

リチウム電池の正負極の容量評価を目指した透過型 X 線回折測定 X-ray Diffraction Measurement With Transmission Configuration For Capacities Of Cathode And Anode In Lithium Battery

小林 剛^a, 大野 泰孝^a, 野口 真一^a, 佐藤 眞直^b
Takeshi Kobayashi^a, Yasutaka Ohno^a, Shinichi Noguchi^a, Masugu Sato^b

^a(一財)電力中央研究所, ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aCentral Research Institute of Electric Power Industry, ^bJASRI

数 Ah 級リチウム電池内には、正極と負極が積層されている。非破壊で電池全体の正負極の容量および反応分布を、透過型 X 線回折測定から明らかにすることを目的とした。電池厚み 5 mm でも X 線が透過して正負極の回折線と容量の関係から、劣化後での相対的な正負極の容量変化を見積もった。劣化後の相対的な容量低下は、正負極で異なることがわかった。

キーワード： リチウム電池、容量評価、X 線回折

背景と研究目的：

リチウム電池では、エネルギー密度をあげるために一つの外装材の中に、正負極を積層させている。充電・放電を長期間繰り返すと、正負極の状態が使用前に比べて変化し、電池容量が低下する。容量低下した電池における正負極の劣化状態を分析するため、電池を不活性雰囲気中で解体し、そこから取り出した正負極を分離して、金属リチウムを用いて再度セルに組み直して、正負極の劣化状態を個別に評価する研究が報告されている[1, 2]。しかし、正負極は幾層も積層されているため、劣化した正極と負極は、取り出す層によって容量が異なることが想定される。また劣化後では電極剥離により正負極の容量評価ができないことも想定される。

これまでに未劣化状態の正極の格子定数と容量の関係をもとに、劣化した正極中の充放電前後での格子定数から運用している容量範囲や容量を評価してきた[3]。この手法は、実電池の正負極にも適用できると考えた。そこで、本研究では、3 Ah 級のリチウムイオン電池を用いて、SPring-8 の高輝度・高エネルギーの放射光 X 線を透過構成で電池に入射し、回折された X 線を検出して、正負極の回折線を評価することで、正負極の相対的な容量変化および厚み方向の反応分布を非破壊で評価することを目的とした。

実験：

公称容量を 20 時間で充放電できる電流において、未劣化電池の容量試験を行い、25°C、2.7-4.2 V の条件で、容量 3.8 Ah と評価した。続いて、この電池を 45°C、1 時間率で充電と放電を 700 回繰り返した。その容量維持率は未劣化電池の容量に対して相対容量 76%であった。

SPring-8 ビームライン BL19B2 にて回折測定を実施した。エネルギー 37.7 keV、モノクロミラー Si(111)、X 線サイズ 0.1 mm x 4 mm、ソーラースリット(長さ 300 mm、開口サイズ 10 mm x 15 mm、ステンレスブレード)、電池に対して垂直に X 線を入射して透過した X 線を NaI シンチレーションカウンターにより検出した。回折角度の範囲は、負極では 4.9-5.8°、正極では 7.4-8.3°、角度ステップ 0.02° にて実施した。内部標準として Cu の 111 回折線を毎回測定した。回折線のピーク位置および半値幅をガウス関数により求めた。

結果および考察：

電池を透過させて得られた負極、正極の回折線は放電容量ごとに変化した[4]。そこで、負極と正極の回折図形に対して、ガウス関数の回帰曲線を求め、ピーク情報を得た。図 1 に放電前の未劣化電池における負極、正極の実測および計算した回折図形を示す。負極の回折図形では、黒鉛負極の LiC₆ のステージ 1 および LiC₁₂ のステージ 2 由来の回折線を確認でき、その回折線を再現するため二つのガウス関数とバックグラウンド関数の重ね合わせにより計算した回折図形が、実

測スペクトルと概ね一致した。計算から得られたガウス関数のピーク位置と半値幅を容量ごとにプロットした図を図2に示す。正極も負極と同様に解析を行った。図1(b)では、低角度側から、スピネル正極 (spinel) の 311 回折線、層状正極 (layer) の 101 回折線、Al の 111 回折線として同定した。負極と同様に回折図形を計算して、得られたパラメータを図2にまとめた。

