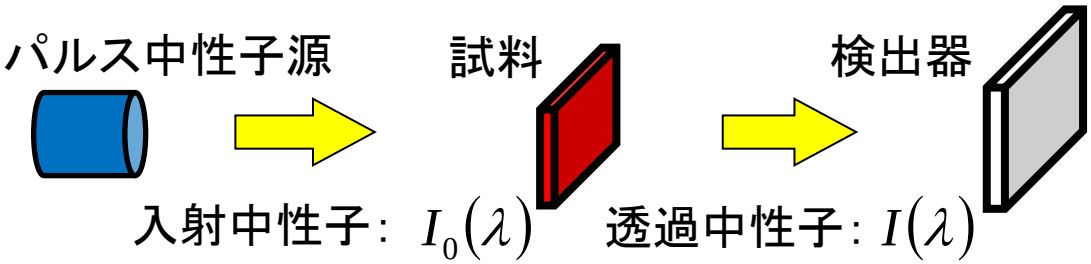
2014年 12月 26, 27日
平成26年度 中性子イメージング専門研究会

実用製品のブラッグエッジイメージングを目指したリチウムイオン電池内黒鉛負極材の結晶格子面間隔評価

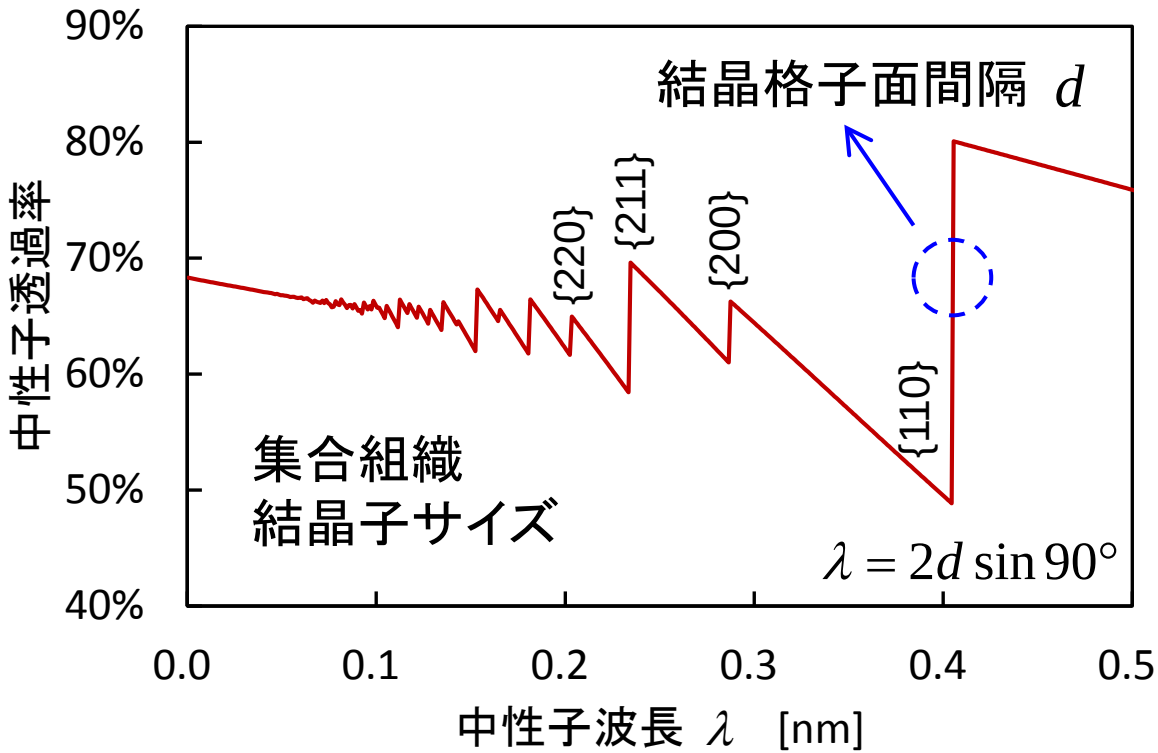
○成田 裕樹　佐藤 博隆　大沼 正人　加美山 隆
北海道大学 大学院工学院

パルス中性子透過分光法の原理



中性子透過率: $\dfrac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$

α-Fe（厚さ 4 mm）の中性子透過率スペクトル



特徴

