



ブラッグエッジ透過法を用いた リチウムイオン電池内黒鉛負極材の 結晶格子面間隔イメージング

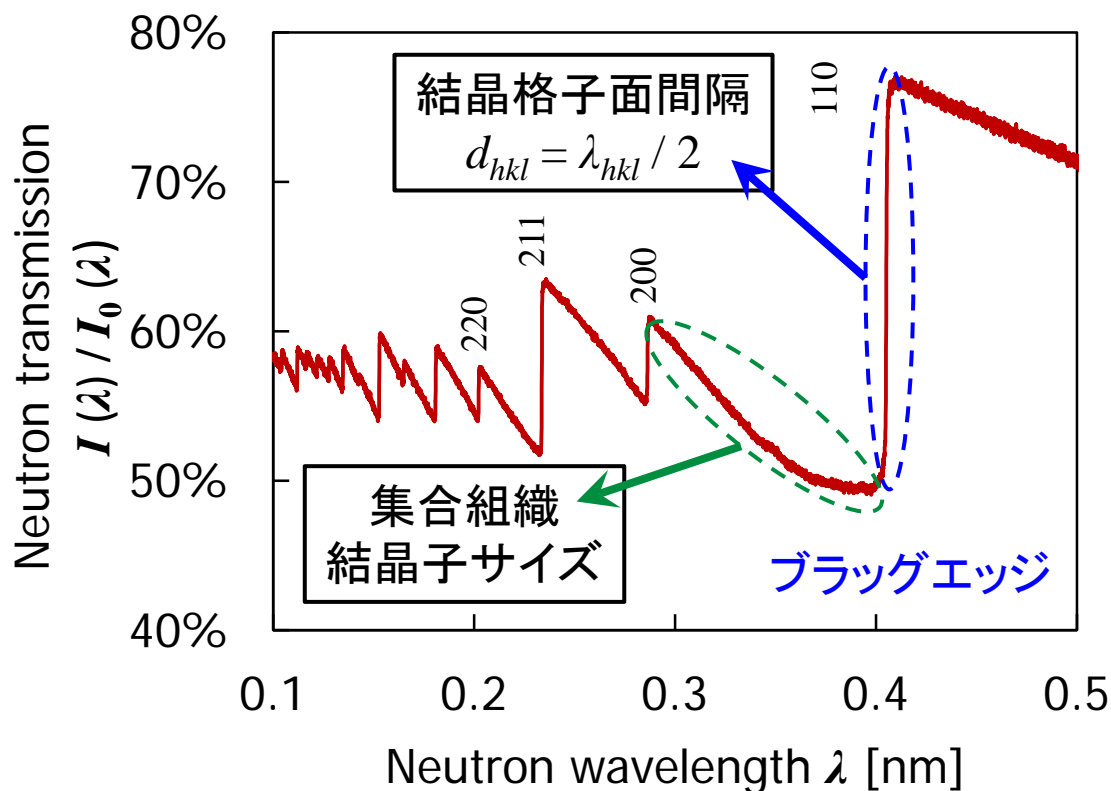
○成田 裕樹¹ 佐藤 博隆¹ 大沼 正人¹ 鬼柳 善明² 加美山 隆¹

¹ 北海道大学 大学院工学院

² 名古屋大学 大学院工学研究科

ブラッグエッジ透過法の概要

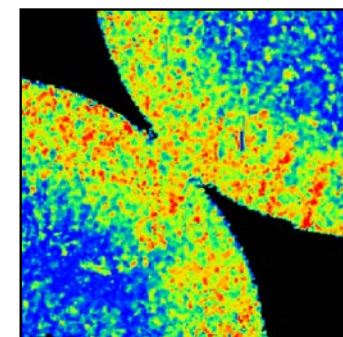
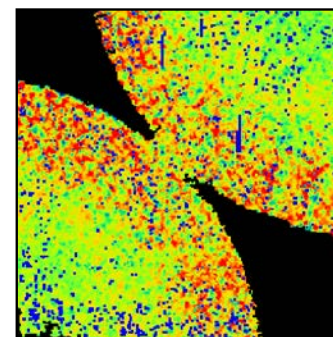
α -Fe (厚さ 5 mm) の中性子透過率スペクトル



