

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2014/5/20
課題番号 Project No. 2014BM0013 実験課題名 Title of experiment リチウムイオン2次電池正極材料の中性子回折 実験責任者名 Name of principal investigator 高尾 直樹 所属 Affiliation 株式会社日産アーク	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 3/20

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. <ul style="list-style-type: none"> ・⁷Li₂MnO₃ (500°C処理／粉末、電極シート、掻きとり品) ・⁷Li₂MnO₃ (1000°C処理／粉末) ・⁶Li₂MnO₃ (500°C処理／粉末) ・⁶Li₂MnO₃ (1000°C処理／粉末) ・(⁶Li/⁷Li)₂MnO₃ (500°C処理／粉末) ・(⁶Li/⁷Li)₂MnO₃ (700°C処理／粉末) ・(⁶Li/⁷Li)₂MnO₃ (1000°C処理／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.
<p>【実験方法】 測定は BL20 に設置されている茨城県材料構造解析装置(i-MATERIA)を用いた。試料をバナジウム管に封入し飛行時間法中性子回折(TOF 法)で測定した。本課題はメールインサービスで実施した。</p> <p>【実験結果】 Li₂MnO₃ の構造と電池容量の関係について調べることを目的として、異なる焼成温度(500°C、600°C、1000°C)で合成した ⁷Li₂MnO₃ と(⁶Li/⁷Li)₂MnO₃ の中性子回折を実施した。⁽⁶Li/⁷Li)₂MnO₃ は Li₂MnO₃ の ⁷Li の一部を ⁶Li に同位体置換し、負の中性子干渉性散乱長(fm)を持つ ⁷Li と正の fm を持つ ⁶Li を適当な割合で混合することにより、仮想的に fm を 0 にして Li サイトからの散乱を消去させたものである。得られた中性子回折パターンを図1に示す。1000°Cでは ⁷Li₂MnO₃、(⁶Li/⁷Li)₂MnO₃ とともに、17500usec と 20400usec 付近のピーク形状が変化しており、Li₂MnO₃ で構造に変化が起きていることを示唆している。引き続きリートベルト、MEM 解析を実施し、Li と遷移金属のサイト置換状況や O 欠損濃度など詳細な構造と容量・レート・サイクル特性との関係性を明らかにしていく計画である。</p>

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

また、充放電試験後の正極材料を精度よく測定するために必要なサンプル量の見積もり、および電極構成を決めることを目的として、電極状の正極材料の測定を行った。 ${}^7\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 粉末(焼成温度 500°C)にカーボンとバインダーを混ぜて作製した合剤電極シートの中性子回折パターンを図 2 に示す。集電箔から合剤電極部分を掻きとった試料(掻きとり品)のパターンも合わせて示す。今回測定に用いた合剤電極シートでは、掻きとり品と同程度の明瞭な回折パターンが観測され、構造解析が可能なデータが取得できることが確認できた。

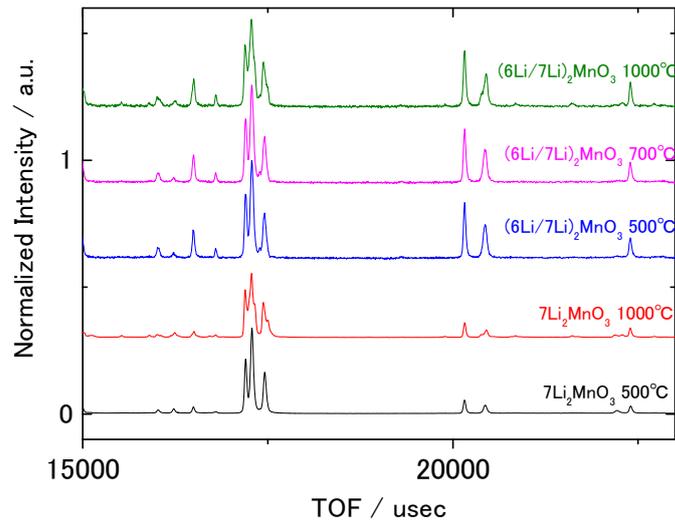


図 1 ${}^7\text{Li}_2\text{MnO}_3$ (500°C 、 1000°C)と $({}^6\text{Li}/{}^7\text{Li})_2\text{MnO}_3$ (500°C 、 700°C 、 1000°C)の中性子回折パターン

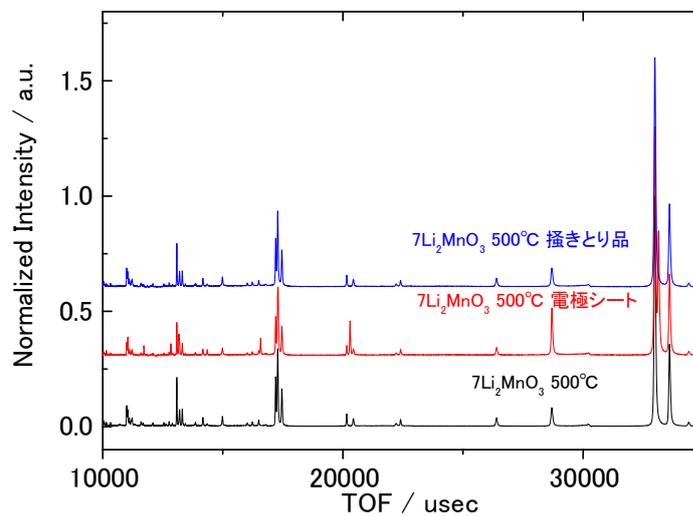


図 2 ${}^7\text{Li}_2\text{MnO}_3$ (500°C 、電極シート、掻きとり品)の中性子回折パターン