図2では、容量に対して黒鉛負極の 002 回折線の位置、spinel 正極の 311 回折線、layer 正極の 101 回折線の位置を示している。また黒鉛負極のステージ1とステージ2の回折線の面積比を容量に対してプロットした。二つの正極における回折線の位置は容量に対して一義に決まるため、放電前後での二つの回折線の位置から、電池の放電過程で運用している二つの正極の容量領域を求めることができる。一方、黒鉛負極では、負極から正極にリチウムを挿入させる放電過程において、黒鉛 Li_xC_6 の 002 の回折線の位置と容量の関係は直線関係にあるため、回折線の位置からその放電後の黒鉛あたりの相対容量を求めることができる。一方、ステージ1とステージ2の混合状態では、二つの回折線の位置から容量を求めることは難しいため、二つの回折線の面積比から放電前での相対容量値を評価できる。

これらの関係をもとに充放電の繰り返しにより容量低下した電池における正極と負極の運用領域を評価した。劣化した電池の放電前と放電後における正極と負極の回折線の位置および負極のステージ1とステージ2の面積比を図2に赤字でプロットした。放電前と放電後から、負極では、94%から16%までの相対容量の範囲、layer 正極では、94%から8%までの放電容量の範囲、spinel 正極では、76%から4%までの放電容量の範囲で電極材料として働いていることがわかった。

今後の課題：

今後劣化率の異なる電池においても同様な測定と解析を実施する予定である。

参考文献：

- [1] Y. Kobayashi *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **160** (2013) A1181.
- [2] L. Zhang *et al.*, *J. Power Sources*, **318** (2016) 154.
- [3] T. Kobayashi, *et al.*, *65th ISE annual meeting abstract*, **s05-93**, (2014) 121.
- [4] 小林剛ら, *SPring-8 利用課題実験報告書*, (2015) 2015B1570.