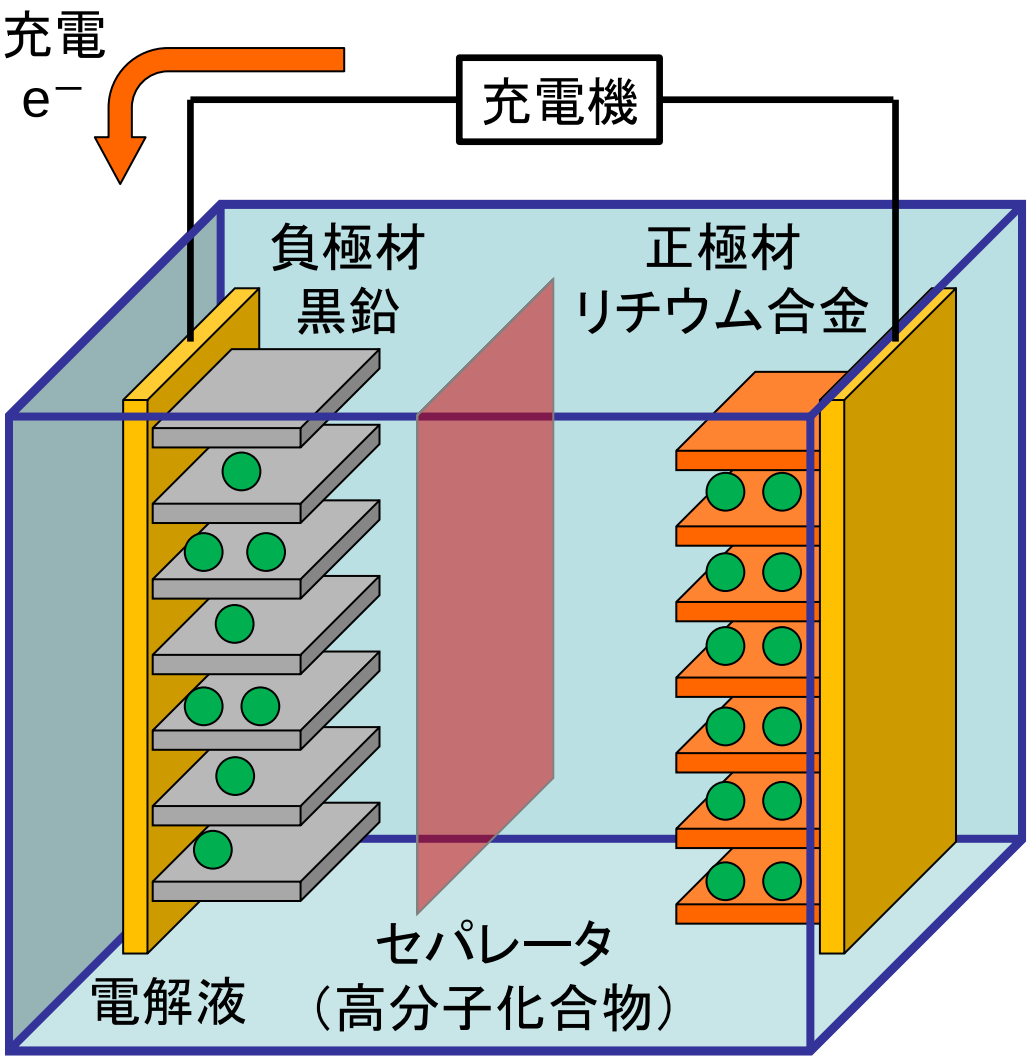
- バルク試料を非破壊で測定可能
- 大面積イメージングが可能

実用製品へ適用

北海道大学

研究背景

リチウムイオン電池（LIB）の充放電過程



黒鉛層間へのリチウムイオンの挿入・脱離反応

↓

黒鉛の結晶格子面間隔変化

製品状態で黒鉛負極材の結晶組織構造情報を評価する技術が求められている。

水素やリチウムを含むため、透過率の解析が困難。

北海道大学

研究目的と研究内容

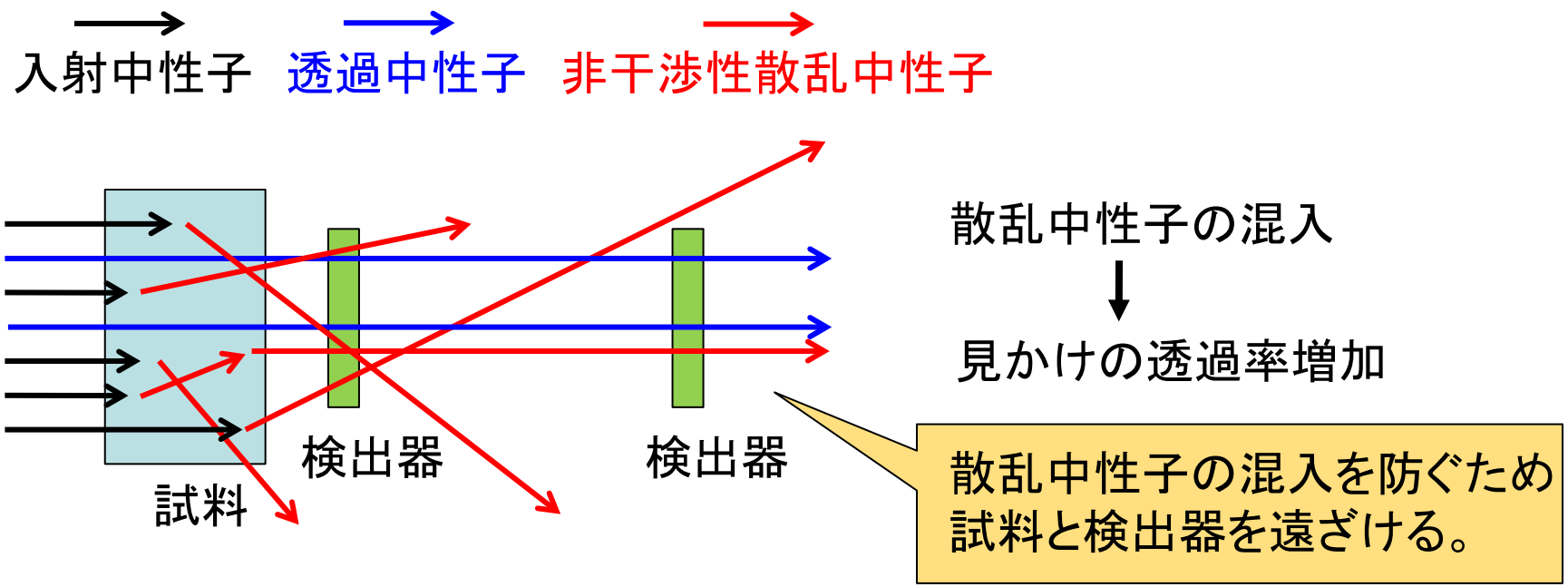
研究目的

LIB製品の中性子透過率スペクトル解析を行い、黒鉛負極材の充電量に応じた結晶格子面間隔を評価する。

