

2014B3373, 2015B3373

BL08B2

## 環境温度を考慮したリチウムイオン 2 次電池 *in situ* XRD 測定法の開発 Development of *in situ* XRD for Lithium-ion Batteries Considering Working Temperature

東 遥介, 高橋 照央, 末広 省吾  
Yosuke Azuma, Teruo Takahshi, Shogo Suehiro

(株)住化分析センター 技術開発センター  
Sumika Chemical Analysis Service, Ltd. Technology Innovation Center

リチウムイオン電池の充放電に対する作動環境温度の影響を解析するため、温調機能を有する *in situ* 測定系を構築し、高温(80°C)・低温(-10°C)における *in situ* XRD 測定を実施した。各条件で室温(25°C)とは異なった活物質の構造変化が観測され、本分析法により新しい知見が得られることが示唆された。

キーワード：リチウムイオン電池, *in situ* 分析

### 背景と研究目的：

リチウムイオン電池は現代生活に不可欠なデバイスであり、その用途はスマートフォン等の電子デバイス、自動車、定置用と様々である。それゆえ時に過酷な(室温以外での)環境下で使用される場合があるが、他方で性能向上や高い安全性を要請され続けている。電池駆動状態で材料の挙動が把握できる *in situ* 分析は、近年盛んに実施され、電池開発に貢献している分析法である。しかし、ほとんどの事例は室温条件の測定結果であり、環境温度を考慮したものは少ない。そこで我々は、正・負極の活物質構造を、電池駆動状態で、かつ環境温度を制御しながら計測する方法を検討した。本課題では代表的な温度として、高温(80°C)および低温(-10°C)での測定を実施し、室温(25°C)での結果と比較した。

### 実験：

測定に利用するラミネート電池は以下の手順にて作製した。正極には NCA(Li(Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub>)、負極には天然黒鉛、電解液に非水系電解液(電解質 1 mol/l LiPF<sub>6</sub> を含むエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の体積比 1:1 混合溶液)を用い、正極と負極を 1 枚ずつ対向させたラミネートセルを製作した。作製したラミネートセルの厚みは約 0.5 mm であった。*in situ* 測定時の充放電レートは 0.5 C とした。

XRD 測定は兵庫県ビームライン BL08B2 にて大型デバイセラーカメラを利用し、透過法で実施した。測定に利用する X 線のエネルギーは 16 keV とし、ビームサイズは V0.5 mm × H2.0 mm, カメラ長は 47 cm とした。検出器には 2 次元半導体検出器(PILATUS)を利用した。掃引角度は 2θ で 8° から 14° とし、キャピラリーに充填した Si 粉末で装置の角度を校正したのち、キャピラリーの位置をカメラ上でマーキングしておき、そこに試料となるラミネート電池を配置した。充電開始後 30 秒ごとに 各測定の露光時間を 20 秒として XRD プロファイルを取得した。

温調機構は光路穴付きのペルチェ素子と Al 板を用いて、ラミネート電池を両側から挟み込むように設計・実装した[1]。ペルチェ素子の冷却には水冷のヒートシンクを用いた。光路穴付近に熱電対を設置し、温度を一定として測定した。

