



展 TENBO 望

理工学部会 企画 *

パルス中性子ビームを用いた リチウムイオン二次電池の 充放電反応の非破壊イメージング



木野 幸一

Kino Koichi

(北海道大学大学院工学研究院)

1 はじめに

二次電池とは、充電により電気エネルギーを化学エネルギーとして蓄え、放電により化学エネルギーを電気エネルギーとして放出し、これを繰り返すことができる電池のこと（蓄電池とも呼ばれる）であるが、現代の生活や産業において重要なデバイスであることは言うまでもない。携帯電話等の二次電池が必要なモバイル機器は、情報や通信の分野で欠かせない。また、ハイブリッド車や電気自動車のエネルギー源として利用することで、環境保護に役立てようとしている。特に日本では東日本大震災以降、災害対策としての家庭用蓄電池も注目されるようになった。実用化されている二次電池の中で体積や重量に対するエネルギー密度が最も高いのが、リチウムイオン二次電池（LIB）である。LIBは、現在もその代表的な電極材料であるコバルト酸リチウム（正極）や炭素（負極）を用

いた製品が1991年にソニー（株）によって実用化されて以来、従来のニカド蓄電池やニッケル-金属水素化物蓄電池を凌駕する二次電池として普及している。しかし、そのようなLIBであっても、エネルギー密度、充放電サイクルによる特性劣化、安全性などの問題があり、現在でも研究・開発が盛んに行われている。

LIBはそのメカニズムにおいて、学術的に面白い研究対象でもある。図1は、LIBの原理

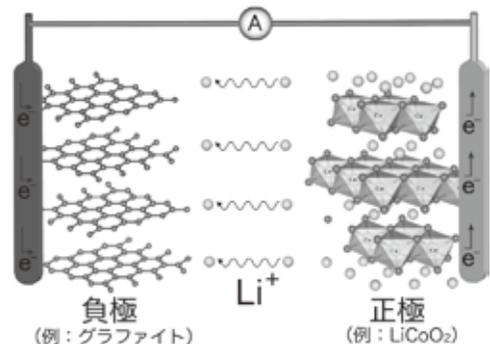


図1 LIBの原理（充電過程）

* 中性子応用専門委員会

(充電過程)を示す。LIBでは、正極と負極の間をリチウムイオンが電解液を介して移動することで、外部回路に電流が流れる。そして、リチウムイオンは正極と負極材の結晶中の空間に、可逆的に挿入・離脱するという特徴がある。

2 なぜパルス中性子イメージングなのか？

LIBは、セパレータと呼ばれるシートを厚さ100 μm 程度のシート状の正極と負極で挟み、それを巻いたものが容器に入れられた構造をしている。充放電反応が一樣に起こることが理想であるが、局部的に曲率が異なることによる応力の発生や、温度分布が一樣でないなど、LIB容器内での反応は複雑である。このため、実用LIBの性能を評価するためには、個々の材料の特性の理解だけでなく、システムとしての評価が必要である。実用LIBの充放電反応がどのような位置依存性を持っているかという研究が必要であり、長期的に充放電を繰り返しながら、充放電反応を非破壊で画像化(イメージング)することが不可欠である。そのためのプローブとして、透過力に優れた中性子線が適している。先に述べたようにリチウムイオンは正極・負極材料に挿入・離脱するが、このときに正極・負極材料の結晶が変化する。すなわち、この変化を中性子の回折現象を利用して観察すれば、非破壊で充放電反応を調べることができる。

実際、原子炉や加速器中性子源で得られる中性子ビームを実用LIBに照射し、中性子粉末回折法による測定が世界で行われ始めている。さらに、細く絞った中性子ビームをLIB上でマッピングスキャンすることにより、LIBの劣化に位置依存性がある結果が、米国SNSでの実験により報告されている¹⁾。しかしながら、これらの粉末回折法では、どれだけのリチウムが正極・負極材料に挿入・離脱しているかの絶対量を得るのは容易ではない。それは、LIBには中性子を強く散乱する水素が多く、また、リチウムの同位体⁶Liは中性子を強く吸収するため、回折を起こす前後にLIB内部で中性子が失われるためである。

