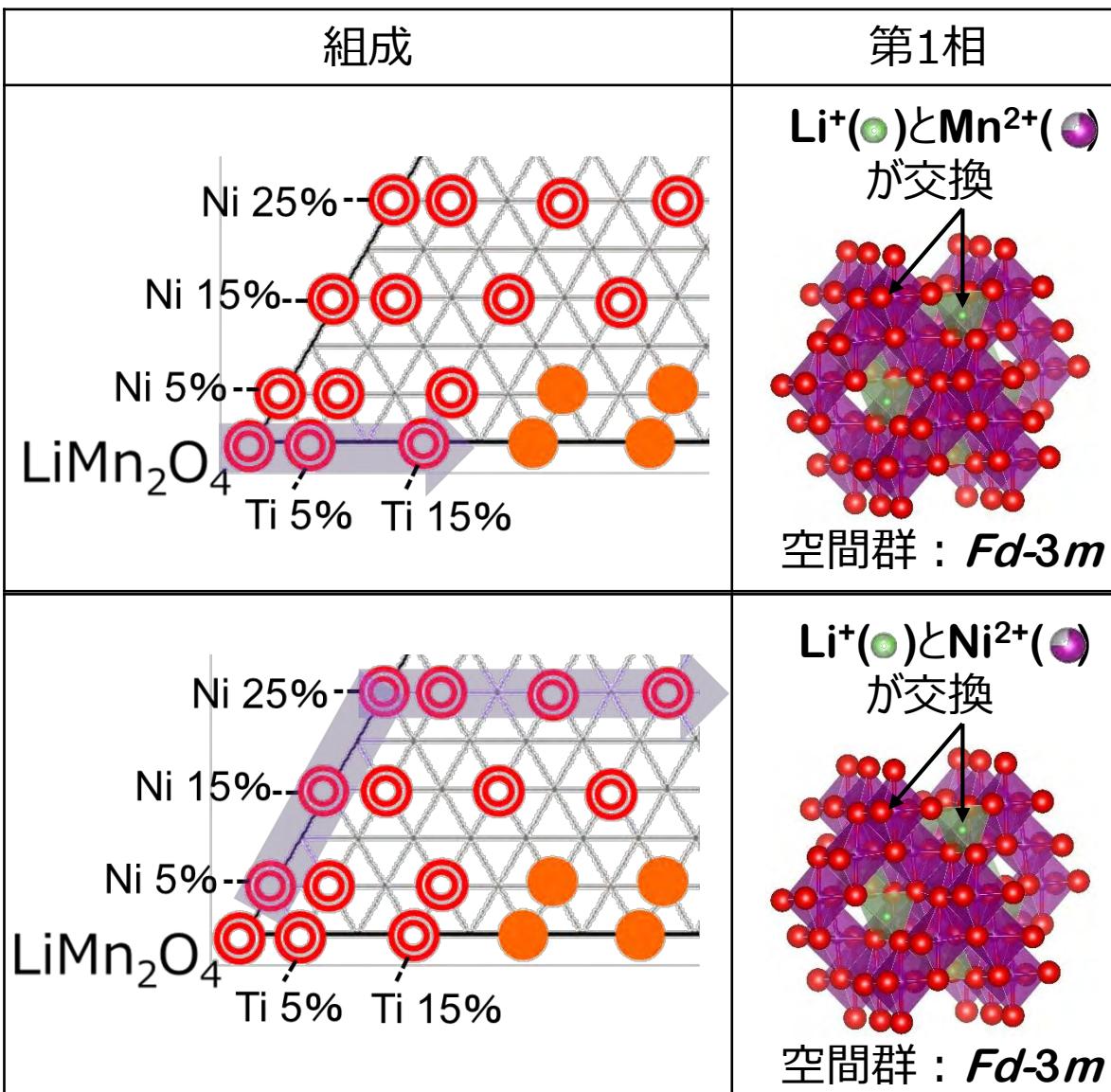


Fig. $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$ のパターンフィッティング

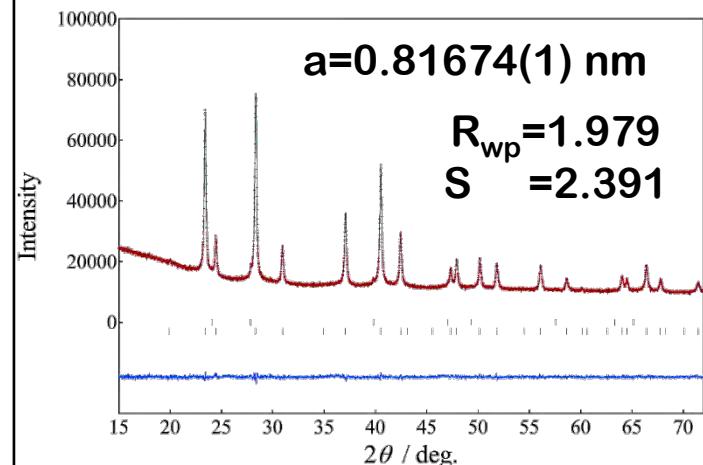


Fig. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ のパターンフィッティング

解析した全ての組成で良好なフィッティングが得られた

擬三元系 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Ti})_2\text{O}_4$ 反応図および正極材料探索