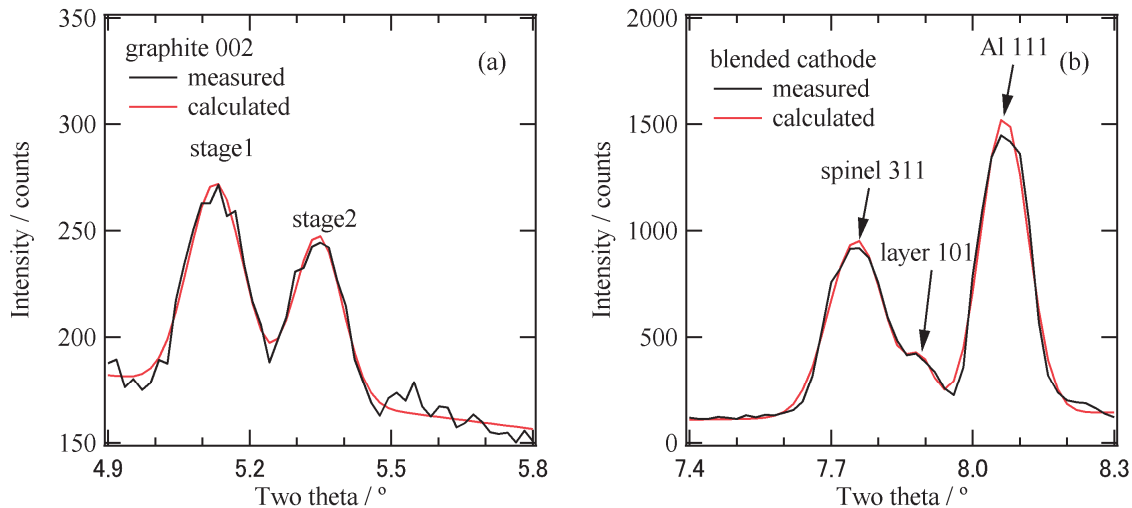


図1 放電前の(a)負極、(b)正極のX線回折図形。

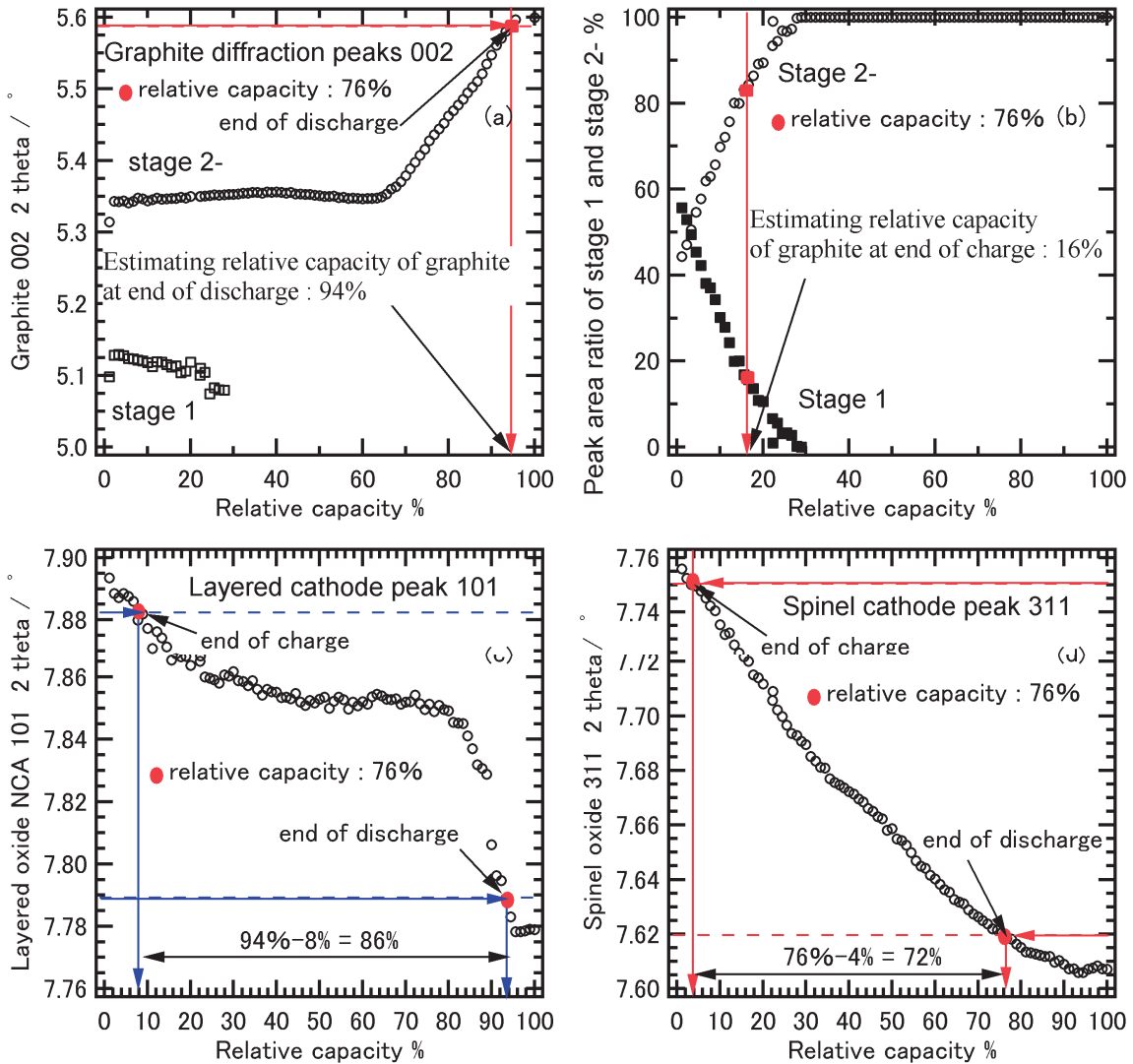


図2 電池容量あたりの(a)黒鉛負極の002回折線の位置、(b)黒鉛負極のステージ1とステージ2のピーク面積比、(c)正極におけるlayer正極の101回折線の位置、(d)正極におけるspinel正極の311回折線の位置。