

# ラミネート型リチウムイオン電池の充電放電過程における動作中中性子結晶構造解析.

石垣 徹

## 1. Introduction

本研究では、充放電中の変化を動作中中性子回折実験を実施、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  に対し iMATERIA を用いて構造解析を実施して構造の変化を検討することを目的としているが、実電池としてラミネートセル電池を用いることを予定しており、活物質の量の少なさやビーム強度を勘案して、まず構造のより簡単な LMC ( $\text{Li}(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni})\text{O}_2$ ) を活物質として用いたラミネートセルを用いて、測定及び解析の検討を実施した。

## 2. Experiment

### ○ ラミネートセル用試料容器

真空槽中に試料をセットする、iMATERIA の場合、ラミネートセルを直接真空槽に設置すると真空でセルが破裂してしまうため、セルを収容する試料容器が必要となり、昨年度から今年度にかけて、ラミネートセル用試料容器の開発をおこない、図 2-3-1-1 の様な試料容器を製作した。このセルはウインドウにバナジウム箔を用いて、ウインドウからの中性子の散乱を抑制するとともに、O リングの代わりに平板状のシリコンゴムを用いたパッキンを採用し、2 枚のパッキンで電極を挟むことで電極の取出を可能にし、かつそのパッキンで試料容器内の大気を担保する構造となっている。



図 2-3-1-1 ラミネートセル電池用試料容器

### ○ 試料

LMC 試料は、固相反応法による作成した。電極は LMO:AB:PVDF=8:1:1 で配合したものを Al 箔状に塗布した。負極にはグラファイト、電解液には 1mol/L  $\text{LiPF}_6$  (EC/DEC =3/7) を使用している。この電池をアルミラミネートで封止した、ラミネートリチウムイオン電池セルを試料として用いた。初期品および、劣化品について実験を行った。

### ○ 中性子回折実験

ラミネートセル電池は図 2-3-1-2 の様にラミネートセル用試料容器にセットし、6 交換機もしくは電極オプションを用いて 30 交換機を使用して測定を行った。充放電には東洋システム株式会社製、TOSCAT-3100K を使用した。充放電は、電圧 2.7V~4.2V、電流 3.6~0.5mA にて実施した。

測定は、ビーム強度 300kW 時に測定を実施したが、時分割で解析する必要があることから、今回はシングルフレームモードを用いて測定を行い、背面バンク及び 90 度バンクのデータを使用して解析を行う事にした。充電および放電に要した時間は 8 時間及



び 7 時間で、おのおの 1 時間ずつの時分割データにして解析をおこなった。充電前・充電完了後および放電完了後に統計をかせぐため、おのおの 3 時間ずつの測定も実施している。結晶構造解析には、Rietveld 解析プログラム Z-Rietveld を用いた。

### 3. Results

図 2-3-1-4 に背面バンクの回折パターン<sup>1</sup>の 1.4 Å~1.65 Å 付近の時間変化を示す (1 時間の時分割)。充電の進行により、電極の Al のピークは動いていないのに対して、活物質の反射はシフトしており構造が変化していることが観察できる。この時分割のデータに対してリートベルト解析を行った。図 2-3-1-5 に充電後期の 1 時

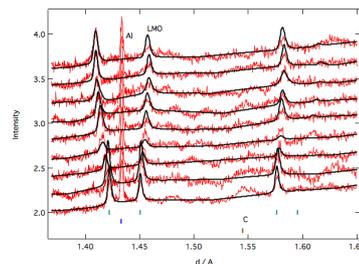


図 2-3-1-4 回折パターンの時間変化

間分のデータに対するリートベルト解析パターンを示す。統計は悪いもの、フィッティングは可能である。

今回のこの結果より、300kW のビーム強度において、ラミネートセル電池の動作中中性子回折実験を 1 時間程度の時分割であれば、十分に解析耐えうる測定データが測定可能であることが示された。

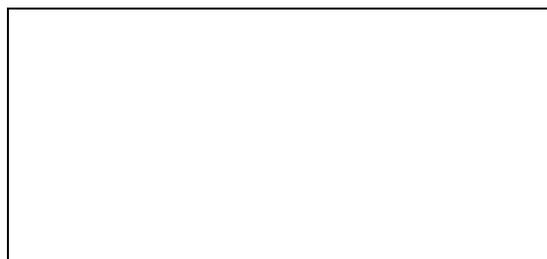


図 2-3-1-5 Rietveld Analysis pattern of BS bank data of iMATERIA.

### 4. Conclusion

LMC を正極活物質とした、ラミネートセルリチウムイオン電池の充放電動作中中性子回折実験を行った。活物質が少ないラミネートセルではあるが、各相の質量変化や格子定数の変化を十分に確認する事が出来た。今後、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 系などの測定を行う予定である。