

## 平成 30 年度電池材料研究会

開催日：平成 31 年 1 月 15 日(火)10:00~17:05

場所：東京 飯田橋 研究社英語センター大会議室

〒162-0825 東京都新宿区神楽坂 1-2 TEL 03-3269-4331

[http://www.kenkyusha.co.jp/modules/11\\_meetingroom/index.php?content\\_id=1](http://www.kenkyusha.co.jp/modules/11_meetingroom/index.php?content_id=1)

主催：中性子産業利用推進協議会

茨城県中性子利用研究会

共催：J-PARC MLF 利用者懇談会(結晶解析・pdf 解析分科会)

協賛：総合科学研究機構中性子科学センター

J-PARC センター

参加費：無料

ただし、資料代として 5,000 円いただきます。なお、中性子産業利用推進協議会の会員の皆様と大学、研究機関の方は無料です。それ以外の方は事務局までご相談ください。資料代は当日徴収させていただきます。

テーマ：二次電池における電極材料研究と実電池オペランド計測の最新成果

趣旨：

環境対応の次世代自動車の主役となる EV のキーコンポーネントである二次電池では、性能向上のために正極や負極などの材料研究開発が活発に進められている。それと併せて、実電池の長寿命化に向けて、実電池の充放電過程を動的に観察するため、放射光や中性子による実電池のオペランド計測が盛んに行われている。そこで、本研究会では、二次電池への適用を目指しての各種電極材料研究の現状を紹介するとともに、実電池のオペランド計測の最新成果を紹介する。

### プログラム

司会：研究会幹事 神山 崇 (KEK)

10:00 開会挨拶 研究会主査 菅野了次 (東京工業大学)

#### <電極材料研究>

10:05-10:35 水素化物系イオン伝導体の開発

高村 仁 (東北大学)

リチウム二次電池が抱える課題、すなわち、高容量化と安全性向上、多様な作動条件への対応(温度・レート特性等)、寿命などは本質的には全て材料学的課題と言え、その解決には新材料・先端解析技術の開発など様々な視点からのアプローチが必須である。本講演では、全固体型リチウム二次電池の新たな固体電解質材料の一つとして注目されている水素化物系イオン伝導体の最近の開発について紹介する。2007年にテトラヒドリドホウ酸リチウム(LiBH<sub>4</sub>)の高速リチウムイオン伝導が報告されて以来、B-Hを骨格とした巨大アニオンを含む様々なイオン伝導材料が開発され、現在その伝導度は硫化物系に匹敵する値に達している。その材料的特徴や二次電池への応用についても概説する。

10:35-11:05 中性子・放射光による蓄電池炭素負極の構造相転移解析

高木繁治 (京都大学)

中性子回折と放射光回折により充放電過程における蓄電池の炭素(グラファイト)負極のオ

ペラント構造解析を行った。温度制御が可能な単セル測定治具を新規に開発し、中性子回折と放射光回折による低温オペラント測定を可能とした。回折パターンと  $dQ/dV$  の解析を合わせて行った結果、低温および高レート放電ではグラファイトのステージ構造変化が困難となり、多相での移行が生じやすく、電池低温性能や高レート放電性能に影響を与えると推定される結果を得た。さらに、グラファイトの結晶性の差異による充放電時の結晶構造変化の違いを解析した結果、グラファイトの結晶性により多相移行の生じやすさが異なることが判明し、グラファイトの結晶性や充放電時のステージ構造変化、ならびに、これらと電池性能との関係について考察した。

#### 11:05-11:35 ガーネット型固体電解質材料

秋本順二 (産総研)

高い安全性と信頼性が可能となる全固体電池の実現が期待されている。本講演では、高いイオン伝導性を有することから酸化物系全固体電池の電解質材料として期待されているガーネット型の骨格構造を有するリチウムイオン伝導性酸化物について、材料開発の進展や結晶構造の特徴、化学組成と導電率の関係について概説すると共に、産総研で取り組んでいるガーネット型材料の熔融法による単結晶育成と単結晶中性子回折データを用いた結晶構造解析と電気化学測定についての最近のトピックス、ならびに、酸化物系全固体電池への応用例について紹介する。

#### 11:35-12:05 フッ化物イオン電池用固体電解質の結晶構造とイオン伝導経路

藤崎布美佳 (京都大学)

リチウムイオン電池を超える高容量蓄電池の実現を目指して革新型蓄電池の研究が進められている。革新型蓄電池の候補の一つとして、フッ化物イオンをキャリアとするフッ化物イオン電池(Fluoride Ion Battery:FIB)が提案されている。現在、フッ化物イオン電池は国内外の蓄電池開発プロジェクトにおいて精力的に研究されている。本講演では、国内の蓄電池開発プロジェクト(RISING2)におけるフッ化物イオン電池の開発動向を交えつつ、中性子回折によるフッ化物イオン電池用固体電解質の結晶構造解析、および、フッ化物イオン伝導経路の解析例を紹介する。

#### 12:05~13:00 昼 食

#### <チュートリアル>

#### 13:00-13:40 Conograph を用いた ab-initio indexing

富安亮子 (山形大学)

本講演では、CONOGRAPH を用いて粉末回折パターンから格子定数を求めて指数付けを行うまでの手順(ab-initio indexing)を説明する。ピークサーチ実行、指数付け実行 figure of merit の確認の手順で実施し、必要であれば、他にいい解があるかの自動チェックや空間群の候補出力を実行する。CONOGRAPH の方法は、粉末回折の International Tables でも言及されている新しい方法ではあるが、実験データから格子定数を求めるとき、シンプルでかつ消滅則や観測誤差に影響されないアルゴリズムを与える便利な指針として、いくつかの数学原理を利用しており、近年、他の回折データにも適用されている。

