

# 放射光・中性子による蓄電池炭素負極の構造相転移解析

Analysis of Structural Phase Transition of Storage Battery Carbon Negative Electrodes Using Synchrotron Radiation and Neutrons

高木 繁治 \*1

Shigeharu Takagi

## 要旨

放射光回折および中性子回折により、充放電過程における蓄電池の炭素（グラファイト）負極のオペランド（*operando*）構造解析を行った。温度制御が可能な単セル測定治具を新規に開発し、放射光回折および中性子回折による低温 *operando* 測定を可能とした。回折パターンと  $dQ/dV$  の解析を合わせて行った結果、低温および高レート放電ではグラファイトの構造相転移（ステージ構造変化）が困難となり、多相での移行が生じやすく、電池低温性能や高レート放電性能に影響を与えると推定される結果を得た。また、X線回折（Fundamental Parameter 法）を利用して結晶子サイズ分布を解析し、カーボン構造の定量化を行い、電池性能との関係を明らかにした。さらに、グラファイトの結晶性の違いによる充放電時の相転移への影響を解析した結果、グラファイトの結晶性により、多相移行の現象が異なることが判明し、グラファイトの結晶性、充放電時の構造相転移、これらと電池性能との関係について明らかにした。

## Abstract

This study used synchrotron radiation and neutron diffraction to carry out *operando* structural analysis of carbon (graphite) negative electrodes of storage batteries during the charge/discharge process. Low-temperature *operando* measurement using synchrotron radiation diffraction and neutron diffraction was enabled by the development of a new single-cell measurement tool capable of temperature control. When  $dQ/dV$  analysis was performed in accordance with the diffraction pattern, it was found that, at low-temperature, high-rate discharge, structural phase transition of the graphite (i.e., stage structure changes) is inhibited and that transition in multiple phases is facilitated. As a result, it was inferred that this structural transition affects battery low-temperature performance and high-rate discharge performance. In addition, X-ray diffraction (the fundamental parameter method) was used to analyze the crystallite size distribution and quantify the carbon structure, thereby identifying the relationship with battery performance. Furthermore, analysis of the effects on phase transition due to the crystallinity of graphite during charge and discharge found that the multi-phase transition phenomena differed due to the crystallinity of the graphite. This analysis also identified the graphite crystallinity and structural phase transition during charge and discharge, as well as the relationship between these parameters and battery performance.

キーワード 放射光回折, 中性子回折, X線回折, Fundamental Parameter 法, グラファイト, 結晶子サイズ

## 1 緒言

電気自動車の普及を促進させるため、蓄電池のさらなる容量向上、低温特性向上、高率充放電特性向上が課題とされている。これらの電池性能を向上させるために、蓄電池炭素負極のリチウム挿入脱離メカニズム解明が必須であり、充放電時においてオペランド（*operando*）で構造相転移状態を調べることが重要である。温度が変化した際に、その構造相転移を解析する必要がある。放射光回折および中性子回折に適用可能な温度制御治具の開発を進めてき

た。また、蓄電池炭素負極のカーボン種により、電池性能に差異が生じることが近年、分かってきたため、蓄電池炭素負極のカーボン物性の定量化を進めてきた。電池性能に影響を与えるカーボン物性としては、Li 拡散性を考慮し、カーボンの結晶性に着目して解析を進めてきた。

今回、新たに低温制御治具（ $-10^{\circ}\text{C}$  から  $50^{\circ}\text{C}$  まで制御可）の開発を行い、放射光回折および中性子回折の *operando* 構造解析に成功した<sup>(1)-(4)</sup>。そして低温と室温の違い、レートによる影響、カーボンの結晶性の違いによる相転移の差異を明らかにすることを試みた。さらに、X線回折（Fundamental Parameter 法<sup>(5)</sup>、以下FP法）を用いて結晶子サ

\*1 先進技術開発カンパニー 第2材料技術部

イズ（およびその分布）の定量化を行い、リチウムイオン電池低温性能との関係を解析した<sup>(6)</sup>。

また、上記の解析結果から、電池低温性能および高率充放電性能への影響を解析し、次期蓄電池用の材料開発に役立つ指針を得たので紹介する。

## 2 実験方法

### 2.1 低温における相転移解析（中性子回折によるオペランド構造解析）

中性子回折測定においては、茨城県大強度陽子加速器研究施設 J-PARC/MLF BL09 に設置されている SPICA 装置（図 1 参照）<sup>(3)</sup> を用い、QA バンクにて検出する方法で測定を行った。

