

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2012/9/12
課題番号 Project No. 2012AM0009 実験課題名 Title of experiment 高出力リチウム二次電池用正極材の中性子結晶構造解析 実験責任者名 Name of principal investigator 塩屋 俊直 所属 Affiliation 住友化学株式会社	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 2012/5/29

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. $\text{Li}_{1.23}(\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4})_{0.77}\text{O}_2$ 粉末およびそれを充放電処理した微量粉末

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. 【目的】 正極材の開発においては、一般に、コイン電池(正極活物質質量~10mg)等の小型電池を用いて特性評価が行われる。高性能な正極材を開発するためには、電気化学処理条件の違いによる結晶構造変化の違いを調べる必要がある。そのため、そのような電池が動作した状態での正極材の解析や、微量粉末試料での解析が可能になれば、正極材開発の加速が期待される。そこで、本実験では、通常測定で使用しているバナジウムホルダを用いて微量試料の測定を行った場合の課題を抽出することを目的とした。ここで着目するのは、バックグラウンド処理や回折データの質(S/N)についてである。 【実験方法】 $\text{Li}_{1.23}(\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4})_{0.77}\text{O}_2$ の未処理粉末と充放電試料を測定した。後者については、4.8V(vs. Li/Li+) 定電流定電圧充電後に 2.5V(vs. Li/Li+) 定電流放電した電池をグローブボックス内で解体し、Al 集電箔から分離して得られた粉末~20mgをバナジウムホルダ(6mmφx6cm)に封入した。未処理試料については、粉末をバナジウムホルダに満充填した。これら粉末について、室温、Single Frame にて回折測定を行った。
--

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

【結果】

満充填した未処理粉末の回折測定では、最大ピークカウントが 10,000 程度になるように測定時間を積算した(約 1 時間)。充放電処理粉末については、未充電粉末の 10 倍程度の測定時間とした(約 10 時間)。

(バックグラウンド処理)

実験終了直後にバナジウム空ホルダ回折データを使って実験回折データを処理したが、S/N の極めて悪い回折パターンしか得られなかった。種々検討した結果、ホルダに対するビーム照射高さが異なると、空ホルダ回折パターンが異なり、上手くホルダ成分を差し引けない場合があることがわかった(図 1)。適切な照射高さの空ホルダ回折データで処理した結果、構造解析に用いることが可能な回折パターンを得ることができた。バナジウムホルダを用いて微量試料を測定する場合は、測定試料と同じ照射位置での空セル回折データが必須となる。なお、今回の実験では、空ホルダ回折データは、別ホルダのデータを使用した。

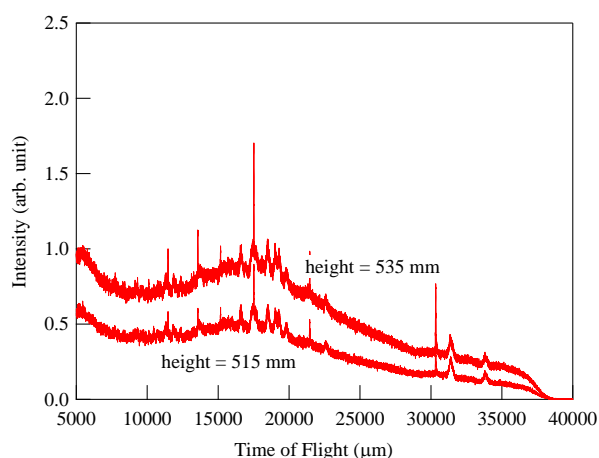


図 1 照射高さの違いによる BG の違い

(回折データの質)

$\text{Li}_{1.23}(\text{Ni}_{1.4}\text{Mn}_{3.4})_{0.77}\text{O}_2$ の未処理粉末と充放電試料の解析から、上記データ処理でどの程度まで精密結晶構造解析が可能かを検討した。ここでは、充放電試料について、XRD データの解析から得られていた結晶構造をもとに、酸素占有率と Li 占有率を中性子回折データで決定することを試みた。なお、XRD データの解析では、充放電試料は未処理粉末と同じ C2/m 構造モデルでフィッティングすることができていた。中性子回折データの解析の結果、格子定数は、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ の層状岩塩型に当てはめると $a=0.28728\text{nm}$ 、 $c=1.4208\text{nm}$ であった。また、酸素占有率=0.85 との結果が得られた。酸素占有率の値は、XRD データの解析で得られた酸素占有率と比較的良く一致した。

なお、Li 占有率については、本実験で得られたデータの S/N では、決定することはできなかった。回折データの主成分が空ホルダを含むバックグラウンドからのものであるため、測定時にはどの程度の S/N が得られているかの判断が難しかった。そのため、積算時間の設定を短くしてしまったことが原因と考えられる。また、充放電による結晶性の低下もみられており、これも十分な S/N が得られなかった原因の一つと考えられる。

【今後の課題】

現実的にはビームタイムは限られているため、必要な解析精度に応じて測定を打ち切る必要がある。これを、バナジウムホルダを用いた微量試料測定で行うには、以下の課題があると考えられる。

- ◆ ホルダ固体差によるバックグラウンド回折データの違いの検証: 極微弱なシグナルを抽出するために、質の高いバックグラウンドデータが必要となる。ホルダの個体差が無視できない場合、測定毎の空ホルダデータ取得か、より固体差が少ないホルダの準備が必要となる。
- ◆ 空ホルダ回折データの蓄積: 共用バナジウムホルダを使用するユーザーの共通データとして、照射高さ毎のバックグラウンドデータが整備されていれば、より有効にビームタイムを使用できると考えられる。
- ◆ 測定時にどの程度の S/N が得られているかをリアルタイムに把握できるような、測定中にデータ処理するシステムの構築
- ◆ よりバックグラウンドの小さいホルダ(例えば、Null Matrix TiZr 合金セル)の使用