研究内容

1. 粒子輸送計算による実験条件の検討
2. 実用LIBへパルス中性子透過分光法の適用
3. 測定したブラッグエッジスペクトルの解析

散乱中性子の混入を防ぐ実験体系の検討



散乱中性子の混入を防ぐためには、
試料ー検出器間距離をどの程度離す必要があるか調べた。

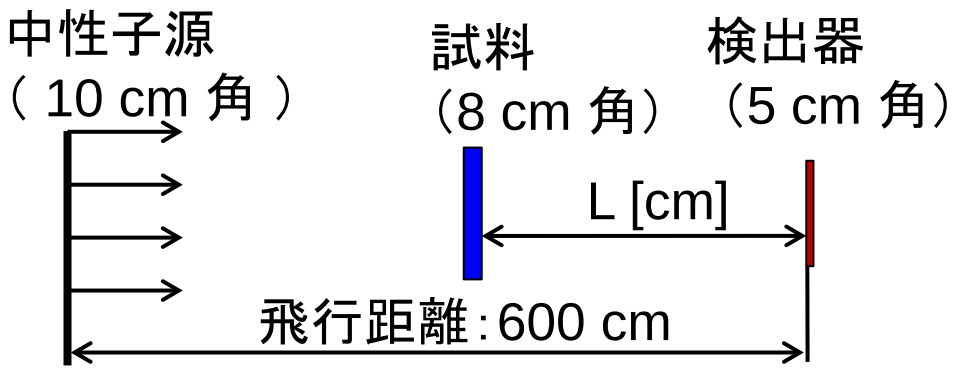
北海道大学

実用LIB測定のためのシミュレーション条件

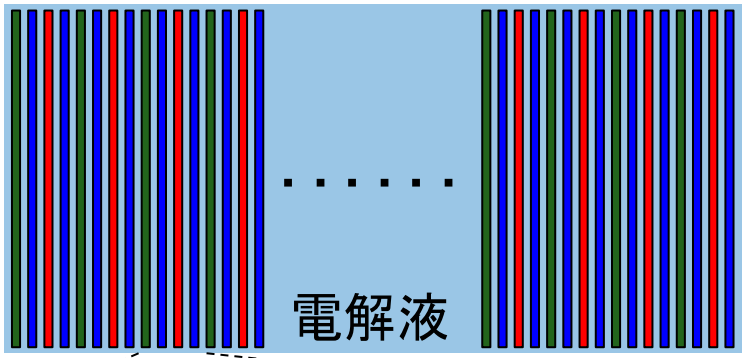
粒子輸送計算コード 「PHITS」
中性子ビーム ： 発散角なし
試料模擬体 ： 積層材
ブラッグ散乱体（Fe※）
強非干渉性散乱体（H_2O）
強吸収体（Li）