### 結果および考察：

(1)80°C の測定結果

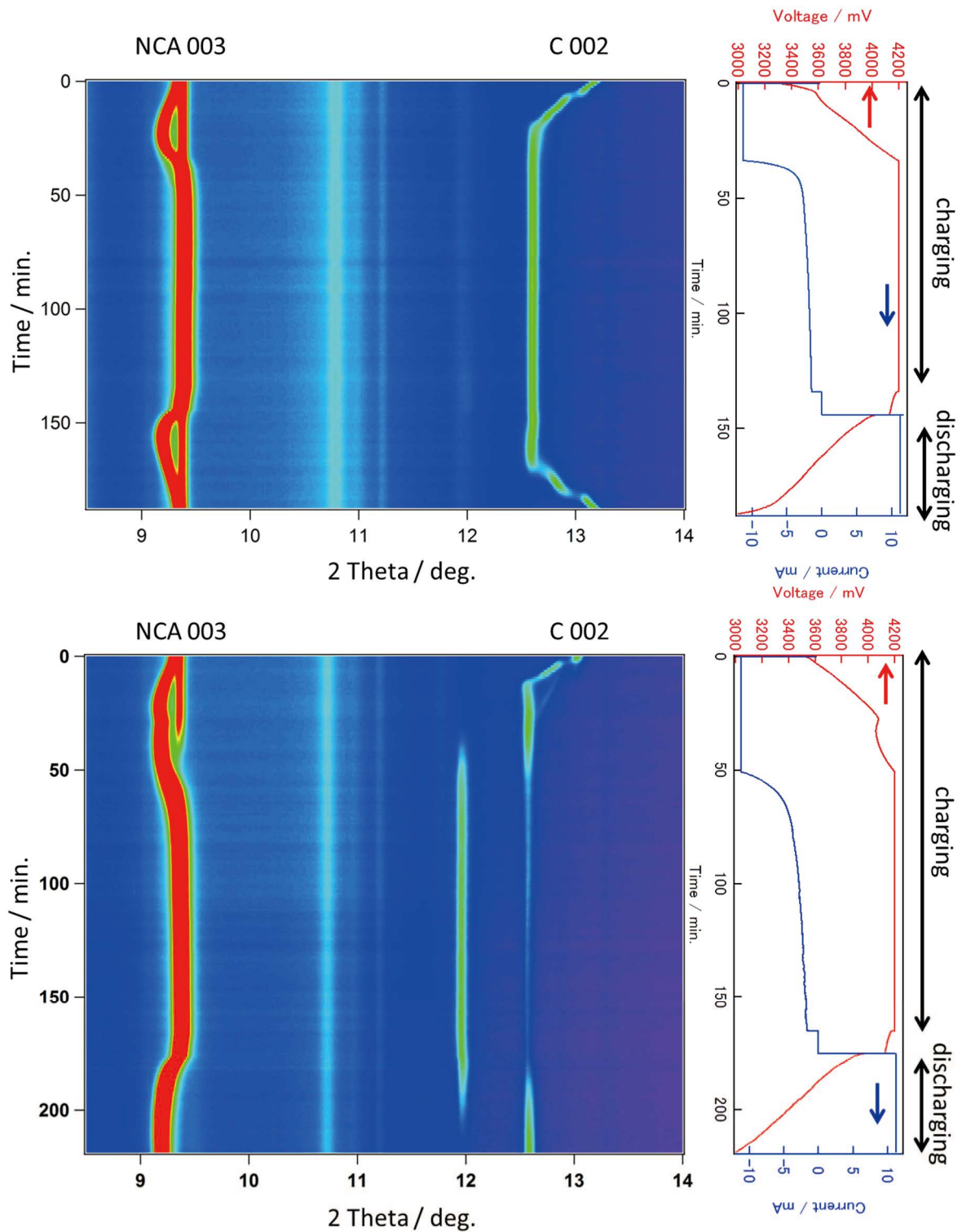


図 1(上) 80°C における測定結果 (下) 25°C における測定結果

図 1 (上) に 80°C の *in situ* XRD プロファイルと充放電曲線を示した。9.0°から 9.4°付近のピークが正極の NCA 003 に、12.0°、及び 12.6°付近のピークが負極の C (カーボン) 002 ピークにそれぞれ対応し、リチウムイオンの挿入・脱離による c 軸方向の結晶構造変化が観測された。図 1 (下) に 25°C のデータを併せて示した。80°C と比較すると 80°C での測定では、①充電中の正極構造の推移の違い、②充電中の負極ピークの推移の違い、③充電終了後にカーボンのピーク

が充電前と一致していない点が特徴的であった。以下にそれぞれに関して考察する。Ni を主体とした正極活物質では、H1、H2 相とよばれる 2 つの結晶相の存在が既報により報告されている[2]。図 2(a)、(b)に、25°C および 80°C の条件での NCA 003 ピークの経時変化を示した。それぞれの条件で、NCA 003 のピークは充電中に 2 つに分裂していることが確認できる。25°C では、H1、H2 相に対応する各ピークの強度は充電中に大きな変化がなく、各々の結晶相はほぼ一定量を保っていた。一方で、80°C では H1 相が減少し、もう片方の H2 相が増加した。原因は不明だが、80°C の充電時は H1 相が H2 相に変化したと推察される。