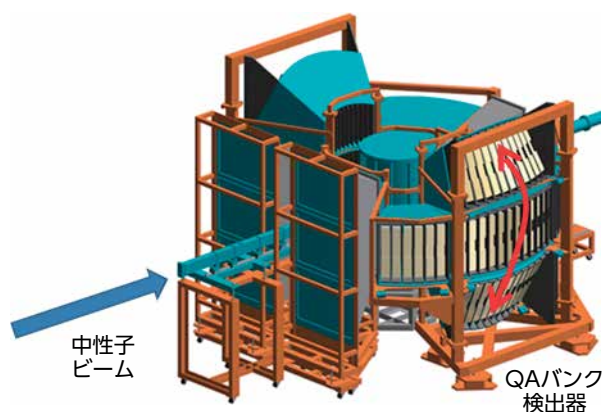


図 1 TOF (Time of Flight) 型中性子回折装置 (SPICA)

今回、単セルの外装被覆には、水素原子を含まない PCTFE (Poly Chloro Tri Fluoro Ethylene) を用いた。これにより、重水素置換電解液を使用せずとも、十分にバックグラウンドを低減（低減率 72%）させることが可能となり、S/N 比の向上による良好な中性子回折データの取得に成功した。

カーボン（グラファイト）は天然黒鉛を用い、銅集電箔上に塗布したグラファイト極を作製、対極 Li を用い、電解液に 1mol/L の  $\text{LiPF}_6$  を溶解させた EC/EMC = 3/7 (vol%) を用いて、単セル（4 層積層セル）を作製した。

単セルは、室温 (RT) において 2 サイクルの前処理（エージング処理）を行い、CC (0.1C) -CV (0.05V) にて充電 (Li 挿入) を行った後、RT と 0°C において、0.05C にて放電 (Li 脱離) 反応解析を行った。さらに、充放電時の充放電曲線から  $dQ/dV$  曲線を求め、 $dQ/dV$  ピークとの対応の解析を行った。

### 2.2 低温及び高レート放電における相転移解析（放射光回折によるオペランド構造解析）

放射光回折測定においては、「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発 (RISING2)」が所有する大型放射光施設 SPring-8 内の BL28XU を用いて測定を行った。

カーボン（グラファイト）は天然黒鉛を用い、銅集電箔上に塗布したグラファイト極を作製、対極 Li を用いて単セルを作製した。電解液に 1mol/L の  $\text{LiPF}_6$  を溶解させた EC/EMC = 3/7 (vol%) を用い、単セルを作製した。

放射光回折を行う際のエネルギーは 25 keV とし、二次元検出器 (Rigaku 製 PILATUS 300K-W) を用いた。

今回、二次元検出器には PILATUS 300K-W を用い、カメラ長を 830mm に設定した。これにより、測定可能な角度範囲の拡大と、角度分解能の向上を両立させることが可能となり、グラファイトの (002) ピーク（主となるピーク）以外を含めた X 線回折データの取得に成功した。

単セルは RT において 2 サイクルの前処理（エージング処理）を行い、CC (0.1C) -CV (0.05V) にて充電 (Li 挿入) を行った後、RT と 0°C において、0.2C にて放電 (Li 脱離) 反応解析を行った。さらに、充放電時の充放電曲線から  $dQ/dV$  曲線を求め、 $dQ/dV$  ピークとの対応の解析を行った。また、RT において、1C にて放電 (Li 脱離) 反応解析を行った。

### 2.3 カーボン構造の定量化と電池性能との関係（X 線回折による結晶子サイズ分布の解析）

FP 法を用いて、さまざまなカーボン（グラファイト）の結晶子サイズ（およびその分布）の解析を行った。カーボン（グラファイト）は天然黒鉛 6 種と人造黒鉛 4 種を用いた。

FP 法とは、結晶子サイズと格子歪みに由来する、プロファイル形状と入射 X 線の emission profile によるプロファイル形状に、装置由来（スリット幅、試料厚さなどの測定条件）のプロファイルを畳み込んで粉末 X 線回折パターンのシミュレーションを行い、結晶子サイズや格子歪みのパラメータを最適化する方法で、対数正規分布等にて近似することで、結晶子サイズの分布パラメータを精密化することができる方法である。X 線回折測定は、Cu K  $\alpha$  (0.154nm) を用いて行った。

