

 MLF Experimental Report	提出日(Date of Report) 平成31年6月21日
課題番号(Project No.) 2018AM0024 実験課題名(Title of experiment) 中性子小角・広角散乱のオペランド同時測定によるLi電池の劣化に伴う不均一構造形成過程の追跡 実験責任者名(Name of principal investigator) 森井 幸生 所属(Affiliation) (一財)放射線利用振興協会	装置責任者(Name of responsible person) 小泉 智、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30年12月1日(48時間) 2回目:平成31年1月23日(24時間) 3回目:平成31年1月28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い、2017年度に、LiCoO₂電池パックの充電、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電池パックの構造変化データを得た。これらの結果を参考にして、本実験では LIB パックの結晶構造およびナノ構造をオペランド解析するために、5 試料について充放電動作をさせながら BL20(iMATERIA)装置の SE(90度)バンクおよび小角・低角バンクの時分割散乱データを収集した。</p>
2. 試料及び実験方法 Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
2.1 試料 (sample(s)) 1回目:① フッ化物型 LIB パック(劣化品、劣化率 80%)・・・1 試料 ② 硫化物型 LIB パック(新品)・・・1 試料 2回目:③ 従来型 3 元系 LIB パック(新品、劣化率 80%の品)・・・合計 2 試料 3回目:④ 硫化物型 LIB パック(劣化率 80%の品)・・・1 試料 合計5試料 2.2 実験方法(Experimental procedure) 茨城県材料構造解析装置 (iMATERIA):BL20 を用いて、各電池パックの充放電を行いながら高角中性子回折強度及び小角散乱強度をオペランド同時計測した。1～3回の実験時の陽子ビーム出力は 500KW で、データ取得モードはダブルフレームであった。

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: 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 パックの充放電過程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、充電に伴い散乱強度が3段階で減少し、放電により強度が3段階で増加し、もとの散乱強度に戻ることがわかる。3段階の変化については、Seidlmayer らが図2に示した負極の形態モデルで説明できると共に、散乱強度の変化から充放電に伴う反応量、反応形態を予測できると考えられる。また、充放電過程では小角散乱の Porod 領域の散乱強度は Q^{-4} で変化するので、界面のフラクタル次元は 2 次元を保っていることが判った。

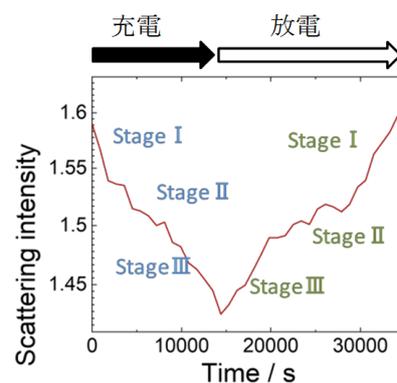


図1. LiCoO_2 (正極) — グラファイト (負極) の二次電池の劣化に伴う中性子小角散乱の強度変化

一方、フッ化物型 LIB について同様な測定を行った結果、充電に伴い小角散乱強度が増加し、放電すると減少して、ほぼもとの散乱強度に戻った。これは、充電に伴い FeF_3 正極から F が抜けると小角散乱強度は増加し、逆に放

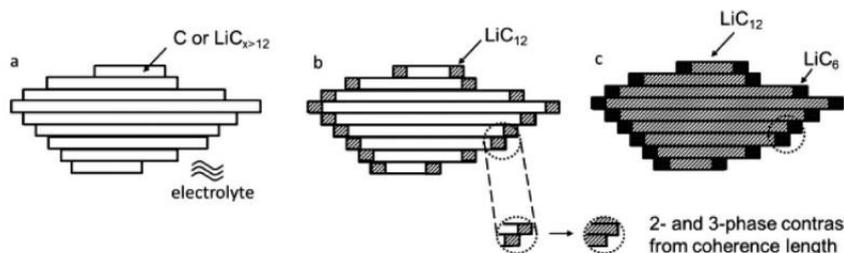


図2. LiCoO_2 (正極) — グラファイト (負極) の二次電池の劣化に伴う負極と Li 反応の形態モデル (J. Electrochem. Soc., 162, 2015 A3116)

電により F が戻ると減少したためと考えられる。また、充電前のフラクタル次元は約 2.5 であり、数～数 100 nm の界面起伏があるが、充電によりフラクタル次元の数値は 2 に近づき、起伏が小さくなる。一方、放電によりフラクタル次元は増加し、もとの界面状態に戻ることが判った。この現象はフラクタル次元が変化しない従来型 LIB とは対照的であり、フッ化物型 LIB の活物質表面ラフネスを示唆する。なお、このフッ化物型 LIB をサイクル劣化させ、オペランド SANS 実験を行うと、表面ラフネスの変化は小さくなることが確認された。従来より、電池劣化のメカニズムに活物質表面の活性の変化が予想されており、その予想を裏付ける結果と言える。以上の結果は、フッ化物型 LIB について特殊な表面形態の変化を捉えた初めての実験例であり、今後の電池材料の開発指針を与えると共に、新たな評価法として利用できることが期待される。

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形態変化が起きる。
2. 従来型 LIB の中性子小角散乱の Porod 領域から求めた界面のフラクタル次元変化から、充放電過程を通じて 2 次元的なスムーズな界面構造が維持される。
3. フッ化物型 LIB 界面のフラクタル次元は充電前の約 2.5 から充電後の約 2 へ変化し、放電によって約 2.5 へ戻るため、数～数 100 nm の界面起伏がある状態から起伏の鈍化、さらに起伏の回復を遂げると考えられる。
4. 中性子小角・広角散乱の同時観測は LIB セル全体の構造解析を総合的に評価するために極めて重要であることを実証した。