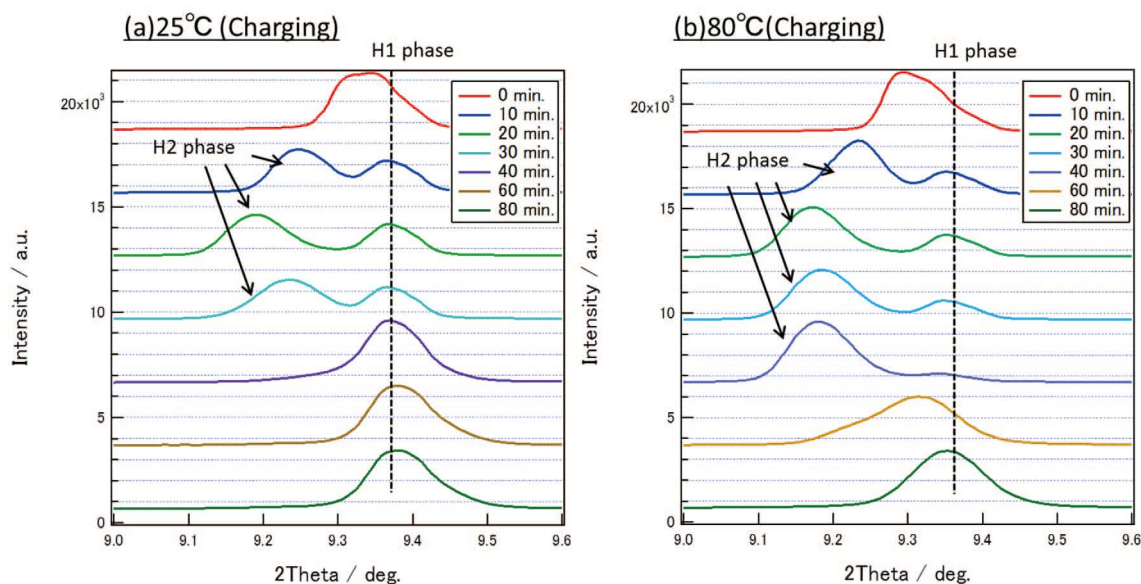


図 2 (a)25°C, (b)80°C における NCA(003)ピークの時間推移

80°C における負極のピークは、室温における充電時と異なり、20 分頃に 2 つのピークに分裂する様子が観測された。既報[3]によると  $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{54}$  と帰属されるピークであり、他ピークに比べ Li 挿入量の低い状態であると考えられる。高温に伴い負極中の Li 拡散速度が増加するため、当該ピークが観測されたと考えられる。

③に関しては、今回作製した電池の性能が十分でなく、放電が十分に出来なかったためと考えられる。今回作製した電池は、室温における充電容量が理論容量(22.25 mAh)の約 70%であった。同じラミネート電池を測定系に載せず充電した際もほぼ同様の充電容量であったため、測定系の問題ではなく、作製した電池自体の作りこみに起因する問題と考えられる。

## (2) -10°C の測定結果

図 3 に -10°C における *in situ* XRD プロファイルと充放電曲線を示した。充放電容量が大きく低下したため、正極・負極の結晶構造の変化量も減少したと考えられる。また、充電中において、時間に対して不連続なピークが 10°付近や 13°に観測された。これを考察するため、充電後 60 分における二次元検出器のデータを図 4 に示した。NCA 003 および C 002 のピークは均一なデバイ・シェラー環を示しているのに対し、当該ピークはスポット状の回折信号に起因することがわかった。

これらピークの帰属のため、試料を -10°C に冷却した際の XRD プロファイル(*in situ* 試験前)と、その後同一試料で充放電を実施した後の XRD プロファイル(*in situ* 試験後)を比較した (図 5)。測定後のみに出現した XRD ピークを ICDD データベースと照合したところ、電解液成分である EC であることが示唆された。