焼入れ棒鋼の 微細構造イメージング

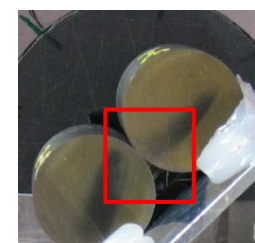
格子面間隔

面間隔の分布幅



焼入れ部

焼入れ部

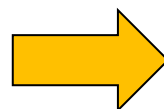


試料写真

試料厚さ : 20 mm
測定範囲 : 14 mm 角

特徴

- バルク試料の非破壊測定
- 大面積イメージング



リチウムイオン電池への適用

研究目的と研究内容

研究目的

リチウムイオン電池に対してブラッグエッジ透過法を適用し、黒鉛負極材の結晶格子面間隔を評価する。

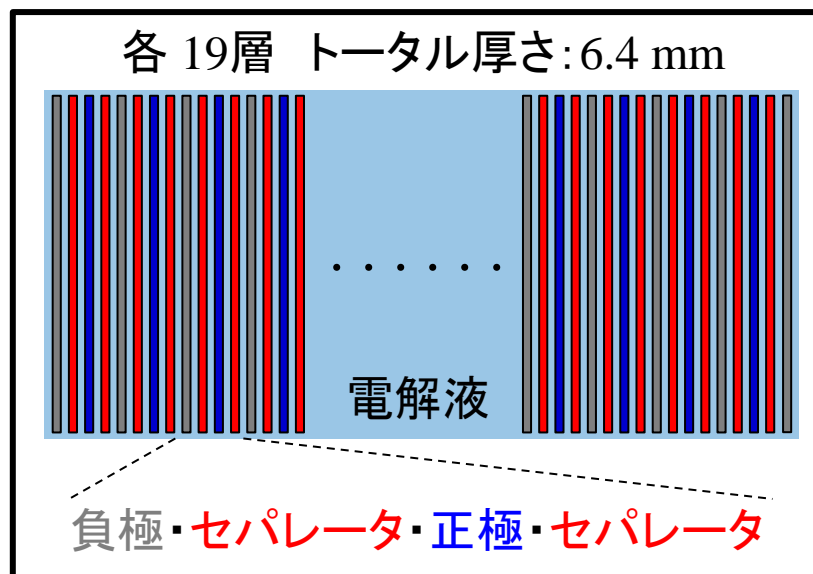
研究内容

1. 混入散乱線を低減した**試料－検出器間距離**の決定
2. 充電量に依存した黒鉛負極材の**充電ステージ構造**解析
3. 黒鉛負極材の結晶格子面間隔の**空間分布**の評価

試料: リチウムイオン電池の構造



測定試料外観



H : 強非干渉性散乱体

Li : 強吸収体

測定試料: ラミネート型リチウムイオン電池

負極材: 黒鉛 2.2 mm (110 μm \times 20層)

← 解析対象

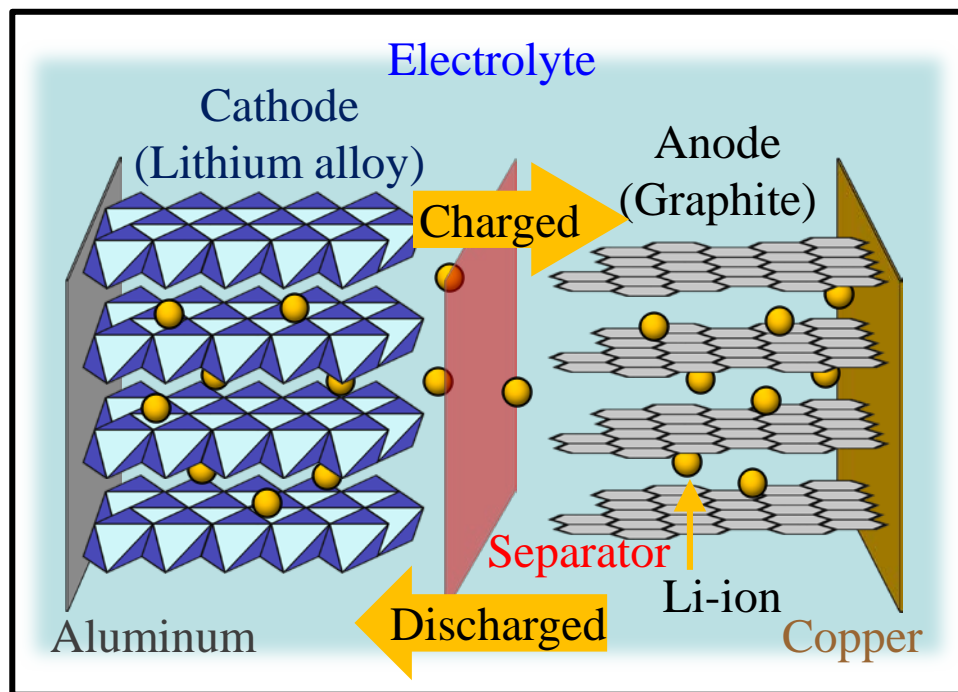
正極材: リン酸鉄リチウム 2.2 mm (116 μm \times 19層)

セパレータ: ポリエチレン微多孔質 0.76 mm (20 μm \times 38層)

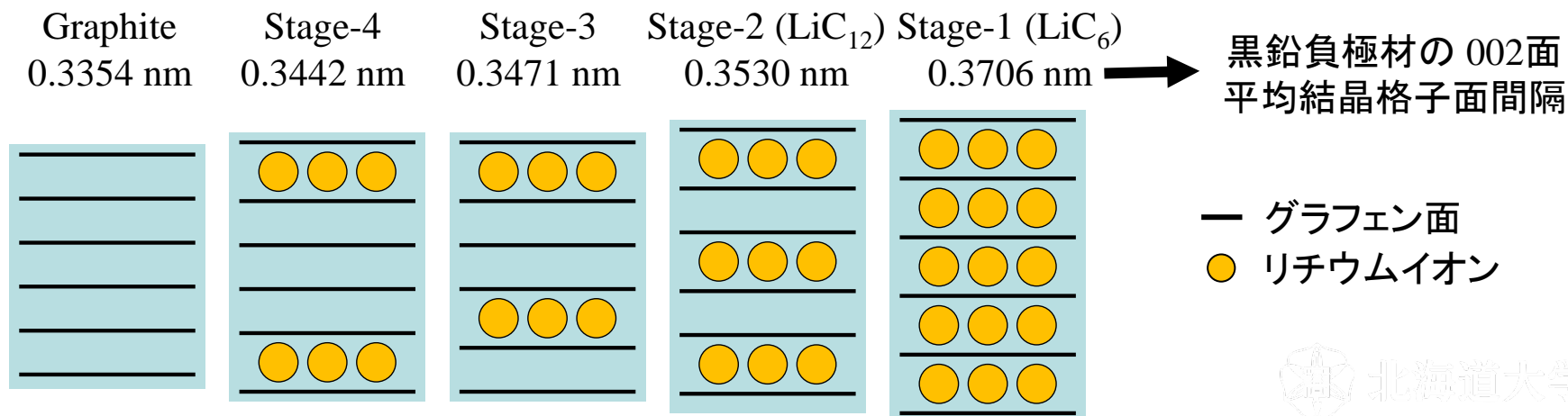
電解液: 1モル LiPF_6 / EC:DEC = 1:1 (含有量 30 mL)

(EC ; Ethylene Carbonate, DEC ; Diethyl Carbonate)

