

In-situ XRD 測定を活用した Li(Ni,Co,Al)O₂/ 黒鉛系全固体電池の 容量低下要因の解析

Analysis of the factors contributing to capacity fading in an all-solid-state Li(Ni,Co,Al)O₂/graphite cell by means of in-situ XRD

池 田 祐 一* 山 口 望 美* 福 原 智 人*
青 木 卓* 山 手 茂 樹*

Yuichi Ikeda Nozomi Yamaguchi Norihito Fukuhara
Takashi Aoki Shigeki Yamate

Abstract

The factors of capacity fade in an all-solid-state Li(Ni,Co,Al)O₂/graphite cell using sulfide solid electrolyte were analyzed by using in-situ transmission XRD, and the amount of electrochemically inactive positive active material and that of side reaction on the positive and negative active materials in this cell were evaluated. As a result, after charge and discharge cycling life test at 50 °C, it was found that the amount of electrochemically inactive positive active material was increased, and that the amount of the side reaction on the positive electrode was relatively increased compared to that on the negative electrode. These results suggest that electrochemically active Ni³⁺ in positive active material is partially changed to inactive Ni ion, and that the amount of oxidation reaction of the sulfide solid electrolyte on the positive electrode is increased through the cycling life test at 50 °C, resulting in internal resistance increase. This XRD technique is effective to quantitatively analyze deterioration causes of positive active material, and the amount of side reaction on the positive and negative electrodes of an all-solid-state cell without disassembling the cell.

Key words : all-solid-state battery, sulfide solid electrolyte, XRD, deterioration analysis

1 はじめに

2050年のカーボンニュートラルの実現に向け、内

*株式会社 GS ユアサ 研究開発センター 分析技術部

燃機関を用いた自動車から電気自動車などの電動車にシフトする動きが世界中で加速している。その中で電気自動車には、高いエネルギー密度と高い安全性の両方を兼ね備えた電池が必要不可欠である。現在は有機電解液を用いたリチウムイオン電池が主流であるが、

硫化物固体電解質を用いた全固体電池は、高いエネルギー密度¹と高い安全性²を両立できると期待されており、実用化に向けて非常に多くの研究開発がおこなわれている。全固体電池の課題の一つが、現行の有機電解液を用いたリチウムイオン電池と同程度の寿命性能とすることである。そのために、全固体電池の容量低下や内部抵抗増加を引き起こす要因を解明することは極めて重要である。有機電解液を用いたリチウムイオン電池の場合、電池を解体して正極板と負極板をそれぞれ取り出して、対極に金属リチウムを使用した二電極式半電池を容易に作製できる。これらの半電池の電気化学特性評価によって、充放電に寄与できる電気化学的に活性な正極および負極活物質の減少や、正極と負極ではどちらの電極の副反応が相対的に大きいかなど、電池の劣化現象を調査できる。一方、全固体電池は、正極板と負極板がセパレータの役割となる固体電解質の層と密着しているため、それぞれの極板を分離して取り出すことが困難であることから、上述と同様の半電池を用いた電気化学特性評価を通じた劣化要因の解析は難しい。したがって、全固体電池を解体することなく、電池の劣化現象を解析する代替手法を確立できれば、長寿命な全固体電池の開発に貢献できると考えられる。現状として、全固体電池では、充放電サイクルにともなう正極活物質の劣化³や、固体電解質と正極および固体電解質と負極との界面での副反応が大きいこと⁴が知られている。本報告では、硫化物固体電解質を用いたLi(Ni,Co,Al)O₂/黒鉛系全固体電池を対象に、透過法によるin-situ XRD測定を活用して、電気化学的に活性な正極活物質の減少量や、正極と負極ではどちらの電極の副反応が相対的に大きいかなど、全固体電池の容量低下を引き起こす要因を解析した。

2 実験方法

2.1 全固体電池の作製

全固体電池の作製は、露点-70℃以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内にて実施した。正極活物質には、活物質表面をLiNbO₃で被覆したLi(Ni,Co,Al)O₂（以後、NCAと称する）正極活物質を用いた。NCA正極活物質粉末、硫化物固体電解質（以後、固体電解質と称する）、結着剤、炭素系導電助剤および集電体としてアルミニウム箔からなる正極板、結着剤と固体電解質からなるセパレータ層、黒鉛活物質粉末、結着剤、固体電解質および集電体として銅箔から

なる負極板を積層した後、プレスをおこなって正・負極単層の全固体電池を作製した。この電池の初回充放電における放電容量は、正極の放電容量によって規定される電池設計とした。この電池をステンレス製の板で挟み、所定の圧力にて電池を圧迫した。

2.2 電池の電気化学特性評価

2.2.1 容量確認試験

周囲温度25℃にて、0.1 CmA (0.45 mA cm⁻²)の電流で4.25 Vまで定電流充電した後、0.025 CmAの電流値に減衰するまで4.25 Vで定電圧充電を実施した。10分間の休止時間を設けた後、0.1 CmAの電流で2.85 Vまで定電流放電して放電容量を評価した。

2.2.2 電気化学インピーダンス測定

容量確認試験後に、周囲温度25℃にて、0.1 CmAの電流で4.25 Vまで定電流充電した後、0.025 CmAの電流値に減衰するまで4.25 Vで定電圧充電を実施して満充電状態とした。この状態の電池を周波数応答解析装置に接続して、電圧振幅5 mV、周波数領域10⁶～10⁻² Hzの範囲で電気化学インピーダンス測定を実施した。電池の内部抵抗の評価として、測定した最小周波数10⁻² Hzでのインピーダンスの実数部（以後、交流抵抗値と呼称する）を採用した。測定後、0.1 CmAの電流で2.85 Vまで定電流放電した。

2.2.3 充放電サイクル寿命試験

周囲温度25℃または50℃にて、0.5 CmAの電流で4.25 Vまで定電流充電した後、0.025 CmAの電流値に減衰するまで4.25 Vで定電圧充電を実施した。10分間の休止時間を設けて、1 CmAの電流で2.85 Vまで定電流放電した。その後、10分間の休止時間を設けた。これらの操作を1サイクルとして、25℃での試験では100サイクル、50℃での試験では、100および240サイクルの充放電サイクル寿命試験をそれぞれ実施した。所定のサイクル数の終了後、2.2.1項および2.2.2項に示す条件にて容量確認試験および電気化学インピーダンス測定をそれぞれ実施した。以後、作製直後の電池、容量確認試験と電気化学インピーダンス測定のみを実施した電池、充放電サイクル寿命試験後の電池をそれぞれ未充電品、初期品、試験品と呼称する。

2.3 電池の劣化要因の解析方法

2.3.1 完全放電状態での電極電位変化の概念

—正極上での副反応および電気化学的に不活性な正極活物質の増加—

充電時におけるNCA正極上での副反応や電気化学的に不活性なNCA正極活物質の増加などによる劣化

現象の有無にかかわらず、分極の影響を無視できる低電流での充電では、満充電状態の電池における黒鉛負極の電位はほぼ一定とみなす。この仮定のもとでは、電池の充電カット電圧を一定とすると、正極の劣化現象の有無に関わらず満充電状態の正極電位はほぼ一定である。

NCA 正極上での副反応（主に固体電解質の酸化反応⁴⁾によって、放電状態における黒鉛負極の電位が卑側にシフトする模式図を Fig. 1 (a) に示す。正極上でのみ副反応が生じる場合、NCA 正極活物質の充電反応 (Li^+ 脱離反応) に使われる電気量 ($Q_{\text{pos,redox}}$) は、充電電気量 (Q_{cha}) から副反応に消費された電気量 ($Q_{\text{pos,side}}$) を差し引いた値 ($= Q_{\text{cha}} - Q_{\text{pos,side}}$) となる。一方で、充電電気量 (Q_{cha}) は全て黒鉛負極活物質の充電

