

中性子によるリチウムイオン二次電池の非一様劣化の非破壊イメージング



木野 幸一
Kino Koichi

1 はじめに

リチウムイオン二次電池 (LIB) は、モバイル機器や電気自動車等に欠かせない。その理由は、従来の二次電池に比べて、エネルギー密度が高いことである。しかし、主に次の3つ観点の研究が進められている。(1) 更なるエネルギー密度の向上、(2) 充放電サイクルに伴う劣化の抑制、(3) 安全性の向上、である。このうち(2)は、使用する上で繰り返される充電と放電により LIB が劣化していくことであり、結果として蓄電容量が減少していく。このため長く使用する上での経済性に影響し、劣化の種類によっては発火の危険もある。

蓄電容量の低下は、充電や放電時に正極と負極をつなげた外部回路に流れる電荷量を計測することで容易に知ることができる。一般には電池電圧も同時に記録され、電荷量を横軸に、電池電圧を縦軸にしたグラフで分析される。これは電気化学測定と呼ばれ、非破壊分析である。LIB を破壊しての劣化の分析も可能であるが、安全のため、分解は不活性雰囲気にて専門知識を有する者が行う必要がある。このため、LIB の更なる普及による分析需要の高まりに応えるには、非破壊での分析手法の開発が望まれる。

前述の電気化学測定では、電池の劣化に非一様性があっても、その情報は得られない。実際、劣化には非一様性があることが、X線や中性子線を用いた非破壊分析で明らかになってきている。このX線や中性子線での分析は、後述する LIB の動作原理

に基づく電極の結晶変化の結晶回折測定により行われる。結晶回折測定による劣化の非一様性の分析は、細かいX線や中性子線ビームでスキャンする必要がある。スキャンにおける各測定点にて十分な精度のデータを得るには時間を要するため、画像として劣化の非一様性を得るには限界がある。そこで筆者は、中性子ブラッグエッジイメージングという、結晶情報を画像として得られる分析手法の LIB への応用を以前より研究している¹⁾。最近筆者らは、この応用を劣化の非破壊評価に展開し、劣化の非一様性を捉えることに成功した^{2,3)}。

2 リチウムイオン二次電池

LIB の動作原理を図1に示す。LIB セル内では、リチウムイオンが正極と負極の間を行き来する。リ

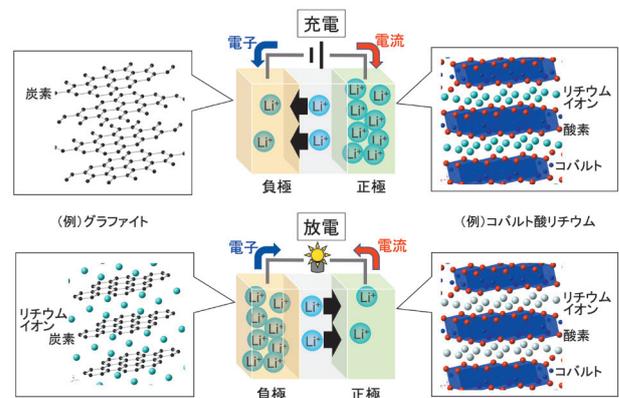


図1 リチウムイオン二次電池の動作原理

チウムイオンとして移動する電荷量と同じ電荷量に相当する電子が外部回路を移動することで、二次電池として機能する。リチウムイオンは、充電時には正極から負極へ、放電時にはその逆方向に移動する。LIB では一般に、正極材や負極材にリチウムイオンが出入りする事で、その移動を可能にしている。例えばコバルト酸リチウム正極材では、コバルト原子と酸素原子の作る層状構造の間にリチウムイオンが出入りする。グラファイト負極材では炭素原子が面状につながってできたグラフェン層の間にリチウムイオンが出入りする。これらの電極材の場合、層の間にリチウムイオンが出入りすれば、層の間隔が変化する。このように、充放電に伴うリチウムイオンの動きは結晶の変化と関連しており、逆に電極材の結晶構造変化を調べてやれば、LIB セルの劣化具合も診断できる。

3 ブラッグエッジイメージング

ブラッグエッジイメージングは、2000年代から分析方法が論文発表されてきた、回折法と比べてまだ歴史の浅い分析手法である。図2に示すように、中性子飛行時間法を用いたブラッグエッジイメージングでは、パルス状の白色中性子ビームを試料に照射し、透過した中性子を2次元検出器で捉える。このとき、パルス中性子発生源から検出器までの中性子飛行時間を、個々の中性子で、2次元位置情報とともに記録する。

中性子は質量を持った粒子であるため飛行時間、すなわち速度を計測できるが、速度と質量の積である運動量 p は、ド・ブロイの関係式から物質波の波

長 λ と $\lambda = h/p$ の関係（ここで h はプランク定数）で結ばれている。物質波は、X線のように物質と干渉を起こすため、結晶を調べるプローブとなり得る。干渉現象を反射の観点から表現するブラッグの式 $n\lambda = 2d \sin \theta$ は、波長 λ 、格子面間隔 d 、入射角 θ 、正の整数 n の関係であるが、 θ と n を決めれば、 λ を測定すれば結晶構造の現れである d が分かる。前述のように λ は中性子では飛行時間の計測から分析できる。