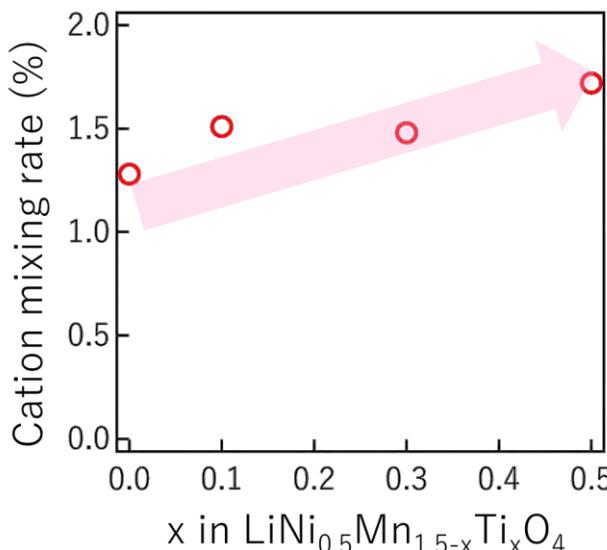
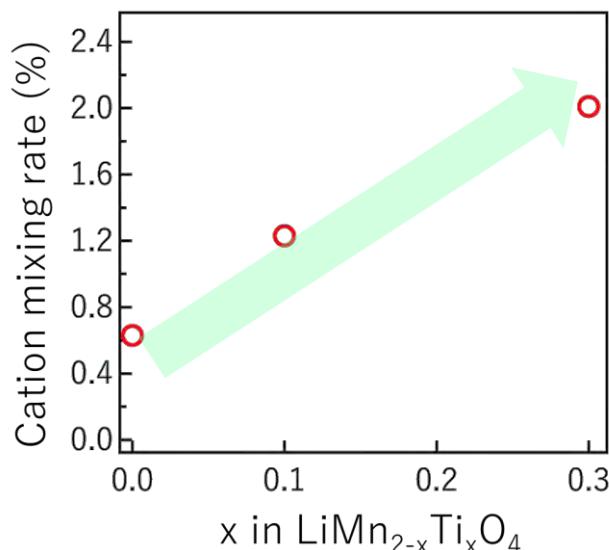
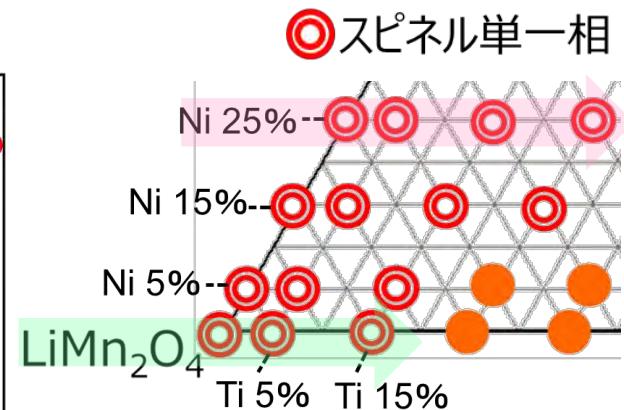


Fig. Ti量に伴う(a) $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, (b) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ のカチオンミキシングの割合の変化



