

 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2011BM0006  実験課題名 Title of experiment リチウムイオン電池用高容量正極材料の構造解析 実験責任者名 Name of principal investigator 平野辰巳 所属 Affiliation (株)日立製作所	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 2012/2/13-15、2012/3/19-21

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.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , $\text{Li}_2\text{MnO}_3$
--

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.  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目的で、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ の基礎データおよびラミレート電池の充放電中の回折パターンを取得することを目的とした。 効率的に多数の粉末およびラミレ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120kW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、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ が3h.、ラミレート電池( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ )が5h.、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ が3hとなった。測定時間の違いは、試料の焼成温度と結晶性の影響および、電池内部に存在する電解液中の水素に起因すると考えられる。回折図形の一例を図1に示す。複雑なバックグラウンドを改善する為、ラミレート電池の回折パターンから、正極活物質のないラミレート電池の回折パターンを差し引いた。その結果、集電体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(緑線)。しかし、充放電中の詳細な構造変化を明らかにするに足るピーク情報を得ることは、今回の実験では困難であった。
--

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

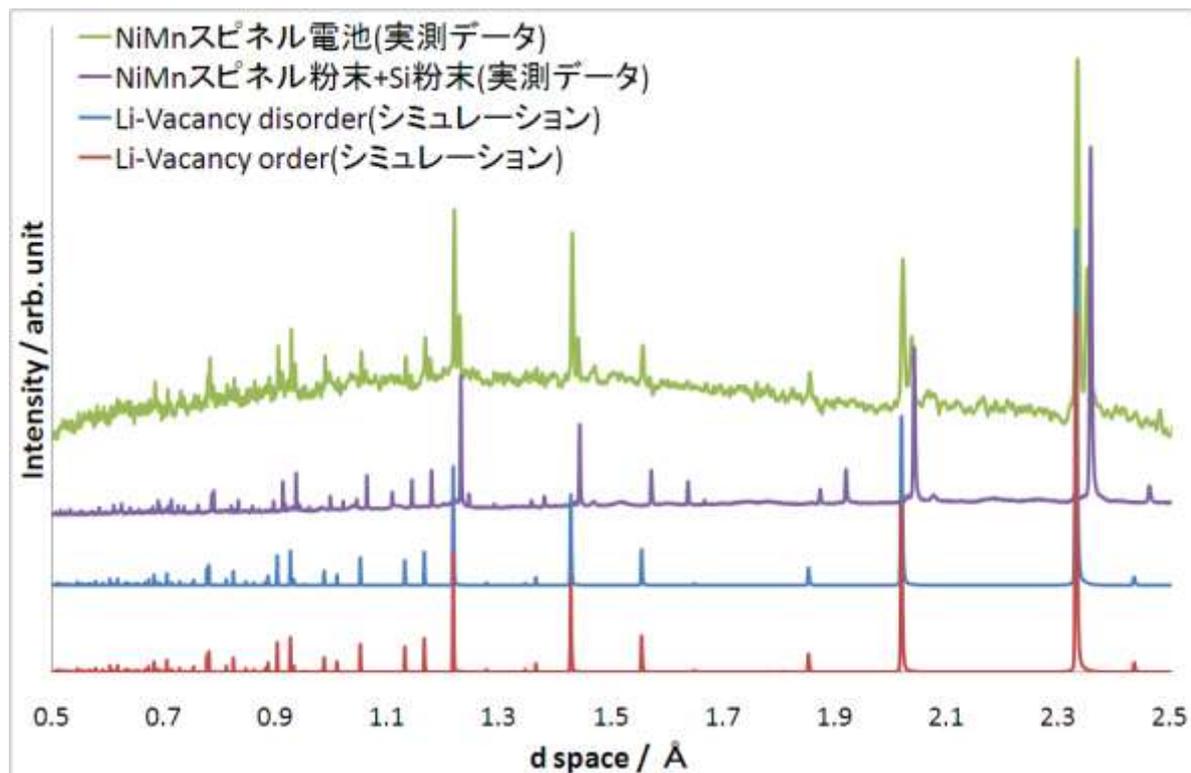


図1 ラミネート電池の回折パターンおよびシミュレーション結果

この主な原因は、水素の非弾性散乱によるバックグラウンドが強く、差分がうまくとれなかったためであり、今後は電解質を重水素化する等により改善を図る。

比較として、未充電電極から粉末を剥がし、Si粉末と混合した試料のパターンも載せる(紫線)。こちらはゼロ点がずれている(原因検証中)が、シリコンのピークを除いてほぼ同じパターンになっており、ラミネートセルでの測定でも回折が妥当に測定できていることが分かった。

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、リチウムの位置が特定できる中性子の強みを活かし、シミュレーション例にあるように活物質中でのリチウム配列に規則性が生じているかどうか等の検証を進めていく。

以下は、MLFで内部資料として使用します。(日本語可)

The following sheet is for internal use only. Description in Japanese is acceptable.

○論文等による成果発表の予定 (Your publication plan)

a) 発表形式 <sup>(*1)</sup> Publication style <sup>(*1)</sup>	b) 発表先(誌名、講演先) <sup>(*2)</sup> Publication/Meeting information <sup>(*2)</sup> (Name of journal/book or meeting)	c) 投稿/発表時期 <sup>(*3)</sup> Date of paper submission or presentation <sup>(*3)</sup>

【記入要領】(Instructions)

- (\*1) 原著論文、総説、プロシーディングス、単行本、特許、招待講演(国際会議)、その他口頭発表等、具体的な発表方法を示して下さい。  
Please describe planned publication and/or presentation style; *ex.* refereed journal, review article, conference proceedings, book, patent, invited talk, oral presentation *etc.*
- (\*2) 成果を発表する誌名、講演先を示して下さい。  
Please describe the name of journal or book you are planning to submit, or name of meeting you will make a presentation.
- (\*3) およその発表予定時期を示して下さい。(3月以内、6月以内、1年以内、2年以内、2年以上先、等)  
Please describe the estimated date of paper submission or presentation; *ex.* within 3 months, within 6 months, within 1 year, within 2 years, beyond 2 years, *etc.*

○成果になる予定が立たない場合の理由と今後の計画を記述してください。

In case you can not publish your results, please describe reasons and future plan.

(例:「論文になる十分な結果が得られなかった」、「複数回の実験が必要で次回の課題終了後に発表予定」、等)

基礎データの取得が目的であったこと、さらに、複数回の実験が必要であることから、今回得られたデータをすぐに論文にする予定はないが、よい結果が得られたと言える。