そこで筆者とその共同研究者は、パルス中性子透過法を用いて、LIB内部の充放電のイメージング研究を提案し推進してきた。図2にその模式図を示す。充放電させているLIBにパルス中性子ビームを照射し、LIBの背後の2次元中性子検出器によって、LIBを透過した中性子を検出する。パルス中性子ビームは、一定周期でパルス状に放出される白色中性子である。原子炉で得られる定常中性子ビームと異なり、中性子発生源から中性子を検出器までの距離の中性子の飛行時間を計測することにより、中性子のエネルギーすなわち波長を知ることができる。中性子検出器で得られる中性子の透過率を中性子波長の関数としてプロットすると、LIB

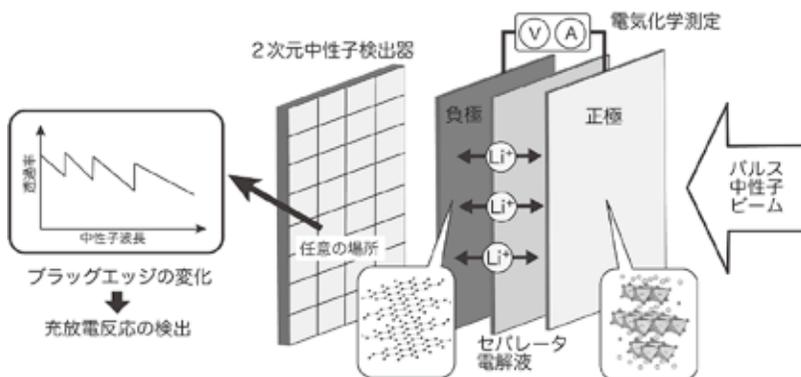


図2 パルス中性子透過法の模式図

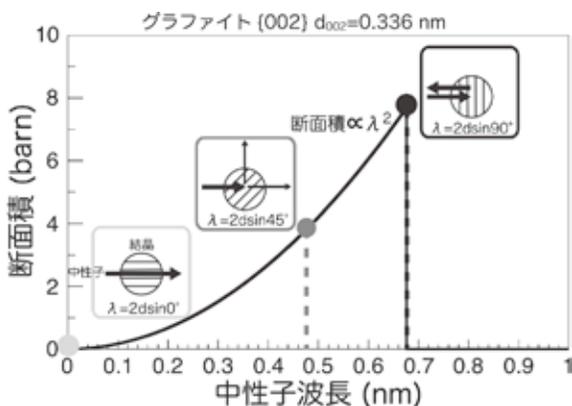


図3 ブラッグエッジの原理

中の結晶での中性子回折に起因したブラッグエッジと呼ばれるキザギザの構造が現れる。ブラッグエッジは、図3を用いて理解することができる。結晶のある格子面で回折を考えた時、その回折の起こる断面積は中性子波長に対して波長の二乗で増加する。そして、波長(λ)が格子面間隔(d)の2倍を超えると回折条件を満たさなくなり、断面積はゼロになる。この位置をブラッグカットオフと言う。ここでは例として、グラファイトの $\{002\}$ 回折を示している。すなわち、ブラッグカットオフの位置から格子面間隔(d)を計算することができ、結晶を特定しその格子サイズ等を知ることができる。さらに、ブラッグエッジの深さから、単位面積当たりの結晶の絶対量が得られる。この透過法の場合、回折の前後で中性子が失われてもブラッグエッジの深さの割合は変化しないため、結晶の絶対量の情報は失われない。この結晶が正極・負極材料であれば、充放電反応を調べることになる。そして、2次元中性子検出器の計測位置ごとに分析することで、充放電の位置依存性が得られるイメージングがなされるわけである。

3 実験による研究状況

筆者らは先に述べた充放電イメージング実験

を、J-PARC物質・生命科学実験施設のビームライン09(BL09)に行っている。BL09は動作下その場測定を主目的にした蓄電池研究のためのSPICAと名付けられた中性子粉末回折装置である²⁾。SPICAでは中性子源から52m離れた位置に実験試料が置かれ、それを囲むように中性子検出器が連続的に配置されている。透過実験は、実験試料と2次元中性子検出器を、SPICA用の実験試料位置に設置して行われる。

2次元中性子検出器として、 μ PIC(Micro-Pixel Chamber)型の検出器を使用している³⁾。この検出器は、アルゴンとエタンに ^3He を混ぜたガスを用いている。中性子と ^3He が反応して生成する陽子と ^3H の飛跡を μ PICにて検出することにより、個々の中性子の位置情報と52mの中性子飛行時間情報が得られる。この検出器は空間分解能に優れており、 1σ で約 $100\mu\text{m}$ である。

