

## 世界初の蓄電池研究専用中性子実験装置の完成

SATテクノロジー・ショーケース2014

### ■ はじめに

電池の高容量化、高出力化、劣化抑制等の向上のために、様々な分析手法が活用されることで非常に有用な情報を得られるようになってきた。これらのうち、電池を解体して分析する手法は、簡便で詳しい情報が得られるが、電池反応からの時間経過や様々な化学処理を加えるため、実際の電池反応によるものなのか、時間や化学処理による影響なのかを明確でない事が少なくない。そのような影響を受けない非解体の分析法(*in situ*法)には様々な測定上の困難があるが、実際の反応をリアルタイムで観測することで新たな理解が進むため、その開発は急務である。

我々は中性子線の高い透過性を利用して市販電池の充放電中の電極を非解体で直接分析する特殊環境中性子回折計、SPICAを開発した。中性子は透過性の高さに加えて、リチウムや水素のような軽元素からの情報も高い精度で得られるのが特徴があり、リチウムイオン電池の開発には大変有効である。

### ■ 活動内容

#### 1. 実験装置開発

電池研究用専用TOF型特殊環境中性子回折計 SPICAを開発、設置、調整した。SPICAは大強度陽子施設J-PARCの物質生命科学実験施設(MLF)のBL09に設置した。*in situ*測定に必要な、高強度で高分解能を実現した。

#### 2. 実験

回折計の基本パラメータと得られる散乱強度信頼性を検討するため、National Institute of Standards and Technology (NIST)が提供する標準試料 Si, CeO<sub>2</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>をSPICAで測定した。結晶構造解析には、独自開発したリートベルト解析プログラムZ-Rietveld<sup>1,2)</sup>を用いた。さらに、モデル電極材料として固相法で合成されたLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>(600°C仮焼成後、700°C空气中15hr本焼成)、LiMn<sub>1.8</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>(700°C, 24hr焼成)を合成し、回折データから結晶構造解析を行った。また*in situ*測定実験として18650型市販リチウム二次電池に1/30, 1/6Cで充放電を行いながら、電池内部の電極材料の回折図形を連続で測定した。

#### 3. 結果と考察

NIST 標準試料の高分解能バンク(背面)、特殊環境

バンク(90°)を用いた回折図形を Rietveld 解析の結果、実測値と結晶モデルからの計算値がよく一致し、装置の信頼性が高いことを確認した。また酸化物電極材料においても、実測値と計算値がよく一致し、Li 含有材料でも結晶構造解析が可能であることを示した。

Fig.1に18650型市販リチウム二次電池の*in situ*測定した回折図形を示す。充放電時間に伴い、電極の結晶構造が連続的に変化する挙動が得られた。また負極側において同じSOCで非対称な結晶構造変化を示すことが明らかになった。

#### 参考文献

- 1) R. Oishi *et. al.*, *Nucl. Instrum. Methods A600* (2009) 94-96
- 2) R. Oishi-Tomiyasu *et. al.*, *J. Appl. Cryst.*, 45 (2012) 299-308

### ■ 関連情報等(特許関係、施設)

本研究はNEDO革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING)において実施されたものである。また中性子散乱実験はKEK中性子利用S型実験課題(課題番号:2009S10)により実施されたものである。関係各位に深く感謝いたします。

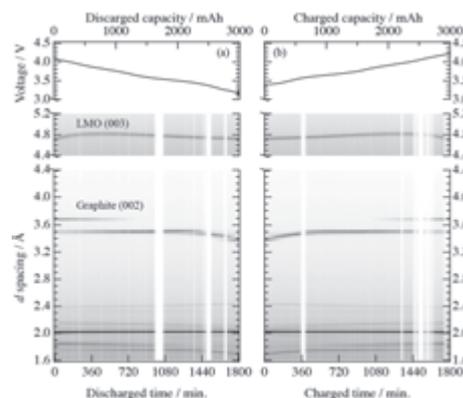


Fig. 1. Relationship between the (a) discharge/(b) charge time and neutron diffraction pattern changes of materials in a 18650-type lithium battery.

代表発表者 米村 雅雄(よねむら まさお)

所属 高エネルギー加速器研究機構  
物質構造科学研究所

問合せ先 〒305-0005 茨城県つくば市大穂 1-1  
TEL: 029-284-4080 FAX: 029-284-4878  
masao.yonemura@kek.jp

■キーワード: (1) 中性子回折  
(2) 蓄電池  
(3) 軽元素