



その場 XRD 法によるリチウムイオン電池の劣化解析

松田智行, 安藤慧佑, 今村大地
一般財団法人 日本自動車研究所

キーワード：リチウムイオン電池, 劣化解析

1. 背景と研究目的

省エネルギーであり排出ガスを出さない電気自動車への関心が高まっている。電気自動車の普及に向けての課題の一つはリチウムイオン電池の劣化であり、自動車における多様な使用環境でのリチウムイオン電池の反応メカニズムを明らかにする必要がある。我々は、三元系正極 ($\text{Li}_x(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$) とグラファイト負極からなる市販リチウムイオン電池を用いて、温度や電流密度、充電範囲をパラメータとした詳細な寿命試験を行ったところ、 45°C 条件では電流条件に依存せず性能低下が生じるのに対し、 0°C 条件では 1C 以上の高電流密度条件において顕著な容量低下が見られた¹。これらの結果は劣化の温度依存性が異なることを示している。そこで、本研究では充放電時の活物質の結晶構造にどの程度の温度依存性があるかを検討するため、 25°C および 0°C において in-situ の X 線回折測定を行った。

2. 実験内容

三元系正極とグラファイト負極からなる市販リチウムイオン電池から電極を取り出し、取り出した電極を正負極とするラミネート型電池を作製し、試料とした。測定は BL8S1 ビームラインにおいて、ラミネートセルをペルチェステージに設置し透過配置で測定を行った。検出器には PILATUS 100 K を用い、X 線の波長は 0.8692 \AA 、ビームサイズは $0.2 \text{ mm (width)} \times 0.5 \text{ mm (height)}$ とした。

3. 結果および考察

まず、初期のラミネートセルの XRD 測定を行ったところ、三元系正極、グラファイトおよび集電箔の回折ピークを確認し、測定が可能であることを確認した。そこで、 25°C において $1/3\text{C}$ で充電を行いながら XRD 測定を行い、室温における構造変化データを取得することができた (Fig.1)。その後、 1C で放電を行ったのち、 0°C において $1/3\text{C}$ で充電を行いながら XRD 測定を試みた。ビームタイムの都合で満充電までの回折パターンを取得することはできなかったが、充電時の負極の 002 面のピーク変化の様子が 25°C と異なる傾向が見られた。観測された負極の構造の違いが電池の劣化にどのような影響を及ぼしているか、今後検討を行う。

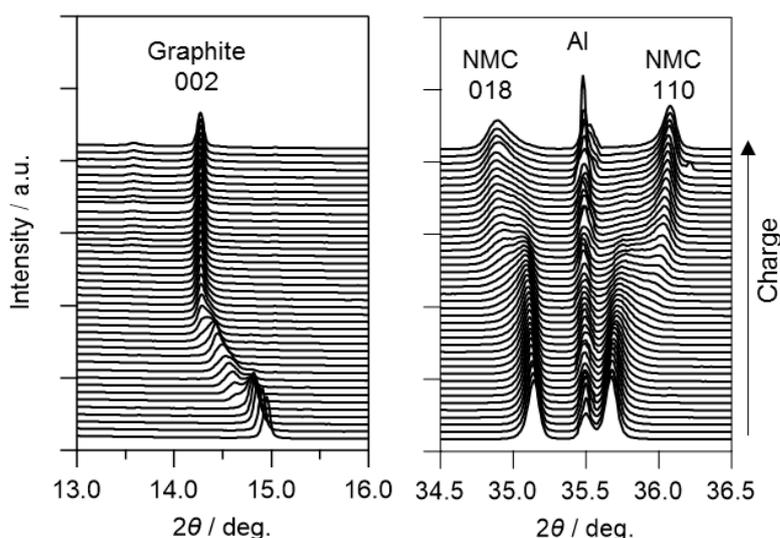


Fig.1 25°C 充電時の XRD パターン変化

4. 参考文献

1. T. Matsuda, M. Myojin, K. Ando, and D. Imamura, *ECS Trans.* **64**, 69-75 (2015).
2. 松田智行, 安藤慧佑, 明神正雄, 今村大地, *JARI Research Journal*, JRJ200161203 (2016).