黒鉛格子面間隔と充電ステージ構造



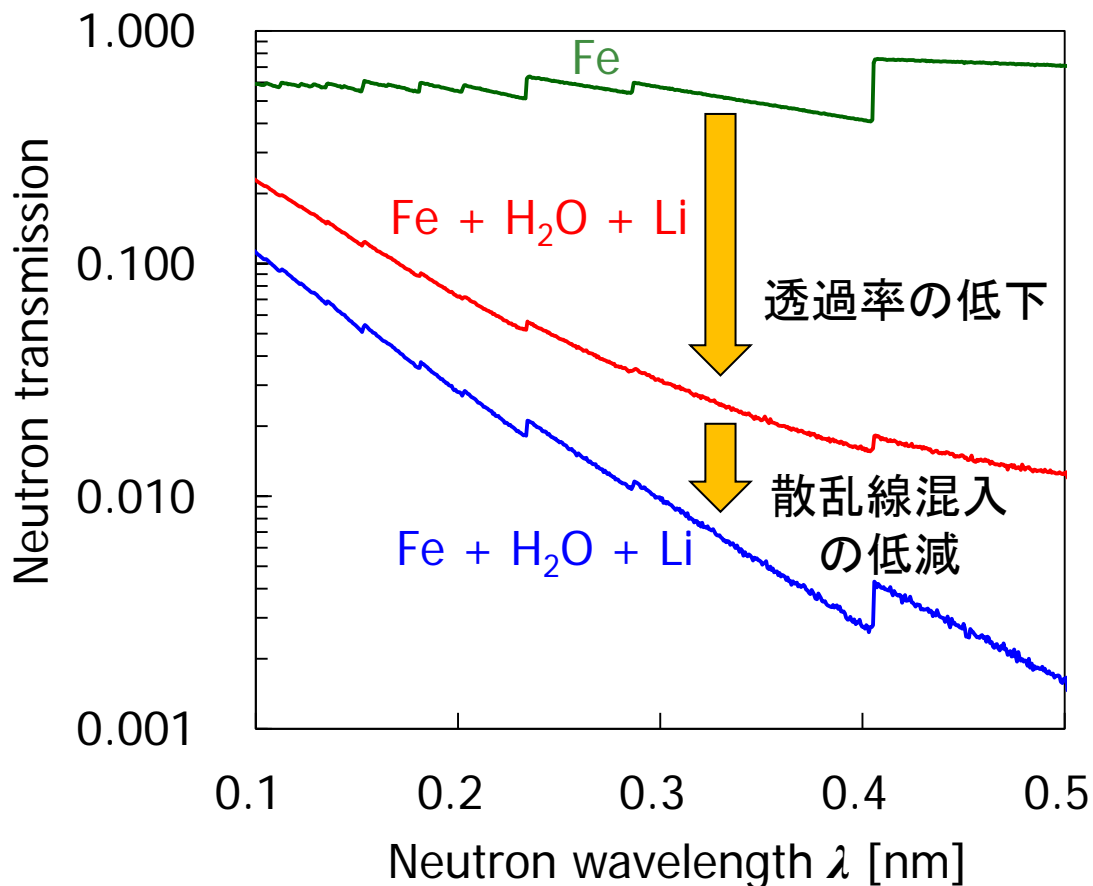
リチウムイオン電池の充放電に伴う
リチウムイオンの電極間移動



1. 混入散乱線を低減した試料－検出器間距離の決定

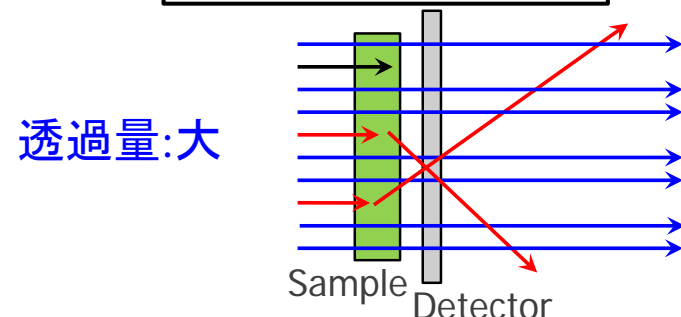
試料－検出器間距離と散乱線の混入

Fe : ブラッグ散乱体
 H₂O : 強非干渉性散乱体
 Li : 強吸収体

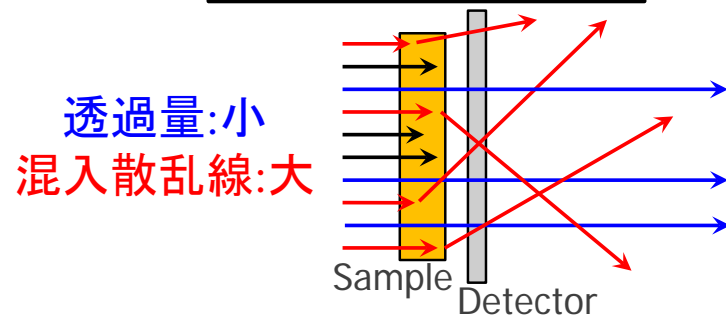


→ 透過中性子 (blue) → 散乱中性子 (red) → 吸収中性子 (black)