※ PHITS では鉄のみブラッグ散乱を考慮した核データを使用できる。

シミュレーション体系

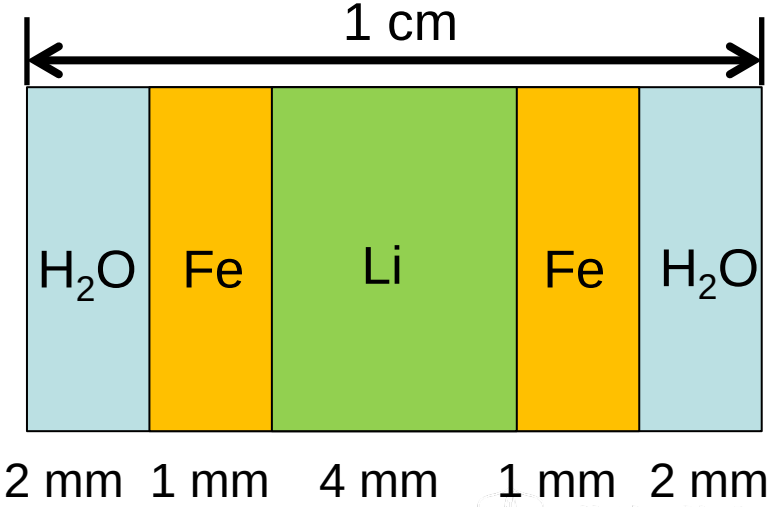


各 32層 トータル厚さ：1 cm



正極・セパレータ・負極・セパレータ

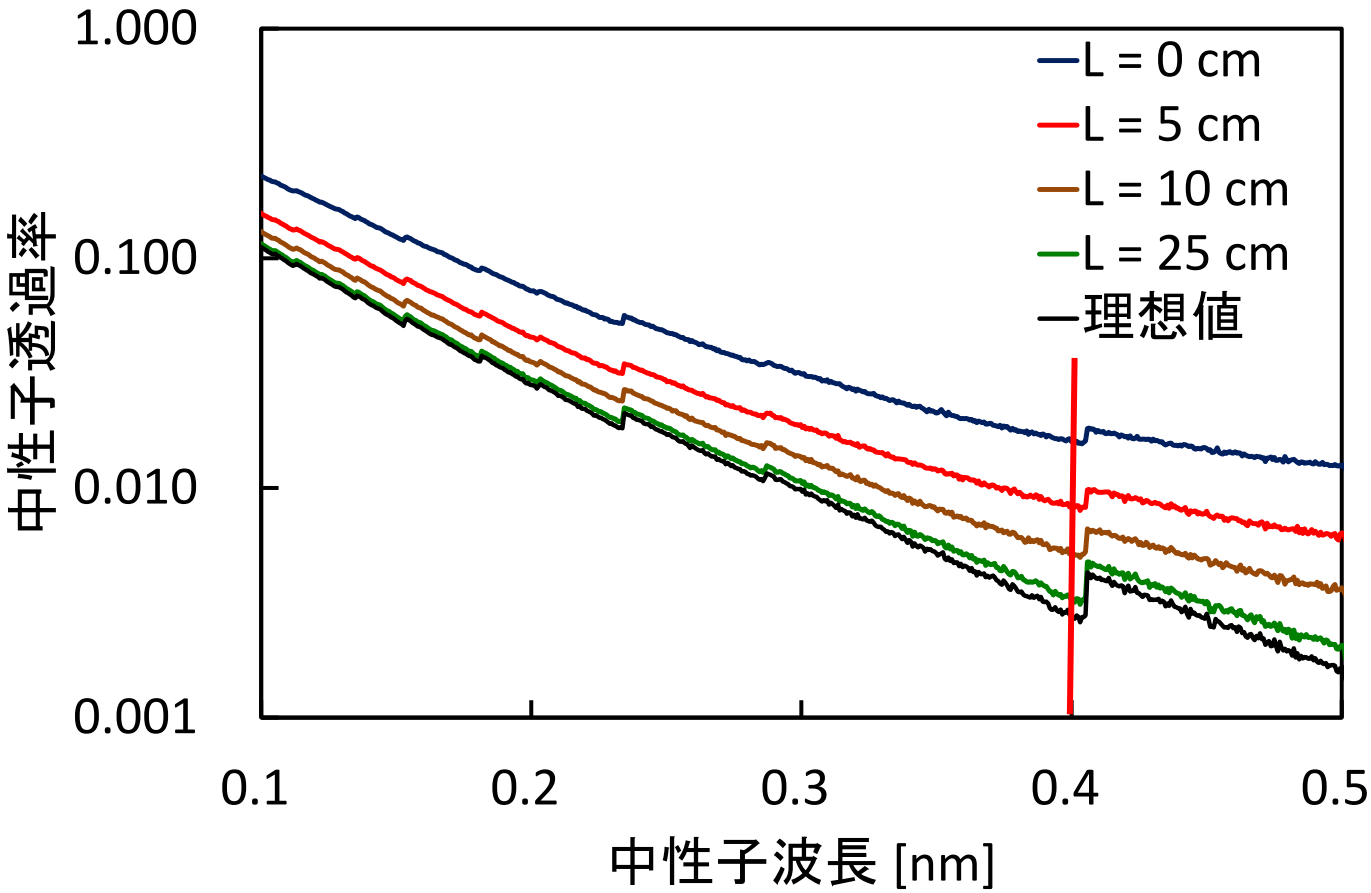
モデル化



北海道大学

混入中性子による見かけの中性子透過率の変化

