


|   |   |
|---|---|
|  <b>茨城県</b><br>IBARAKI Prefectural Government <h2 style="text-align: center;">MLF Experimental Report</h2>   | 提出日(Date of Report)<br>平成29年4月27日   |
| 課題番号(Project No.)<br>2016AM0015<br>実験課題名(Title of experiment)<br>中性子小角散乱による Li 電池の充放電に伴う<br>ミクロ構造変化の解析<br>実験責任者名(Name of principal investigator)<br>石井 慶信<br>所属(Affiliation)<br>(一財)放射線利用振興協会 | 装置責任者(Name of responsible person)<br>石垣 徹<br>装置名(Name of Instrument : BL No.)<br>茨城県材料構造解析装置 (BL20)<br>実施日(Date of Experiment)<br>・平成28年11月 13日<br>・平成29年 3月 7日 |

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.

|   |
|---|
| <p>1. 実験目的(Objectives of experiment)</p> <p>Li 電池の耐久寿命を、負極のフラクタル構造、電解質と負極及び正極間の中間遷移相構造などの大きなスケール(数ナノ~数十ナノ)の構造変化から、明らかにするための研究手法の開発を行う。</p> <p>具体的には、Li 電池の正極、負極、電解質、セルパックの構成要素ごとの小角散乱実験及び電池セル全体について的小角散乱測定を行い、最終的に Li 電池充放電過程をその場観測するための中性子小角散乱測定技術及び解析技術の熟成を目指すと共に電池劣化のメカニズムを探る。</p>   |
| <p>2. 試料及び実験方法</p> <p>Sample(s), chemical compositions and experimental procedure</p> <p>2.1 試料 (sample(s))</p> <p>(1回目実験)新品の充電及び放電後の2種の電池、100 回の充放電を繰り返した後の充電及び放電後の2種の電池、を分解して得た各要素材料(正極材、負極材、金属材、など)の計11試料。</p> <p>(2回目実験)新品及び300回の充放電を繰り返したラミセル型 Li 電池パック(新品の充電及び放電後の2種の電池、300回の充放電後に充電及び放電後の2種の電池)の計4パック</p> <p>2.2 実験方法(Experimental procedure)</p> <p>(1回目実験)電池の各要素材料を iMATERIA 小角散乱用のそれぞれの試料ホルダーに充填し、中性子小角散乱実験を行った。測定時間は、陽子出力 150KW 下、11 試料で 24 時間であった。</p> <p>(2回目実験)ラミセル型 Li 電池パックを大気圧チャンバーにセットして、中性子小角散乱実験を行った。実験時間は 19 時間であった。</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.

#### (1 回目実験)

Li 電池評価セルで充放電を行い、その前後の散乱強度の変化を確認した。図1は新品の充電後および放電後の負極(グラファイト)からの散乱である。1 nm<sup>-1</sup> 以上の領域は、充放電後で散乱強度が異なる。この主因は試料セルに含まれた電解液量の違いによると考えられる。1 nm<sup>-1</sup> 以下の領域において、放電後の散乱強度が僅かに大きい。ただし、その変化は小さいため、オペランド測定により、精密な散乱強度の変化を精密に求めることが必要であることが示唆された。また、LA バンクにて同時に観測された広角回折(20nm<sup>-1</sup> 近傍)によりピーク位置のシフトが確認できる。この結果より、充放電に伴う Li の脱挿入によるが、その観測が同時に可能であることを立証された。図2は新品および100サイクル試験後の負極について、充電状態での散乱プロファイルの比較である。100サイクル試験後では散乱強度の増加が確認できる。Li 電池の劣化の要因として、負極に形成する SEI(solid electrolyte interphase)が挙げられる。SEI が形成したことで、散乱強度が増加したと推定される。

#### (2回目実験)

オペランド測定の予備検討実験として、ラミセルにパックした Li 電池の小角散乱を実施した。また、分解能の高い広角回折の取得を目指し、試料を約 30° 傾け、小角・広角散乱の同時測定を実施した。その結果、試料の傾きのありなしに関わらず、同質の小角散乱がえられることが確認された。また、大気圧チャンバーを通して、SE バンクでも広角散乱パターンが観測されることが確認でき、小角・広角同時散乱が可能であることを立証した。劣化品の性能は80%まで低下し、SEI の形成が進んだと推定されるが、劣化品の小角散乱強度は著しく増加しており、SEI 形成の定量評価の可能性が示唆された。

