

 <b>茨城県</b> IBARAKI Prefectural Government <h2 style="text-align: center;">MLF Experimental Report</h2>	提出日(Date of Report)
<b>課題番号(Project No.)</b> 2018PM0020 <b>実験課題名(Title of experiment)</b> 不定比化合物電子・電池材料の結晶構造解析 <b>実験責任者名(Name of principal investigator)</b> 石垣 徹 <b>所属(Affiliation)</b> 茨城大	<b>装置責任者(Name of responsible person)</b> 石垣 徹 <b>装置名(Name of Instrument : BL No.)</b> BL20 <b>実施日(Date of Experiment)</b> 2018/12/17

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

### 1. 実験目的(Objectives of experiment)

本研究では、充放電中の材料の結晶構造変化を動作中中性子回折実験を実施することにより検討することを目的としているが、実電池としてラミネートセル電池を用いることを予定しており、活物質の量の少なさやビーム強度を勘案して、LMC(Li(Co, Mn, Ni)O<sub>2</sub>)を活物質として用いたラミネートセルを用いて、解析の検討を実施した<sup>5)</sup>。

### 2. 試料及び実験方法

Sample(s), chemical compositions and experimental procedure

#### 2.1 試料 (sample(s))

LMC 試料は、固相反応法による作成した。電極は LMO:AB:PVDF=8:1:1 で配合したものを Al 箔状に塗布した。負極にはグラファイト、電解液には 1mol/L LiPF<sub>6</sub> (EC/DEC =3/7) を使用している。この電池をアルミラミネートで封止した、ラミネートリチウムイオン電池セルを試料として用いた。



#### 2.2 実験方法(Experimental procedure)

ラミネートセル電池はラミネートセル用試料容器にセット

し、電極オプションを用いて 30 交換機を使用して測定を行った。充放電には東洋システム株式会社製、TOSCAT-3100K を使用した。

解析データの精度の向上を考えると、測定時間を長くする事が必要であると考えられたので、充電途中で充電を一時停止させ、長時間測定を行う事が一つの解決策であると考えられたため、ステップ状測定を行った。充放電は、電圧 2.7V~4.2V、電流 1.8~0.5mA にて実施、1 時間（もしくは一部 2 時間）の充電の後、3 時間の充電停止時間を取り、そのデータについて解析を実施する事にした。また充電前および充電後にも保持時間を取り、そこでのデータを充電前および充電後の回折データとした。

3. 実験結果及び考察（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 results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

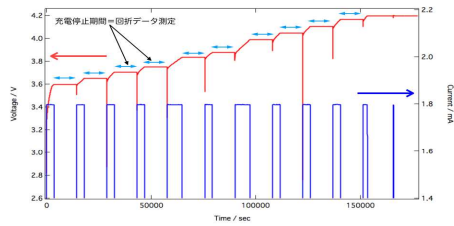


図 2-3-1-12 階段状測定 of 充電曲線

図 2-3-1-13 に各保持時間における回折パターンを示す。下から 2 番目（合計 2 時間の充電後）が空白になっており、また 3 番目（3 時間充電後）がパターンのばらつきが大きくなっているが、この時間にビーム停止が生じてしまった事によるものである。今回の測定に関しては、充電レートは 0.1C として、早いレートでの測定は行っていないので、基本的な振る舞いに関しては、以前の測定と良く一致しているパターン変化になっている。

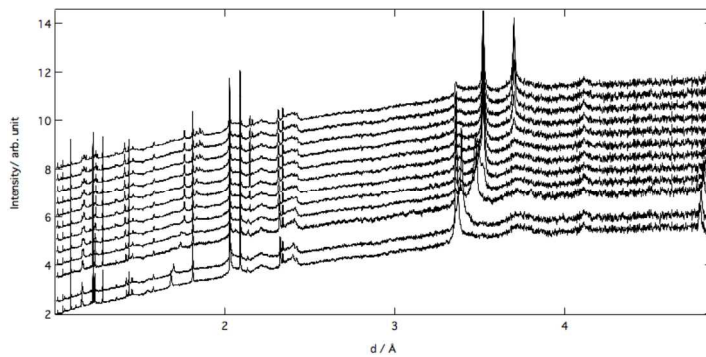


図 2-3-1-13 階段状測定の時分割データの回折パターン

和が生じている可能性が有り、この点についてはさらなる考察を行う必要が有ると思われる。なお、連続測定は 1 時間の時分割データであるが、ステップ状測定は 3 時間分の積算になるので、その分測定データのばらつきは少なくなっている。

図に以前の連続測定と今回のステップ状測定 of 回折パターンの 3.2 から 3.8 Å 付近の拡大図を示す。充電の進行に伴いグラファイトから層間に Li が挿入  $\text{LiC}_{12}$ ,  $\text{LiC}_6$  へと変化していく様子は両者とも一致しているが、細かいところでは少し振るまいが異なっているようにも見られる。充電を停止しての測定であり、その間に負極内で緩

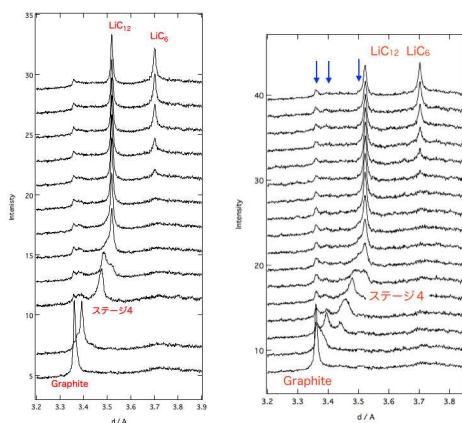


図 ステップ状測定時(1)と連続測定時(2)との負極の反射の時間変化

#### 4. 結論(Conclusions)

LMC を正極活物質とした、ラミネートセルリチウムイオン電池の充放電動作中中性子回折実験を行った。活物質が少ないラミネートセルではあるが、各相の質量変化や格子定数の変化を十分に確認する事が出来ている。