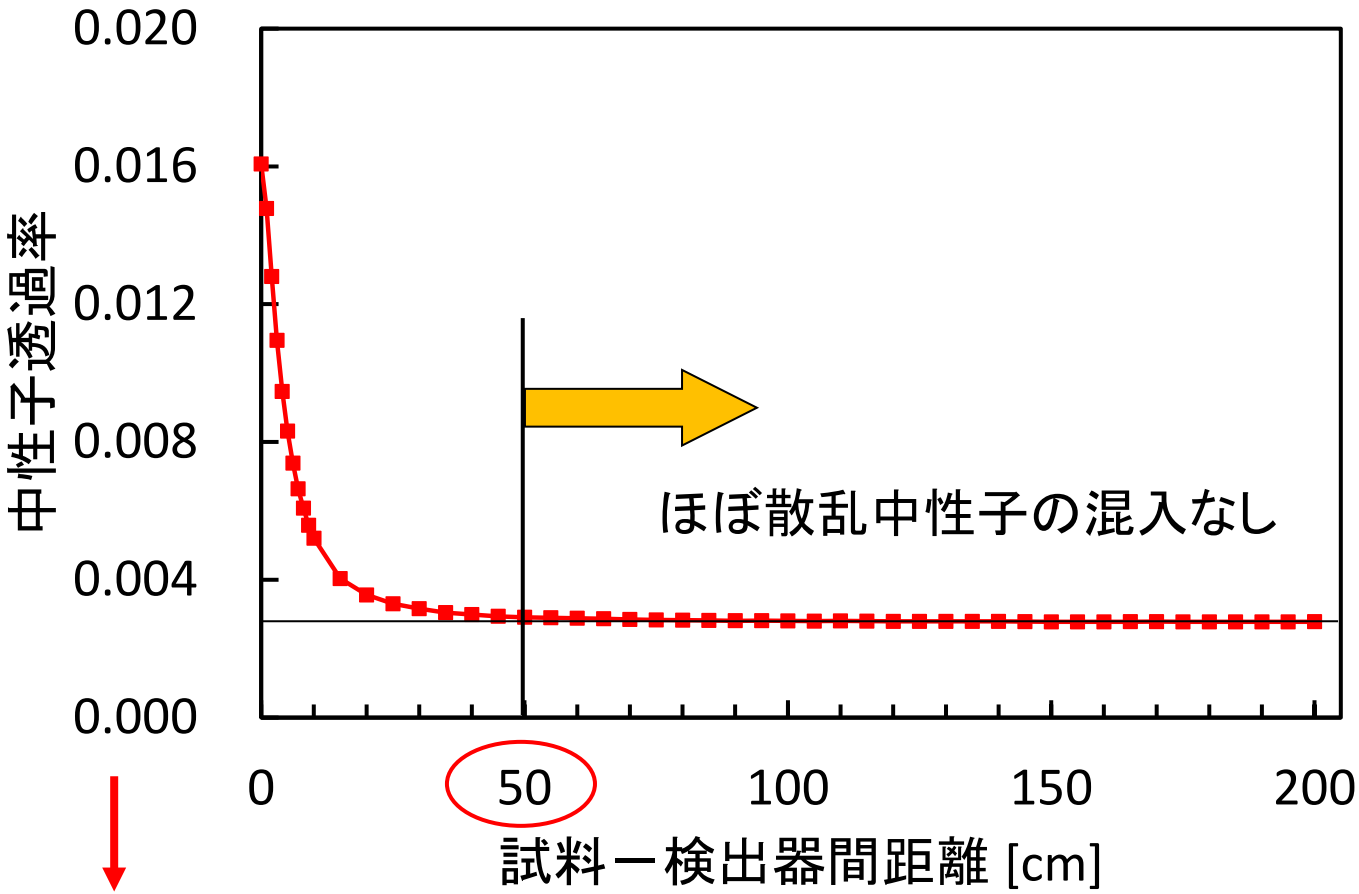
試料ー検出器間距離に対する中性子透過率のシミュレーション結果



距離を離すにつれ、散乱中性子の混入が減り、真の透過率に近づく。

試料ー検出器間距離に対する中性子透過率

波長 0.4 nm における中性子透過率の試料ー検出器間距離依存性



透過率が非常に小さくなるため、バックグラウンドの低減が重要。

