



## 重点 M3・イオン交換および熱処理による複合酸化物塩の価数制御

藤本憲次郎, 矢野仁実, 康本航洋, 北嶋友樹  
東京理科大学

キーワード：リチウム二次電池, 化学酸化, イオン交換, ハイスループット評価

### 1. 背景と研究目的

実験番号 20196070 および 20196071 では電池材料の充放電過程における結晶構造や価数変化の *ex-situ* 測定のため、2017P0202 および 2018P0104 で開発を報告してきた粉体試料群の連続測定治具を活用し、集電体と正極活物質が積層された試料形態のままでも、回折や XAFS データを収集できることを確認してきた。これまで回折実験では BL5S2 による透過型の回折測定であったが、反射による回折実験の可能性を調べるために、本実験ではポリイミドテープに粉体を付着させた試料に対し、BL8S1 により反射 X 線回折測定を実施した。

### 2. 実験内容

重点 M3 研究の目標として多元系試料群のハイスループット合成・評価・解析を掲げており、その達成のために、試料群は 5 mm  $\phi$   $\times$  0.3 mm の窪みを 36 箇所有する 35  $\times$  35  $\times$  5 mm ジルコニア製反応基板 (Photo 1) を使うことになる。そこで、この基板に試料群を充填し、まずはポリイミドテープで基板全体を覆ったものに対し、回折実験を行うこととした。なお、測定条件として、スリットサイズを 0.1  $\times$  0.5 mm、 $2\theta = 10 \sim 80^\circ$  の範囲を 4.7  $^\circ$  /min でスキャンさせた。



Photo 1 粉体を充填しポリイミドテープで被覆した反応基板

### 3. 結果および考察

Fig.1 は実験番号 2018P0104 の報告に用いたペロブスカイト型  $\text{CaMnO}_3$  粉末の回折データをリートベルト解析した結果を示す。BL5S2 を利用したキャピラリー充填試料の回折データと比較し、格子定数が 0.1% 程度のずれを生じ、双方の回折位置のデータより「反応基板を被覆するポリイミドテープの厚み分の補正」もしくは「測定時の高さ合わせ手法の規格化」により改善できることがわかった。

今回は透過法とは異なる測定方法での解析精度と実利用に向けた試料準備の最適化探索が主たる目的であったが、実験番号 2018P0104 のような粉体試料をテープへ付着させ、カセットテープ状に試料群を連続測定することが困難な試料形態では、写真 1 に示すように、ハイスループット合成装置で得られた試料を基板から取り外すことなく回折測定が可能であった。

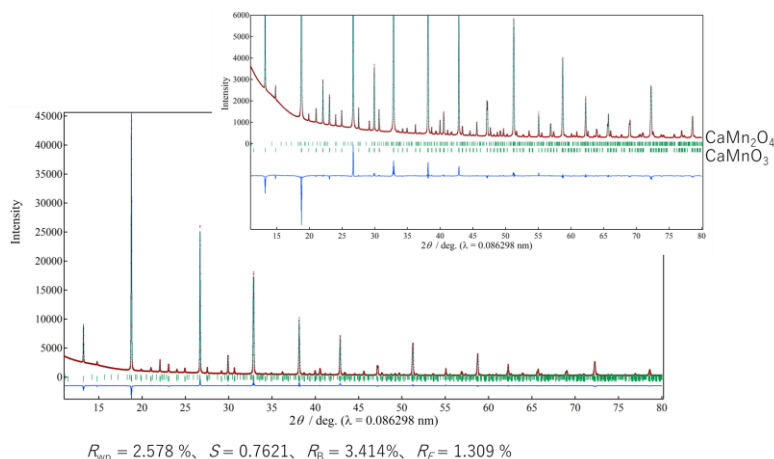


Fig.1  $\text{CaMnO}_3$  粉末のリートベルト解析結果