

X線回折測定による蓄電池の劣化解析 Fading Analysis of a Rechargeable Battery Estimated By X-ray Diffraction Measurement

小林 剛^a, 大野 泰孝^a, 野口 真一^a, 山本 融^a
Takeshi Kobayashi^a, Yasutaka Ohno^a, Shinichi Noguchi^a, Tohru Yamamoto^a

^a 電力中央研究所

^a Central Research Institute of Electric Power Industry

リチウム電池を解体せずに X 線回折測定により正負極内部の劣化評価を行った。その電池を透過できる高エネルギー・高輝度な X 線を使い、電池厚みの平均情報を含んだ回折データを正負極ごとに得た。電池容量ごとに X 線回折測定を行い、電池容量と正負極の運用域の相関を得た。この相関関係に、充放電の繰り返しにより容量低下した電池の回折データを適用した。この手法により、容量低下した電池における正負極の運用領域を求めた。電池の容量低下と正負極の運用領域の減少に相関があることがわかった。

キーワード： X 線回折測定、リチウム電池、劣化解析、格子定数

背景と研究目的：

リチウムイオン電池 (LIB) は、高エネルギー密度や高出力などの特徴を有する一方、充放電を繰り返すごとに容量低下する欠点も有する。LIB の寿命特性は、使用温度や充放電範囲に依存するため、LIB の使用環境に合わせて寿命特性を調べる必要がある。LIB を電力貯蔵蓄電池として利用する場合、10 年以上の長寿命性能が要求されるが、LIB の電力貯蔵蓄電池として利用を開始する際に長期の充放電性能はないため、LIB の使用環境ごとにその寿命特性を予測する必要がある。

寿命予測のために劣化機構の解明が必要であり、劣化電池の解体分析が高精度に劣化挙動を評価できる手法である。劣化電池における正極と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極と負極を分離して、金属リチウムを用いて再度セルに組み上げ直して正極と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、正極と負極は幾層も積層され、取り出す層に依存して容量低下量が異なることが想定され、かつ電極活物質が金属集電体から剥離してセルの再組み立てによる評価ができないことも想定される。

そのため解体分析に加えて非破壊分析手法による定量的な評価も必要である。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]。この手法を応用して、実電池の正極や負極の運用領域を評価するために放射光による X 線回折測定を実施した。

本研究では、SPring-8 の高輝度・高エネルギーの放射光 X 線を透過構成で 4 Ah 級のリチウムイオン電池に入射し、回折された正極と負極の回折線を検出することにより、劣化電池における厚み方向全体での正極と負極の運用領域の変化を非破壊で評価することを目的とした。

実験：

対象電池の公称容量 3.6 Ah を 10 時間で充放電できる電流 0.36 A で、未劣化電池の容量試験を行い、25°C、2.7-4.2 V にて、対象電池の容量は 3.8 Ah であった。続いてこの電池を 45°C、1 時間率の電流 3.6 A で充電と放電を 1300 回繰り返した。この電池を 25°C にて 10 時間率で再度充放電試験を行い、容量を評価した。未劣化電池の容量に対して容量維持率は 60% であった。

SPring-8 ビームライン BL19B2 にて回折測定を未劣化電池と劣化電池を用いて実施した。エネルギー 37.7 keV、モノクロメーター 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) を用い、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 Cu111 回

折線を毎回測定した。回折線の解析には、ガウス関数を用いてピーク位置を求めた。満充電から完全放電した容量を 100% として、各回折測定を実施した際の放電容量を相対放電容量として、X 線回折データをまとめた。

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。放電初期における負極の回折図形では、黒鉛負極の LiC_6 のステージ 1 に由来する 001 回折線および LiC_{12} のステージ 2 に由来する 002 回折線を確認できた。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は、実測の回折図形と概ね一致した[5]。計算から得られたガウス関数のピーク位置を容量ごとにプロットしたグラフを図 1 に示す。

図 1 では、放電容量に対して黒鉛負極のステージ 1 に相当する 001 とステージ 2 に相当する 002 の回折線位置 (a)、spinel 正極の 311 回折線 (b)、layer 正極の 101 回折線 (c) の位置を示している。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、リチウムが負極から正極に移動する放電過程 (65-100%) 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 が混合した放電過程 (0-28%) では、二つの回折線の位置だけでなく、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した。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。1300 サイクル充放電を行った劣化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を図 1 に赤字でプロットした。

放電前後において、負極では、93% から 28% までの相対放電容量の範囲 ($93\% - 28\% = 65\%$)、spinel 正極では、64% から 10% までの相対放電容量の範囲 ($64\% - 10\% = 54\%$)、layer 正極では、90% から 16% までの相対放電容量の範囲 ($90\% - 16\% = 74\%$) でそれぞれの正負極活物質が利用されていることがわかった。また二つの正極の利用範囲が異なることも明らかにした。

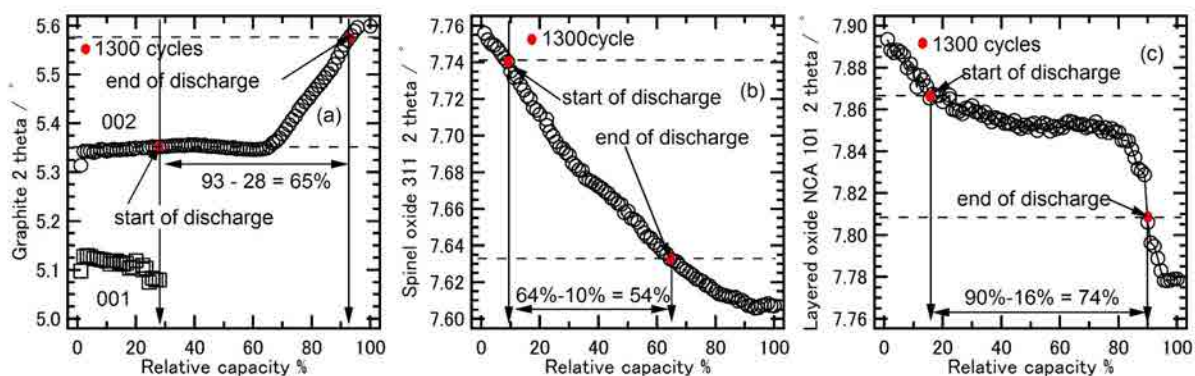


図 1. 相対放電容量あたりの (a) 黒鉛負極の回折線の位置、(b) 正極における spinel 正極の 311 回折線の位置、(c) 正極における layer 正極の 101 回折線の位置。それらの相関図形に、劣化電池の放電前後の回折線位置を併せて示した。

今後の課題：

今後解体分析も実施して多角的に解析結果を検証する予定である。

参考文献：

- [1] Y. Kobayashi *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1181 (2013).
- [2] L. Zhang *et al.*, *J. Power Sources*, **318**, 154 (2016).
- [3] T. Kobayashi, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 8653 (2017).
- [4] 小林剛ら, SPring-8 利用課題実験報告書, (2015)2015B1570.
- [5] 小林剛ら, SPring-8 利用課題実験報告書, (2016)2016A1551.