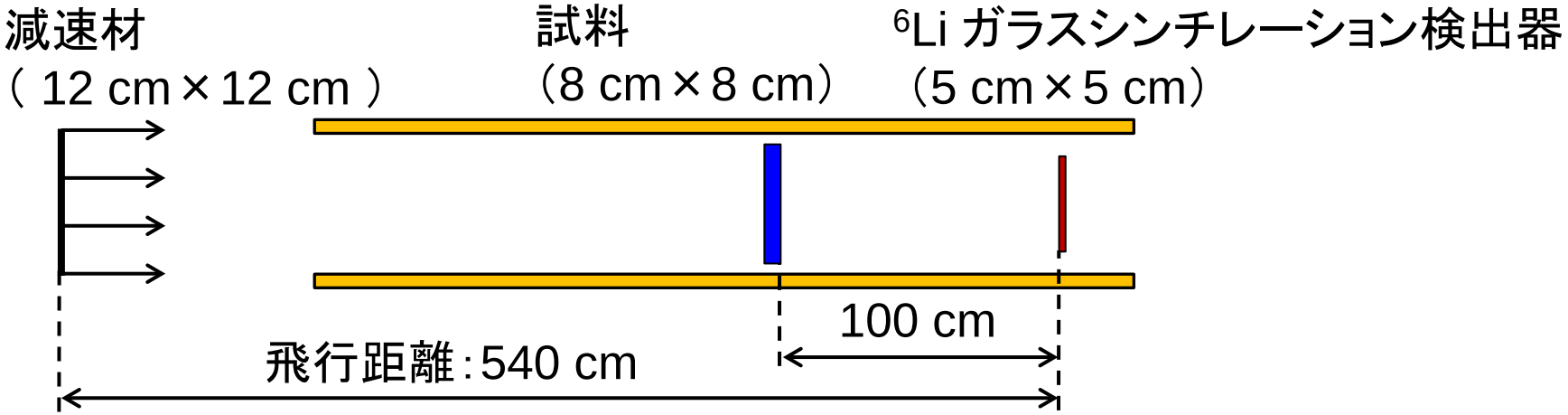
（2）実用LIBの中性子透過率スペクトル測定実験

LIBの中性子透過率スペクトル測定条件

測定場所: 北大 LINAC　パルス冷中性子ビームライン

試料: リチウムイオン電池製品
負極材（黒鉛）
正極材（リチウム合金）

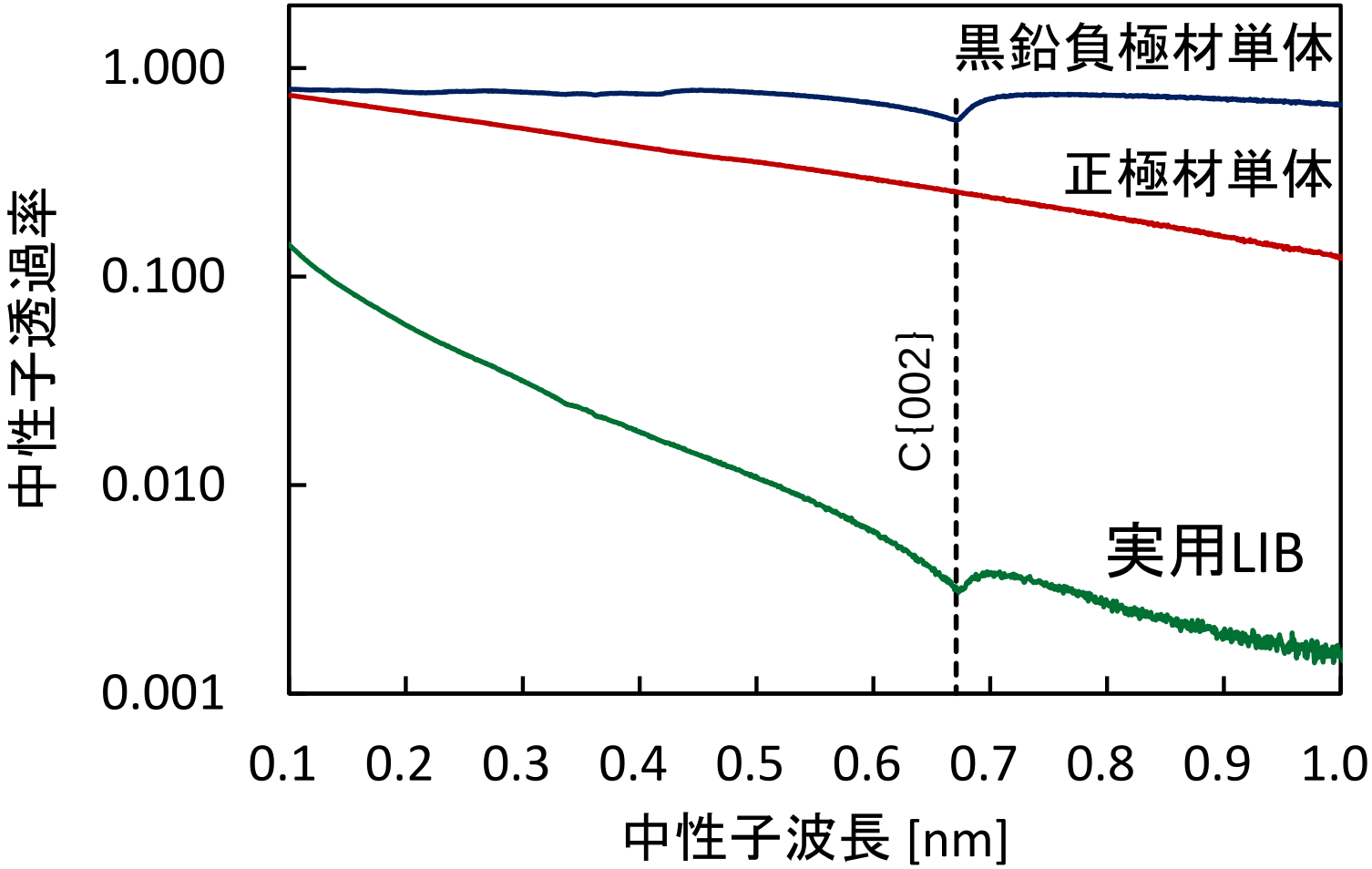
実験体系:



- 散乱中性子の混入を防ぐため　⇒　試料－検出器間距離 : 100 cm
- バックグラウンドを低減するため　⇒　ホウ酸ブロックによる遮蔽

北海道大学

LIBの中性子透過率スペクトル測定結果

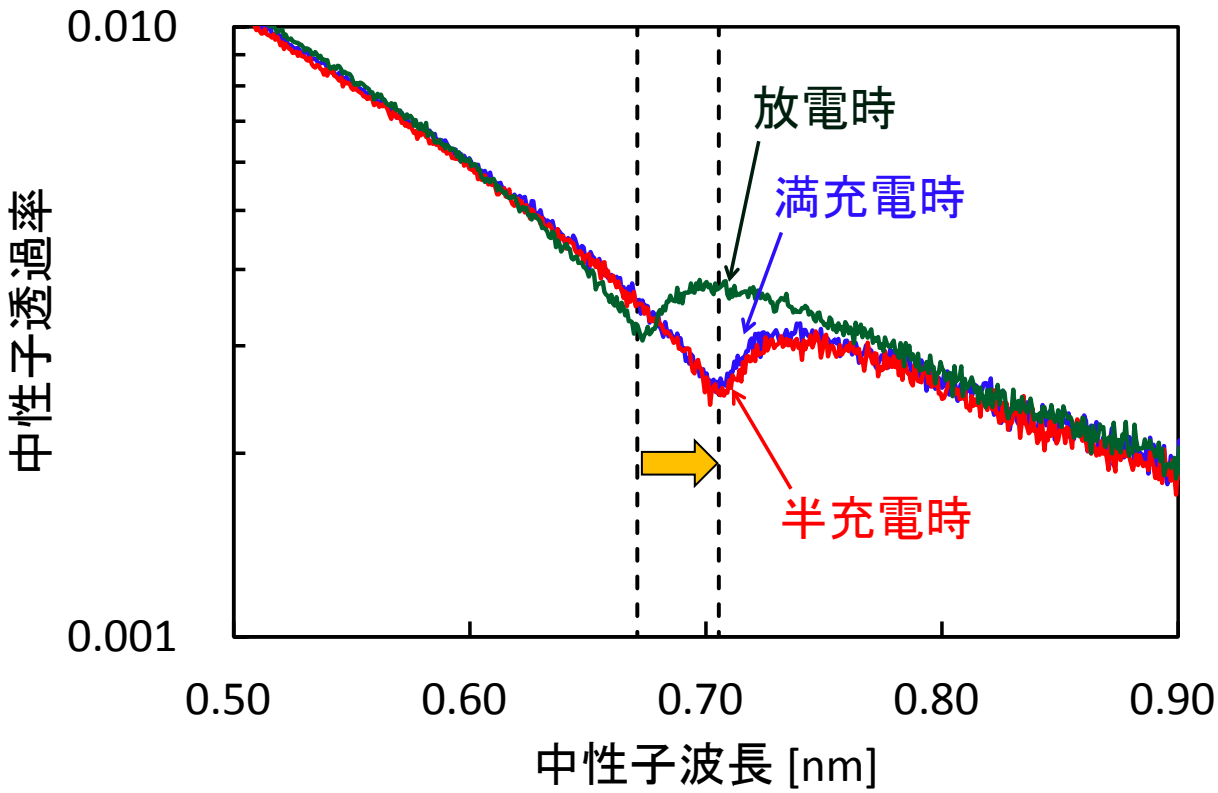


非常に小さな中性子透過率領域でも、ブラッグエッジを観測できた。

北海道大学

LIB充電量に応じたブラッグエッジ出現波長の変化

試料：実用LIB（厚さ 1 cm）



<u>測定した実用LIB充電率</u>

使用範囲を 0 ~ 100% とし、

放電時　：0%
半充電時　：55%
満充電時　：100%

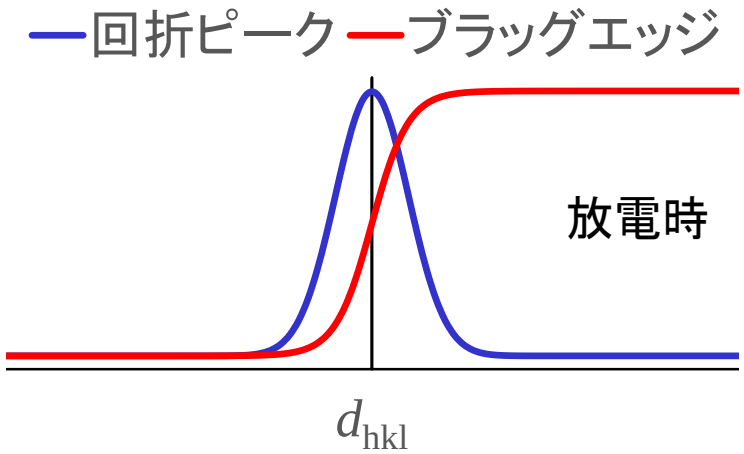
LIBの充電量に応じた黒鉛負極材の格子面間隔変化を、
実用製品状態で観測。

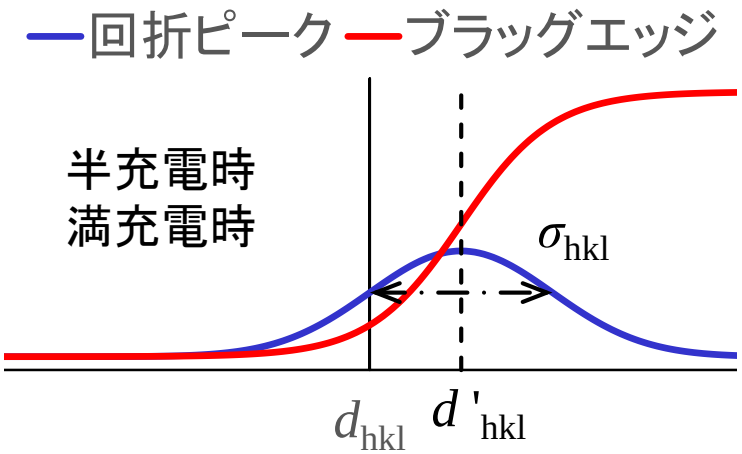
北海道大学

（3）実用LIBの中性子透過率スペクトル解析

RITS によるブラッグエッジ解析

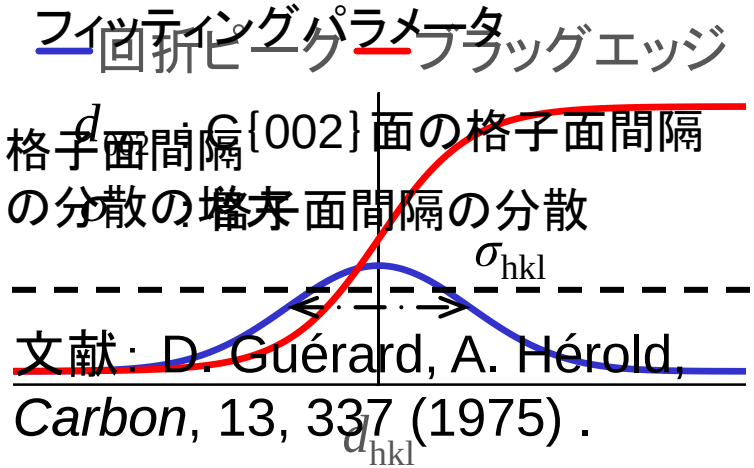
ブラッグエッジ解析コード「RITS」
ブラッグエッジをプロファイル解析することで、 結晶構造を定量的に評価できる。



