

リチウムイオン実電池の充電中のその場 X 線回折計測 In Situ Measurements of Lithium Ion Batteries during Charge Process using X-ray Diffraction

平野 辰巳, 高松 大郊, 春名 博史
Tatsumi Hirano, Daiko Takamatsu, Hiroshi Haruna

(株)日立製作所 研究開発グループ
Hitachi Ltd., Research & Development Group

リチウムイオン電池(LIB)は民生用から産業用まで幅広く利用されている。産業用 LIB 開発に向けて、18650 型実電池 LIB を用いて各種の劣化試験が実施されている。また、劣化試験中の 18650LIB の放電曲線から正負極の劣化率や正負極間の容量ずれが解析可能である。放電曲線解析は有用な手法であるが、正負極劣化率や容量ずれと実際の劣化現象との対応を検証してみる必要がある。そこで、充電中の 18650LIB 内部のその場 X 線回折を測定した。その結果、1000 サイクル後の 18650LIB の内周部は外周部に比べて黒鉛の孤立化や負極上の固体電解質膜(SEI)形成による Li^+ の失活による劣化が顕著であることがわかった。

キーワード： リチウムイオン電池、黒鉛負極、孤立化、劣化、その場

背景と研究目的：

リチウムイオン二次電池(LIB)は携帯電話などの民生用から車載・蓄電などの産業用まで幅広く利用されている。特に、エネルギー・環境問題などの社会的要請から、高容量、長寿命、安全、低コストな産業用二次電池の実現に向けて、電池寿命の制御、反応機構を解明する技術開発などが進められている。

産業用 LIB 開発に向けて、密封された 18650 型実電池 LIB(18 mmφ×65 mm サイズ)を用いて各種の正負極材料、電解液、添加剤などを使用した LIB の長期保存、サイクルによる劣化試験が実施されている。従来、劣化試験後の 18650LIB を解体して、劣化の要因を解明してきた。一方、劣化試験中の 18650LIB の放電曲線から正負極の劣化率や正負極間の容量ずれが解析可能である[1]。負極劣化率は、体積膨張収縮による孤立化、結晶欠陥、非晶質化などの構造変化、正極の劣化率は、充放電に寄与しない相への変態、結晶欠陥、カチオンミキシング、金属溶出、孤立化など、容量ずれの増加は、正負極表面上の固体電解質膜(SEI)の形成によるものと考えられている。また、保存条件やサイクル条件による正負極の劣化率や正負極間の容量ずれの依存性を考慮することで、放電曲線解析に基づく寿命予測は精度が高くなる[1]。放電曲線の詳細解析は LIB 開発に極めて有用な手法であるが、正負極劣化率や容量ずれと実際の劣化現象との対応を検証してみる必要がある。

そこで、本課題ではサイクル試験中の放電曲線から解析される正負極の劣化率と実際の劣化現象との対応の検証、実電池内部における劣化分布評価を目的とした。

実験：

正極材料は LiNiCoMnO_2 、負極材料は黒鉛である。18650LIB の初期容量は 1.4 Ah で、電圧範囲：3-4.2 V 間を繰返し充放電した 300 サイクル、1000 サイクル後の 18650LIB を評価した。サイクル後の容量維持率は各々 89%、58%であった。

充電中の X 線回折実験は SPring-8 の BL46XU で実施した。測定概要図を図 1 に示す。Si(111)の二結晶分光器により X 線エネルギー：24 keV に設定し、X 線光路上に Mo(600 μm 厚)を挿入することで 24 keV の X 線をカッ

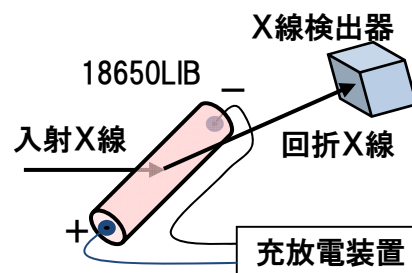


図 1. X 線回折実験の概要図

とし、Si(333)反射の X 線エネルギー：72 keV を試料に照射した。本 X 線光学系ではミラーを使用しないため、Si(444)反射の X 線エネルギー：96 keV も試料に照射され、その回折線も存在する。入射スリットによりビームサイズ：0.5 mm(水平)×0.2 mm(鉛直)に制限した X 線を 18650LIB に照射した。イオンチェンバーで測定した X 線強度は 2×10^9 photon/s であった。X 線検出器には CdTe を使用し、回折角： 2θ 走査のみで 1.7~8 度の範囲を 0.01 度ステップ、1 秒/点で回折 X 線を測定した。