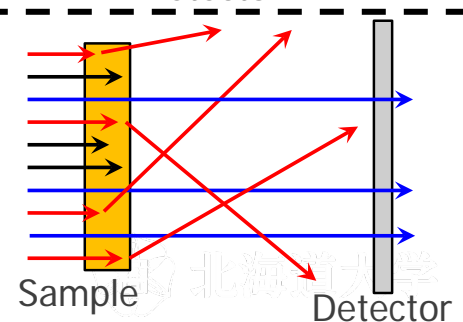
ブラッグ散乱体のみ



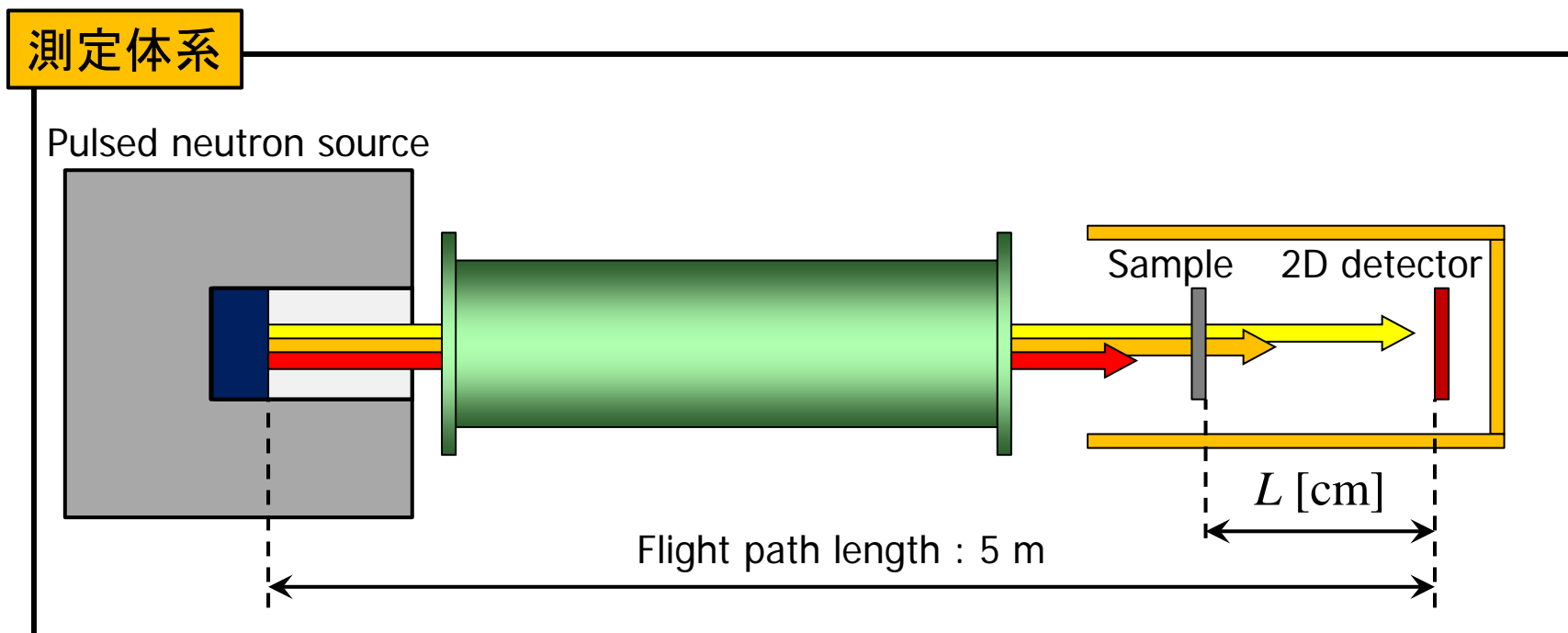
リチウムイオン電池



透過量:小
混入散乱線:小



リチウムイオン電池の中性子透過率測定条件



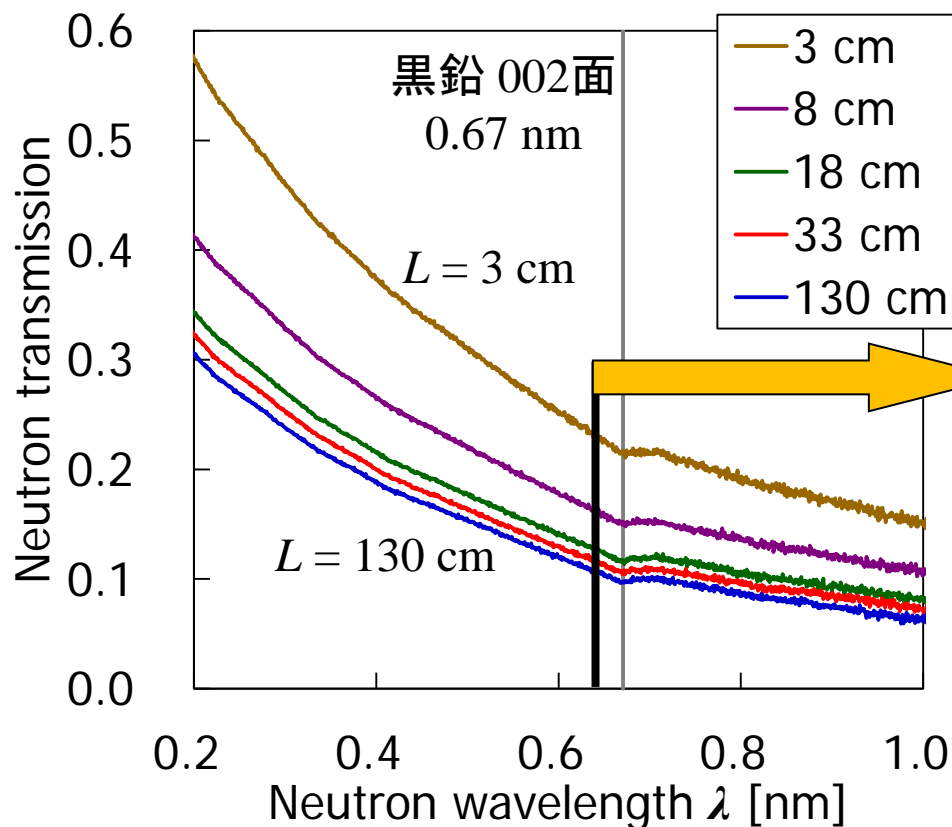
測定場所：北海道大学 電子加速器施設 パルス冷中性子ビームライン

試料：ラミネート型リチウムイオン電池(10 cm 角、厚さ 6.4 mm)

