

リチウムイオン実電池内部のリチウムイオン分布をX線コンプトン散乱法により透視



鈴木 宏輔

Suzuki Kosuke

(群馬大学大学院理工学府電子情報部門)



櫻井 浩

Sakurai Hiroshi

1 はじめに

X線は古くから、物質の内部を調べるためのプローブとして用いられてきた。最も身近な例としては、医療分野で用いられているレントゲン写真が思い浮かぶであろう。レントゲン写真は、人体にX線を照射することで物質（骨や脂肪など）によりX線の吸収量が異なることを利用して体内を可視化している。X線の吸収を用いる方法以外にも、X線が物質内の電子と散乱することを利用して、結晶内部の原子の周期配列や電子状態の変化に関する知見を得ることができる。X線と電子との散乱は、その散乱の仕方により干渉性散乱（トムソン散乱）と非干渉性散乱（コンプトン散乱）に大別される¹⁾。前者は、散乱の前後でX線のエネルギーが変化しない散乱であり、後者は散乱の前後でX線のエネルギーが変化する散乱である。干渉性散乱における散乱X線強度は、電荷の4乗に比例するため原子番号の大きな元素ほど測定に有利となる。一方、非干渉性散乱における散乱X線強度は、それぞれの電子からの非干渉性散乱強度の足し合わせとなるため原子番号に依らず観測することが可能となる。非干渉性散乱（コンプトン散乱）におけるこの特徴は、原子番号の小さな元素を測定する際に有利であり、リチウムイオン電池内部のリチウムの変化を観測することなどに有効と考えられる。

リチウムイオン二次電池の開発上の問題点の1つに電極内においてリチウムイオンの反応分布に不均

一性が生じることがある。この不均一な反応分布は、電池の寿命を低下させるとともに、局所的な過電圧状態を引き起こし電池の発火につながる懸念される。そのため、電池の充放電下において非破壊でリチウムの反応分布を調べる手法の開発が望まれている。

これまで、筆者らは、高エネルギーの放射光X線を用いたコンプトン散乱法により、非破壊でリチウムイオン電池内のリチウムを定量する手法の開発²⁾、並びに、正極材料の電極反応メカニズムの解明^{3,4)}を行ってきた。コンプトン散乱法を用いることの特徴は、本手法が非干渉性散乱を利用した実験手法であるため、軽元素を測定できることである。また、入射X線として高エネルギーの放射光X線を使用するため、非破壊で測定が行える。最近筆者らは、コンプトン散乱実験から得られるコンプトン散乱X線エネルギースペクトル、すなわちコンプトンプロファイルを解析することで、プロファイルの変化と試料のリチウム組成との間に線形関係が成り立つことを見出した。さらに、本手法を市販のコイン電池に適用し、放電下における正極内のリチウム組成の変化を非破壊で測定したので報告する²⁾。

2 コンプトン散乱法とコンプトンプロファイル

コンプトン散乱法は、X線光子と電子との散乱により、光子のエネルギーの一部が電子に与えられ、散乱後のX線光子のエネルギーが入射X線光子の

エネルギーより低くなる現象を利用する実験手法である。理論の詳細は、文献5)を参照していただきたい。

実験は、高輝度光科学研究センター (JASRI) SPring-8 のビームライン BL08W にて行った。BL08W は、100keV~300keV の高エネルギー-X 線を利用できるビームラインである。高エネルギー-X 線は、高い物質透過能を有する。図1にステンレス材への X 線の侵入深さを示す。ここで、ステンレス材の質量吸収係数は、National Institute of Standard and Technology (NIST) のデータベース⁶⁾の値を参照した。ステンレスの密度を 8g/cm³ と仮定し X 線の侵入深さ t を見積もった。図より、100keV の X 線を用いた時、ステンレス材への X 線の侵入深さはおよそ 3.4mm となり十分に電池の外装を透過することが可能であるため、非破壊での測定が行える。

コンプトン散乱実験では、電子によりコンプトン散乱された X 線光子のエネルギースペクトルを測定することで、(1)式で表されるコンプトンプロファイル $J(p_z)$ を得る⁵⁾。

$$J(p_z) = \iint \rho(\mathbf{p}) dp_x dp_y \quad (1)$$

ここで、 $\rho(\mathbf{p})$ は電子運動量密度 (すなわち、電子の持つ速度分布) であり、 $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$ は運動量である。(1)式より、電子運動量密度を z 軸 (散乱ベクトル) 方向に射影した物理量がコンプトンプロファイルとなる。このコンプトンプロファイルは、