上記のさまざまなカーボン（グラファイト）を負極活物質とし、三元系 (NMC) 材料を正極活物質

としてコインセル（フルセル）を作製し、電池の低温特性や高レート充放電特性の評価を行った。

得られた結果から、カーボン（グラファイト）物性と電池性能との関係の解析を行った。

## 2.4 カーボン構造（結晶性）の違いによる充放電時の相転移への影響の解析

結晶性の高い試料 A（天然黒鉛）と結晶性の低い試料 B（人造黒鉛）を用い、上記と同様に対極 Li にて単セル（アルミラミネートセル）を作製し、これまでと同様の放射光回折による充放電時の *operando* 解析を行った。放射光回折を行う際のエネルギーは 25 keV で行い、二次元検出器（リガク製 PILATUS 100K）を用いた。

コインセルおよびアルミラミネートセルは、所定の充放電電流にてエージング処理を行った後、所定の温度、充放電電流にて解析を行った。

## 3 結果および考察

### 3.1 低温における相転移解析（中性子回折によるオペランド構造解析）

今回開発した低温制御治具を図 2 に示す。この低温制御治具により、低温から室温までの温度制御が可能となった。



図 2 開発した中性子回折用温度制御治具

RT における、グラファイト負極の放電時（Li 脱離過程）の中性子回折結果を図 3 に示す。Li 脱離過程で、 $\text{LiC}_6$ （ $d$  値： $3.7\text{\AA}$  付近）から  $\text{LiC}_{12}$ （ $d$  値： $3.5\text{\AA}$  付近）を経て、C（ $d$  値： $3.35\text{\AA}$  付近）へ変化する様子が明瞭に確認でき、グラファイトの相転移（ステージ構造変化）を明確に確認できた。

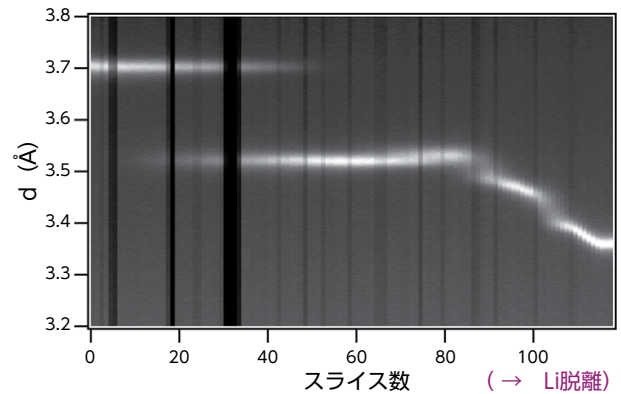


図 3 Li 脱離過程での中性子回折パターン (RT 0.05C)

充放電曲線から求めた  $dQ/dV$  曲線を図 4 に示す。Stage 2 以降において、RT と  $0^\circ\text{C}$  における相転移に違いがあることが示唆された。また、 $dQ/dV$  と合わせた充放電時の *operando* 構造解析が可能であることが確認できた。

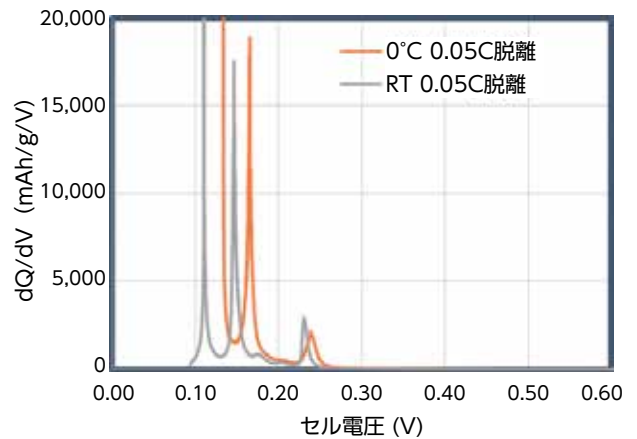


図 4 Li 脱離過程における  $dQ/dV$  曲線

中性子回折パターンのピーク分離を行った結果の一例を、図 5 に示す。ショルダー・ピークが含まれた多相で示される中性子回折パターンについても、良好にピーク分離できた。