リートベルト解析の結果

Ti置換量増加に伴い
カチオンミキシング増大

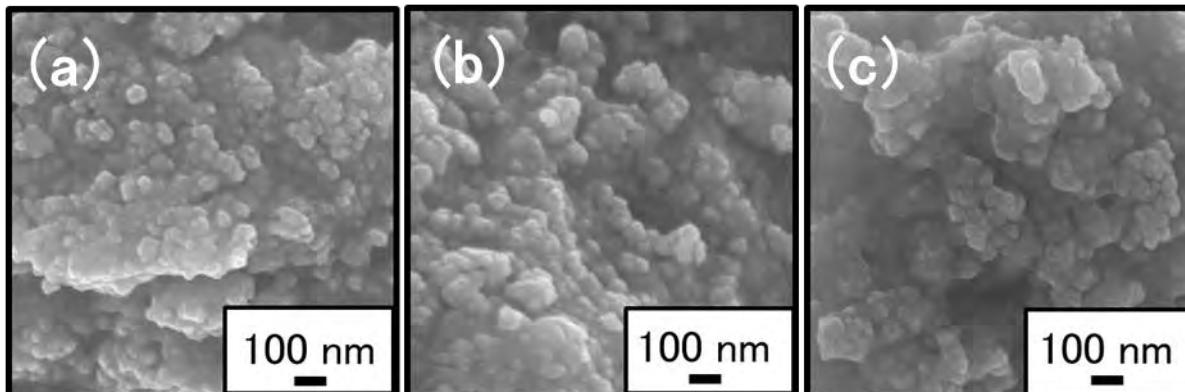


Fig. 静電噴霧堆積法により作製した $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ の
FE-SEM像(a) $x = 0$, (b) $x = 0.2$, (c) $x = 0.4$

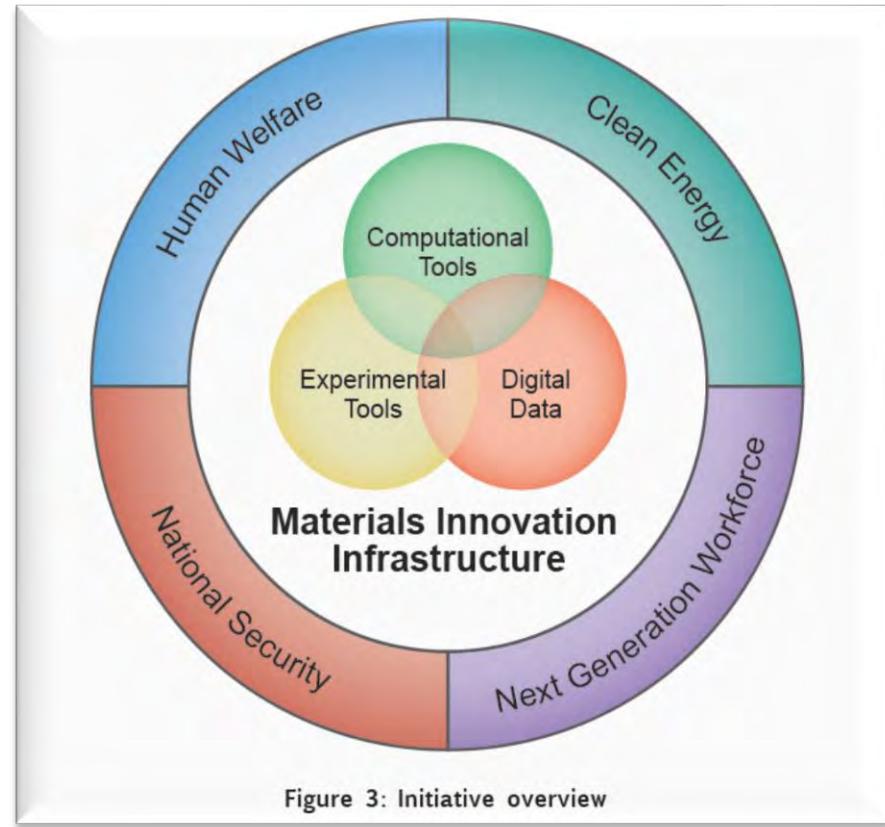
Table Scherrer法により算出した
結晶子サイズ

| 組成 | 結晶子サイズ (nm) |
|---|----------------|
| $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ | 24 |
| $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ | 27 |
| $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.1}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ | 27 |

30 nm程度の微粒子が得られた

Materials Genome Initiative
for Global Competitiveness

June 2011



Materials Genome Initiative (MGI)

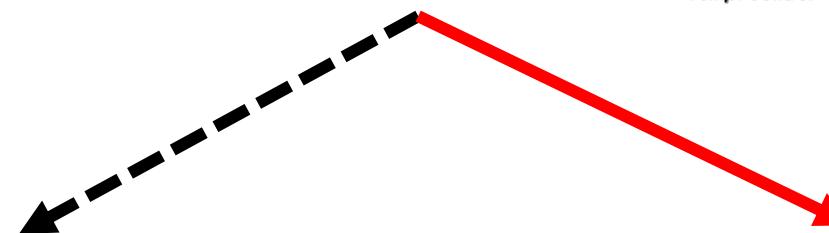
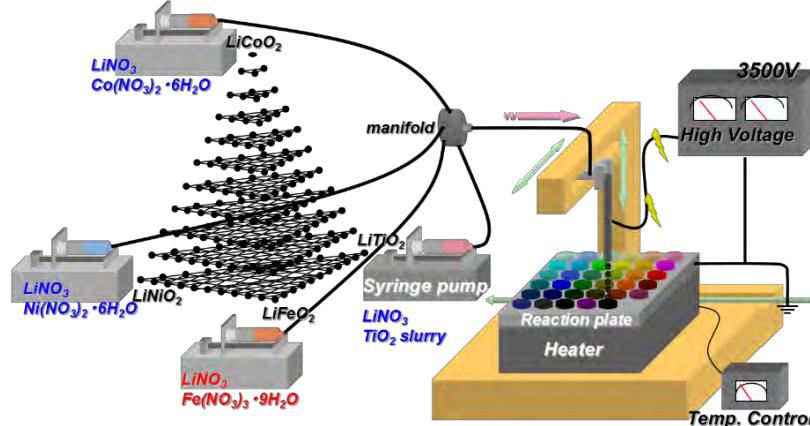
「計算科学ツール」