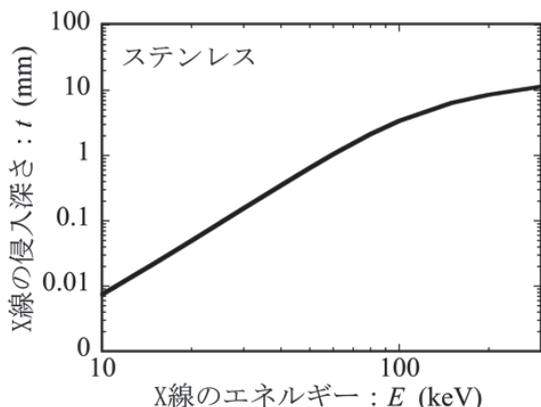


図1 X 線のエネルギーに対するステンレス材への X 線の侵入深さ

X 線光子と電子との散乱においてエネルギー保存則と運動量保存則が成り立つことを出発点としている。電子により散乱された X 線光子のエネルギーを E_1 とすると、 E_1 は、(2)式で表される。

$$E_1 = \frac{E_0}{1 + \frac{E_0}{mc^2}(1 - \cos\theta)} + \frac{\frac{\hbar}{m}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p})}{1 + \frac{E_0}{mc^2}(1 - \cos\theta)} \quad (2)$$

ここで、 E_0 は入射 X 線光子のエネルギー、 \mathbf{k} は散乱ベクトル、 m は電子の静止質量、 θ は散乱角、 c は光速である。(2)式において、右辺の第1項は静止した電子との散乱による X 線エネルギーの減少を表し、第2項は運動している電子との散乱による X 線のエネルギーシフト (ドップラーシフト) を表す。このドップラーシフトは、電子の運動量を散乱ベクトル方向へ射影した成分となり、散乱ベクトルに垂直な断面において同じ E_1 を与える。そのため、 E_1 の X 線光子を観測する確率は、電子が散乱ベクトル方向に運動量 p_z を持つ確率 (運動量分布) に比例することから、 $J(p_z)$ が導かれる。ここで、(3)式で表されるように、 $\rho(\mathbf{p})$ は実空間における電子の波動関数を運動量空間にフーリエ変換した関数の2乗で与えられる。

$$\rho(\mathbf{p}) = \sum_j n_j \left| \int \Psi_j(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 \quad (3)$$

(3)式において、 $\Psi(\mathbf{r})$ は、実空間における電子の波動関数であり、 n は電子の占有数である。添え字の j は j 番目の電子であることを表す。(3)式、並びに、(1)式より、 $J(p_z)$ は電子の波動関数に直結した物理量であり、元素ごとにプロファイルが異なるという特徴を持つ。図2に Hartree-Fock 計算⁷⁾により得られた Li 原子、Mn 原子、O 原子のコンプトンプロファイルを示す。プロファイルの違いを明確にするため、 $J(0) = 1$ となるように規格化した。図の Li 原子、Mn 原子、O 原子のプロファイルの半値幅は、それぞれ 0.54 atomic unit (a.u.)、1.18 a.u.、1.72 a.u. である。ここで、atomic unit (原子単位) は、電子電荷を e 、電子の静止質量を m 、プランク定数

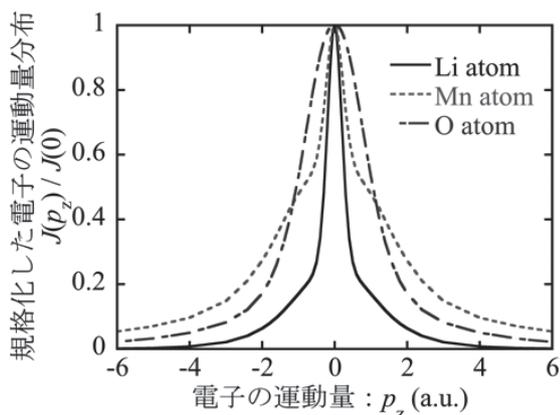


図2 原子モデル計算により計算されたLi原子, Mn原子, O原子のコンプトンプロファイル

を h , 光速を c , 微細構造定数を $a (=137.04)$ とした時, $e = m = h = 1$, $c = 1/a$ となる単位系である。原子モデルのコンプトンプロファイルから, Li 原子のコンプトンプロファイルが最も幅の狭いプロファイルであることが分かる。そのため, このプロファイルの違いを数値化すれば元素を定量することが可能となる。