検出器：GEM検出器(検出面積：10 cm 角、画素サイズ：0.8 mm 角)

試料－検出器間距離 L の最適化による 散乱線混入の低減

リチウムイオン電池の 中性子透過率スペクトル

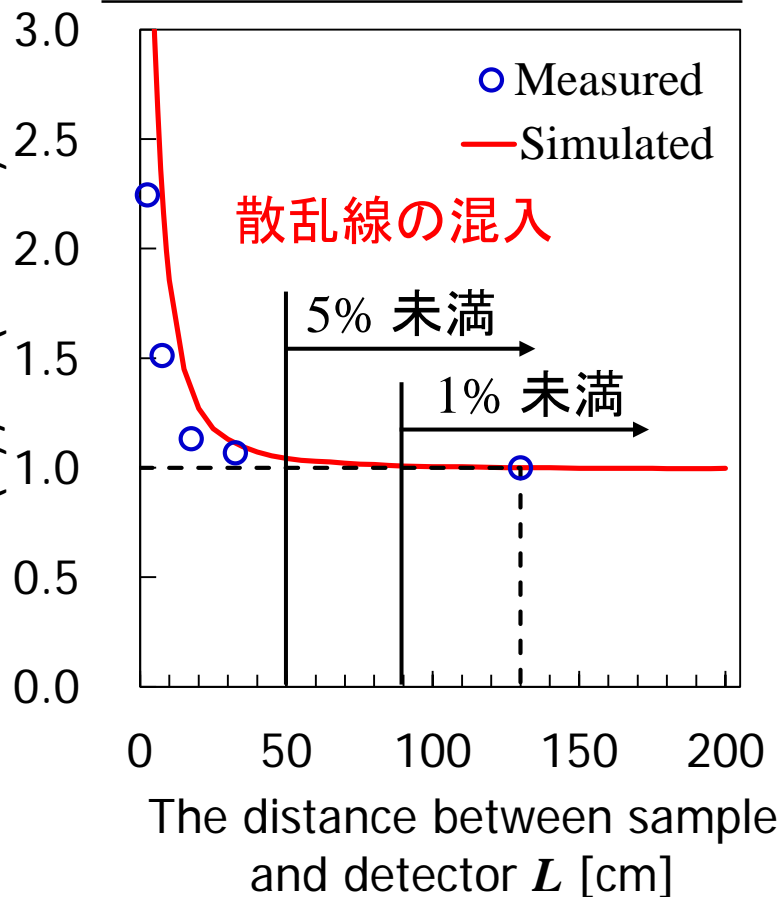


※ 全検出範囲で積算した中性子強度を利用

Neutron transmission ratio

$Tr(L) / Tr(130\text{ cm})$

中性子透過率の 試料－検出器間距離依存性

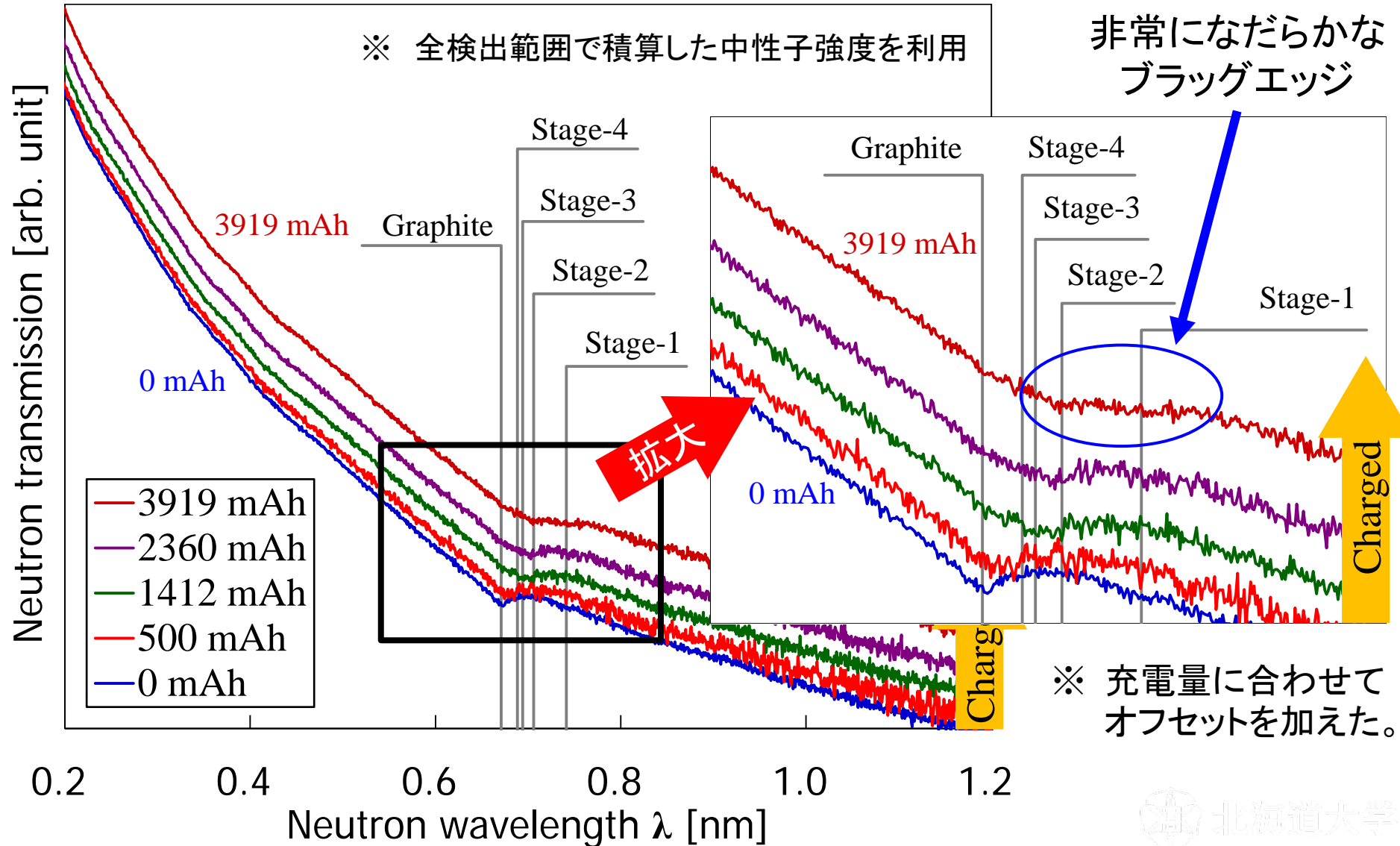


試料－検出器間距離: 90 cm

