

 茨城県 IBARAKI Prefectural Government <h2 style="text-align: center;">MLF Experimental Report</h2>	提出日(Date of Report) 2021/12/1
課題番号(Project No.) 2020PM2001 実験課題名(Title of experiment) 酸素の脱離・酸化還元を利用した高容量リチウム過剰遷移金属 酸化物の in situ 中性子回折測定 実験責任者名(Name of principal investigator) 井手本 康 所属(Affiliation) 東京理科大学	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) 2020/6/19～2020/6/22 2020/12/18～2020/12/21

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)
<p>2019年のノーベル化学賞によりリチウムイオン電池は、車両用・定置用電源として社会的にも注目されており、更なる用途拡大が期待されている。そのため、従来よりも高エネルギー密度を有するリチウムイオン電池の開発が必要である。そこで結晶構造解析に基づく新規正極材料の設計指針の確立が期待されているが、多くの先行研究は合成した活物質あるいは使用した電池を解体して抽出された電極を測定・解析の対象としており、充放電中の電池内部における正極の挙動については不明な点が多い。そのため、高精度の正極材料設計指針を確立することは困難を極めている。このような背景から、本研究では充放電中のリチウムイオン電池について in situ 中性子回折測定を実施し、電池内部における非平衡状態の正極材料の結晶構造に関する知見を得ることを目的とする。</p>
2. 試料及び実験方法
Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
2.1 試料 (sample(s))
<p>共沈法により Mn, Ni, Co 水酸化物を調整した後、LiOH・OH と混合後、900°Cで12時間焼成することで $\text{Li}_{1.17}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$ の合成を行った。</p>
2.2 実験方法(Experimental procedure)
<p>得られた試料の結晶構造は中性子回折測定を用いて解析した。試料を正極活物質としたラミネートセル型リチウムイオン電池を作成して in-situ 中性子回折実験を行った。</p>

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.

合成された試料の中性子回折パターンについて、リートベルト解析を実施した (Fig. 1)。これまでの報告したものと同様に $C2/m$ の空間群で高い解析精度が得られており、目的物質であることが確かめられた。

ラミネートセルを作成して in-situ 中性子回折実験を行った。測定条件を精査して充放電過程の中性子回折データを取得し、時間分割することにより (Fig. 2)、充放電過程の構造変化を検討した。得られた格子定数を ex-situ と比較すると、ほぼ同様の傾向を示すことが判明し、in-situ データとして有効であると判断される。重水素置換された電解液や特殊なラミネート材を使わずに、研究用途として一般的な構成で in-situ 中性子回折実験に世界で初めて成功したと考えられる。

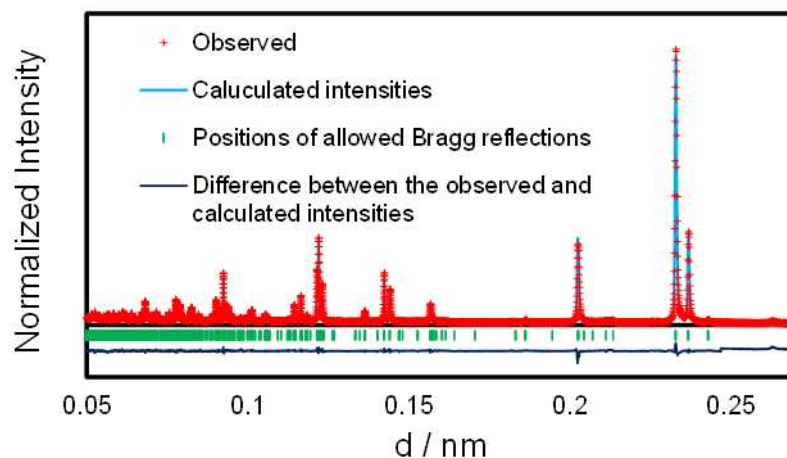


Fig. 1 Rietveld analysis for neutron diffraction patterns of $\text{Li}_{1.17}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$ ($R_{wp} = 10.7\%$, $R_e = 3.4\%$)

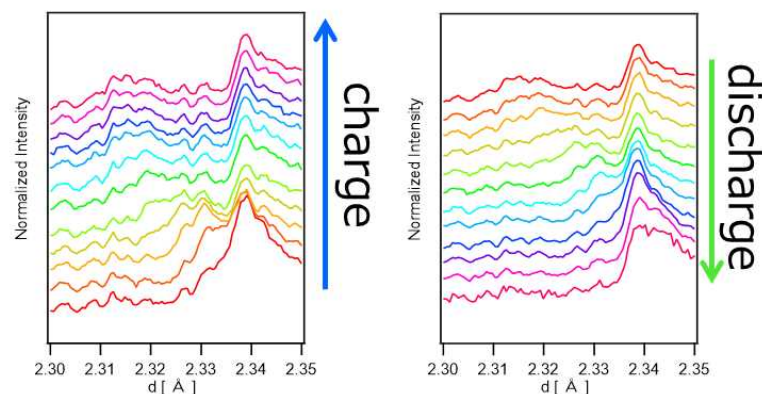


Fig. 2 In-situ neutron diffraction patterns for the laminated cell consisted of $\text{C}/\text{Li}_{1.17}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$

4. 結論(Conclusions)

2020年現在のJ-PARCにおける中性子出力において、一般的なラミネートセル構成でリチウム過剰正極材料の in-situ 中性子回折実験が有効であることが判明した。さらに高強度となれば、in-situ における結晶構造解析が可能となると予見される。