3 コンプトンプロファイルのラインシェイ解析法 (Sパラメータ解析法)

コンプトンプロファイルがリチウム量により異なることを実証するため, 化学的にリチウム組成を変化させた $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0.5, 1.1, 1.2, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 3.3$) のコンプトンプロファイル測定を行った。 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ は, リチウムイオン電池の正極材料として既に利用されている材料である。図3 (a) に $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0.5, 1.1, 2.0$) のコンプトンプロファイルを示す。リチウム組成の違いは主に $p_z = 0$ a.u. 付近に現れており, リチウム量が多くなることでコンプトンプロファイルの波高が高くなることが分かる。リチウム組成の違いによるプロファイルの変化を数値化するため, 図3 (b) に示すように, リチウム組成の変化に敏感な領域 S_L とあまり敏感でない領域 S_H との面積比 S をとり, 以下の (4) 式で S パラメータを定義する。

$$S = \frac{S_L}{S_H} = \frac{\int_{-d}^d J(p_z) dp_z}{\int_{-10}^{-d} J(p_z) dp_z + \int_d^{10} J(p_z) dp_z} \quad (4)$$

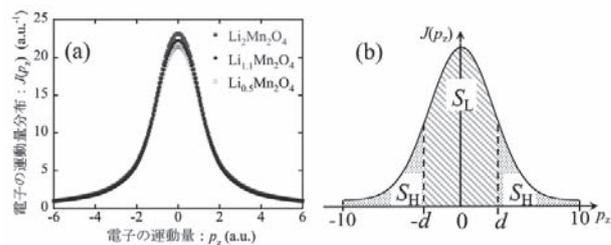


図3 (a) コンプトン散乱実験により得られた $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0.5, 1.1, 2$) のコンプトンプロファイル。(b) S パラメータの概念図。 S パラメータは, S_L と S_H との比で表される

ここで, d はリチウム組成の変化に敏感な領域とあまり敏感でない領域との境界を表す。パラメータ d を決めるため, 図4 に $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ から $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ への電子運動量分布の変化 (差分コンプトンプロファイル) を示す。リチウムが挿入されることによって, おおよそ 6 a.u. 付近まで電子運動量分布が変化するため, 本研究では $d = 6$ a.u. とした。この時の, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0.5, 1.1, 1.2, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 3.3$) の S パラメータを図5 に示す。横軸は, 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (Inductively coupled plasma: ICP 分析法) により測定された試料のリチウム組成である。得られた S パラメータは, リチウム組成の増加とともにその値が増加しており, S パラメータとリチウム組成との間に線形関係が成り立つ。実験により得られた S パラメータの妥当性を検証するため, 原子モデル計算⁷⁾, 第一原理バンド計算法 (KKR-CPA 法)⁸⁻¹⁰⁾, 密度汎関数法^{11,12)} によりコンプトンプロファイルを計算し, S パラメータの理論値を求めた。その結果, S パラメータの理論値もリチウム組成との間に線形関係が成り立ち, 実験結果を再現することが確かめられた。

本手法の特徴は, コンプトンプロファイルを利用することである。これまで, コンプトン散乱 X 線強度を用いて, 電池内部の可視化が行われている¹³⁾。しかし, コンプトン散乱 X 線強度を用いる方法では, 物質による X 線吸収の影響があるためリチウム量を定量することが難しい。一方, コンプトンプロファイルは, 原理的に X 線の吸収の影響を受けないため元素の濃度を定量することが可能となる。また, S パラメータの理論値が実験結果を再現することから, 理論計算の結果から元素量についての検量線を得ることができる。