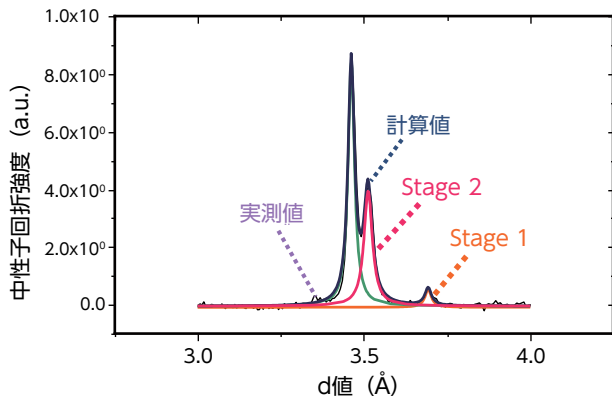


図5 中性子回折パターンのピーク分離 (一例)

Li 脱離過程において SOC (State of Charge) 5% 毎の中性子回折パターンのピーク分離を行い、ピーク面積率を用いて相の共存状態を調べた結果を、図6, 7に示す. RTにおいては、単一相でステージ構造が移行するのに対して、0°Cにおいては多相でのステージ構造移行が生じることが分かった.

上記の結果より、温度の違いによる相転移状態について、本装置構成にて *operando* 構造解析を行えることが確認できた.

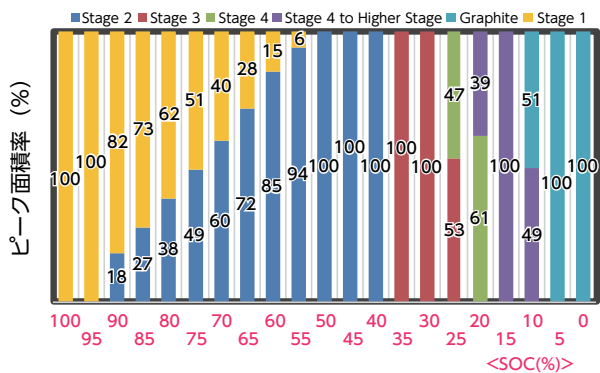


図6 Li 脱離過程での相共存状態 (RT 0.05C)

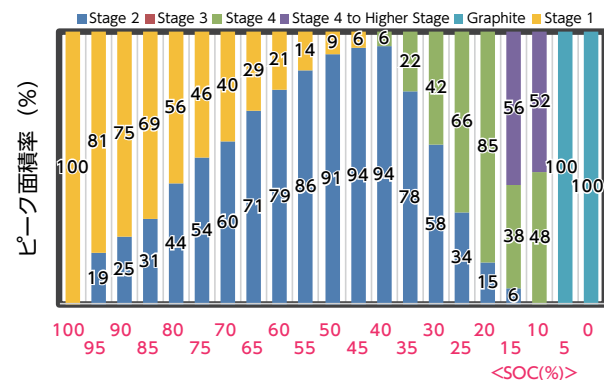


図7 Li 脱離過程での相共存状態 (0°C 0.05C)

以上から、低温では放電時 (Li 脱離過程) において多相での構造相転移が生じ、この現象が低温での電池性能に影響を及ぼすことが推定できた.

### 3.2 低温及び高レート放電における相転移解析 (放射光回折によるオペランド構造解析)

今回開発した低温制御治具を図8に示す. この低温制御治具により、低温から室温までの温度制御が可能となった.



図8 開発した放射光回折用温度制御治具

RTにおける、0.2Cにおけるグラファイト負極の放電時 (Li 脱離過程) の放射光回折結果を図9に示す. Li 脱離過程で、 $\text{LiC}_6$  ( $2\theta$ :  $7.7^\circ$  付近) から  $\text{LiC}_{12}$  ( $8.1^\circ$  付近) を経て、C ( $8.5^\circ$  付近) へ変化する様子が明瞭に確認でき、グラファイトの相転移を明確に確認できた.

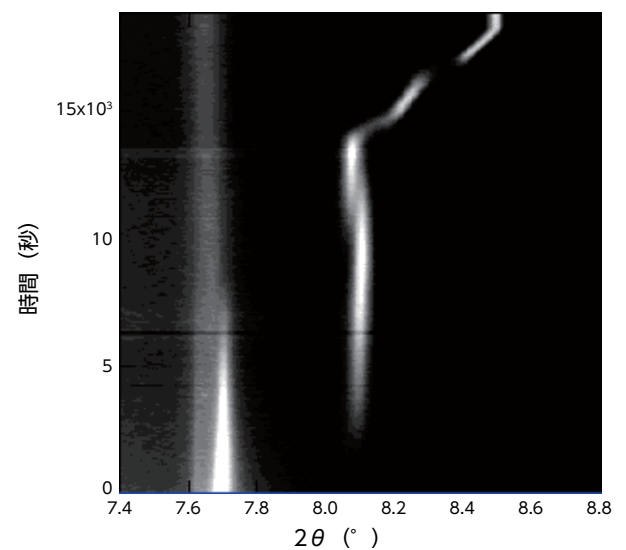


図9 Li 脱離過程での放射光回折パターン (RT 0.2C)