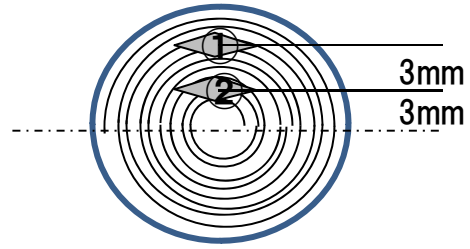


図 2. 18650LIB 内での X 線照射位置

18650LIB は水平置きで 18650LIB の反割りにより試料位置を調整した。図 2 に 18650LIB 断面における X 線照射位置を示す。測定位置は、長さ方向の中央部、半径方向の中心から 6 mm(場所①)、3 mm(場所②)の 2 ヶ所である。18650LIB は充放電装置(菊水電子工業製、PFX2021)に接続し、充電状態(SOC)：0%、100%と 0.6 C(1 C は 1 時間で充放電する電流量に相当)充電中で回折 X 線を測定した。充電中は負極からの回折線：G(002)に対応する 2θ ：2.4~3.1 度、正極からの回折線：NCM(113)に対応する 2θ ：7.05~7.55 度の範囲を 0.01 度ステップ、1 秒/点で繰返し測定した。

結果および考察：

1000 サイクル後 18650LIB の SOC：0%、100%、場所：①、②における X 線回折の測定結果を図 3 に示す。黒色、赤色の指数はエネルギー：72 keV、青色の指数はエネルギー：96 keV による回折線である。両者の回折線が存在するために複雑な回折プロファイルとなっている。回折線群は黒鉛負極(G)、正極(NCM)、Al 集電体、Cu 集電体からなる。回折角：2.3 度以下ではバックグラウンドが上昇するため、指数の高い回折線は相互に重なりやすいため解析が難しい。一方、回折角：2.6~3 度にある黒鉛負極からの回折線は単独であり、SOC の変化(0%→100%)により G(002)の強度が低下し、 $\text{LiC}_6(001)$ 、 $\text{LiC}_{12}(002)$ の回折線が出現する。また回折角：7.3 度の NCM(113)は充電により高角度側にシフト(面間隔の減少)する。これから 18650LIB の異なる SOC における X 線回折の測定が可能であることがわかる。

広範囲の X 線回折プロファイルは測定時間を要するため、充電中(約 1.7 時間)では測定点数が少なくなる。そこで、特定の回折ピーク(G002、NCM113)範囲のみを充電中に測定した。充電中の X 線回折像を図 4 に示す。上下段が各々 300 サイクル後、1000 サイクル後、左半分が負極 G002 の各場所(①、②)、右半分が正極 NCM113 の各場所(①、②)である。充電により $\text{G} \rightarrow \text{LiC}_x \rightarrow \text{LiC}_{12} \rightarrow \text{LiC}_6$ に順次ステージが移行しているのがわかる(特に 300 サイクル後の場所①)。300 サイクル後の場所②は①に比べて G002 の成分が多く、孤立化の傾向を示している。即ち、孤

