

リチウムイオン電池材料への各種 *in situ* 分析の応用

青木 靖仁、辻 洋悦
構造化学研究部

要 旨 *in situ* 分析技術は、充放電中の電極活物質の構造変化解析や電池内での反応分布を直接観測するために不可欠であり、この技術を活用することで、材料開発やセル設計を進める上で、重要な知見を得ることができる。また、電池を駆動させながら、ということに限らず、電池材料の熱安定性や化学構造の温度依存性を知ることが、製品の性能改善のために有効である。本稿では当社で取り組んでいる、充放電や温度変化などの各種 *in situ* 分析を紹介する。

1. はじめに

リチウムイオン電池の *in situ* 分析は、セル内部に含まれる材料の構造変化を、デバイスを駆動させながら捉えることが目的であり、充放電時に生じる構成材料の化学構造変化を直接観察、計測すること、また、温度や圧力など、様々な使用条件で材料に生じる構造変化を観察することが、解析上の着目点となる。本稿では、リチウムイオン電池の新規の材料開発や、サイクル特性を評価する上で有効な *in situ* 分析事例について、紹介する。

2. ラボ設備を活用した *in situ* 解析

リチウムイオン電池材料の *in situ* 分析の報告例は多く、電池討論会では 2016 年度以降、毎年 25 件程度の報告がある。その半数は放射光や中性子回折など、大規模な実験設備を用いた解析であり、高輝度、透過性の高さから、実製品を直接解析できるメリットがある。一方で、装置や設備、また、測定者が限定的な場合が多く、コストやスケジュール面での制約も大きいことがデメリットとなり得る。

ラボ設備で実施可能な *in situ* 解析では、製品そのものの解析は困難な場合が多いものの、製品の一部を切

り出したモデル実験であり、製品のモデル化と、そこで得られた知見を、製品開発に活用するために、非常に有効な取り組みである。ここで紹介する *in situ* Raman 分析は、活物質の反応の直接観察を行うことが可能であり、電位に依存した活物質の構造変化や電解液との相互作用のモデル化に有効な解析手法である。また、単層ラミネート電池を用いた *in situ* XRD (X-ray diffraction) 解析は、新材料の検討や電極塗工工程の改良などの観点から有益な情報を提供することが可能である。

当社では、電気化学的な *in situ* 測定以外に、温度を制御した *in situ* 測定についても、多くの実績を保有しており、安全性試験やそれに伴う発生ガスの組成分析、また、充電状態での正極活物質の熱安定性評価、全固体電池向けの固体電解質の性能最適化に向けた熱処理条件の解析などに取り組んできた⁽¹⁻³⁾。本稿では、このうち、低温測定を利用した電池材料の解析について紹介する。

3. リチウムイオン電池の *in situ* Raman 解析

最初に、電解液の分布状態と充放電反応の関係について、*in situ* Raman 分析を実施した例を示す。現行のリチウムイオン電池は高容量化を目的として、電池内にできるだけ多くの活物質を充填する設計がなされてお