Li 脱離過程において、SOC 5% 毎の放射光回折パターンについて、中性子回折の解析時と同様にピーク分離を行い、ピーク面積率を用いて相の共存状態を調べた結果を、**図 10**、**11** に示す。放電レートを 0.2C とした場合においても、RT においては単一相でステージ構造が移行するのに対して、0℃ においては多相でのステージ構造移行が生じることが分かった。

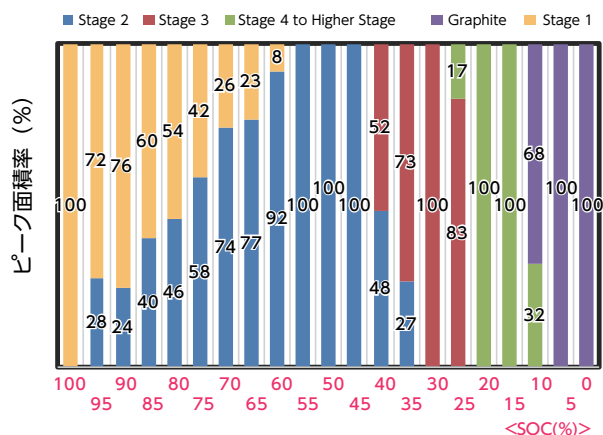


図 10 Li 脱離過程での相共存状態 (RT 0.2C)

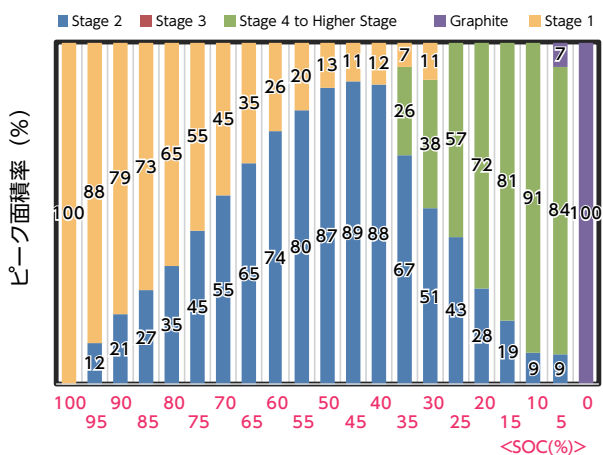


図 11 Li 脱離過程での相共存状態 (0℃ 0.2C)

RT の 1C におけるグラファイト負極の放電時 (Li 脱離過程) の放射光回折結果を、**図 12** に示す。LiC<sub>12</sub> (2θ : 8.1° 付近) の挙動に関し、0.2C と 1C の違いが示唆された。

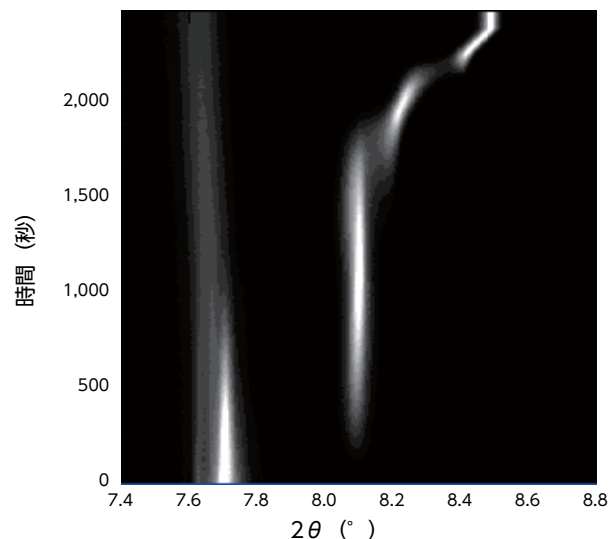


図 12 Li 脱離過程での放射光回折パターン (RT 1C)

放射光回折パターンのピーク分離を行った結果の一例を、**図 13** に示す。検出器の露光時間を 0.5s (1C における検出時間) として分析を行い、ショルダー・ピークが含まれた多相で示される放射光回折パターンにおいても、良好にピーク分離できた。