反応 (Li^+ 挿入反応) の電気量 ($Q_{\text{neg,redox}}$) に使われる。この場合、満充電状態では $Q_{\text{pos,redox}} < Q_{\text{neg,redox}}$ となる。この電池の放電容量 (Q_{dis}) は、活物質の充電反応に使われた電気量が小さい正極によって制限される。すなわち、NCA 正極上で副反応が生じる場合、完全放電状態の電池では、黒鉛負極に Li^+ が挿入された状態である。この状態での負極の電位は、NCA 正極上で副反応が生じていない場合における完全放電状態の負極の電位よりも卑になるため、その電位に相当する分だけ正極の電位も卑になる。この電池は、卑になった正極の電位に相当する電気量 δ の分だけ電池を多く放電できる。したがって、NCA 正極上で副反応が生じる場合、この電池の放電容量 (Q_{dis}) は、 $Q_{\text{cha}} - Q_{\text{pos,side}} + \delta$ となり、 $(Q_{\text{pos,side}} - \delta)$ に相当する電気量の分だけ完

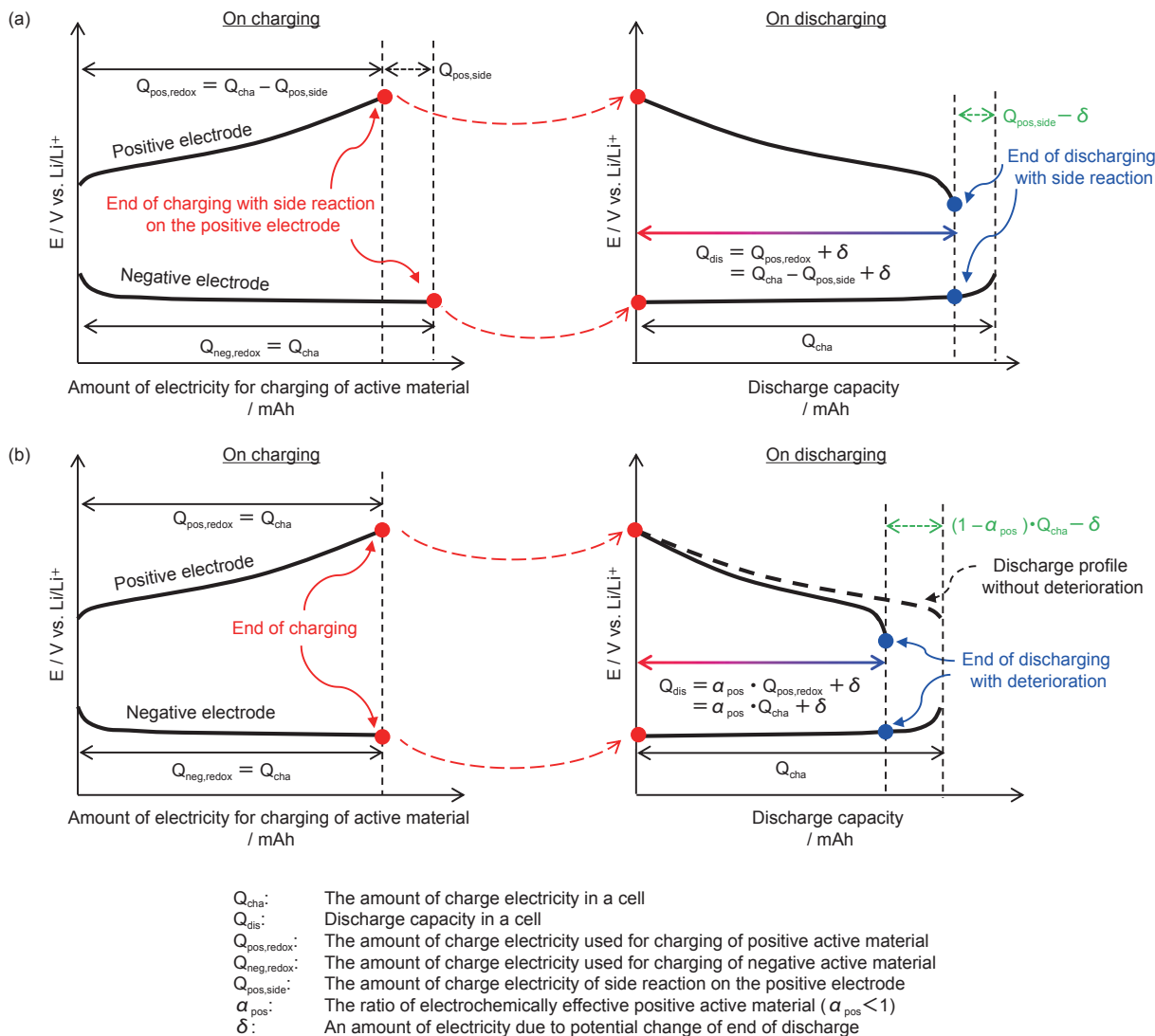


Fig. 1 Schematic images of shift in end of discharge potential of negative electrode caused by (a) side reaction on the positive electrode, and (b) decrease in the ratio of electrochemically effective positive active material contributing to charge and discharge reaction.

全放電状態の負極の電位が卑になる。

次に、電気化学的に不活性な NCA 正極活物質（以後、不活性な正極活物質と呼称する）の増加によって、放電状態における黒鉛負極の電位が卑側にシフトする模式図を Fig. 1 (b) に示す。電気化学的に活性な正極活物質の一部が、充電反応後に、活物質粒子のクラック形成などによって不活性な正極活物質となった場合、NCA 正極活物質の充電反応に使われる電気量 ($Q_{\text{pos,redox}}$) は、充電電気量 (Q_{cha}) と一致する。満充電状態において電気化学的に活性な正極活物質の割合を α_{pos} ($\alpha_{\text{pos}} < 1$) とすると、NCA 正極の放電プロファイルは x 軸方向に縮小し、放電可能な NCA 正極活物質の容量は $\alpha_{\text{pos}} \cdot Q_{\text{cha}}$ となる。一方で、黒鉛負極活物質の充電反応に使われる電気量 ($Q_{\text{neg,redox}}$) は充電電気量 (Q_{cha}) と一致し、放電可能な黒鉛負極活物質の容量は Q_{cha} となる。この電池の放電容量 (Q_{dis}) は、活物質の放電容量が小さい正極によって制限される。すなわち、不活性な正極活物質が増加する場合、完全放電状態の電池では、黒鉛負極に Li^+ が挿入された状態である。この状態での負極の電位は、不活性な正極活物質が生じていない場合における完全放電状態の負極の電位よりも卑になるため、その電位に相当する分だけ正極の電位も卑になる。この電池は、卑になった正極の電位に相当する電気量 δ の分だけ電池を多く放電できる。したがって、不活性な正極活物質が増加する場合において、この電池の放電容量 (Q_{dis}) は、 $\alpha_{\text{pos}} \cdot Q_{\text{cha}} + \delta$ となり、 $((1 - \alpha_{\text{pos}}) \cdot Q_{\text{cha}} - \delta)$ に相当する電気量の分だけ完全放電状態の負極の電位が卑になる。

2.3.2 完全放電状態での電極電位変化の概念

—負極上での副反応および電気化学的に不活性な負極活物質の増加—

充電時における黒鉛負極上での副反応や電気化学的に不活性な黒鉛負極活物質の増加などによる劣化現象の有無にかかわらず、分極の影響を無視できる低電流での充電では、満充電状態の電池における黒鉛負極の電位はほぼ一定とみなす。2.3.1 項に述べた通り、この仮定のもとでは、電池の充電カット電圧を一定とすると、負極の劣化現象の有無に関わらず満充電状態の正極電位はほぼ一定である。

黒鉛負極上での副反応（主に固体電解質の還元反応⁴⁾）によって、放電状態における NCA 正極の電位が貴側にシフトする模式図を Fig. 2 (a) に示す。負極上でのみ副反応が生じる場合、黒鉛負極活物質の充電反応 (Li^+ 挿入反応) に使われる電気量 ($Q_{\text{neg,redox}}$) は、充電電気量 (Q_{cha}) から副反応に消費された電気量 ($Q_{\text{neg,side}}$)