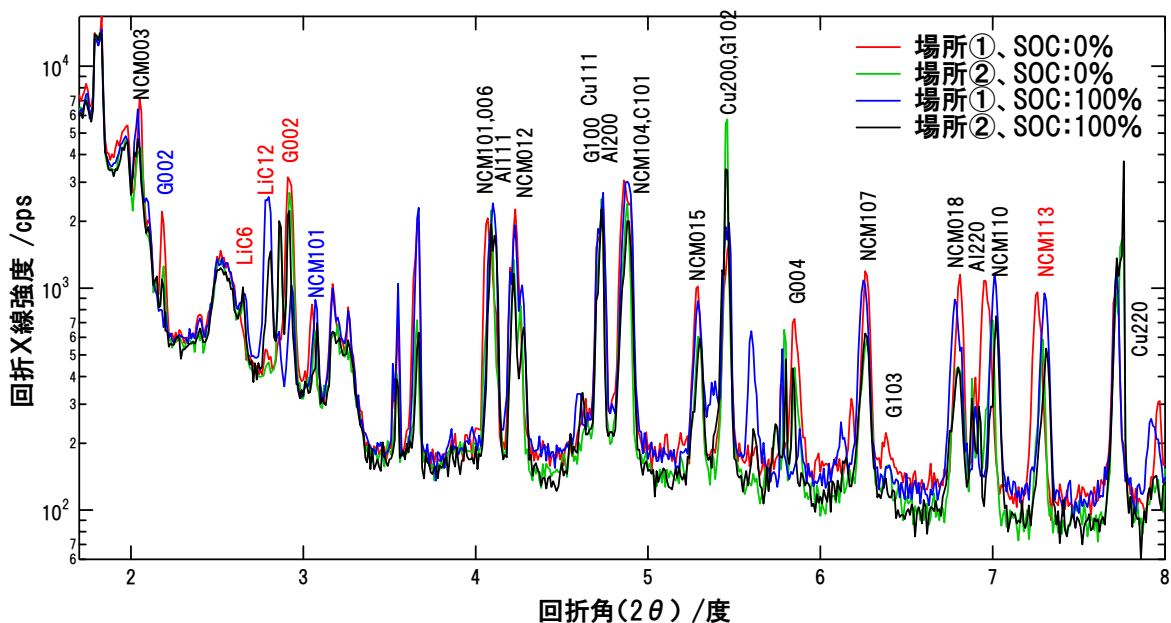


図 3. 1000 サイクル後の 18650LIB の X 線回折プロファイル

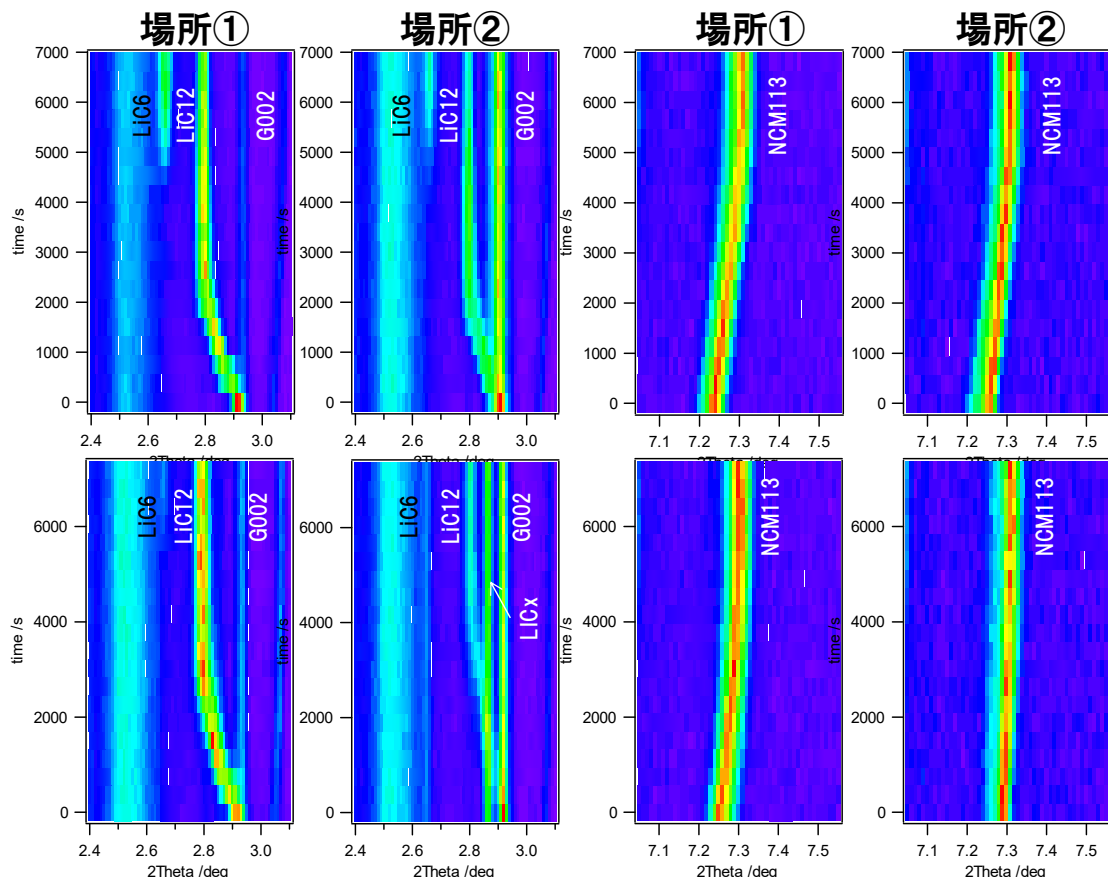


図 4. 充電中の 18650LIB の X 線回折像。上限段が各々 300 サイクル、1000 サイクルの 18650LIB。

立化により充電してもステージが変化しない黒鉛粒子の存在を示している。更に、1000 サイクル後、場所②では、G002 と LiC_{12} の間の LiC_x は充電の間、存在し続けている。この LiC_x は孤立化している黒鉛粒子の存在を顕著に示している。一方、正極の NCM113 は充電によりピークは高角度側にシフトしている(面間隔は減少)。このシフト量は、300 サイクル後、場所①が最も大きく、1000 サイクル後、場所②が最も小さい。シフト量は充電中に移動する Li^+ 量に比例しており、1000 サイクル後、場所②では失活した Li^+ 量が多く、劣化が顕著であることを示している。この失活した Li^+ は負極の SEI 形成に消費されたと考えられる。

今後、測定した回折 X 線像から正負極粒子の導電ネットワークからの孤立化率を算出し、放電曲線解析による正負極の劣化率と比較する予定である。

参考文献：

- [1] K. Honkura, K. Takahashi, T. Horiba, *J. Power Sources*, **196**, 10141-10147 (2011).