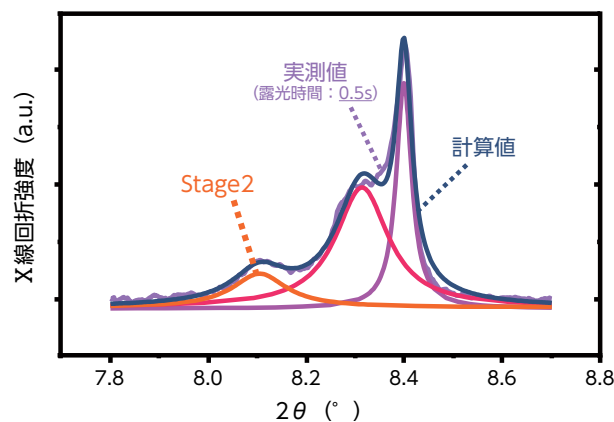


図 13 放射光回折パターンのピーク分離 (一例)

RT の 1C での Li 脱離過程において、これまでと同様に、SOC 5% 毎の放射光回折パターンのピーク分離を行い、ピーク面積率を用いて相の共存状態を調べた結果を、**図 14** に示す。0.2C においては、ほぼ単一相でステージ構造が移行するのに対して、1C においては多相でのステージ構造移行が生じることが分かった。

上記の結果より、充放電レートや温度の違いによる相転移状態について、本装置構成にて *operando* 構造解析を行えることが確認できた。

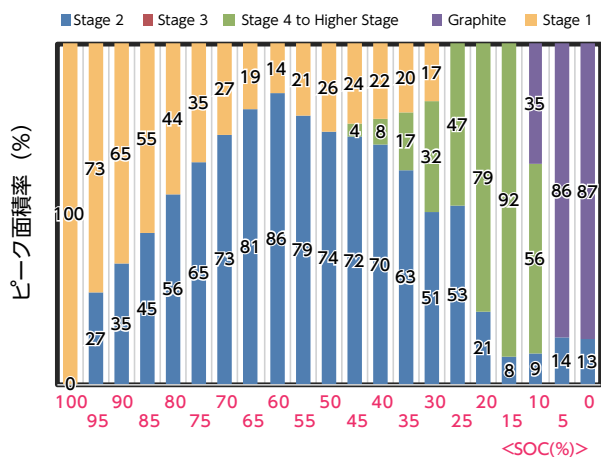


図 14 Li 脱離過程での相共存状態 (RT 1C)

以上から、低温および高レートでは、放電時 (Li 脱離過程) において多相でのステージ構造移行が生じ、この現象が低温および高レートでの電池性能に影響を及ぼすことが推定できた。

### 3.3 カーボン構造の定量化と電池性能との関係 (X 線回折による結晶子サイズ分布の解析)

FP 法を用いて、カーボンの結晶子サイズ (およびその分布) の解析を行った。XRD パターンから、FP 法を用いて結晶子サイズ分布の解析を行った結果の一例を、図 15 に示す。実測値と計算値との差異 (残差) が少なく、良好な計算結果を得た。この計算時における結晶子サイズ分布の解析結果を、図 16 に示す。グラファイトの各々の面について、結晶子サイズ分布を良好に解析できた。

