

課題番号 :2016B-E13  
利用課題名 (日本語) :リチウムイオン実電池の充放電中のオペランド二次元 X 線回折計測  
Program Title (English) : In-Operand 2D X-ray Diffraction Measurement of Lithium-Ion Batteries during Charge-Discharge Process  
利用者名(日本語) :平野辰巳<sup>1)</sup>, 村田徹行<sup>1)</sup>, 菖蒲敬久<sup>2)</sup>, 城鮎美<sup>3)</sup>, 高松大郊<sup>4)</sup>  
Username (English) :T. Hirano<sup>1)</sup>, T. Murata<sup>1)</sup>, T. Shobu<sup>2)</sup>, A. Shiro<sup>3)</sup>, D. Takamatsu<sup>4)</sup>  
所属名(日本語) :1) 京都大学, 2) 日本原子力研究開発機構, 3) 量子科学技術研究開発機構, 4) ㈱日立製作所  
Affiliation (English) :1) Kyoto University, 2) Japan Atomic Energy Agency, 3) National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology, 4) Hitachi Ltd.  
キーワード: リチウムイオン電池、オペランド、温度、応力

## 1. 概要 (Summary)

車載用リチウムイオン実電池のサイクル時の劣化要因として、高い電流レートにおける電池内部の温度上昇、リチウムイオンの正負極間移動にともなう電極の膨張・収縮による応力などが指摘されている。そこで、小型のリチウムイオン実電池内部における温度・応力分布を同時に評価する手法を検討した。入射スリットとスパイラルスリットにより測定ゲージ体積を制限し、二次元検出器により回折 X 線像の一部を撮影した。その結果、18650 型電池を高レートで繰り返し充放電した電池内部の温度は 18°C 上昇し、31MPa の引張応力が発生し、繰り返し充放電のサイクルにより引張は緩和する傾向にあることが判明した。

## 2. 実験(目的,方法) (Experimental)

正極材料が LiNiCoMnO<sub>2</sub>、負極材料が黒鉛からなる円筒型の 18650LIB (18 mm φ × 65 mm) を評価した。電気容量は 1 Ah 程度である。

X 線回折実験は SPring-8 の BL22XU で実施した。図 1 にスパイラルスリットを利用した円筒型 18650LIB からの二次元 X 線回折計測の概要 (a) と二次元画像 (b) を示す。Si (111) の二結晶分光器により X 線エネルギー: 37keV、光路上の Be レンズ: 40 枚により X 線を集光し、高強度化を図った。二結晶分光器による Detune: 60% で高調波を 10<sup>-6</sup>以下に低減した。入射スリットにより 0.4 mm 角に制限した X 線を LIB に照射した。X 線強度は ~6 × 10<sup>11</sup> photon/s である。螺旋状に溝が切られた二枚の円盤スリット (スパイラルスリット) により、入射/回折ビームからなるゲージ体積を制限することが可能となる。ゲ-

ジ体積は 5.0 (長さ) × 0.4 (高さ) × 0.4 (奥行) mm の菱面体である。二枚のスパイラルスリット (材質: WC) の間隔: 100 mm とし、120 rpm で回転させた。スパイラルスリットを透過したリング状の回折 X 線像の一部を二次元検出器の PILATUS (300K) で測定した。標準試料の CeO<sub>2</sub>[111] 回折像からカメラ長: 1012.3 mm を較正した。

充放電中 18650LIB の温度と応力は負極集電体である Cu の高強度な [111] 回折線で解析した。18650LIB の表面から 2 mm の内部に X 線を照射した。LIB からの Cu [111] の二次元回折像を図 2 (a) に示す (露光時間: 1200 秒)。Cu は粗大粒で回折像はスポット状になるため、18650LIB を軸方向に ±5 mm で揺動させながら回折像を測定した。画像処理ソフト: fit2D [4] を使用して、φ 方向を 2 度毎に積分し、作成した 2θ · φ の画像から各 φ 毎に回折プロファイルを Voigt 関数でフィッティングして 2θ を算出した (図 2 (b) 挿入図参照)。算出した 2θ · sin<sup>2</sup>φ 線図を線形でフィッティングし、切片と傾きを算出した (図 2 (b))。Cu のヤング率: 120 MPa、ポアソン比: 0.34 とし、傾きから 18650LIB 軸方向の応力を算出した。一方、平面応力を仮定した場合、切片の 2θ 変化は温度のみに依存するため、線膨張係数: 16.7 × 10<sup>-6</sup>として 2θ から計算した格子定数変化を基に、温度変化を算出した。また、二次元検出器: PILATUS の回折線に対するあおり角 (2 方向)、PILATUS 検出器面の 3 素子の相互のずれの補正には、Cu [111] に近い、無歪の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [113] を使用した。即ち、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [113] の 2θ · sin<sup>2</sup>φ 線図の傾きが 0 になるように補正し、同様の補正を Cu [111] の 2θ · sin<sup>2</sup>φ 線図に実施して解析

