

 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of Report 2012/8/29
課題番号 Project No. 2012AM0012  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解析 実験責任者名 Name of principal investigator 今井英人 所属 Affiliation 日産自動車(株)	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 2012/6/29-7/2

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.
LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub> , LiFePO <sub>4</sub>

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ため、LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>, LiFePO<sub>4</sub>の基礎データおよびラミネート電池の充放電中の中性子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およびラミネート電池を測定するため、持ち込み機器として iMATERIA 用に開発した縦型試料交換機を用い、室温測定を実施した。ビーム強度は 270kW 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、約 0.8g の LiFePO<sub>4</sub> 粉末が 0.5h、ラミネート電池(約 0.5g の LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>) が 6.5h となった。測定時間の違いは、ラミネートによる中性子の吸収および、電極中に存在する水素量の違いに起因すると考えられる。ラミネート電池の回折図形の一例を図 1,2 に赤線で示す。比較のために前回の実験結果を青線で示す(前回結果と比較する為、測定条件に合わせて測定時間を調整した)。複雑なバックグラウンドを改善する為、ラミネート電池の回折パターンから、正極活物質のないラミネート電池の回折パターンを差し引いた。その結果、集電体(Al)のピーク等はほぼキャンセルされ、目的とするスピネル型活物質の回折図形を得ることができた(図 1)。このスピネル型活物質は、充電深度によって立方晶系の格子定数の異なる結晶相が観測される事が報告<sup>1)</sup>されており、前回と今回観測された回折ピークと良く一致した(図 2)。</p>

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

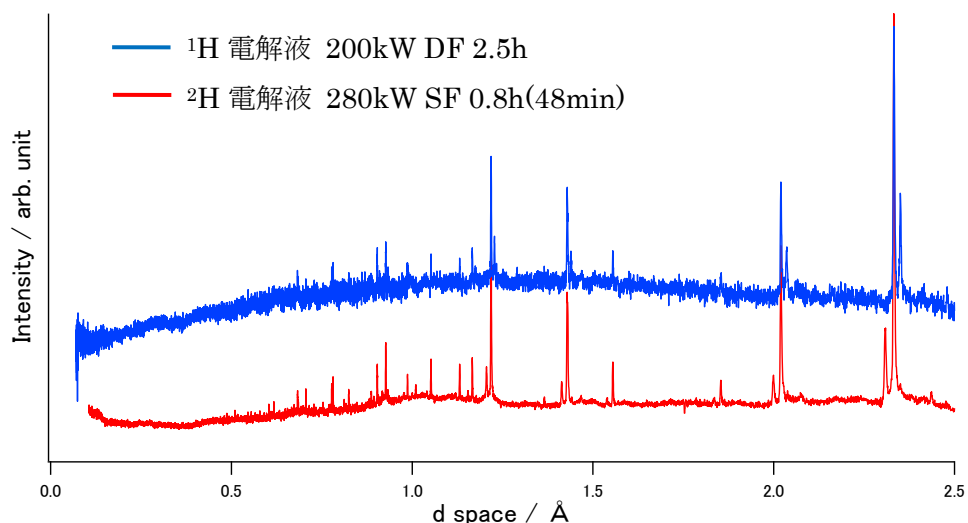


図1 ラミネート電池(LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>)の回折パターン

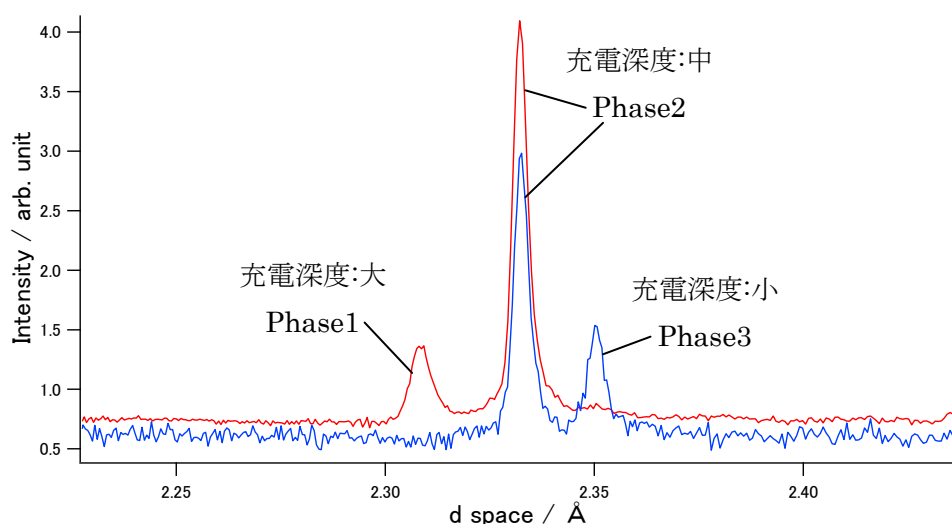


図2 立方晶 222 回折ピークの拡大図

今回、ラミネート電池の回折パターンを精度良く測定する為、重水素化電解液を用いた(図1・2赤線)。結果、前回実験(図1・2青線)よりS/B比が1.2倍、S/N比が6.5倍向上した。更なるラミネート電池の回折パターン向上には、電極中に含まれる水素の重水素化が有効であると考えられる。

今後は、精度の高い測定で回折強度情報を正しく得ることにより、充放電過程における活物質中でのリチウムを含む原子位置や、相変化等のその場観察を進めて行く。

### 参考文献

- 1) 佐藤他 2011年第52回電池討論会要旨集 p.81

