 <b>茨城県</b> <small>IBARAKI Prefectural Government</small>	<b>MLF Experimental Report</b>	提出日(Date of Report) 2021.11.09
課題番号(Project No.) 2019BM0017 実験課題名(Title of experiment) 中性子回折法による全固体電池の中温その場測定法の開発 実験責任者名(Name of principal investigator) 石垣 徹 所属(Affiliation) 茨城大学	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) 2020/03/16	

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.

<b>1. 実験目的(Objectives of experiment)</b>
酸化物全固体電池の充放電その場中性子回折実験をiMATERIA を利用して実施しており、固体電解質材料に関して、結晶構造解析を実施するとともに、MEM 解析による核密度分布の評価を行ってきた。 100°C程度の中温領域での電解質中のLiの振るまいや電極材料の変化を測定するための、中温その場測定手法確立のため、中温領域での回折実験を実施することを目的とする。

<b>2. 試料及び実験方法</b> Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
<b>2.1 試料 (sample(s))</b> NASICON 系全固体電池  <b>2.2 実験方法(Experimental procedure)</b> 全固体電池を中温測定用平板型小型LIB 用ホルダ内に封入し、ヒータに通電をし、試料温度を上昇させる。試料温度が希望温度(85°C)に到達した事を確認した後、中性子試料に照射し、電圧印加させながらの充放電その場中性子回折測定を実施した。今回の測定では、充電レートを0.1C とした。

### 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.

図10に室温、昇温後、充放電中(高温)、充電後(高温)、放電中(高温)の背面バンクの中性子回折図形の変化を示す。昇温に伴って大きな構造変化はないが、充電過程では4 Å付近の電極活物質の反射に変化が生じている事が観察できる。

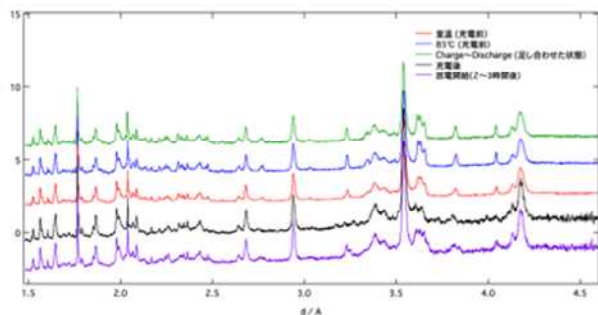


図10 各測定の背面バンクの回折図形の比較

85°C加熱中に2.5Vまで充電したデータについてリートベルト解析を実施した。、充電に伴い電極活物質の構造が変化しているので、Li<sub>3</sub>VPに加えて、Li<sub>2.5</sub>VPおよびLi<sub>1</sub>VPも存在しているとして解析を実施した。構造解析からは固体電解質の結晶構造には大きな変化が見られなかった。より詳細に検討するために核密度分布解析を実施した。その結果、Liの核密度分布の広がりを示唆する結果が得られた。充電に伴ってLiが動きやすくなって、広がっている状態を示しているのではないかとかんがえられ、充電前後でLiの分布の様子に違いが生じている可能性を示唆している。より詳細な解析を検討中である。

### 4. 結論(Conclusions)

高温での全固体電池のその場中性子回折実データに対して核密度分布解析を行う事で、これまで室温での措置では見えにくかった固体電解質のLi核密度の変化を観察する事ができた。