を差し引いたものとなる。一方で、充電電気量 (Q_{cha}) は全て NCA 正極活物質の充電反応 (Li^+ 脱離反応) の電気量 ($Q_{\text{pos,redox}}$) に使われる。この場合、満充電状態では $Q_{\text{pos,redox}} > Q_{\text{neg,redox}}$ となる。この電池の放電容量 (Q_{dis}) は、活物質の充電反応に使われた電気量が小さい負極によって制限される。すなわち、黒鉛負極上で副反応が生じる場合、完全放電状態の電池では、NCA 正極中の Li^+ が脱離した状態である。この状態での正極の電位は、黒鉛負極上で副反応が生じていない場合における完全放電状態の正極の電位よりも貴になるため、その電位に相当する分だけ負極の電位も貴になる。この電池は、貴になった負極の電位に相当する電気量 δ の分だけ電池を多く放電できる。したがって、黒鉛負極上でのみ副反応が生じる場合、この電池の放電容量 (Q_{dis}) は、 $Q_{\text{cha}} - Q_{\text{neg,side}} + \delta$ となり、 $(Q_{\text{neg,side}} - \delta)$ に相当する電気量の分だけ完全放電状態の正極の電位が貴になる。

次に、電気化学的に不活性な黒鉛負極活物質（以後、不活性な負極活物質と呼称する）の増加によって、放電状態における NCA 正極の電位が貴側にシフトする模式図を Fig. 2 (b) に示す。電気化学的に活性な負極活物質の一部が、充電反応後に不活性な負極活物質となった場合、黒鉛負極活物質の充電反応に使われる電気量 ($Q_{\text{neg,redox}}$) は、充電電気量 (Q_{cha}) と一致する。満充電状態において電気化学的に活性な負極活物質の割合を α_{neg} ($\alpha_{\text{neg}} < 1$) とすると、黒鉛負極の放電プロファイルは x 軸方向に縮小し、放電可能な黒鉛負極活物質の容量は $\alpha_{\text{neg}} \cdot Q_{\text{cha}}$ となる。一方で、NCA 正極活物質の充電反応に使われる電気量 ($Q_{\text{pos,redox}}$) は充電電気量 (Q_{cha}) と一致し、放電可能な NCA 正極活物質の容量は Q_{cha} となる。この電池の放電容量 (Q_{dis}) は、活物質の放電容量が小さい負極によって制限される。すなわち、不活性な負極活物質が増加する場合、完全放電状態の電池では、NCA 正極中の Li^+ が脱離した状態である。この状態での正極の電位は、不活性な負極活物質が生じていない場合における完全放電状態の正極の電位よりも貴になるため、その電位に相当する分だけ負極の電位も貴になる。この電池は、貴になった負極の電位に相当する電気量 δ の分だけ電池を多く放電できる。したがって、不活性な負極活物質が増加する場合において、この電池の放電容量 (Q_{dis}) は、 $\alpha_{\text{neg}} \cdot Q_{\text{cha}} + \delta$ となり、 $((1 - \alpha_{\text{neg}}) \cdot Q_{\text{cha}} - \delta)$ に相当する電気量の分だけ完全放電状態の正極の電位が貴になる。

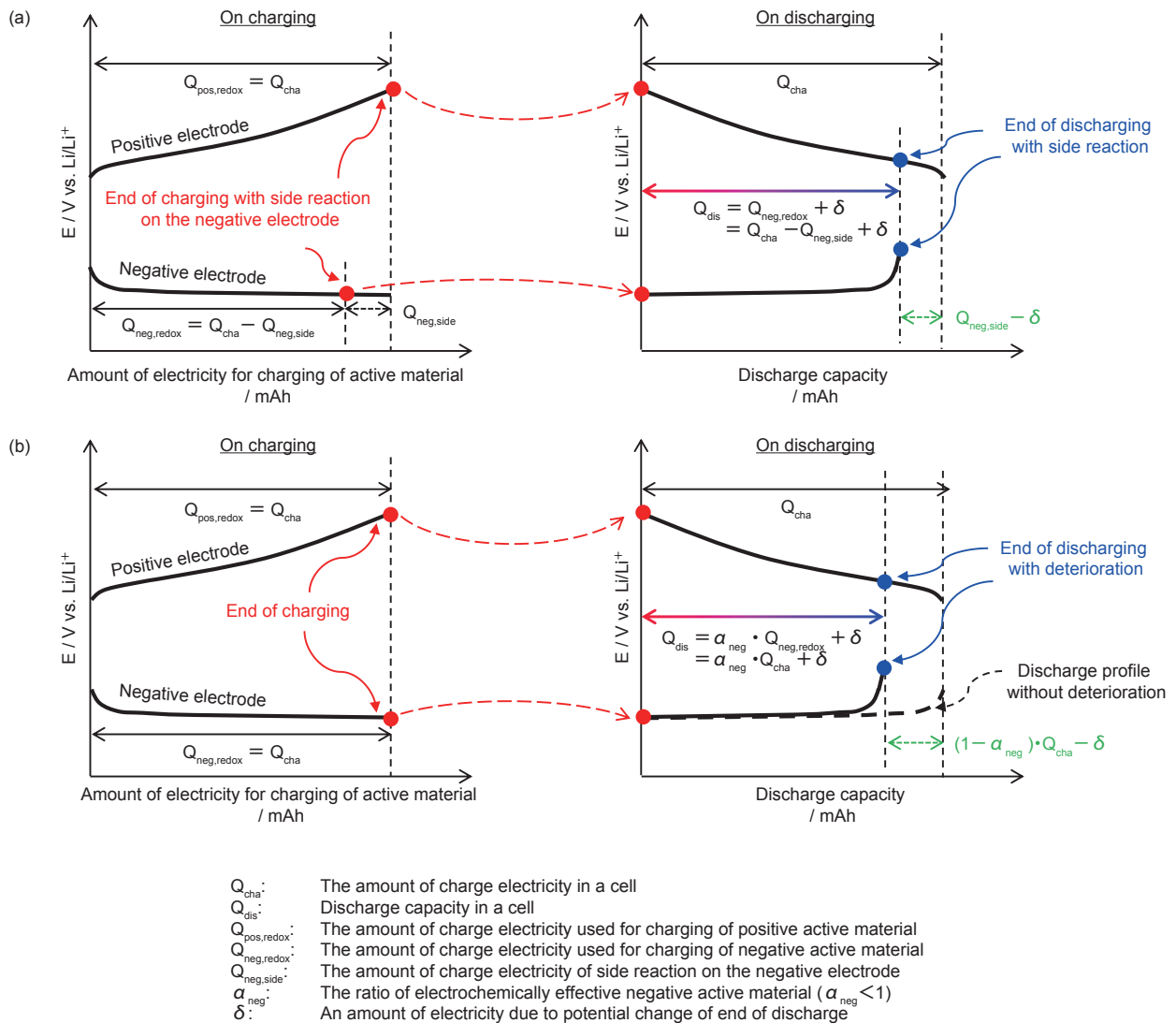


Fig. 2 Schematic images of shift in end of discharge potential of positive electrode caused by (a) side reaction on the negative electrode, and (b) decrease in the ratio of electrochemically effective negative active material contributing to charge and discharge reaction.

2.3.3 正極および負極における残存放電容量の定量の必要性

2.3.1 項および 2.3.2 項では、正極および負極の劣化現象が生じていない完全放電状態の電池における正極および負極電位を基準として、完全放電状態の負極電位が卑となった場合、正極上での副反応または不活性な正極活物質の増加が考えられること、および完全放電状態の正極電位が貴となった場合、負極上での副反応または不活性な負極活物質の増加が考えられることを示した。電池を解体できる場合には、正極および負極板を取り出して、正極/金属リチウム系二電極式半電池および負極/金属リチウム系二電極式半電池を作製できる。これらの半電池の放電によって、正極および負極の放電容量（以後、残存放電容量と呼称す

る）を評価できる。劣化後の電池において正極の残存放電容量が増加する場合、完全放電状態の正極電位が貴となったと解釈できるのに対して、負極の残存放電容量が増加する場合、完全放電状態の負極電位が卑となったと解釈できる。劣化後の電池の正極および負極の残存放電容量の増加量をそれぞれ ΔQ_{pos} 、 ΔQ_{neg} とする。負極の残存放電容量の増加量から正極のそれを差し引いた ($\Delta Q_{\text{neg}} - \Delta Q_{\text{pos}}$) 値が正である場合、相対的に負極の残存放電容量が増加している、すなわち電池の劣化の主要因は正極上での副反応または不活性な正極活物質の増加であると解釈できる。しかしながら、解体による正・負極の分離が困難である全固体電池では、完全放電状態の電池の正極および負極電位の測定は困難である。そのため、全固体電池において、