実験試料として、直径18mm、長さ65mmの円筒形をした、市販の18650型のLIBを用いた。ほぼ新品の状態から、3つの充電状態((1)放電(3.2V)、(2)中間(3.7V)、(3)充電(4.2V))にして実験に使用した。測定時間はそれぞれ、14、15、29時間であった。

まず、全中性子波長域の透過画像を分析した。図4の左側に3つの充電状態の透過画像を示す。図の下側がLIBの+極である。白く抜けている部分は、検出器の不具合のためデータが無い。中心部分の透過率が非常に低くなっているが、中心の約2mmの幅は若干透過率が高くなっている。これは、円筒型LIBの構造に起因している。シート状の正極、負極、セパレータが、巻かれて円筒容器に封入された構造になっているため、中心部の透過率は低くなる。ただし、ごく中心部は空洞になっており、この部分は若干透過率が高くなる。3つの充電状態を比較すると、中央下部で透過率が変化していることが見て取れる。白枠で囲まれた領域につ

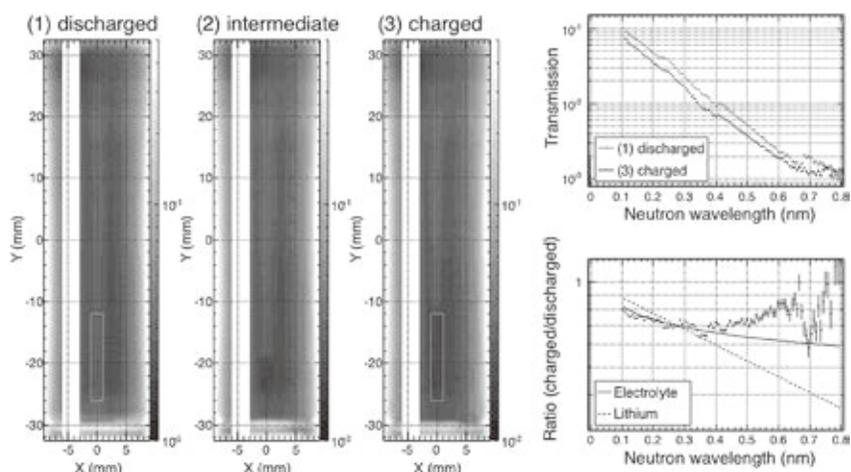


図4 透過イメージとその分析

いて分析を行ったのが、図4右側である。上図は透過率の波長依存性であり、充電状態は全波長域にて放電状態に比べて透過率が低いことが分かる。この透過率の変動を説明する理由として、LIBに含まれる電解液カリチウムの移動を考えた。充電状態のスペクトルを放電状態のそれで割ることで、移動した物質の透過率の波長依存スペクトルを得た(下図)。候補とした2つの物質による中性子の透過率の波長依存性は異なり、それぞれでフィットした結果、電解液と解釈できることが分かった。典型的な電解液であるエチレンカーボネートと仮定して透過率からその厚さを計算すると、1.4 mmとなった。この数値は、図4で見える中央部の空洞の幅(約2 mm)と矛盾しない。電解液は、充電に伴う電極材料の膨張により電解液が中央部の空洞に押し出されたものと推測された。後述するブラッグエッジの解析に基づいて得た格子定数から計算した電極材料の体積の変化は、この推測を支持している。

ここで使用したLIB試料は市販品であり詳細が分からないため、負極と正極材料を、それぞれグラファイト、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (ここで