「データベースツール」

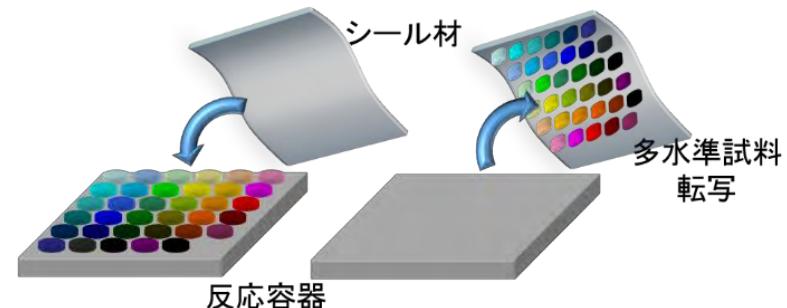
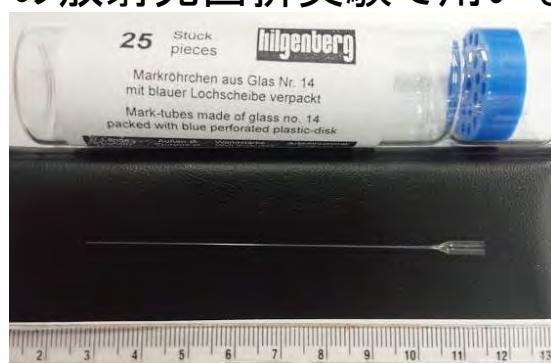
「材料高速合成・評価ツール」

の構築・融合が多成分系材料の高速材料探索に必要

マテリアルインフォマティクスへの展開へ向けて 粉体の放射光測定をより効率化できないか… 材料高速合成システムの概念図

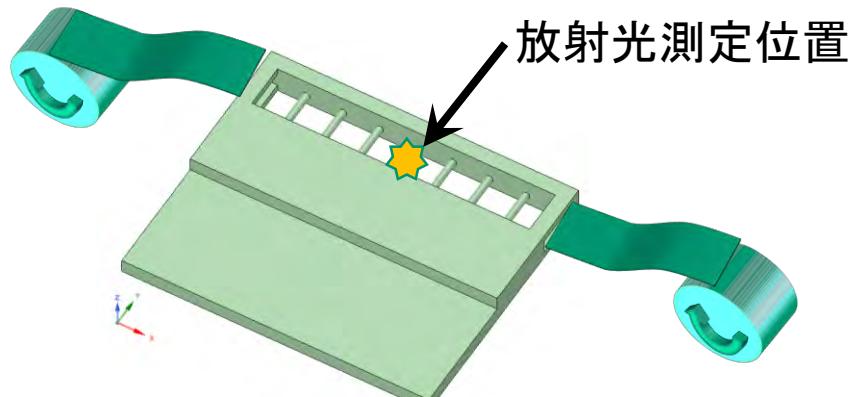


既存の放射光回折実験で用いるガラスチューブ 多水準試料群(ライブラリー)を
多水準試料群(ライブラリー)を
ポリイミドテープへ転写
テープ状へ加工



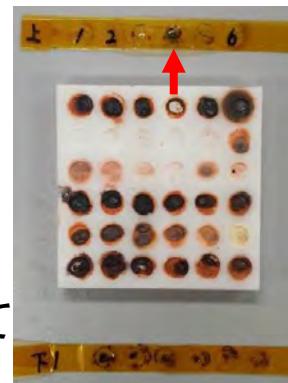
マテリアルインフォマティクスへの展開へ向けて 粉体の放射光測定をより効率化できないか・・

放射光簡易測定治具の概念図



試料を付着させたポリイミドテープをロール状にして
一定間隔で測定位置へ送り込み

写真左：ライブラリーをポリイミドテープへ転写
写真右：試料測定位置へ実試料を設置した状態



放射光測定位置

あいちシンクロtron光センター
BL5S2