劣化前後の電池の正極および負極の残存放電容量の増加量 ΔQ_{pos} および ΔQ_{neg} を電池の解体以外の間接的な手法により評価できるのであれば、正極および負極で生じた劣化現象を捉えることができる。

2.3.4 XRD 測定を用いた正極および負極における残存放電容量の変化量の定量方法

初期品における正極および負極を基準として、試験品における正極および負極の残存放電容量（正極活物質の質量換算での容量）の増加量をそれぞれ $\Delta\beta_{\text{pos}}$ および $\Delta\beta_{\text{neg}}$ と表す。XRD データを用いて $\Delta\beta_{\text{pos}}$ を求める方法の模式図を Fig. 3 (a) に示す。まず未充電品を用いて充電過程の XRD 測定を実施し、充電電気量と NCA 正極活物質（空間群 R-3m）における c 軸長と a 軸長の比率（= c/a 比）との関係を求める。次に初期品および試験品において、0.01 CmA での放電による完全放電状態での XRD 測定をおこなって両者の c/a 比を求める。未充電品における充電電気量と XRD 測定で求めた c/a 比との関係を利用して、初期品および試験品の c/a 比に相当する充電電気量を算出し、試験品の充電電気量から初期品のそれを差し引いた値を $\Delta\beta_{\text{pos}}$ とする。

次に、 $\Delta\beta_{\text{neg}}$ を求める方法を述べる。黒鉛負極活物質（空間群 P6₃/mmc）は充電反応により Li⁺ を挿入させると黒鉛層間化合物を形成する。黒鉛の 002 面に起因する回折ピークは、ステージ 2 構造 (LiC₁₂) の黒鉛層間化合物が現れる充電電気量に到達するまで、

充電電気量の増加にともなってピークが単調に低角度側へシフトすることが知られている⁵。この範囲において、ピーク角度から充電電気量を推定できると考えられる。XRD データを用いて $\Delta\beta_{\text{neg}}$ を求める方法の模式図を Fig. 3 (b) に示す。まず未充電品を用いた充電過程の XRD 測定によって、充電電気量と黒鉛または黒鉛層間化合物のピーク角度との関係を求める。次に初期品および試験品において、0.01 CmA での放電による完全放電状態での XRD 測定をおこなって両者のピーク角度を求める。未充電品における充電電気量と XRD 測定で求めたピーク角度との関係を利用して、初期品および試験品のピーク角度に相当する充電電気量を算出し、試験品の充電電気量から初期品のそれを差し引いた値を $\Delta\beta_{\text{neg}}$ とする。

負極の残存放電容量の増加量 ($\Delta\beta_{\text{neg}}$) から正極のそれ ($\Delta\beta_{\text{pos}}$) を差し引いた ($\Delta\beta_{\text{neg}} - \Delta\beta_{\text{pos}}$) 値から初期品の ($\Delta\beta_{\text{neg}} - \Delta\beta_{\text{pos}}$) 値を差し引いた値が正である場合、相対的に負極の残存放電容量が増加している、すなわち試験品では正極上での副反応または不活性な正極活物質が増加していると解釈できる。

2.3.5 XRD 測定による電気化学的に活性な正極活物質の定量方法

XRD 測定によって、試験品における電気化学的に活性な正極活物質の割合 α_{pos} ($\alpha_{\text{pos}} < 1$, 初期品の値を 1) を求める方法の模式図を Fig. 4 に示す。完全放電状態の初期品および試験品において、充電過程の

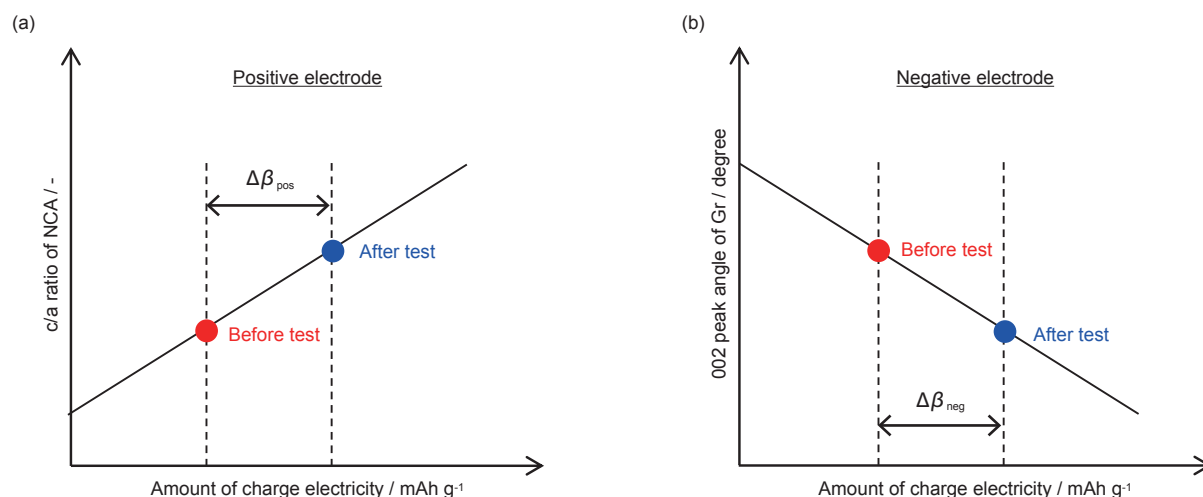


Fig. 3 Schematic images of quantification method for (a) increment of residual discharge capacity in Li(Ni,Co,Al)O₂ (NCA) electrode ($\Delta\beta_{\text{pos}}$), and (b) increment of residual discharge capacity in graphite (Gr) ($\Delta\beta_{\text{neg}}$) by charge and discharge cycling life test using in-situ XRD measurement. Both $\Delta\beta_{\text{pos}}$ and $\Delta\beta_{\text{neg}}$ were normalized by mass of NCA active material. Solid lines corresponding to change in c/a ratio of NCA (Fig. 3 (a)) and in 002 peak angle of Gr (Fig. 3 (b)) were obtained by in-situ XRD measurement of pristine NCA/Gr typed all-solid-state cell in charging process.

XRD測定を実施し、充電電気量とそれぞれのc/a比との関係を求める。この充電電気量とc/a比との関係が、電気化学的に活性なNCA正極活物質の割合に対応しているとみなせる。初期品および試験品におけるc/a比のプロファイルそれぞれ $f(x)$ 、 $g(x)$ として、 $f(x)$ をx軸方向に $-\Delta\beta_{\text{pos}}$ 平行移動した後に α_{pos} を乗じたプロファイルが $g(x)$ と一致するように、最小二乗法によって残差が最も小さくなる α_{pos} を求めた。 $\Delta\beta_{\text{pos}}$ は、2.3.4項にて述べた方法で求めた値である。

2.4 In-situ XRD 測定および解析

2.4.1 電池の取付け位置による偏心誤差の影響の検証

In-situ XRD測定は、Mo K α 線源（管電圧45 kV、管電流200 mA）を備えたX線回折装置を用いて、集光ビームでの透過法により実施した。検出器には一次元半導体検出器を使用し、検出器と電池との距離（カメラ長）を300 mmとした。この条件における検出器の回折角の検出分解能は0.0075°となる。ステンレス板で圧迫した未充電品について、ステンレス板を取り外して透過測定用アタッチメントに取付けた。電池の取付け位置は、負極の集電体である銅の311面のピークが37.98°（ICSDカード番号43493）となるように合わせた。次に、このピークが、最大0.030°低角度側にシフトするように電池の取付け位置を40 μm ずつ最大200 μm まで検出器側に近づけながらXRD測定を実施した。この0.030°のシフトは、半導体検出器の回折角の検出分解能0.0075°よりも十分大きいシフトであり、電池の取付け位置を大きくずらした状態に相当する。この偏心誤差による正極および負極活物質の

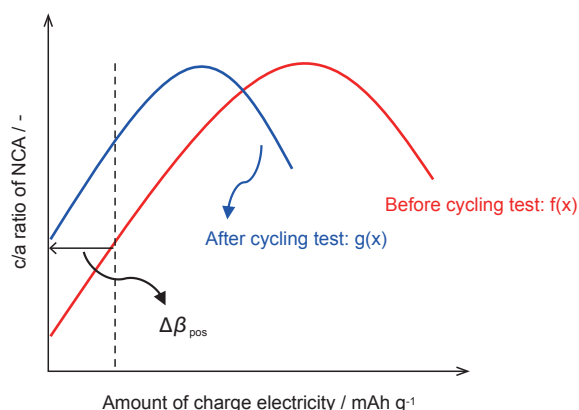


Fig. 4 Schematic image of quantification method for the ratio of electrochemically effective $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$ (NCA) active material by means of in-situ XRD. $\Delta\beta_{\text{pos}}$ defined by the method showed in Fig. 3 (a) shows the increment of residual discharge capacity in NCA electrode normalized by mass of NCA active material.