2. 充電量に依存した黒鉛負極材のステージ構造解析

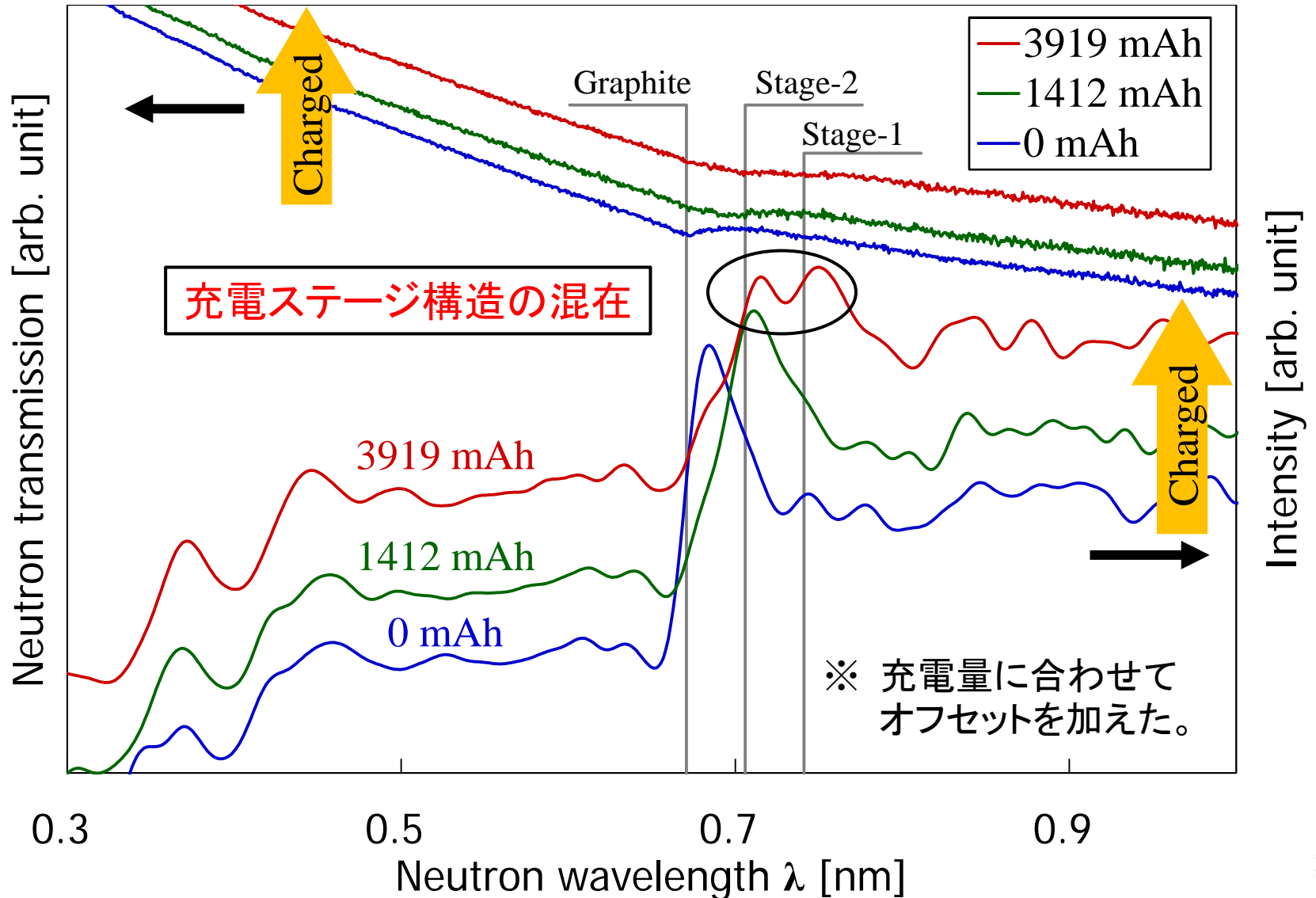
黒鉛負極材構造の充電量依存性

リチウムイオン電池の充電量に伴うブラッグエッジスペクトルの変化



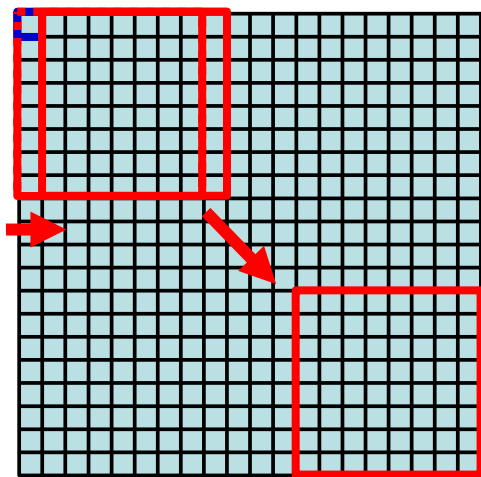
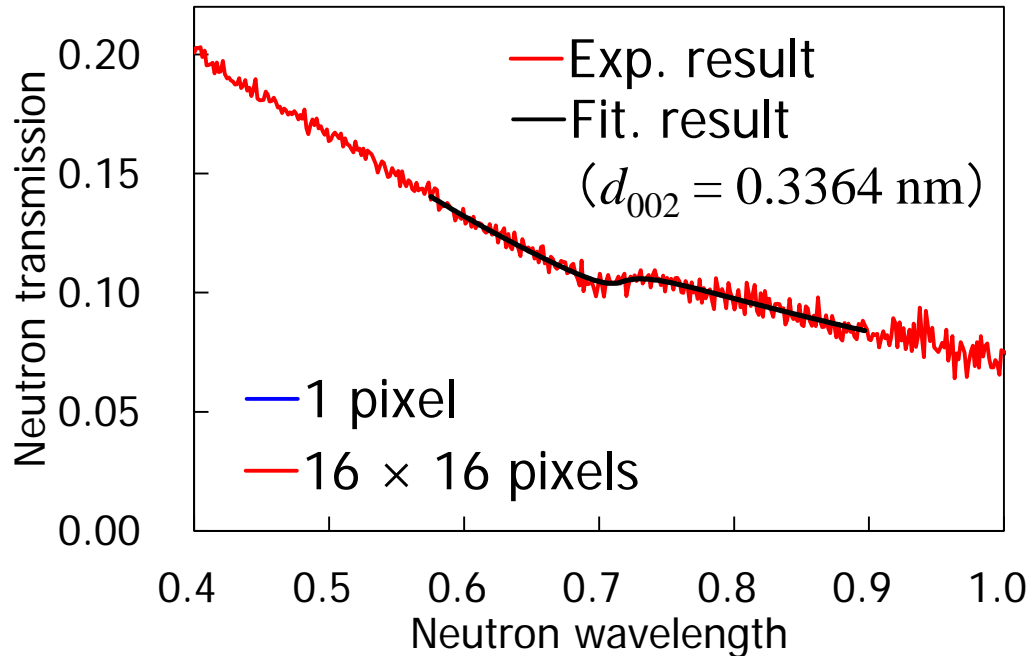
充電ステージ構造の詳細解析

中性子透過率スペクトルの微分によるブラッグエッジ詳細構造解析



3. 黒鉛負極材の結晶格子面間隔の空間分布の評価

結晶格子面間隔の空間分布の評価方法



GEM検出器 (ピクセル数 : 128 × 128)