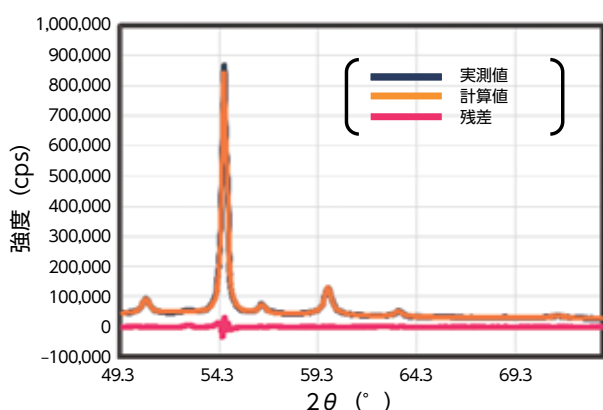


図 15 カーボンの X 線回折パターン

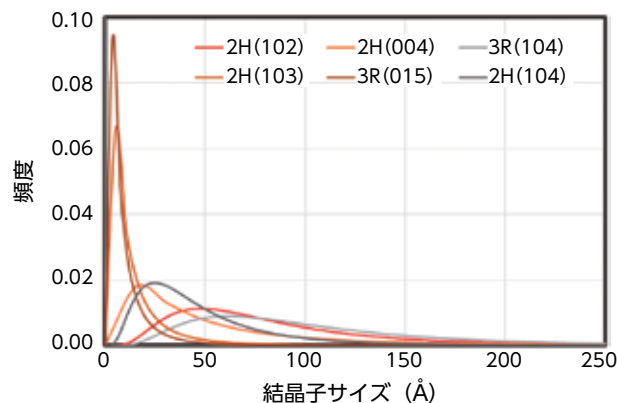


図 16 グラファイトの結晶子サイズ分布

さらに、グラファイトの (102) の結晶子サイズ分布と、電池の低温特性との関係を調べた結果を、図 17 に示す。0°C 0.5C 充電後の 0°C 0.5C のフルセルでの放電容量 (正極活物質重量に対する比容量) を、低温特性として示した。グラファイトの (102) の結晶子サイズ (およびその分布) が小さくなるほど、低温特性が向上することが示唆された。また、グラファイトの (102) の結晶子サイズ分布と、電池の高レート充放電特性との関係についても、同様の結果が得られた。グラファイトの (102) の結晶子サイズ分布は、Li 拡散経路を考慮する Li 拡散性を表していると考えられる。

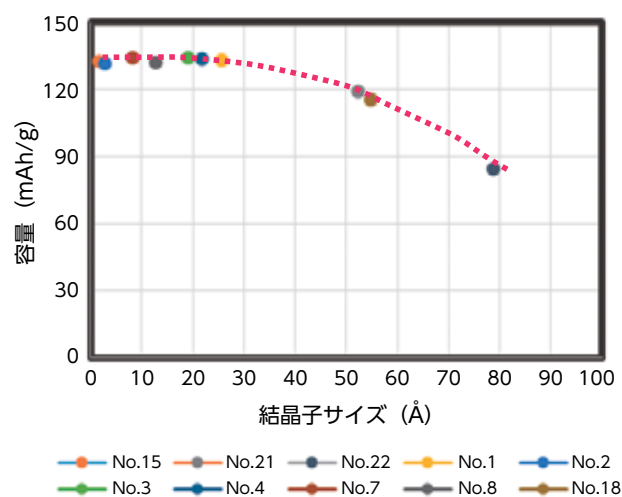


図 17 結晶子サイズ (分布) と電池低温性能の関係

上記の結果より、カーボン (グラファイト) の結晶子サイズ (およびその分布) を解析することで、電池の低温特性や、高レート充放電特性を類推できる可能性があると考えられる。

### 3.4 カーボン構造（結晶性）の違いによる充放電時の相転移への影響の解析

結晶性の高い試料 A と結晶性の低い試料 B を用いて、充放電時の相転移の差異を調べた。充放電曲線から求めた Li 脱離過程での  $dQ/dV$  曲線を、**図 18** に示す。Stage 2 以降において、結晶性（結晶子サイズ）の異なる試料間にて、相転移に違いがあることが示唆された。

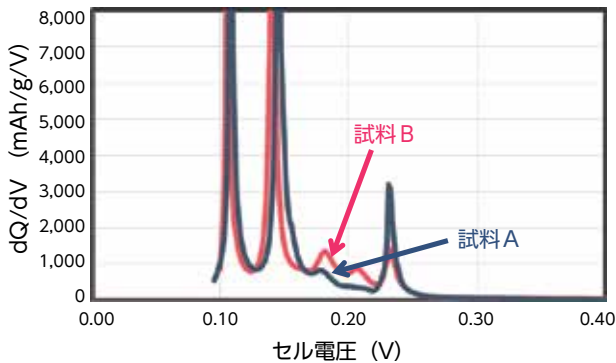


図 18 Li 脱離過程における  $dQ/dV$  曲線

さらに、結晶性の高い試料 A と結晶性の低い試料 B を用いて、放射光回折により相転移状態を解析した結果を、**図 19**、**図 20** に示す。ここでは、Stage 3 へ移行する過程を詳細に解析した。Stage 3 へ移行する際の構造が、結晶性（結晶子サイズ）の違いにより異なることが分かった。**図 19** に示されるように、結晶性の高い試料 A はショルダー・ピークが見られ、多相にて Stage 3 へ移行するのに対して、結晶性の低い試料 B は Stage 3 への移行過程においてショルダー・ピークが確認できず、ほぼ単一相にて相転移が生じることが分かった。

