

課題番号 :2017A-E11
 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¹⁾, 前田壮宏¹⁾, 村田徹行¹⁾, 山木孝博¹⁾, 菖蒲敬久²⁾, 安田良³⁾
 Username (English) :T. Hirano¹⁾, T. Maeda¹⁾, T. Murata¹⁾, T. Yamaki¹⁾, T. Shobu²⁾
 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
 Affiliation (English) :1) Kyoto University, 2) Japan Atomic Energy Agency, 3) National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology
 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 (LIB) 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 LIB 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、高感度な二次元検出器により回折 X 線像の一部を撮影し、 $\sin^2 \phi$ 法により解析した。その結果、18650 型 LIB を高レートで繰り返し充放電した電池内部の温度は 29°C 上昇し、軸方向に 67MPa の引張応力、半径方向に 46MPa の圧縮応力が発生した。本結果から、小型の LIB 内部における温度・応力を同時に評価するオペランド計測と解析が実証できた。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

正極材料が LiNiCoMnO₂、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 線回折計測の概要と二次元回折像を示す。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 10⁻⁶ 以下に低減した。入射スリットにより 0.2 mm 角に制限した X 線を LIB に照射した。X 線強度は $\sim 6 \times 10^{11}$ 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。ゲージ体積は 2.5 (長さ) × 0.2 (高さ) × 0.2 (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 PILATUS300KW で測定した。本検出器は CdTe 素子であり、従来の Si 素子に比べて感度は 30 倍程度向上した。また、PILATUS300KW 検出器を安定して保持・測定するため 18650LIB を水平から 53 度傾斜させて X 線を照射し、 ϕ ：6~48 度の範囲の二次元回折像を取得した。標準試料の CeO₂[111] 回折像からカメラ長：1042.4 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] 回折線から解析した。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 1 に示す (露光時間：120 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 挿入図参照)。算出した 2θ - $\sin^2 \phi$ 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)。Cu のヤング率：120 GPa、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^{-6} 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：PILATUS300KW の回折線に対するあおり角 (2 方向)、PILATUS300KW 検出器面

の6素子の相互のずれの補正には、Cu [111]に近い、無歪のAl₂O₃ [113]を使用した。即ち、Al₂O₃ [113]の2θ・sin²ψ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・sin²ψ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2mmにおける温度と軸方向の応力、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。4Cの繰り返し充放電による温度上昇で半径方向に膨張するが、拘束された部位により半径方向に圧縮応力、軸方向に引張応力が発生する。そこで、測定した軸方向の引張応力から半径方向の圧縮応力を考慮した温度を補正した。電流：4Cの繰り返し充放電により表面温度は29から54℃まで上昇した。一方、表面から2mmにおける内部温度は29から58℃まで上昇し、表面温度より高く妥当な結果となった。表面から2mmにおける軸方向応力は充放電により、-83MPaから-16MPaまで変化し、67MPaの引張応力が発生した。これから、半径方向は46MPaの圧縮応力が発生したことになる。

本結果から、①スパイラルスリットによる測定領域の制限、②高感度な二次元検出による二次元回折像の測定、③sin²ψ法による温度と応力変化の分離解析法により、小型のリチウムイオン実電池内部における温度・応力を同時に評価するオペランド計測と解析が実証できた。

4. その他・特記事項 (Others)

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2)および日本原子力研究開発機構の施設共用制度(2017A-E11)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., Mater. Sci. Forum, 772 (2014) 15-19.
- [3] T. Hirano et. al., Mater. Sci. Forum, 905 (2017) 137-142.
- [4] <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D>

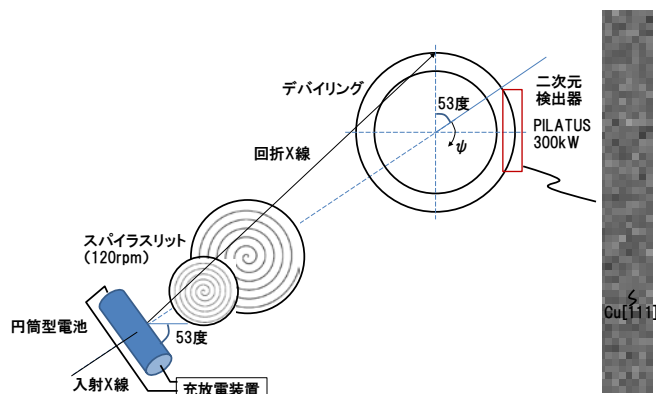


図1 スパイラルスリットを利用したリチウムイオン実電池(円筒型)からの二次元X線回折計測の概要と二次元回折像。

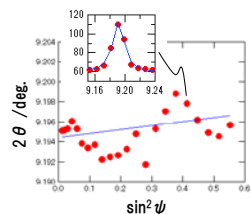


図2 Cu[111]の2θ・sin²ψ線図。

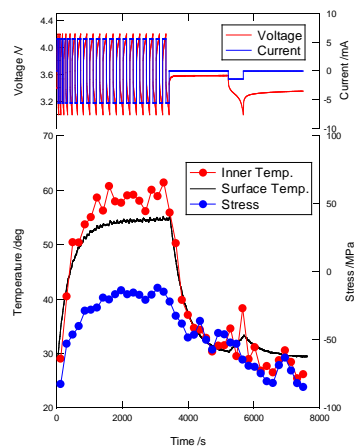


図3 リチウムイオン実電池の内部温度、内部応力、表面温度、充放電時の電圧／電流の時間依存性。