

## 市販電池のオペランド回折測定 Operando X-ray Diffraction Measurement of Commercial Battery

小林 剛<sup>a</sup>, 大野 泰孝<sup>a</sup>, 野口 真一<sup>b</sup>  
Takeshi Kobayashi<sup>a</sup>, Yasutaka Ono<sup>a</sup>, Shinichi Noguchi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(一財)電力中央研究所, <sup>b</sup>(株)電力テクノシステムズ

<sup>a</sup>Central Research Institute of Electric Power Industry, <sup>b</sup>Electric Power Engineering Systems Co., Ltd.

4 Ah 級のリチウムイオン電池(厚み 5 mm)の電極に対して回折し透過した X 線を検出して、電池に含まれる正極および負極の回折線を評価した。約数分間のスキャンに対して、S/N 比の高い正極と負極の回折線を得ることが出来た。また充電末からの放電量におうじて正極と負極の回折線が変化する結果を得ることができた。今後充放電の繰り返しにより劣化させた電池に対して同様な回折測定を実施し、正極と負極の劣化挙動を評価する予定である。

**キーワード：** リチウムイオン電池、回折測定、正極、負極

### 背景と研究目的：

再生可能エネルギーが大量に導入されると、電力系統での電圧や周波数の変動が大きくなり、電力系統の不安定化が指摘されている。その解決策の一つとして蓄電池の導入が挙げられる。NAS 電池や鉛蓄電池等の電力系統用蓄電池のなかで、高い充放電効率と長期間での安定性を考慮すると、リチウムイオン電池(LIB)が有力候補の一つとして期待される。しかし、電力系統では、10-20 年間の電池寿命が要求されるので、LIB の課題である寿命特性を改善することが、今後の再生可能エネルギーの増大に対応するために必要不可欠である。そのためには、LIB の劣化挙動を正確に評価することが求められる。

蓄電池では、単セルの容量を増やすために外装材のなかに、正極と負極を幾重にも積層している。積層構造を有した電池内では厚み方向での反応分布が生じると想定される。そのため積層した正負極を同時に評価するには、電池を透過させて容量と相関がある物理量を評価する必要がある。正極と負極の格子定数は、容量と相関があることは知られている[1][2]。そこで、X 線が電池を透過する波長の X 線を用い、電池を透過してきた X 線を検出できる装置構成において、非破壊で電池内の正極と負極の回折線を評価することを目的とした。

### 実験：

Si(111)で X 線のエネルギー 37.7 keV に単色化し、その波長は 0.0328 nm であった。X 線を電池の中心に照射し、透過した回折線を、ソーラースリットを通してシンチレーションカウンターで検出した。定格容量 3.6 Ah のラミネート型リチウムイオン電池(厚みは約 5 mm)を用意した。10 時間で充放電が完了する 0.36 A で充放電を行い、4.2 V で充電を完了させ、ハッチ内に電池と充放電装置を持ち込んだ。Cu の 111 回折線で軸調整を行った後、0.36 A で放電しながら回折測定を繰り返し実施した。回折範囲は、5.0–5.8°、7.4–8.3°、8.8–9.3°で行った。

### 結果および考察：

図 1 に、(a)5.0–5.8°、(b)7.4–8.3°、(c)放電曲線を示す。また放電過程において、Cu の 111 回折線がまったくシフトしていなかったため、試料位置が変化しないことを確認した。図 1(a)で得られたピークは、黒鉛負極の回折線と考えられる。図 1(c)では、横軸が電圧、縦軸が容量を表しており、4.2 V から放電が開始し、容量が増えていくにつれ電圧が低下した。放電の進行に伴い、黒鉛負極の回折線では、5.15°付近の回線強度が低下し、5.3°付近の回線強度が増加した。容量が 1 Ah を過ぎると、5.15°付近の回線線を確認できなかった。また 5.3°付近の回折線は約 3.0 Ah までシフトしなかった。約 3.0 Ah 付近から 5.3°の回折線が高角度側へシフトし始めた。容量に対するこれらの挙動は、黒鉛負極に特有の挙動であった[1]。