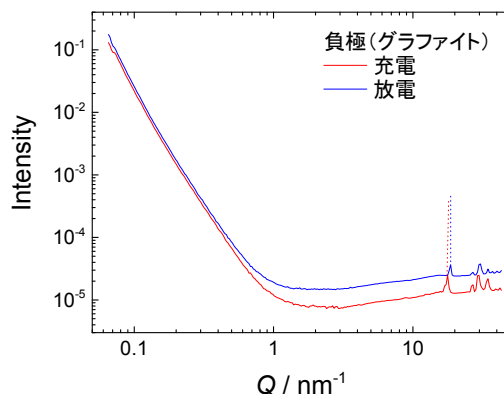


図1 新品の充電後および放電後の負極材の中性子小角散乱

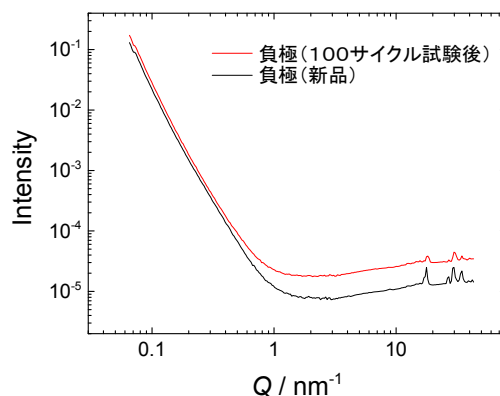


図2 新品と 100 サイクル試験を経た充電後の負極材の中性子小角散乱

### 4. 結論(Conclusions)

- 1) 充放電に伴い、負極の散乱強度は僅かに変化する。これは Li の脱挿入に伴う散乱強度の変化に起因すると予想される。
- 2) 小角用自動試料交換機を用いた場合、小角バンクとLAバンクの同時測定により、小角・広角散乱を同時に測定できることが確認された。
- 3) 小角用大気圧チャンバーを用いた場合、小角散乱に加え、SE バンクによる高分解能の広角散乱が測定可能となることが確認された。
- 4) SEI に起因すると推定される小角散乱の検出に成功した。

以下は、MLFで内部資料として使用します。(日本語で記載)

The following sheet is for internal use only. Please describe in Japanese.

○実験成果の効果(学術的価値、産業応用上の意義、社会的意義、教育的意義等)を記述下さい。

Please describe merits of the experiment (scientific merits, industrial application merits, social merits, educational merits, etc.).

Li 電池のエネルギー密度(容量)や耐久性能の向上が望まれている。このような背景の下、本実験が Li 電池の耐久寿命を負極のフラクタル構造、電解質と負極及び正極間の中間遷移相構造などの大きなスケール(数ナノ~数十ナノ)の構造変化から明らかにしようとするものであることから、その実験技術、解析技術、得られる成果などは産業界のみならず学术界にも貴重なものとなる。従って、本実験で得られた成果は中性子産業応用上すこぶる意義深い。

○論文等による成果発表の予定(Publication of results)

| a) 発表形式 <sup>(*1)</sup><br>Publication style <sup>(*1)</sup> | b) 発表先(誌名、講演先) <sup>(*2)</sup><br>Publication/Meeting information <sup>(*2)</sup><br>(Name of journal/book or meeting) | c) 投稿/発表時期 <sup>(*3)</sup><br>Date of paper submission<br>or presentation <sup>(*3)</sup> |
|--|--|---|
| 発表の予定はない。<br>しかし、測定試料の提供を受けた共同研究者が発表するのはこの限りではない。            |  |   |

【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)

iMATERIA 装置を利用して、Li 電池の劣化現象の一端を中性子小角散乱の実験で捉えることが出来た。論文発表は行わないが本実験遂行過程で取得した測定技術及び解析技術が非常に有用と思われるので、産業界への中性子利用支援に役立てる。