

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2009年8月7日
課題番号 Project No. 2009AP0013 実験課題名 Title of experiment 電池材料の標準試料を利用した中性子回折測定 実験責任者名 Name of principal investigator 佐久間 隆 所属 Affiliation 茨城大学	装置責任者 Name of responsible person 石垣 徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iMATERIA (BL-20) 実施日 Date of Experiment 6月19日

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. 1) 二次電池正極材料 $\text{Li}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 2) 二次電池正極材料 LiMn_2O_4

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>二次電池の電極材料および電解質材料の開発のため二次電池を研究するメーカーなどが協力し、中性子線を利用した電池材料の研究を図る目的で、リチウム電池材料の標準試料を利用した回折測定を行った。この実験を行う前に、いばらき量子ビーム研究センターで実験参加を希望する企業との研究会を開き、測定試料の選択、その測定順序、試料提供企業などを検討した。</p> <p>実験に使用した試料は、二次電池正極材料として各電池材料メーカーが興味をもつ、$\text{Li}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ および LiMn_2O_4 である。これらの試料は、リチウム電池共同実験として各参加企業から無償で提供されたものである。試料によっては、各企業独自で容器に封入したものと、茨城大学(フロンティアセンター石垣、理工学研究科佐久間)で封入したものとがある。$\text{Li}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ は、茨城大学により ϕ のバナジウム容器に試料を充填した。容器の長さは 65mm であるが、ビームを照射する長さは 20 mm 程度となる。充填した試料の重量は 2.94 gr である。</p>
--

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

加速器は 20 kW 運転されており、室温条件下で $\text{Li}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ は約 3 時間半の測定時間で、最大ピーク強度が約 7.5 kcts、 LiMn_2O_4 は約 3 時間の測定時間で、最大ピーク強度が約 12 kcts となった。1 個の試料の測定に約 3 時間を必要としたため、予想より少ない 2 種類の試料の実験にとどまった。しかし、これら 2 種類については、目的とする電池標準試料の構造解析に必要なとされる測定強度データは取得することができたと思われる。

実験中に、真空槽に試料を搬入するロボット機構が動作せず、手動で試料交換を行う必要が生じた。このため、真空槽の真空を破り、ハッチを開けて試料の付け替え、真空引きなどを行い、約 1 時間を必要とした。実験に参加した企業の電池材料担当者は、(ロボット機構が順調に動作していれば) 通常見ることのできない iMATERIA 装置、真空槽内の構造、試料支持機構などについて知見することができた。

測定データは d (Å) の領域として、0.4 から 2.6 程度に相当する回折強度となっている。現在、Z-Code プログラム (iMATERIA 解析ソフト) を用いて、空間群、格子定数、原子位置、熱振動パラメータなどとともに、iMATERIA 装置関数にともなうパラメータの決定を行っている。

これらの解析結果は、平成 21 年 9 月 14 日に東京の三菱総研で開催予定の「リチウム電池共同実験報告会」で実験参加企業に報告し検討する。今回の実験で得られた、試料測定時間、データの分解能をはじめ、データ測定法、測定データ、データ解析法などを共有し、各企業独自の中性子散乱実験に適用し、二次電池の開発に生かすことにしている。

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2011年3月2日
課題番号 Project No. 2009AP0013 実験課題名 Title of experiment 電池材料の標準試料を利用した中性子回折測定(後半) 実験責任者名 Name of principal investigator 佐久間 隆 所属 Affiliation 茨城大学	装置責任者 Name of responsible person 石垣 徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iMATERIA (BL-20) 実施日 Date of Experiment 2010年5月21日

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. 1) LiFePO_4 (試料提供先: 日立) 測定時間: 1h 2) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (試料提供先: ソニー) 測定時間: 20m 3) $\text{Li}_8\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ (試料提供先: 豊田中研) 測定時間: 50m 4) $\text{Li}(\text{CoNiMn})_{1/3}\text{O}_2$ (試料提供先: マクセル) 測定時間: 1h 5) LiFePO_4 (試料提供先: GSユアサ) 測定時間: 1h

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>二次電池の電極材料および電解質材料を開発している企業などが協力し、中性子線を利用した電池材料の研究を行っている。今回、5種類のリチウム電池材料の標準試料を利用した中性子線回折測定を実施した。この実験は昨年度に実施する予定であったが、加速器等の不調のため実施が今年度に繰り越されたものである。</p> <p>実験に使用した試料は、各企業と打合せ、5種類を選択した。これらの試料は、企業から無償で提供されたものである。試料は6φのバナジウム試料容器に封入された。</p> <p>加速器は120 kWで運転されており、最大ピーク強度が約1万カウントとなるようSFにて測定を行った。各試料の測定時間を1に、試料名、提供企業名とともに記述する。ほとんどの二次電池材料は、約1時間で測定が可能である。</p>

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

真空槽に試料を搬入するロボット機構がスムーズに動作し、自動で試料交換が可能であった。このため、実験時間のほとんどは、試料の測定時間となっている。

測定データは d (Å)の領域として、0.4 から 2.6 程度 (SF) に相当する回折強度となっている。Z-Code のリートベルト解析用プログラム (Z-Rietveld) を用いて、空間群、格子定数、原子位置、熱振動パラメータなどとともに、iMATERIA 装置関数にともなうパラメータの決定を行った。

これらの解析結果は、平成 22 年 8 月 6 日に東京で開催した「リチウム電池共同実験報告会」で実験参加企業に報告し解析結果を議論した。各試料の解析結果は以下のようにになっている。

- 1) LiFePO_4 では、ブラッグラインのピークがブロードになっているため、プロファイル関数の初期値をシャープなものとは異なる値で始める必要があった。
- 2) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ について単相を仮定した解析では、中性子回折強度の横軸 (TOF) の 33900, 30400, 17700, 13500 付近に指数のつかない反射線があった。2相を用いた解析から、 Li_2TiO_3 が不純物として含まれていることがわかった。
- 3) $\text{Li}_6\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ について Li 原子数を 6 個に固定した場合、リートベルト解析結果の収束が不十分であった。これに対し、Li 原子数を固定しない場合には良好な結果が得られることが判明した。データの解析結果の研究会で、合成準備の段階では試料のリチウム原子数は 5 であることが報告された。
- 4) および 5) の結果については、電池材料の標準試料を利用した中性子回折測定 (前半) および今回の 1) の結果とほぼ一致している。