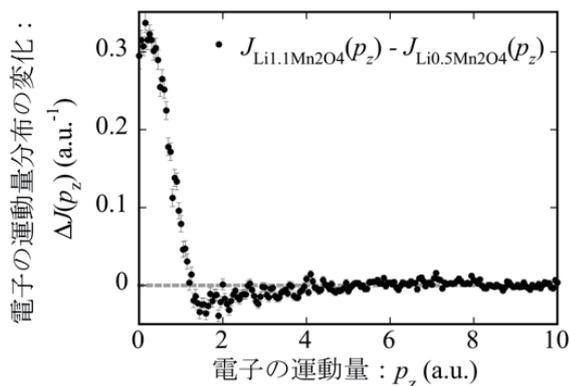


図4 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ から $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ への電子の運動量分布の変化

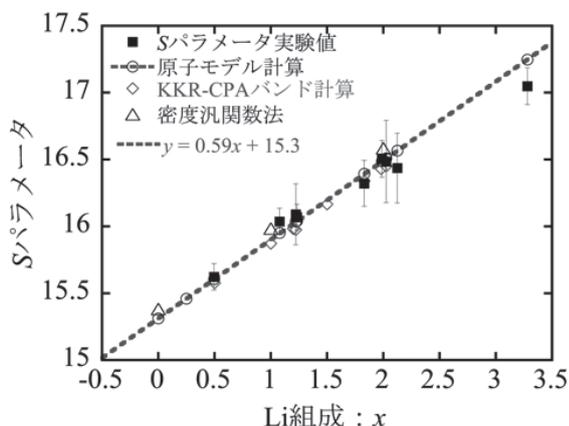


図5 リチウム組成に対する S パラメータの実験値と理論値

4 S パラメータ解析法を用いた電池内部の可視化

S パラメータ解析法を市販のコイン型リチウムイオン一次電池 (CR2032) に適用した。実験は、115keV に単色化された入射 X 線をスリットにより縦 0.1mm、横 0.5mm に成形した後、回折計上に設置されたコイン電池 (CR2032) に照射した。コイン電池から 90 度方向にコンプトン散乱された X 線のエネルギースペクトルを ϕ 0.5mm のコリメータを通した後、Ge 半導体検出器で計測した。コイン電池内の観測領域は、縦 0.1mm × 横 0.5mm × 奥行き 0.5mm である。また、コイン電池は、充放電装置に接続され 5.5mA の定電流で 15.75 時間かけて放電させ、その後、6 時間かけて電池内の反応を緩和させた。

図 6 (a) に CR2032 の X 線透過像を示す。電池は、 MnO_2 正極 (厚さ 1.8mm)、Li 負極 (厚さ 0.6mm)、セパレータ (厚さ 0.1mm) から構成されている。図 6 (b)