#### <基調講演>

#### 13:40-14:40 電池材料と電池反応

菅野了次（東京工業大学）

リチウム電池の材料開発の歴史と現状、さらに、材料開発に関わる解析手法の変遷を振り返るとともに、材料から見た電池反応の研究の現状を概観する。特に、固体電池に関して、材料開発と反応機構の解明に向けたこれからの課題も述べる。

14:40～15:00 休 憩

### <実電池のオペランド計測>

15:00-15:30 リチウムイオン実電池内部の温度・応力のオペランド計測

平野辰巳（京都大学）

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や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、 $\sin^2\psi$ 法により解析した。その結果、18650型LIBを高レートで繰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。

15:30-16:00 「iMATERIA」におけるLiイオン電池のオペランド計測

石垣 徹（茨城大学）

iMATERIA は高付加価値材料の創成を実現することを目指した産業利用目的の汎用型の材料構造解析装置である。基本的には粉末構造回折装置であるが、広いd-rangeでの回折データの測定が可能である。エネルギー材料においては、軽元素がキーとなるため、リチウム電池材料を始めとする材料に対してiMATERIAが広く利用されてきた。J-PARC MLFの出力上昇に伴い、短時間測定が可能となり、これまでは難しかったリチウム電池のオペランド回折測定が可能になりつつある。本講演では、そのようなその場測定機器の状況や測定例について報告する。

16:00-16:30 オペランド中性子回折測定による蓄電池反応解析

田港 聡（三重大学）

従来の反応解析では、モデル電極や小型モデル電池を用いて構造や形態変化の検出を容易にした上で、ex situ, in situ 測定から任意の状態における蓄電池反応が調べられてきた。しかし、実電池の劣化や出力の改善に向けた知見を得るためには、電池反応中(電流印加時)の実電池を直接調べることが望ましい。本講演では、放射光に比べて透過能と軽元素の検出能力が高いことから、リチウム二次電池電極の構造変化や分布の解析に適した中性子回折法を用いて、実電池作動中の非平衡状態における蓄電池全体の反応を検出することに成功した成果を紹介する。

16:30-17:00 中性子イメージングによる角型リチウムイオン電池充電量の空間分布の可視化

甲斐哲也（J-PARC）

リチウムイオン二次電池の負極材料に使用されているグラファイトの面間距離は、リチウムイオンが層間に入る効果により、電池の充電量の増加に伴って広がることが知られている。この現象を利用して、ブラッグエッジイメージング技術を用いたグラファイトの面間距離の測定により、充電量の空間分布を知ることが可能であることが報告されている。この手法の

応用例として、市販されている車のリチウムイオン2次電池を対象に、J-PARC MLF のエネルギー分析型中性子イメージング装置「RADEN」で測定を行った。その結果、劣化した電池で充電量の分布が不均一になっている様子を確認することができた。

17:00-17:05 閉会挨拶とお知らせ 峯村哲郎（茨城県）

### 交流会：17:30～19:30

近くの地ビールダイニング「ラ・カセット」で交流会を開催します。参加費は2,000円です。施設側とユーザーのざっくばらんな意見の交換の場になります。是非ご参加ください。詳細は文末をご参照ください。参加希望者は事前に登録してください。当日も受け付けます。会費は当日受け付けます。なお、事前に登録されて当日キャンセルされた場合には会費を申し受けません。

### <参加申込み先>

参加を希望される方は下記までお申し込みください。

中性子産業利用推進協議会 事務局 大内 薫

E-mail: [info@j-neutron.com](mailto:info@j-neutron.com)

(1)名前, (2)所属, (3)連絡先(電話番号, E-mail address)

(4)交流会への参加の有無(領収書を発行します)

をご記入の上、メールにてお申込みください。

### <会場へのアクセス>

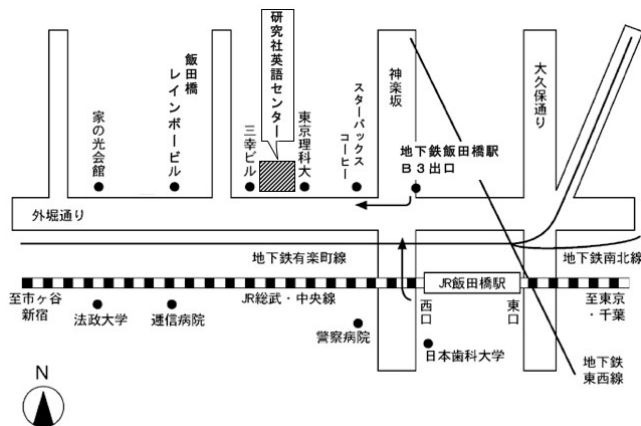
研究社英語センター

所在地：〒162-0825 東京都新宿区神楽坂 1-2

TEL：03-3269-4331

JR総武線飯田橋駅西口徒歩約3分

東京メトロ南北線・有楽町線飯田橋駅 B2a, B3 出口徒歩約7分



### <交流会場のご案内>

会費：2,000円

時間：17:30～19:30

会場：神楽坂 ラ・カセット (<http://la-cachette.co.jp/>)

美味しい地ビールを楽しめるところです。

〒162-0825 東京都新宿区神楽坂 1-10 三経第22ビル 3F

TEL: 03-3513-0823



### お店データ

〒162-0825

東京都新宿区神楽坂 1-10 三経第 22 ビル 3F

JR中央線飯田橋駅 西口 徒歩3分

地下鉄東西線飯田橋駅 B3出口 徒歩1分

地下鉄有楽町線飯田橋駅 B3出口 徒歩1分

地下鉄南北線飯田橋駅 B3出口 徒歩1分