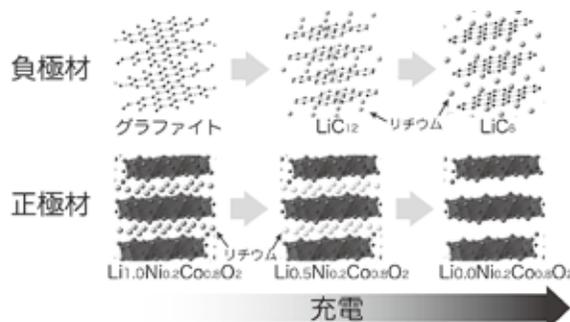


図5 正極・負極材の充電に伴う変化

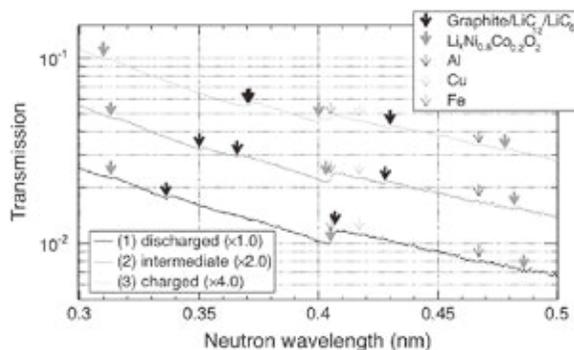


図6 3つの充電状態の透過率スペクトル

$x=0\sim 1$)と仮定した。このとき、充電するにつれてリチウムイオンの挿入・離脱が図5のように起こる。

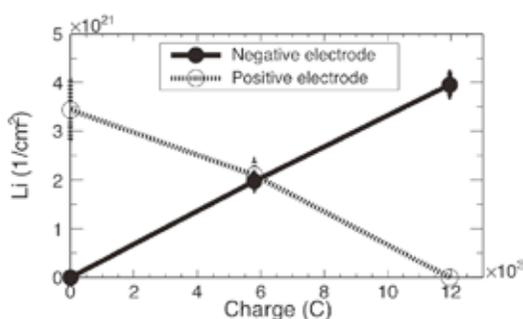


図7 リチウムの面密度の電荷量と相関

LIBの中心領域の透過率スペクトルを図6に示す。多数のブラッグエッジがあり、充電状態に依存して変化しているものもある。使用したLIB試料の電極材料以外の結晶材料として、アルミニウムと銅の集電体、鉄の容器を仮定した。格子定数を動かしてブラッグエッジの位置を実験データに合わせた結果が図6中の矢印である。ブラッグエッジの位置が、仮定した材料で再現できている。

次に、重なりのないブラッグエッジを個々に理論関数でフィットすることにより、結晶の単位面積当たりの個数密度を導出した。理論関数は、中性子の電極材料に関する干渉性弾性散乱断面積(ブラッグエッジ)、⁶Liによる中性子吸収の断面積、定数の断面積(そのほかの構成材料による中性子の減衰と吸収効果)の合計を透過率に変換したものをを用いた。フィットに際してのフリーパラメータは、該当する電極材料の面密度、⁶Liの面密度、定数である。負極材料では、放電状態ではグラファイト、中間状態ではLiC₁₂、充電状態ではLiC₆が主要であった。正極材料Li_xNi_{0.8}Co_{0.2}O₂では、放電状態ではx=0、中間状態ではx=0.5、充電状態ではx=1.0と仮定した。これらの結晶中のリチウムの面積密度を、LIB試料の中央部分において得た結果を図7に示す。図の横軸は、充電時に測定した電荷の積算量である。充電するに従い、負極の

リチウム量が電荷に比例して増加し、正極のリチウム量が電荷に反比例して減少していることが分かる。この結果はLIBの反応機構と整合している。

4 今後の展望

今回紹介したパルス中性子を使ったリチウムイオン二次電池のイメージング研究はまだ初期段階であるが、実用LIBにおいてブラッグエッジが確認でき、分析することで正極と負極へのリチウムの挿入・離脱を確認することができた。今後は、そのLIBの位置依存性を調べ、可視化する予定である。このためには、データの統計を向上させる必要がある。このために、中性子ビームの強度を制御できる装置の開発と、μPIC型2次元中性子検出器の改良による中性子計数率向上を進めている。そして、LIB内部の充放電が、劣化や低温等の条件によってどのように変化するかを本イメージング技術により明らかにする。最終的に、本手法結果を実用LIBの開発にフィードバックさせ、また本手法により分析するという好循環を目指す。

【謝辞】

本研究はNEDO革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING)において実施されたものである。また、中性子散乱実験はKEK中性子利用S型実験課題(課題番号:2009S10,2014S10)により実施されたものである。関係各位に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) Cai, L., et al., *J. Power Sources*, **236**, 163-168 (2013)
- 2) Yonemura, M., et al., *J. Physics: Conference Series*, **502**, 012053 (2014)
- 3) Parker, D.J., et al., *Nucl. Instrum. Methods, Phys. Res. A*, **726**, 155-161 (2013)