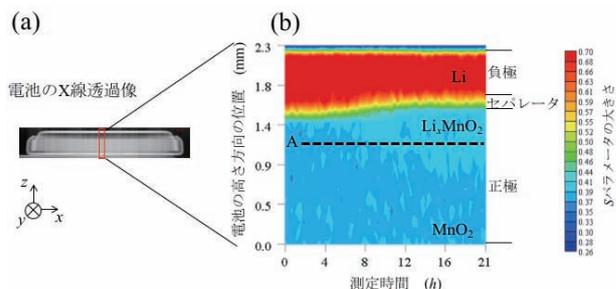


図 6 (a) CR2032 の X 線透過像。(b) 放電過程における S パラメータの時間変化

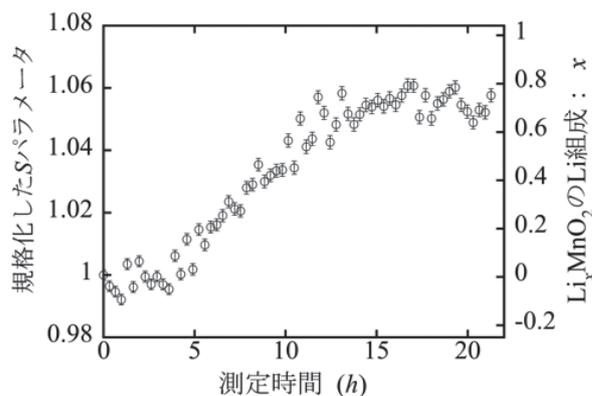


図7 図 6 (b) の A 位置における放電過程の S パラメータの時間変化とその時のリチウム組成の変化

に放電過程における S パラメータの時間変化を示す。図 6 (b) は、縦 0.1mm × 横 0.5mm × 奥行き 0.5mm の観測領域を保ちつつ入射 X 線を電池の高さ方向 (z 方向) に走査させながら測定を行った。図において、 $0\text{mm} \leq z < 1.5\text{mm}$ の領域が正極、 $z = 1.5\text{mm}$ 位置がセパレータ、 $1.5\text{mm} < z \leq 2.3\text{mm}$ の領域が負極に対応し、A で示した点線の位置のみ 900 秒で測定した。それ以外の測定点は 10 秒で測定した。放電が進むにつれて、セパレータに近い位置から S パラメータの値が高くなる領域が正極内に広がっていくことが分かる。図 5 より、 S パラメータは、試料内のリチウム量が増えるに従って増大するため、放電の進行によってリチウムイオンが負極から正極内に拡散し、セパレータに近い部分から Li_xMnO_2 が形成されていることが示唆される。更に、放電によってセパレータの位置が負極側にわずかに移動していることが分かる。これは、 Li_xMnO_2 が形成されたことで正極材料の体積が膨張したことに起因すると考えられる。図 7 に図 6 (b) の A 位置において得られたコンプトン散乱 X 線のエネルギー

スペクトルから求めた S パラメータと検量線を用いて算出したリチウム組成を示す。図7の S パラメータは、測定分解能等の影響を考慮し測定開始直後の S パラメータの値で規格化した。おおよそ16時間の放電によって S パラメータがおおよそ6%変化し、この放電によって正極内で MnO_2 から $\text{Li}_{0.75}\text{MnO}_2$ が形成されたことが分かった。

5 おわりに

本研究において、筆者らはコンプトン散乱法から得られるコンプトンプロファイルを解析することで、リチウムイオン電池正極材料のリチウム量を定量する手法 (S パラメータ解析法) を開発した。そして、 S パラメータ解析法を市販のコイン型リチウムイオン一次電池に適用し、放電過程における正極内のリチウム組成を非破壊で測定することに成功した。本手法の特徴は、高い物質透過能を持つ高エネルギーの X 線を用いることであり、非破壊での測定が可能となる。また、本手法は、正極材料のみならず負極材料にも適用することが可能であるため充放電時に電池全体で起こる反応を測定することも可能となる。現在、筆者らはリチウムイオン二次電池に本手法を適用し、充放電に対応した正極、及び、負極のリチウム量の変化を測定・解析を行っている。

謝辞

本研究は、ノースイースタン大学 (アメリカ) の Bernardo Barbiellini 准教授, Arun Bansil 教授, 立命館大学の折笠有基准教授, 京都大学の内本喜晴教授,

並びに、高輝度光科学研究センターの伊藤真義副主任研究員, 櫻井吉晴主席研究員との共同研究として行われました。本研究は、科学技術振興機構の先端計測分析技術・機器開発プログラム「蓄電池固体内反応局所領域の非破壊分析装置と手法の開発」、及び、JPSJ 科研費 24750065, 15K17873 の助成を受けて実施されました。コンプトン散乱実験は、課題番号 2011A1867, 2011B2004, 2012B1470 の下行われました。

参考文献

- 1) カリテイ, 松村源太郎訳, X 線回折要論, pp.107-113, アグネ出版 (1961)
- 2) K. Suzuki, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **119**, 025103 (2016)
- 3) K. Suzuki, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **114**, 087401 (2015)
- 4) B. Barbiellini, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 073102 (2016)
- 5) M. J. Cooper, *et al.*, “*X-ray Compton Scattering*”, 22-39, Oxford Univ. Press (2004)
- 6) National Institute of Standard and Technology (NIST) HP, URL: <http://www.nist.gov/>
- 7) F. Biggs, *et al.*, “*Hartree-Fock Compton profiles for the elements*”, *At. Data Nucl. Data Tables.*, **16**, 201-309 (1975)
- 8) A. Bansil, *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids.*, **62**, 2191-2197 (2001)
- 9) A. Bansil, *et al.*, *Phys. Rev. B.*, **60**, 13396-13412 (1999)
- 10) A. Bansil, *Phys. Rev. B.*, **20**, 4025-4034 (1979)
- 11) R. Dovesi, *et al.*, *Int. Quantum Chem.*, **114**, 1287-1317 (2014)
- 12) R. Dovesi, *et al.*, “*CRYSTAL14 User's Manual*”, University of Torino (2014)
- 13) M. Itou, *et al.*, *J. Synchrotron Rad.*, **22**, 161-164 (2015)