

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2014BM0004 実験課題名 Title of experiment 高エネルギー密度リチウムイオン電池用正極材の結晶構造解析 実験責任者名 Name of principal investigator 木村英和 所属 Affiliation 日本電気株式会社	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 2014/02/27

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.

<p>1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.</p> <p>正極活物質 ($\text{Li}_2(\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7})\text{O}_3$) をバインダー、導電助剤と混合し、集電体 (Al 箔) に塗布した。 この電極を正極として電池を作製し容量発現のための活性化処理後、充放電サイクルを行った。サイクル後、電池を分解して正極を取り出した。活性化および充放電サイクルによる構造変化、さらに充電状態/放電状態による構造の差異を比較するため、以下の 1)~5) の各試料を準備した。なお、初期状態として塗布後の試料をリファレンスとした。</p> <p>1) 活性化後充電状態 2) 活性化後放電状態 3) サイクル後充電状態 4) サイクル後放電状態 5) 塗布後(初期状態)</p>

<p>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> <p>(実験方法) 各試料を、直径Φ6mm のバナジウム円筒セルにインジウムシールにより封入した。中性子照射チャンバーにセットし、室温、TOF 法にて試料からの散乱中性子線強度を測定した。</p> <p>(結果) まず、活性化および充放電サイクルによる構造変化を調べるため、活性化後およびサイクル後と塗布後の試料間でのプロファイルと比較した。図 1 に放電状態でのプロファイル比較を示す。塗布後(初期状態)と活性化後の比較から、活性化処理によって結晶から酸素原子が脱離することに対応した格子の伸びが認められる。また、活性化後とサイクル後の比較においては、ほぼ同一のプロファイルを示し、今回の充放電サイクル数では明瞭な構造の変化は認められなかった。</p> <p>次に、充電状態/放電状態による構造の差異を調べるため、活性化後の充電状態と放電状態の試料間でのプロファイルと比較した(図 2)。ピークのシフトと強度変化が認められ、充放電によるリチウム原子の出入りに対応する格子の構造の変化を捉えているものと考えられる。さらに、サイクル後の活性化後の充電状態と</p>

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

放電状態の試料間でのプロファイルと比較した(図 3)。活性化後と同様にピークのシフトが認められるものの、強度変化については変化の程度が小さくなっており、サイクル劣化に伴うリチウム原子の出入りの程度の変化を示唆するものと考えられる。

今後、詳細な解析を行い、具体的な構造変化を明らかにする予定である。また、サイクル数の異なる試料を追加測定し、サイクル劣化の機構解明に繋げたい。

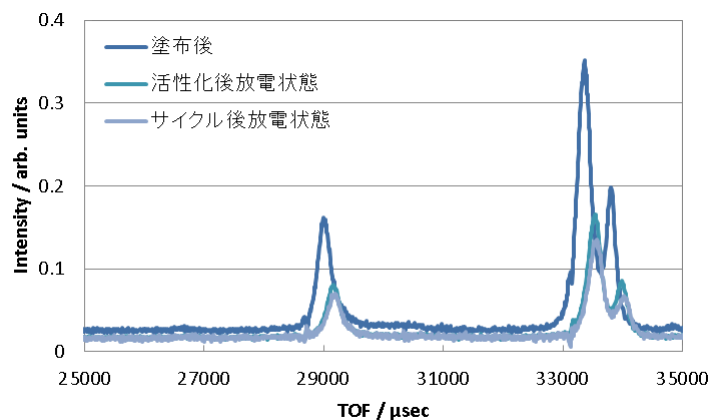


図 1 塗布後(初期状態)と活性化後、サイクル後のプロファイル比較

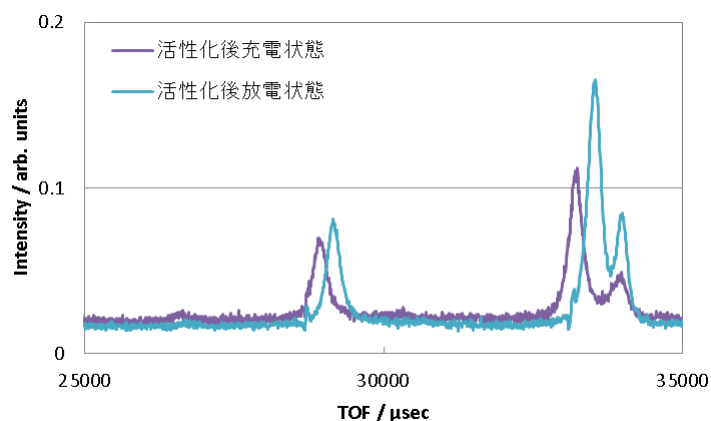


図 2 活性化後の充電状態と放電状態のプロファイル比較

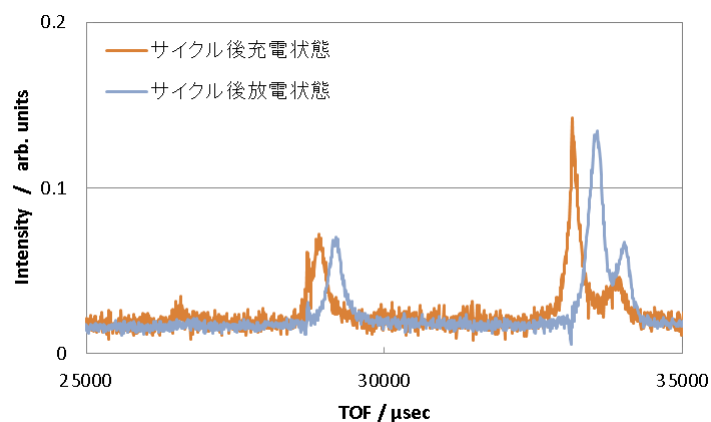


図 3 サイクル後の充電状態と放電状態のプロファイル比較