ピーク角度への影響を確認した。XRD測定は、2 θ 範囲5~40°、ステップ幅0.01°、走査速度2° min⁻¹にて実施した。NCA正極活物質の003面および101面、黒鉛負極活物質の002面、銅の311面の回折ピーク角度の変化をそれぞれ確認した。

2.4.2 未充電品のXRD測定および解析

ステンレス板を取り外した未充電品を、負極の集電体である銅の311面のピークが37.98°となるように透過測定用アタッチメントに取付けた。XRD測定は、2 θ 範囲:5~30°、ステップ幅0.01°、走査速度2° min⁻¹にて実施した。測定後、電池をステンレス板で圧迫し、0.1 CmAの電流で1時間定電流充電した。その後、電池のステンレス板を取り外して、電池のXRD測定を再度実施した。このXRD測定と定電流充電を繰り返し、定電流充電にて4.25 Vに到達した場合、定電圧充電時の電流が0.025 CmAまで減少した状態を満充電状態としてXRD測定を実施した。

XRDデータの解析には、X線回折装置に内蔵されたソフトウェアを用いた。正極（NCA正極活物質の空間群R-3m）に関して、格子定数の算出に使用可能な回折ピークを用いて各充電電気量でのc軸長およびa軸長を算出した。これらの値は、銅箔と正極層との極間距離に由来する偏心誤差の影響を含むものの、各充電状態のXRDデータにおける偏心誤差の影響は同程度となる。このことから、算出したc軸長およびa軸長の変化は、実質的にNCA正極活物質の格子定数の変化を反映していると考えられる。そこで、充電電気量とNCA正極におけるc軸長およびa軸長の比率であるc/a比との関係を求めた。また、負極（黒鉛負極活物質の空間群P6₃/mmc）においても、各充電状態の回折ピーク角度は、銅箔と負極層との極間距離に由来する偏心誤差の影響を含むものの、各充電状態のXRDデータにおける偏心誤差の影響は同程度となる。このことから、ピーク角度の変化は、実質的に黒鉛負極のLi⁺挿入量を反映していると考えられる。そこで、充電電気量と黒鉛負極または黒鉛層間化合物のピーク角度との関係を求めた。

2.4.3 初期品および試験品のXRD測定および解析

容量確認試験および電気化学インピーダンス測定後の初期品および試験品において、さらに0.01 CmAの電流で2.85 Vまで定電流放電して完全放電状態とした後、ステンレス板から取り外した。その後2.4.2項に示したXRD測定方法と同様に、所定の充電電気量ごとに初期品および試験品のXRD測定を実施した。

まず、2.4.2項に示したXRD解析方法と同様に、完

全放電状態における初期品および試験品の c/a 比をそれぞれ求めた。これらの値と、未充電品における充電電気量と c/a 比との関係を用いて、正極の残存放電容量（正極活物質の質量で換算された容量）の増加量である $\Delta\beta_{\text{pos}}$ を求めた。次に、完全放電状態における初期品および試験品の黒鉛負極または黒鉛層間化合物のピーク角度をそれぞれ求めた。これらの値と、未充電品における充電電気量と黒鉛負極または黒鉛層間化合物のピーク角度との関係を用いて、負極の残存放電容量（正極活物質の質量で換算された容量）の増加量である $\Delta\beta_{\text{neg}}$ を求めた。最後に、電気化学的に活性な NCA 正極活物質の量 α_{pos} を定量するために、初期品および試験品における c/a 比 (y 軸) と充電電気量 (x 軸) との関係性を求め、次の 1 式および 2 式に示す 6 次多項式関数 $f(x)$ および $g(x)$ でそれぞれ近似した。 $C_0 \sim C_6$ および $D_0 \sim D_6$ の各係数は定数である。

$$\begin{aligned} \text{初期品: } f(x) &= C_0 + C_1 \cdot x + C_2 \cdot x^2 + C_3 \cdot x^3 + \\ &C_4 \cdot x^4 + C_5 \cdot x^5 + C_6 \cdot x^6 \quad \dots 1 \text{ 式} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{試験品: } g(x) &= D_0 + D_1 \cdot x + D_2 \cdot x^2 + D_3 \cdot x^3 + \\ &D_4 \cdot x^4 + D_5 \cdot x^5 + D_6 \cdot x^6 \quad \dots 2 \text{ 式} \end{aligned}$$

2.3.5 項に記載した通り、 $f(x)$ を x 軸方向に $-\Delta\beta_{\text{pos}}$ 平行移動した後に α_{pos} を乗じたプロファイルが $g(x)$ と一致するように、最小二乗法によって残差が最も小さくなる α_{pos} を求めた。

3 結果と考察

3.1 電池の電気化学特性評価

初期品および試験品の 0.1 CmA 放電曲線を Fig. 5 に示す。また、各電池における 0.1 CmA 放電容量および内部抵抗として周波数 10^{-2} Hz での交流抵抗値を Table 1 に示す。25 °C、100 サイクル後の電池の 0.1 CmA 放電容量は、初期品のそれとほぼ同等であった。また、この電池の内部抵抗は、初期品のそれと同等のオーダーであった。一方、50 °Cでの充放電サイクル後（100、240 サイクル）の電池では、0.1 CmA 放電容量が減少するとともに、放電時のセル電圧が顕著に低下した。この電圧の低下は、内部抵抗の増加によるものと考えられる。したがって、本解析に用いた全固体電池は、50 °Cでの充放電サイクルによって、主に内部抵抗の増加による放電容量の低下を引き起こすと考えられる。

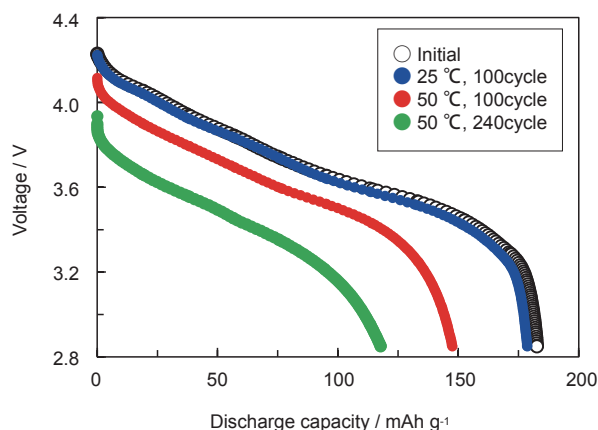


Fig. 5 Discharge curves at 0.1 CmA of Li(Ni,Co,Al)O₂ (NCA)/graphite typed all-solid-state cells. Discharge capacity is normalized by mass of NCA active material. Charge: 0.1 CmA to 4.25 V followed by the constant potential with a cut-off current of 0.025 CmA; Discharge: 0.1 CmA to 2.85 V; Temperature: 25 °C .

Table 1 Discharge capacity and internal resistance (ACR) in Li(Ni,Co,Al)O₂ (NCA)/graphite typed all-solid-state cells before and after charge and discharge cycling life test. Discharge capacity is normalized by mass of NCA active material.

