

課題番号 : 2017B-E10
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⁾, 村田徹行¹⁾, 菖蒲敬久²⁾
Username (English) : T. Hirano¹⁾, T. Murata¹⁾, 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
Affiliation (English) : 1) Kyoto University, 2) Japan Atomic Energy Agency
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 30°C 上昇するが、軸方向応力の変化は 20MPa と小さいことが判明した。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 \times 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 : 70 keV、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 $\sim 5 \times 10^9$ 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) \times 0.2 (高さ) \times 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 : 2~64 度の範囲の二次元回折像を取得した。標準試料の CeO₂[422] 回折像からカメラ長 : 1039.7 mm を校正した。

充放電中 18650LIB の温度と応力は負極集電体である Cu の [311] 回折線から解析した。X 線エネルギー : 37 keV の場合、高強度な Cu [111] 回折 X 線は 18650LIB の表面から 2 mm までしか検出できなかった。しかし、X 線エネルギー : 70 keV の場合、表面から 6 mm における Cu [311] 回折 X 線を検出することができた。LIB からの Cu [311] の二次元回折像を図 1 に示す (露光時間 : 180 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 $2\theta \cdot \phi$ 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 $2\theta \cdot \sin^2 \phi$ 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 [311] に

近い、無歪の CeO_2 [422] を使用した。即ち、 CeO_2 [422] の $2\theta \cdot \sin^2\psi$ 線図の傾きが 0 になるように補正し、同様の補正を Cu [311] の $2\theta \cdot \sin^2\psi$ 線図に実施して解析した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

18650LIB を電流 : 1C、2C、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 6 mm 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。電流 : 4C の繰り返し充放電により表面温度は 29 から 50 °C まで上昇した。一方、表面から 6 mm における内部温度は 30 から 60 °C まで上昇し、表面温度より高く妥当な結果となった。また、軸方向応力は充放電により、-55MPa から 35MPa まで変化し、その変化量は 20MPa と小さい。即ち、表面から 6 mm における内部温度が 30°C 変化しても、軸方向応力は 20MPa と小さいことが判明した。これは、内側における電極の拘束によるものと考えられる。

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、③ $\sin^2\psi$ 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ト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 (2017B-E10) 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>

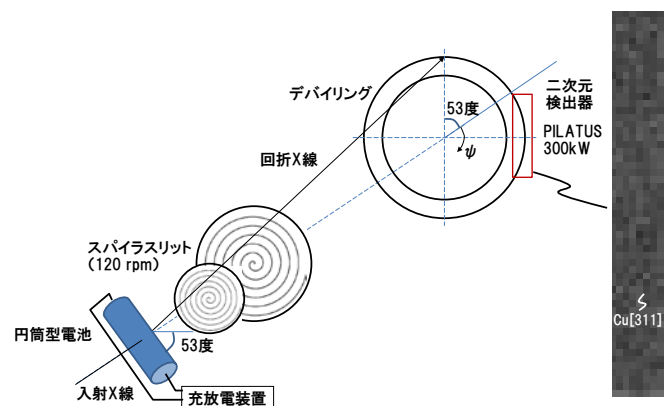


図1 スパイラルスリットを利用したリチウムイオン実電池(円筒型)からの二次元X線回折計測の概要と二次元回折像。

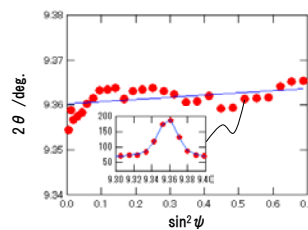


図2 $\text{Cu}[311]$ の $2\theta \cdot \sin^2\psi$ 線図。

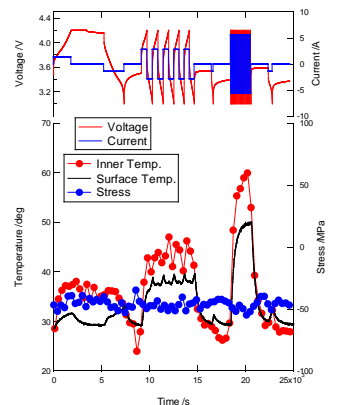


図3 リチウムイオン実電池の内部温度、内部応力、表面温度、充放電時の電圧/電流の時間依存性。