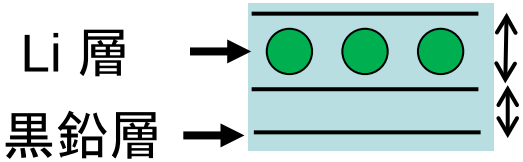


黒鉛

フィッティングパラメータ

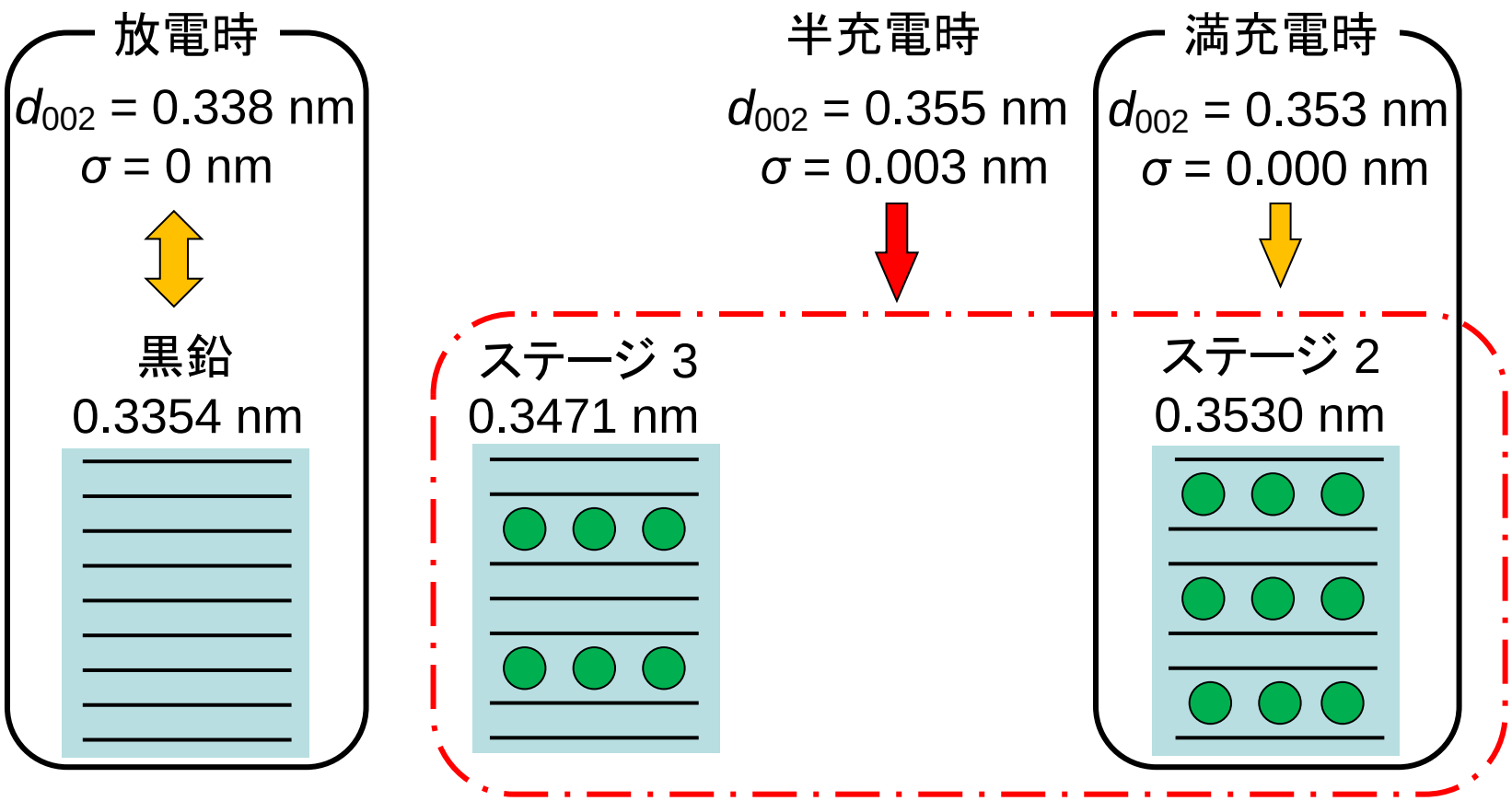


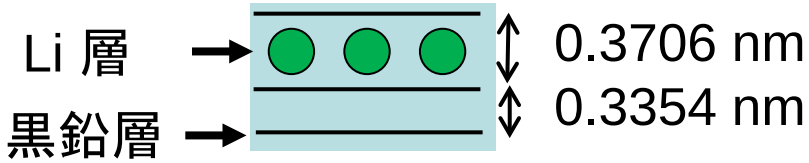
d_{hkl}：C{002}面の格子面間隔
σ_{hkl}：格子面間隔の分散



文献：D. Guérard, A. Hérold, *Carbon*, 13, 337 (1975) .

RITS による LIB のブラッグエッジ解析結果





文献: D. Guérard, A. Hérold, *Carbon*, 13, 337 (1975) .

北海道大学

まとめ

強吸収体・強散乱体を含む実用LIBの中性子透過率スペクトルを測定し、実用LIB内黒鉛の結晶面間隔の充電率依存性を調べた。

1. 粒子輸送計算により実験条件を決定した。

2. 実用LIBの中性子透過率スペクトル測定
   充電により黒鉛負極材の格子面間隔が変化することを実用製品状態で観測した。

3. RITSによる実用LIBのブラッグエッジ解析
   LIB内黒鉛の結晶格子面間隔およびその分散を評価できた。