図 1(b)で得られた 7.75°付近のピークは、正極のスピンル酸化物の回折線と考えられる。放電に伴い、この回折線は単調に低角度側へシフトした[2]。約 3 Ah を過ぎた容量付近から、この回折線が変化しなくなった。また 7.9°付近の回折線は、層状酸化物の回折線と考えられる。放電初期ではこの回折線はほとんど変化しないが、約 3 Ah を過ぎた容量付近から、この回折線がシフトした。

以上のように、市販電池を解体せずに透過構成で、電池全体の正極と負極の回折線をオペランド測定で評価することができた。今後、X 線の異なる照射位置や劣化電池に対して同様な測定を実施し、正負極の回折線から電池内の反応分布や容量低下量を評価する予定である。

#### 参考文献：

- [1] R. L. Sacci et al., *J. Power Sources*, **287**, 253, 2015.
- [2] T. Eriksson et al., *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1164, 2002.

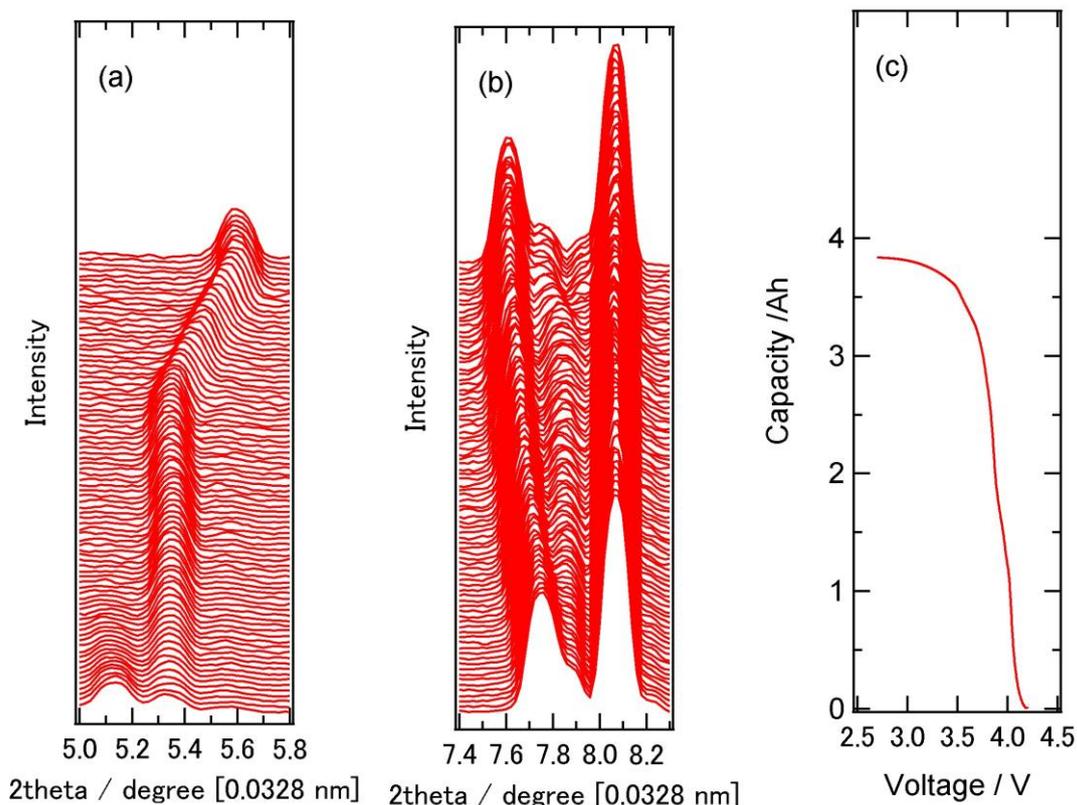


図 1. 市販電池内の正負極の回折線(a), (b)と放電曲線(c)