

 <b>茨城県</b> <small>IBARAKI Prefectural Government</small>	<b>MLF Experimental Report</b>	提出日(Date of Report) 2022.1.21
課題番号(Project No.) 2019AM0022 実験課題名(Title of experiment) 中性子回折法による全固体電池材料の結晶構造解析 実験責任者名(Name of principal investigator) 石垣 徹 所属(Affiliation) 茨城大学		装置責任者(Name of responsible person) 石垣 徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) BL20 実施日(Date of Experiment) 2019/06/20

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

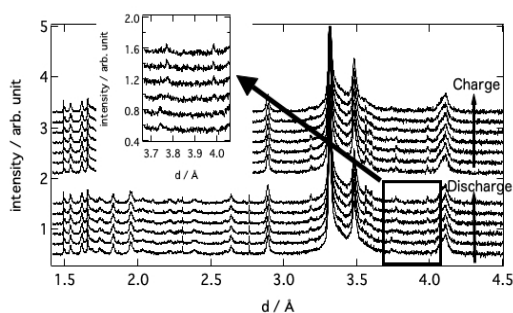
<b>1. 実験目的(Objectives of experiment)</b>
<p>酸化物全固体電池の充放電その場中性子回折実験をiMATERIA を利用して実施しており、固体電解質材料に関して、結晶構造解析を実施するとともに、MEM 解析による核密度分布の評価を行ってきた。</p> <p>長時間保持での回折データでは構造解析を実施できているが、時分割データに関しては、より回折強度が必要である可能性が示唆されている。そこで、今回は回折強度を向上させるため、試料を増加させることを試みた試料を準備し、充放電その場中性子回折実験を実施する事により、充放電時の全固体電池内部の各構成材料の結晶構造変化の解析を実施することを目的とする。</p>

<b>2. 試料及び実験方法</b> Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
<b>2.1 試料 (sample(s))</b> NASICON 系全固体電池  <b>2.2 実験方法(Experimental procedure)</b> 全固体電池を小型LIB 用の充放電測定用ホルダに封入し、電圧印加させながらの充放電その場中性子回折測定を実施した。今回の測定では、充電レートを0.1C とした。 さらに、放電状態、半充電状態、満充電状態で保持した時に回折データ測定も実施し、固体電解質の精密構造解析およびLi核密度分布が解析を行った。

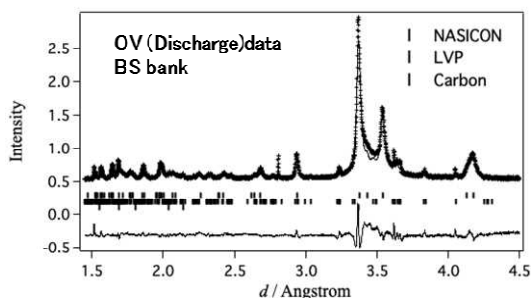
### 3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

Fig. 1に30分毎に時分割した、積層電池の充放電その場測定でのBSバンクの中性子回折パターンを示す。下から上に放電から充電へ進んでいく様子が示されている。3.7 Å付近に電極活物質由来の反射が見られるが、放電時のLVPから $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ に変化する様子が観察出来る。Fig. 2に放電後(0V)の3時間保持測定データのBSバンクについてのRietveld解析パターンを示す。NASICON, LVPおよびカーボンの3相で解析した。充電過程での電極ピークの変化から、充電に伴い正極側では $\text{Li}_3\text{VP} \rightarrow \text{Li}_{2.5}\text{VP} \rightarrow \text{Li}_2\text{VP} \rightarrow \text{Li}_1\text{VP}$ の様に変化していく事が観察された。



**Fig. 1.** Time sliced Neutron diffraction patterns for BS bank of series stacking type cell during discharging and charging process.



**Fig. 2.** Rietveld Analysis pattern of 3 h hold data on after discharge sample for BS bank data of iMATERIA

### 4. 結論(Conclusions)

全固体電池のその場中性子回折実験により、固体電解質は充放電に伴いおおきな構造の変化は生じていないが、正極活物質の結晶構造変化を観察できた。