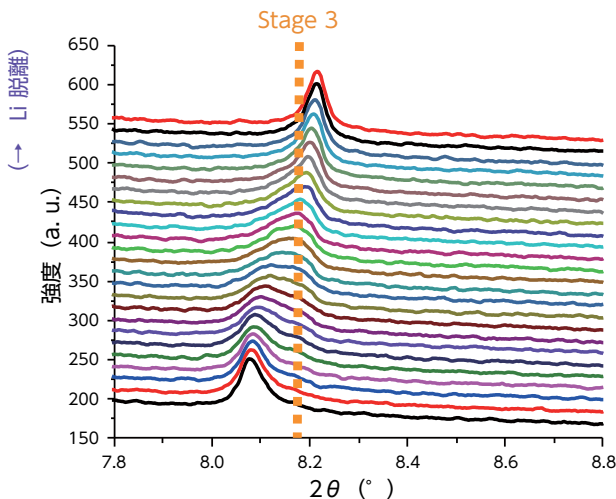


図 19 Stage 3 移行過程における X 線回折パターン（試料 A, 結晶子サイズ：大）

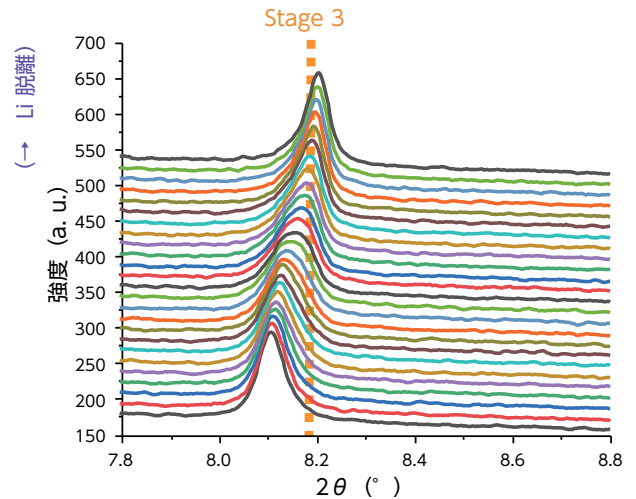


図 20 Stage 3 移行過程における X 線回折パターン（試料 B, 結晶子サイズ：小）

以上の結果から、カーボン（グラファイト）の結晶性を低くする（結晶子サイズを小さくする）ことで、エッジ面の面積や格子欠陥の増大により、層間移動等が容易となり、Li 拡散性が向上し、単一相での移行が容易となると推定する。

## 4 結論

(1) 放射光回折および中性子回折による、蓄電池における  $dQ/dV$  解析も含めた低温での *operando* 構造解析（ $-10^{\circ}\text{C}$  から  $50^{\circ}\text{C}$  まで制御可）を可能にした。

(2) 低温は室温に比べ、高レートは低レートに比べ、多相での移行が生じやすいことが分かった。

(3) カーボン（グラファイト）の結晶性が、低温特性や高レート放電特性に影響することを明らかにした。

(4) カーボン（グラファイト）の結晶性が異なると、充放電時の相転移が異なり、この現象が、低温や高率充放電特性に影響を及ぼすと考えられる電池反応メカニズムを明らかにし、新規材料の開発指針を取得した。

今後は、得られた開発指針を基に次期蓄電池材料の開発を目指す。

最後に、本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発（RISING2）」において得られた成果であり、関係各位の皆様へ深く感謝する。

## ■参考文献

- (1) 高木繁治ほか：電池性能に影響を与えるカーボン物性の明確化と in-situ 結晶構造解析による性能向上メカニズム推定. 第 58 回電池討論会講演要旨集. 2017, 1B02
- (2) 高木繁治ほか：放射光回折によるグラファイト負極のオペランド構造解析. 第 59 回電池討論会講演要旨集. 2018, 2E14
- (3) M. Yonemura et al. : Development of SPICA, New Dedicated Neutron Powder Diffractometer for Battery Studies. J. Phys. Conf. Ser. Vol. 502, 2014
- (4) 高木繁治ほか：中性子回折によるグラファイト負極のオペランド構造解析. 2018 年電気化学秋季大会講演要旨集. 2018, 1E04
- (5) T. Ida et al. : Diffraction Peak Profiles from Spherical Crystallites with Lognormal Size Distribution. J. Appl. Cryst. Vol. 36, 2003, pp. 1107 - 1115
- (6) 高木繁治ほか：カーボンの結晶子サイズ分布の解析と電池低温性能への影響. 第 45 回炭素材料学会講演要旨集. 2018, 1A06

## ■著者



高木 繁治