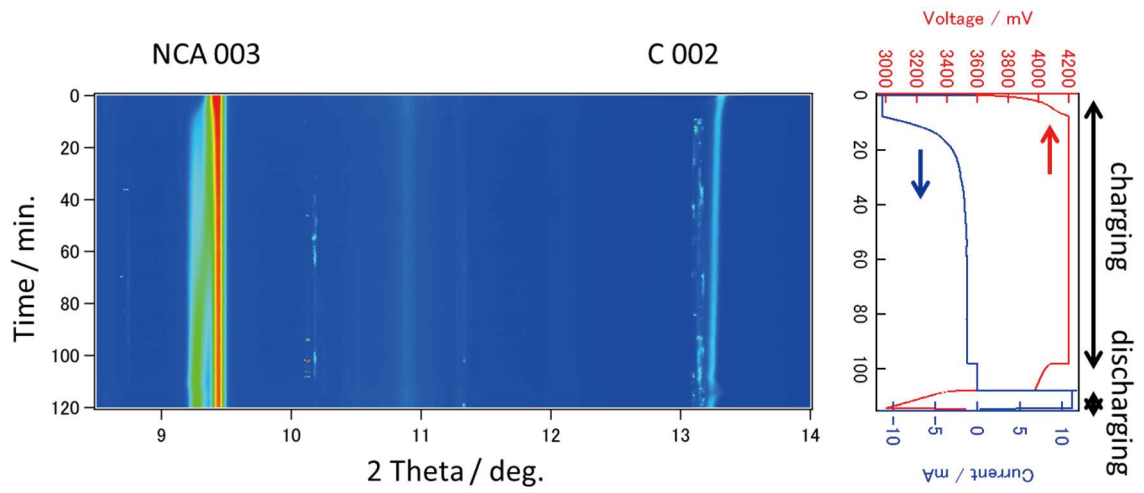


図 3 -10°C における測定結果

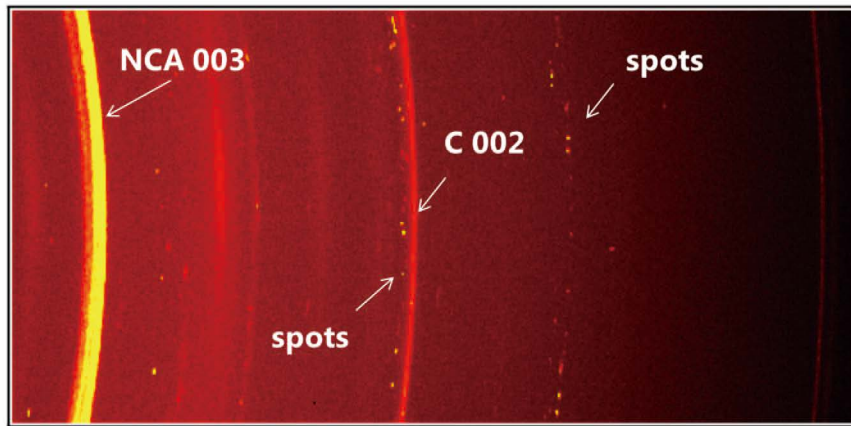


図 4 充電後 60 分における検出器画像

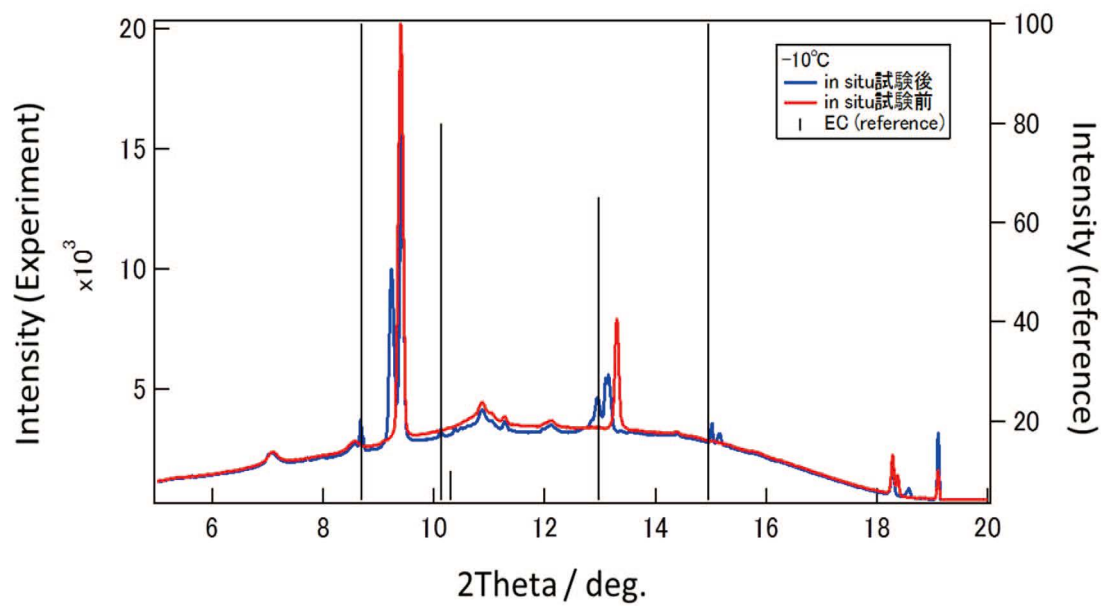


図 5 -10°C の in situ 試験前後における XRD プロファイル

生成原因を考察するため、電解液のみをラミネート袋に入れた試料を $-20^{\circ}\text{C}$ まで冷却して測定を行った。図6に示すとおり、ラミネート袋に起因するピークのみ観察され、 $-20^{\circ}\text{C}$ においてもECのピークは観測されなかった。その原因として、電極やセパレーター内に含まれる微細孔の存在や、充放電反応に伴う発熱・吸熱反応が生成に寄与していることを推測しているが、詳細は未だ明らかになっていない。

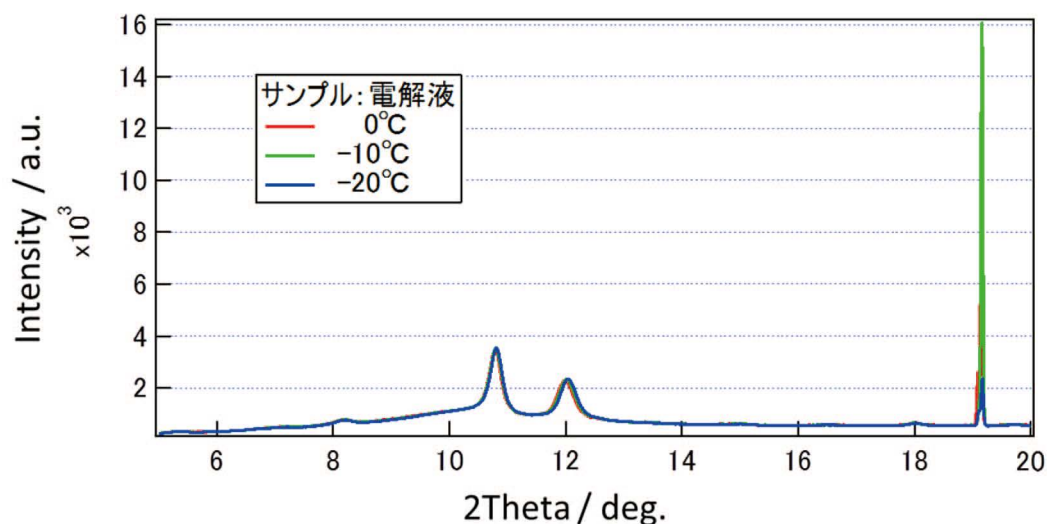


図6 電解液のXRD測定結果

#### まとめと今後の課題

温調機能を有する *in situ* XRD 法の構築と、SPring-8 BL08B2 の XRD 測定系の活用により、従来法（室温）では観測されなかった現象を捉えることが出来た。今後は本手法の他材料系への適用を検討し、リチウムイオン電池の高性能化に貢献していきたい。

#### 参考文献

- [1]特開 2017-090254
- [2]X.-Q. Yang *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **4**, 649 (2002).
- [3]V. Zinth *et al.*, *J. Power Sources*, **271**, 152 (2014).

©JASRI

(Received: March 23, 2018; Early edition: October 30, 2018;  
Accepted: December 17, 2018; Published: January 25, 2019)