 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日(Date of Report) 平成30年9月11日
課題番号(Project No.) 2017AM0019 実験課題名(Title of experiment) 中性子小角散乱による Li 電池の劣化メカニズムの解析 実験責任者名(Name of principal investigator) 石井 慶信 所属(Affiliation) (一財)放射線利用振興協会	装置責任者(Name of responsible person) 石垣 徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) 茨城県材料構造解析装置 (iMATERIA): BL20 実施日(Date of Experiment) 1 回目:平成 29 年 11 月 6 日(14 時間) 2回目:平成30年2月13日(12時間) 3回目:平成30年3月16日(24時間)

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>2015 年度に Li イオンバッテリー (LIB) を構成する部材別の小角散乱強度特性を取得し、2016 年度には部材別に中性子回折及び小角散乱強度の同時計測技術を培った。また、劣化が進むと負極のグラファイトにおけるフラクタル界面の変化や正極・負極と電解質界面において中間遷移相 (interphase) の形成を指摘してきた。これらの実験に引き続いて、本実験では Li イオン電池の劣化メカニズムを明らかにするための中性子ビーム利用技術の更なる向上を図ると共に、劣化率の異なる各部材についての ex-situ 測定から構造データを得る。更に、LIB パックの充電、放電 in-situ 中性子回折強度および小角散乱強度の同時計測を行い LIB パックの構造変化データを得る。</p>
2. 試料及び実験方法
Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
2.1 試料 (sample(s))
<p>1 回目:① コンバージョン型 LIB 正極(新品、劣化率 10%、15%、20%、50%)・・・計 5 試料                  ② 硫化物型 LIB 正極(新品、劣化率 10%、20%、40%)・・・計 4 試料                  ③ 従来型 LIB 正極(新品、劣化率 20%、50%)・・・計 3 試料                  ④ 従来型 LIB 負極(新品、劣化率 20%、50%)・・・計 3 試料</p> <p>2 回目: 従来型 LIB パック(横 50mm × 縦 90mm × 厚 0.5mm、新品)・・・1 個                  3 回目: コンバージョン型 LIB パック(横 50mm × 縦 90mm × 厚 0.5mm、新品)・・・1 個</p>
2.2 実験方法(Experimental procedure)
<p>茨城県材料構造解析装置 (iMATERIA):BL20 を用いて高角中性子回折及び小角散乱強度の同時計測を行なった。なお、in-situ 実験では LIB 用試験器を用いて充電(又は放電)を行いながら実験を行った。1 回目の実験は陽子ビーム出力が 400KW で 14 時間、2 回目及び 3 回目の出力は 500KW で、それぞれ 12, 24 時間。</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.

茨城県材料構造解析装置 (iMATERIA) の小角散乱グループが開発した高角中性子回折強度と小角散乱強度を同時に計測する手法を用いて、従来型 LIB (正極:  $\text{LiCoO}_2$ 、負極: グラファイト) の充放電 in-situ 実験を行った。従来型 LIB パックの劣化に伴う中性子小角散乱の強度変化を図1に示す。この図から小角散乱の Porod 領域の散乱強度が変化していることが判る。これは充放電が進むと負極のグラファイトにおけるフラクタル界面の変化や正極・負極と電解質界面で interphase 形成が生じることによると考えられる。また、中性子小角散乱の Porod 領域から求めた界面のフラクタル次元変化を図2に示す。この図から、Porod 領域のフラクタル次元は2次元的なスムーズな界面構造が維持されることが判る。一方、フッ化物型 LIB についての同様な測定を行った結果、図2とは異なり界面構造の変化が生じることが判った。更に、グラファイト陰極についての高角中性子回折線測定を行った。結果を図3

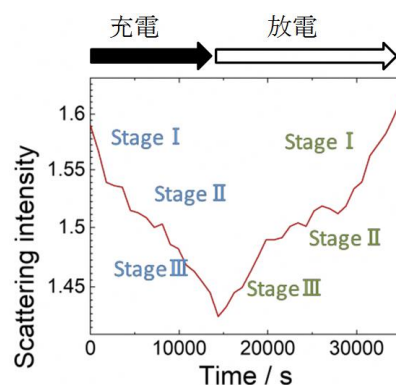


図1.  $\text{LiCoO}_2$  (正極) — グラファイト (負極) の二次電池の劣化に伴う中性子小角散乱の強度変化

に示す。この図から、グラファイト陰極ではいくつかの炭化リチウムが生成・消滅していることが明らかになった。

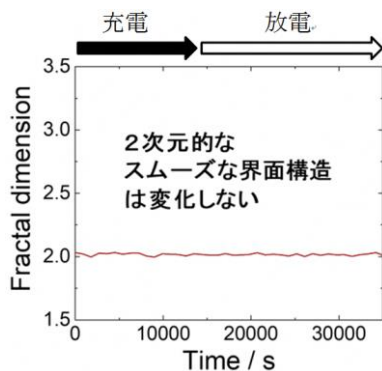


図2.  $\text{LiCoO}_2$  (正極) — グラファイト (負極) の二次電池の劣化に伴う中性子小角散乱の Porod 領域から求めた界面のフラクタル次元の変化

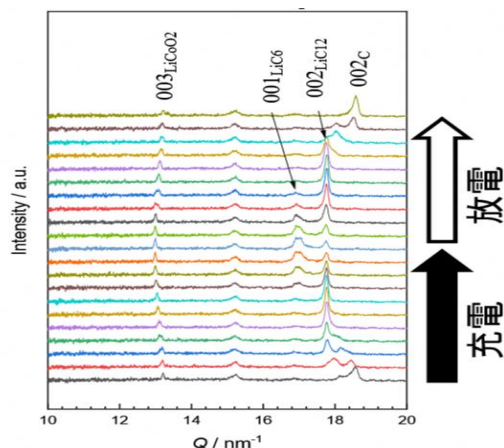


図3. 従来型 LIB におけるオペランド広角散乱充放電に応じて炭化リチウムが生成消滅する。

### 4. 結論 (Conclusions)

1. 従来型 LIB において充放電が進むと、負極のグラファイトにおけるフラクタル界面の変化が起きる。
2. 従来型 LIB について、充放電が進むと、正極・負極と電解質界面で interphase 形成が起きる。
3. 中性子小角散乱の Porod 領域から求めた界面のフラクタル次元変化から、Porod 領域のフラクタル次元は2次元的なスムーズな界面構造が維持される。
4. LIB セル全体の構造解析を総合的に評価するには、ラミネートセル平面に対して中性子ビームを  $70^\circ$  入射にすることで、小角散乱と  $90^\circ$  バンク (SE バンク) での高分解能回折を同時測定することが重要であることを実証した。