した。

### 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

18650LIB を電流 : 4C (1C は 1 時間で充電もしくは放電する電流に相当) で繰り返し充放電した際の表面から 2 mm における温度と応力、熱電対で測定した表面温度、充放電時の電圧 / 電流の時間依存性を図 3 に示す。電流 : 4C の繰り返し充放電により表面温度は 29 から 54 °C まで上昇した。一方、表面から 2 mm における内部温度は 29 から 47 °C まで上昇した。解析した内部温度が表面温度より低いことから解析精度に課題があることが判明した。また、表面から 2 mm における軸方向応力は充放電前に -139 MPa の圧縮応力が存在し、繰り返し充放電により -108 MPa まで引張応力が発生し、繰り返し充放電のサイクルにより引張は緩和する傾向にあることが判明した。

本課題で使用した PILATUS の X 線検出面は Si であるため、エネルギー : 37keV における感度は 3% 程度と低い。このため、二次元回折像の露光時間 : 1200 秒と長くなった。また、温度・応力を高い精度で解析するには、回折角が高角度となる次数が高い反射を使用する必要がある。この問題を解決するには、高感度な Cd 検出面の PILATUS もしくは、フラットパネル二次元検出器の利用が今後必要になることが判明した。

### 4. その他・特記事項 (Others)

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 : 革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発の支援により実施した。

参考文献

[1] 菖蒲敬久他 1 名、X 線材料強度に関するシンポジウム講演論文集、45 (2011) 6-11.

[2] K. Suzuki et. al., Materials Science Forum, 772 (2014) 15-19.

[3] T. Hirano et. al., MECASENS VIII conference (2015).

[4] <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D>

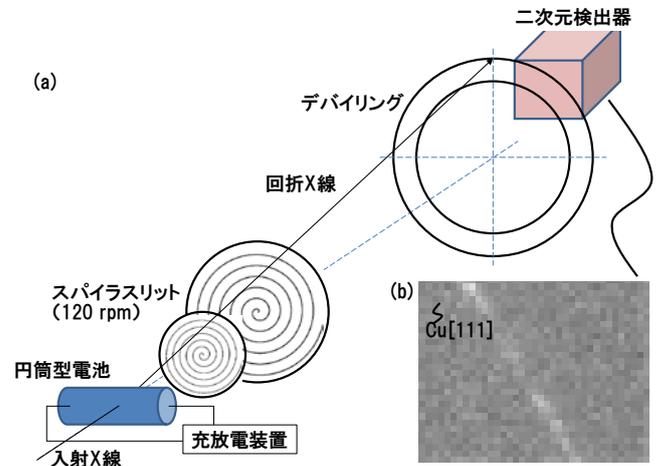


図1 スパイラースリットを利用したリチウムイオン実電池(円筒型)からの二次元X線回折計測の概要(a)と二次元回折像(b)。

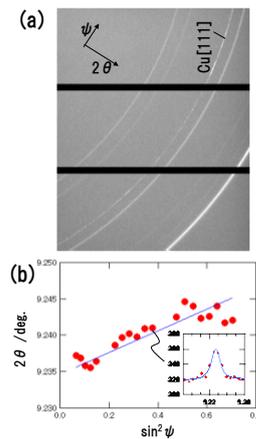


図2 二次元回折像(a)と Cu[111]の  $2\theta - \sin^2\psi$  線図(b)。

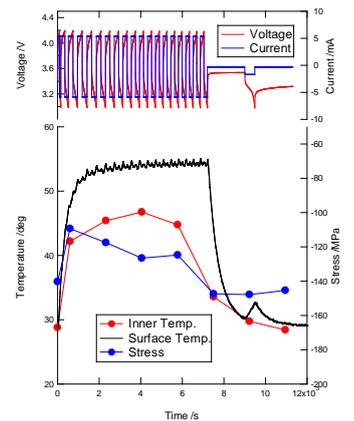


図3 リチウムイオン実電池の内部温度、内部応力、表面温度、充放電時の電圧 / 電流の時間依存性。