Test condition	Discharge capacity at 0.1 CmA / mAh g ⁻¹	ACR at 10 ⁻² Hz / Ω
Initial	182.7	3.6
25 °C , 100 cycle	178.6	6.1
50 °C , 100 cycle	147.5	56.2
50 °C , 240 cycle	117.7	209.8

3.2 電池の取付け位置による偏心誤差の影響の確認

基準となる電池の取付け位置から、検出器側に 0 ~ 200 μm 電池を移動させた場合の XRD パターンの変化を Fig. 6 に示す。銅の 311 面のピークは、低角度側に 0.03°程度シフトした。一方、NCA の 003 面および 101 面、黒鉛の 002 面のピークは、電池の取付け位置によらず同等であった。本 XRD 測定では、回折角の検出分解能 0.0075°となるように半導体検出器を設置していることから、0.03°のピーク角度の差は有意差として識別できる。すなわち、銅の 311 面のピークを 37.98°となるように電池を取付ける際、ピーク角度のシフトは常に 0.03°未満とすることができる。したがって、NCA の 003 面および 101 面、黒鉛の 002 面のピークが現れる角度範囲において、本測定における電池の取付け位置のわずかな変化による偏心誤差の影響は無視できると考えられる。

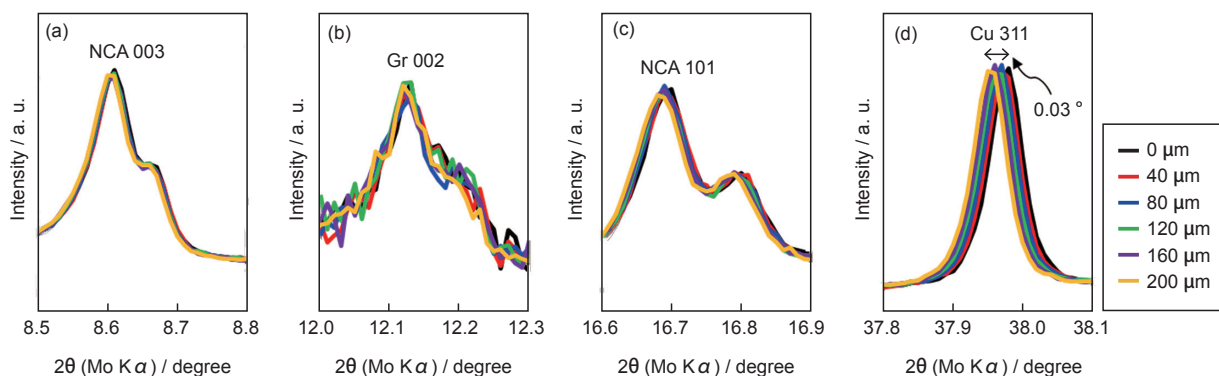


Fig. 6 Change in XRD patterns of pristine of Li(Ni,Co,Al)O₂ (NCA)/graphite typed all-solid-state cell at different position from 0 to 200 μm ; (a) NCA 003, (b) Gr 002, (c) NCA 101, and (d) Cu 311.

3.3 未充電品の XRD パターン

未充電品を用いた充電前の XRD パターンおよび各ピークの起因となる物質の帰属結果を Fig. 7 に示す。NCA のピークは、003 面および 101 面、107 面を除き、固体電解質やアルミニウムに起因するピークと重複した。NCA の 107 面のピークは高角度に現れるた

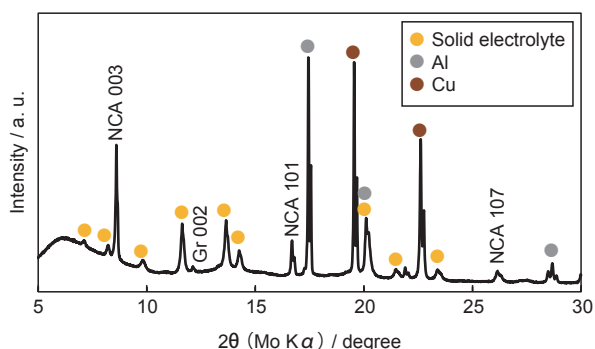


Fig. 7 XRD pattern of pristine of Li(Ni,Co,Al)O₂ (NCA)/graphite typed all-solid-state cell before charging.

めに偏心誤差の影響が大きくなる。そのため、NCA の c 軸長および a 軸長の算出には、003 面および 101 面のピークのみを用いた。また、黒鉛の 002 面に起因するピークは、固体電解質のピークと重複しないことを確認した。

未充電品を用いた 19 mAh g⁻¹ ごとの充電過程における XRD パターンおよび各ピークの起因となる物質の帰属結果を Fig. 8 に示す。NCA の 003 面に起因するピーク (Fig. 8 (a)) は、充電にともなって低角度側にシフトし、満充電状態付近では高角度側にシフトした。NCA の 101 面に起因するピーク (Fig. 8 (c)) は、充電にともなって高角度側にシフトした。003 面および 101 面のピークの変化は、Zhang らによって報告されている有機電解液を用いた NCA 正極系コイン型電池での挙動と同等であった⁶。未充電品における黒鉛の 002 面に起因するピーク (Fig. 8 (b)) は、19 mAh g⁻¹ 充電すると黒鉛層間化合物となることから低角度側にシフトした。この黒鉛層間化合物に起因する

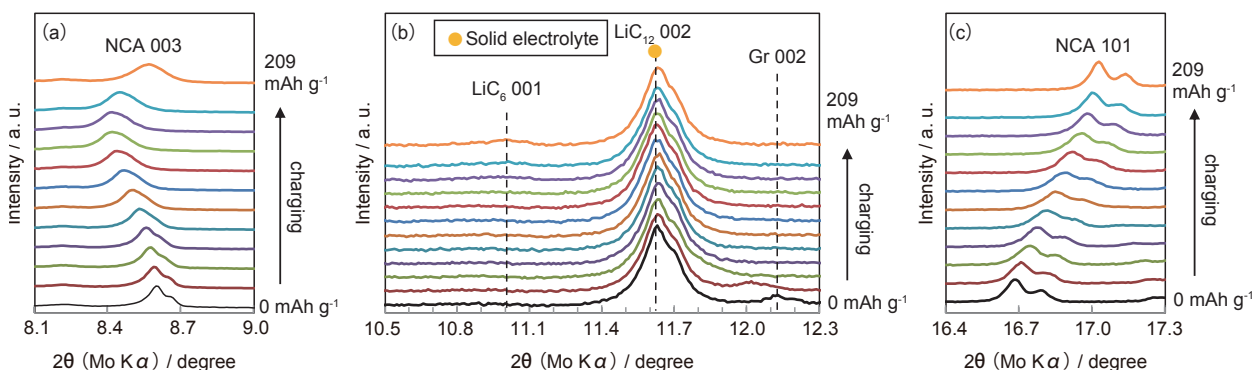


Fig. 8 Change in XRD patterns of pristine of Li(Ni,Co,Al)O₂ (NCA)/graphite typed all-solid-state cell in charging from 0 to 209 mAh g⁻¹ at intervals of 19 mAh g⁻¹; (a) NCA 003, (b) graphite (Gr) 002, (c) NCA 101. The amount of charge electricity is normalized by mass of NCA active material.