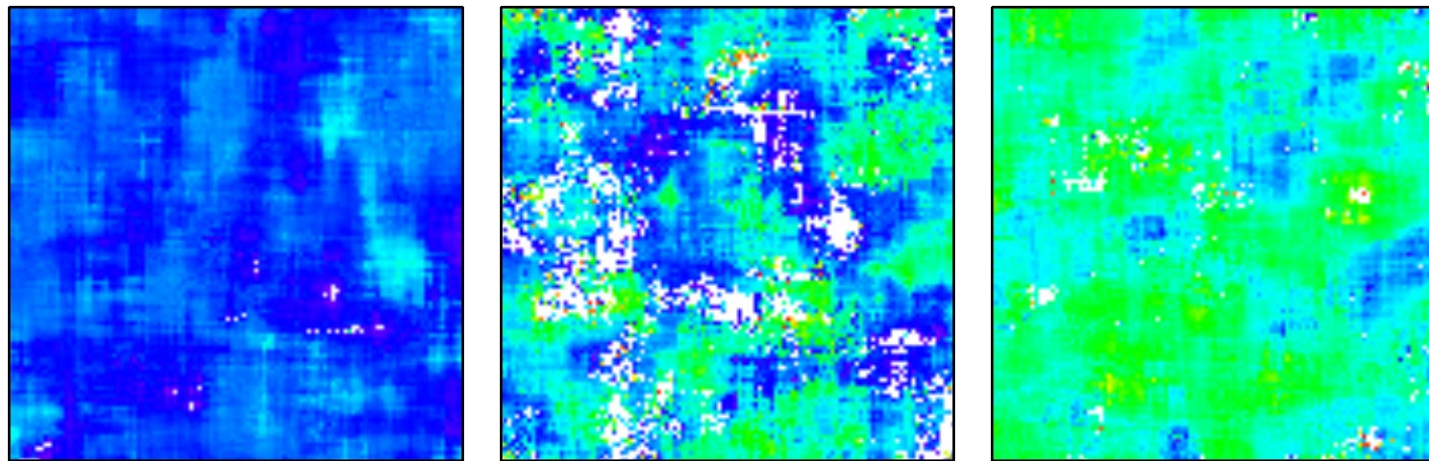
16 × 16 ピクセルの範囲で
中性子透過率スペクトルを計算

1 ピクセル分だけ横に移動

113 × 113 個の
中性子透過率スペクトルを取得

それぞれのスペクトルを
「RITS」で解析

黒鉛負極材結晶格子面間隔の空間分布



0 mAh

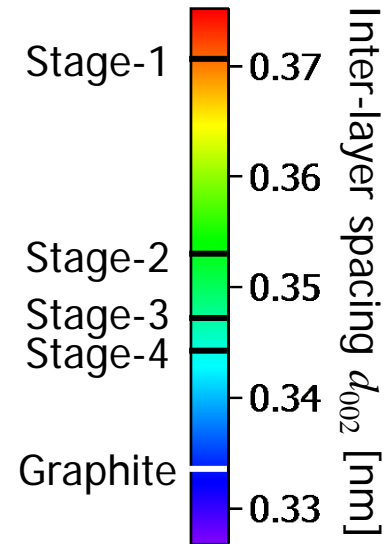
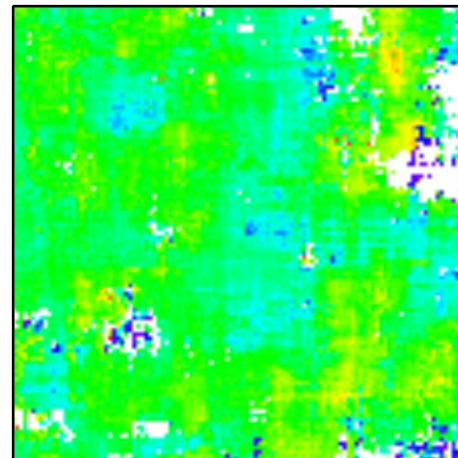
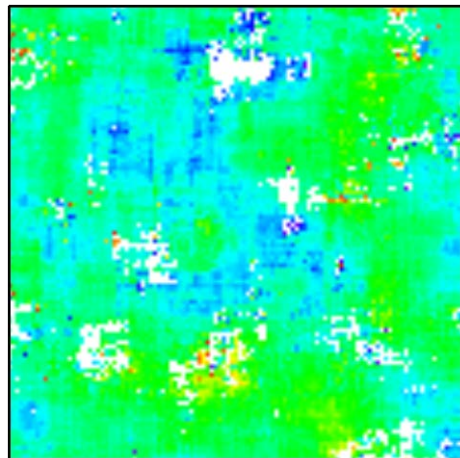
500 mAh

1412 mAh

2360 mAh

3919 mAh

Charged