ピークは 38 mAh g^{-1} 充電すると消失したものの、この結晶構造に起因する回折情報は、固体電解質のピークの高角度側においてショルダーとして現れた。さらに充電すると、 LiC_{12} の 002 面に起因するピークは、固体電解質のピークと重複し、両者を見分けることができなかった。また、満充電状態付近では、 LiC_6 由来の回折ピークがわずかに認められたのみであった。これらの結果から、硫化物固体電解質を用いた黒鉛負極系全固体電池の XRD 測定では、満充電状態における黒鉛層間化合物の Li^+ 挿入量の推定につながる LiC_{12} 相と LiC_6 相の比率算出などの詳細な解析および電気化学的に活性な負極活物質の割合 α_{neg} の定量は困難であると考えられる。

充電電気量と NCA 正極における c/a 比との関係を Fig. 9 (a) に示す。 c/a 比は充電電気量 171 mAh g^{-1} 以下の範囲において単調に増加した。そのため、初期品および試験品の完全放電状態における c/a 比をそれぞれ求めることで、これらの値に対応する正極活物質の質量換算の充電電気量を内挿計算によって算出できると判断した。充電電気量と負極である黒鉛および黒鉛層間化合物のピーク角度との関係を Fig. 9 (b) に示す。なお、充電電気量 38 mAh g^{-1} の XRD パターンでは、固体電解質のピークの高角度側に黒鉛層間化合物の回折情報がショルダーとして現れたため、この角度領域のピーク分離処理をおこなって黒鉛層間化合物のピーク角度を求めた。また、充電電気量 38 mAh g^{-1} を超える XRD パターンでは、 LiC_{12} 等の黒鉛層間化合物のピークが固体電解質のピークと重複するため、ピーク角度のプロットから除外した。 Fig. 9 (b) において、負極のピーク角度は充電電気量 38 mAh g^{-1} 以下の範囲において単調に減少したため、完全放電状態の初期

品および試験品におけるピーク角度をそれぞれ求めることで、これらの角度に対応する正極活物質の質量換算の充電電気量を内挿計算によって算出できると判断した。

3.4 初期品および試験品の XRD 結果

完全放電状態での初期品および試験品の XRD パターンを Fig. 10 に示す。 NCA の 003 面および 101 面のピーク角度は、初期品と試験品とでわずかな変化にとどまった。一方で、黒鉛または黒鉛層間化合物のピーク角度は、 50° での試験品において初期品および 25° での試験品よりも低角度側にシフトした。すなわち、 50° での試験品の負極は、完全放電状態の電池であるにもかかわらず、初期品および 25° での試験品の負極よりも Li^+ 挿入量が多い状態であることを示唆する。これらの結果を用いて、2.4.3 項に記載した方法にて各充放電サイクル寿命試験後の正極および負極の残存放電容量（正極活物質の質量換算の容量）の増加量 $\Delta\beta_{\text{pos}}$ および $\Delta\beta_{\text{neg}}$ をそれぞれ算出した。試験条件ごとの $\Delta\beta_{\text{pos}}$ および $\Delta\beta_{\text{neg}}$ 、この差分である $(\Delta\beta_{\text{neg}} - \Delta\beta_{\text{pos}})$ の算出結果を Table 2 に示す。 25° での試験では、 $\Delta\beta_{\text{pos}}$ および $\Delta\beta_{\text{neg}}$ 、 $(\Delta\beta_{\text{neg}} - \Delta\beta_{\text{pos}})$ がいずれも小さかった。一方、 50° での試験では、 $\Delta\beta_{\text{pos}}$ および $\Delta\beta_{\text{neg}}$ がいずれも大きくなり、特に $\Delta\beta_{\text{neg}}$ が大きく増加した。これにともなって $(\Delta\beta_{\text{neg}} - \Delta\beta_{\text{pos}})$ が大きくなった。 0.01 CmA での放電後においても、 $\Delta\beta_{\text{pos}}$ および $\Delta\beta_{\text{neg}}$ の両方が大きくなっていることから、 0.01 CmA での放電レートにおいても完全に放電できていない状態、すなわち、内部抵抗が著しく増加した状態であると考えられる。また、 $(\Delta\beta_{\text{neg}} - \Delta\beta_{\text{pos}})$ が大きくなったことから、2.3.4 項で述べた通り、負極上での副反応または不活性な負極活物質が増加する

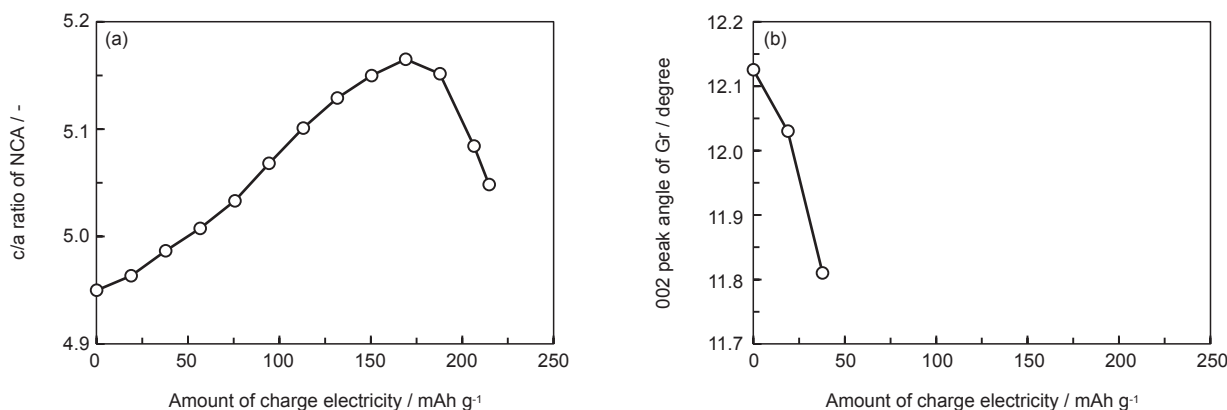


Fig. 9 Relation between the amount of charge electricity normalized by mass of $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$ (NCA) active material and (a) c/a ratio of NCA electrode, and (b) 002 peak angle of graphite (Gr) using XRD data of pristine of NCA/graphite typed all-solid-state cell in charging.

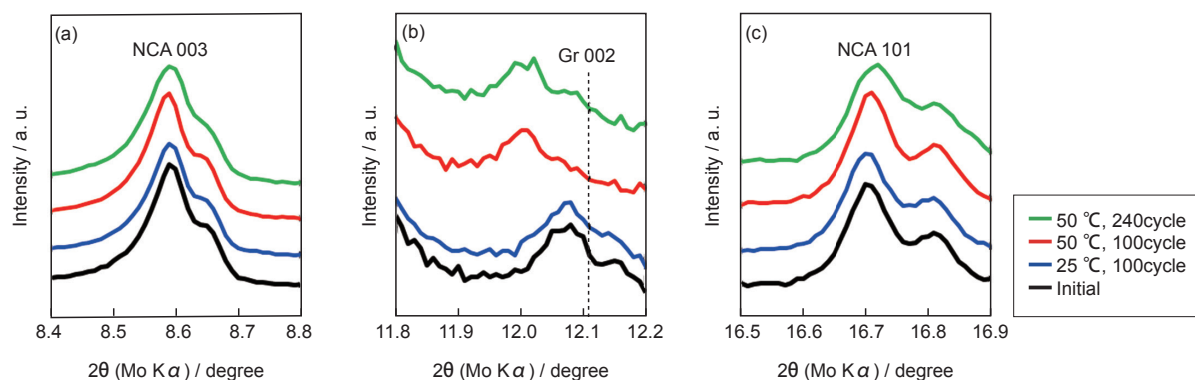


Fig. 10 XRD patterns of Li(Ni,Co,Al)O₂ (NCA)/graphite typed all-solid-state cells at fully discharged state before and after charge and discharge cycling life test; (a) NCA 003, (b) graphite (Gr) 002, and (c) NCA 101.

よりも、正極上での副反応または不活性な正極活物質が増加したと考えられる。

初期品および試験品における充電電気量と c/a 比との関係を Fig. 11 に示す。なお、Fig. 11 における満充電状態の充電電気量と Table 1 における放電容量とが一致していない理由は、前者において、2.4.3 項に記載したように、XRD 測定前に 0.01 CmA での放電を実施したためである。初期品と 25 °C での試験品は、おおよそ同等のプロファイルであった。一方で、50 °C での試験品のプロファイルは、初期品と比較して x 軸方向に縮小した形状であった。また、50 °C、240 サイクル後では、満充電状態での c/a 比が、他の試験品と大きく異なっていた。したがって、50 °C で充放電サイクルによって電気化学的に活性な NCA 正極活物質が減少したこと、および 240 サイクル後では、著しい抵抗増加によって満充電状態においても NCA 正極活物質の充電深度が浅くなったと考えられる。最小二乗法による最適化計算によって電気化学的に活性な NCA 正極活物質の量 α_{pos} を算出した結果を Table 2 に示す。また、充電電気量と 2.4.3 項に記載した 1 式、2 式に基づいた最適化計算結果および実測結果の c/a 比との関係を Fig. 12 に示す。最適化計算後のプロファイルと実測プロファイルはおおよそ一致したこと

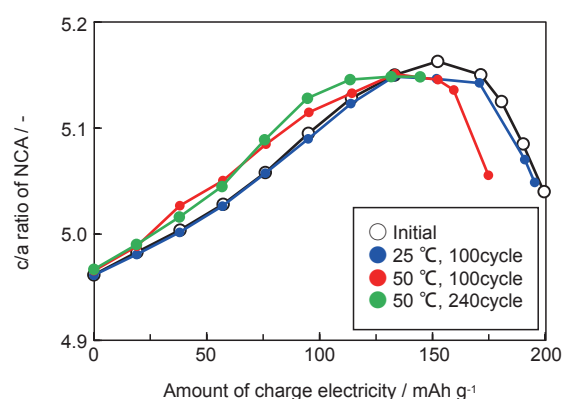


Fig. 11 Relation between the amount of charge electricity normalized by mass of NCA active material and c/a ratio of Li(Ni,Co,Al)O₂ (NCA) electrode (○) before and after charge and discharge cycling life test; (●) 25 °C, 100 cycle, (●) 50 °C, 100 cycle, and (●) 50 °C, 240 cycle.

から、最適化計算を適切に実施できたと判断した。25 °C での試験品では、電気化学的に活性な NCA 正極活物質の量はほとんど減少しなかった。一方で、50 °C での試験品では、電気化学的に活性な NCA 正極活物質の量が大きく減少していた。

以上の結果より、50 °C での充放電サイクル寿命試験

Table 2 Calculated result of increment of residual discharge capacity in Li(Ni,Co,Al)O₂ (NCA) electrode ($\Delta\beta_{\text{pos}}$) and in graphite electrode ($\Delta\beta_{\text{neg}}$), $\Delta\beta_{\text{neg}} - \Delta\beta_{\text{pos}}$ and the ratio of electrochemically effective NCA active material (α_{pos}) in NCA/graphite typed all-solid-state cells after charge and discharge cycling life test. $\Delta\beta_{\text{pos}}$ and $\Delta\beta_{\text{neg}}$ are normalized by mass of NCA active material.

Test condition	$\Delta\beta_{\text{pos}}$ / mAh g ⁻¹	$\Delta\beta_{\text{neg}}$ / mAh g ⁻¹	$\Delta\beta_{\text{neg}} - \Delta\beta_{\text{pos}}$ / mAh g ⁻¹	α_{pos} / -
Initial	0.0	0.0	0.0	1.00
25 °C, 100 cycle	-0.6	1.3	1.9	0.99
50 °C, 100 cycle	4.1	11.4	7.3	0.93
50 °C, 240 cycle	5.2	11.5	6.3	0.88

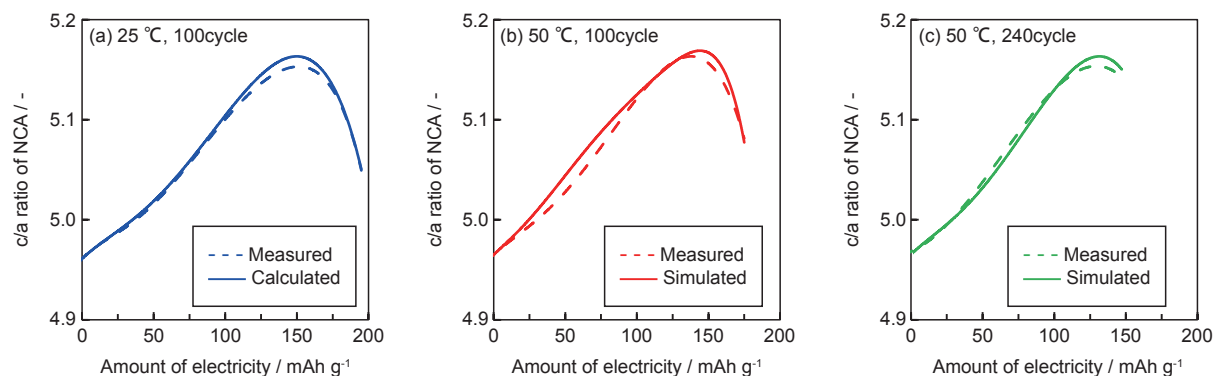


Fig. 12 Calculated result of between the amount of electricity normalized by mass of $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$ (NCA) active material c/a ratio of NCA electrode after charge and discharge cycling life test; (a) 25 °C, 100 cycle, (b) 50 °C, 100 cycle, and (c) 50 °C, 240 cycle.

後のNCA/黒鉛系全固体電池における0.1 CmAでの放電容量の低下を引き起こした要因は、主に正極にあり、電気化学的に活性なNCA正極活物質の減少および正極上での副反応（固体電解質の酸化反応⁴）の増加による抵抗増加であると考えられる。特に、240サイクル後では、顕著な抵抗増加によって正極活物質の充電深度が浅くなり、放電容量の顕著な低下を引き起こしたと考えられる。電気化学的に活性なNCA正極活物質の減少を引き起こす原因として、活物質表面におけるNiOの形成⁷や、活物質粒子のクラック形成⁸などによって、NCA正極活物質の大部分の電気化学的に活性な Ni^{3+} の一部が電気化学的に不活性になったことが考えられる。また、正極上での固体電解質の酸化反応によって内部抵抗を増加する原因として、正極上での硫化物固体電解質の酸化反応による活物質/固体電解質界面での高抵抗層の形成⁹が考えられる。50 °Cでの充放電サイクル寿命性能を改善するためには、特に正極側の改善が必要であると考えられる。具体的には、正極活物質と固体電解質との反応をさらに低減するために、正極活物質表面へのコート層の改善などが挙げられる。

4 おわりに

本報告では、硫化物固体電解質を用いたNCA/黒鉛系全固体電池を対象に、透過法によるin-situ XRD測定によって、電気化学的に活性な正極活物質の量や、正極と負極ではどちらの電極の副反応が相対的に大きいかを調査した。その結果、50 °Cでの充放電サイクル寿命試験後の電池において、放電容量の低下を引き起こした要因は、主に正極にあり、電気化学的に活性な正極活物質の減少および正極上での硫化物固体電解質の副反応（酸化分解）であることを定量的に示し

た。本XRD手法は、全固体電池を解体することなく、非破壊で電池の劣化要因の解析が可能となり、全固体電池の開発に有用である。今後、全固体電池の寿命性能の向上を期待できる種々の方策の効果検証にも活用し、長寿命の全固体電池の実用化につなげる。

参考文献

1. K. Takada, *J. Power Sources*, **394**, 74 (2018).
2. T. Inoue, and K. Mukai, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 1507 (2017).
3. N. Ohta, K. Takada, I. Sakaguchi, L. Zhang, R. Ma, K. Fukuda, M. Osada, and T. Sasaki, *Electrochem. Commun.*, **9**, 1486 (2007).
4. T. K. Schwietert, V. A. Arszewska, C. Wang, C. Yu, A. Vasileiadis, N. J. J. de Klerk, J. Hageman, T. Hupfer, I. Kerkamm, Y. Xu, E. van der Maas, E. M. Kelder, S. Ganapathy, and M. Wagemaker, *Nature Materials*, **19**, 428 (2020).
5. H. Fujimoto, H. Kiuchi, S. Takagi, K. Shimoda, K. Okazaki, Z. Ogumi, T. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 40509 (2021).
6. N. Zhang, X. Zhang, E. Shi, S. Zhao, K. Jiang, D. Wang, P. Wang, S. Guo, P. He, and H. Zhou, *Journal of Energy Chemistry*, **27**, 1655 (2018).
7. D. P. Abraham, R. D. Twisten, M. Balasubramanian, J. Kropf, D. Fischer, J. McBreen, I. Petrov, and K. Amine, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1450 (2003).
8. H. Yoshida, N. Imamura, T. Inoue, and K. Komada, *Electrochemistry*, **71**, 1018 (2003).
9. Y. Morino, and S. Kanada, *J. Power Sources*, **509**, 230376 (2021).