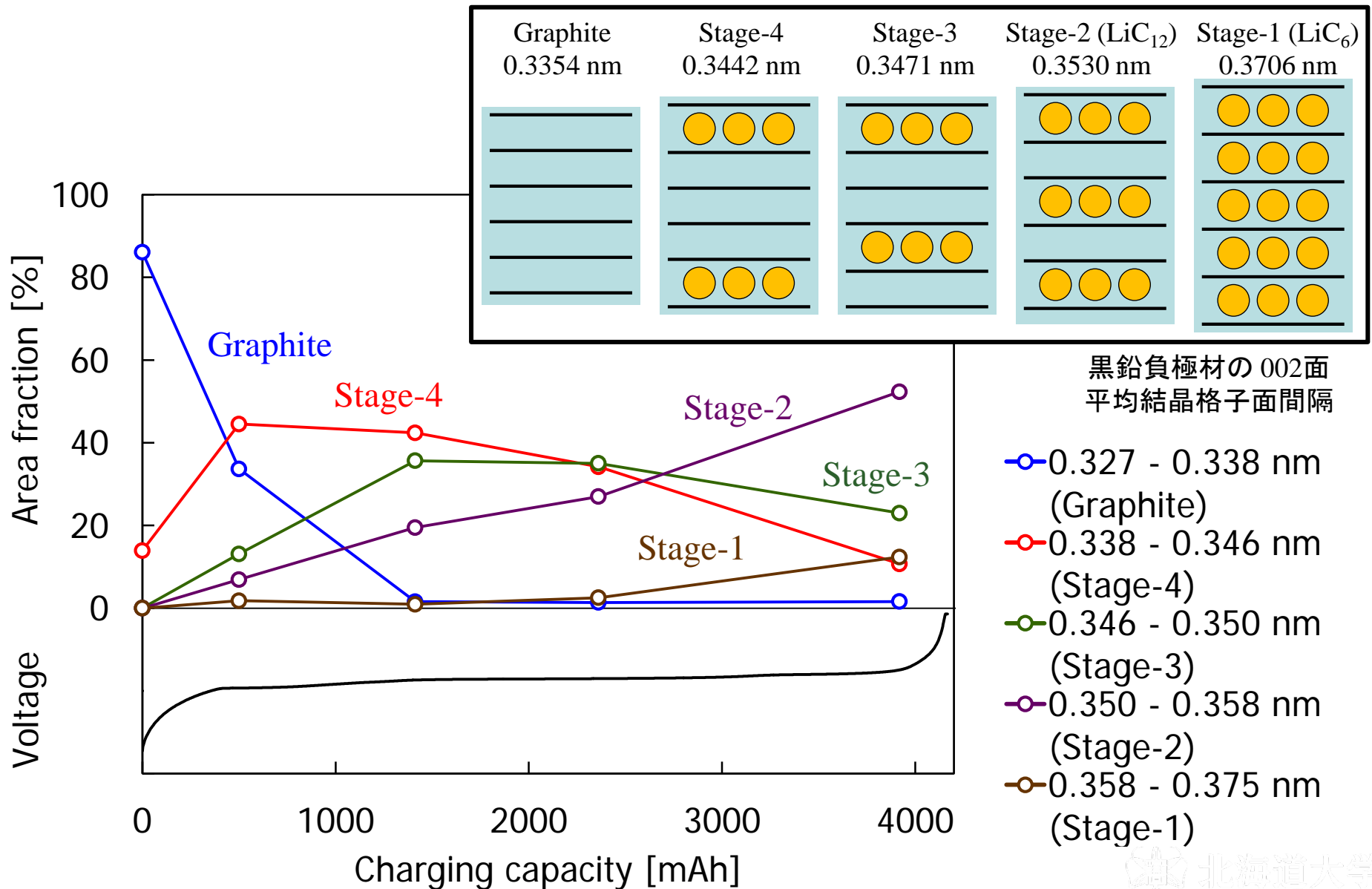
黒鉛の層間隔が
空間的に不均一

イメージング範囲

9 cm × 9 cm

$d_{002} < 0.327$ nm,
 0.375 nm $< d_{002}$
となる範囲は
白で表した。

充電ステージ構造の空間的割合の充電量依存性



まとめ

リチウムイオン電池製品に対してブラッグエッジ透過測定および解析を行い、黒鉛負極材の結晶格子面間隔を評価した。

1. 試料－検出器間距離を 90 cm以上離すことで、散乱線の混入を 1%未満まで低減できた。
2. 中性子透過率スペクトルを微分し、充電ステージ構造の混在により複数のブラッグエッジが重なることを明らかにした。
3. 黒鉛負極材の結晶格子面間隔の空間分布が、電池内で不均一であることを観測した。