結晶性を有した試料では中性子はブラッグの式に従って回折される。様々な波長の中性子を用いれば、多数の面間隔に起因した回折が起こる。そのため、結晶性の試料を透過した中性子のスペクトルには、中性子回折に起因した欠損が生じる。もし試料がランダムな配向の多結晶であれば、 $\theta = 0 \sim 90^\circ$ すなわち、 $\lambda = (0 \sim 2d)/n$ の範囲の連続的な欠損になる。この欠損構造は、ブラッグエッジと呼ばれ、結晶情報を反映している。それゆえ、2次元中性子検出器で捉えた中性子の位置ごとにブラッグエッジを分析すれば、結晶情報を画像化できる。更に、異なる結晶種では格子面間隔が異なるため、異なる波長にブラッグエッジが現れる。よって、LIB のように複数の結晶が混在した試料であっても、1つのデータで結晶種を弁別した分析が可能である。

4 試料 LIB セルと測定体系

試料に用いた LIB セルは、市販されているスマートフォン用の製品である。写真を図3(a)に示す。これは、幅 31.5 mm、高さ 90 mm、厚さ 3.5 mm のラミネートセルである。図3(b)はこのセルの X 線ラジオグラフィ画像である。正極とセパレータと負

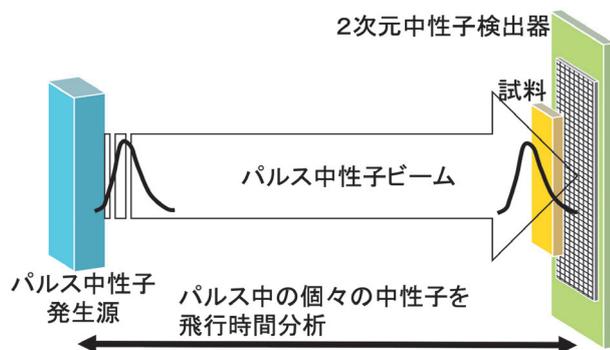


図2 ブラッグエッジイメージング



図3 分析に用いた LIB セルの写真と X 線透過像

極が重ねられたシートが幾重にも巻かれた巻回体と呼ばれる電池本体部分が確認できる。本研究では、巻回体のうち幅 16 mm、高さ 65 mm の範囲にパルス中性子ビームを照射し、透過した中性子を 2 次元検出器 (X-Y 方向と中性子飛行時間の 3 次元データが取得できる) で検出した。同じ製品を 2 個用意し、一方は未使用の新品のままで、一方は 1.5 A での充放電を 200 回行い劣化させたものを分析に用いた。

J-PARC/MLF の SPICA ビームラインを用いて測定を行った。LIB セルは中性子源から約 52 m の距離でパルス中性子ビームが照射され、すぐ下流に前述の 2 次元中性子検出器が設置された。電池セルは、電池電圧 2.7 V の放電状態と、4.2 V の充電状態の 2 種の状態で測定された。

5 データ解析における結晶配向の考慮

本研究では、測定 LIB セルの負極材グラファイトに着目し、その分析を行った。中性子透過スペクトルに現れたグラファイトのブラッグエッジスペクトルを関数でフィットすることにより、グラファイトの結晶種ごとに結晶の中性子透過方向での単位面積当たりの個数を定量的に計測することで、充放電を非破壊でイメージングした。このフィットにおいて、正しく測定スペクトルを再現できないと、定性的にも不十分な画像しか得られない。筆者らは、このグラファイト負極材のブラッグエッジイメージン

グにおいて、グラファイトの結晶配向の考慮が大切であることを見出した。

図 4 (a) に、新品セルの放電状態でのブラッグエッジスペクトルを示す。グラファイト相のブラッグエッジが見えている。青線がランダムな結晶配向を仮定したときのフィット結果である。測定スペクトルを再現できておらず、結晶配向の考慮が必要であることを示している。LIB セルの負極は、集電体としての銅箔に電極材が塗られたものである。グラファイト負極材の場合、グラファイトの粉末が導電助剤と混ぜられて塗られているが、グラファイトはグラフェンが重なった平板状であるため、グラフェン面が銅箔の面に並行に並びやすい。更に製品としての LIB は、体積エネルギー密度を上げるため、電極材の塗られた集電体はプレスされるのが一般的であり、この過程はグラファイト負極材の結晶配向を一層強くする。このことは、ラボ X 線を用いた先行研究で知られているが、LIB のブラッグエッジイメージングでは、これまで考慮されていなかった。

筆者らはガウス分布の結晶配向を仮定してフィットを試みた。ここでガウス分布の中心は、中性子ビーム透過方向とグラフェン層の面が直角の向きである。これは、実験時に中性子ビームを LIB セルの平面に対し垂直に照射したためである。このモデルでフィットした結果が、図 4 (b) の赤線である。測定データを良く再現できていることが分かる。更に、充電によりグラフェン層の間にリチウムイオンが

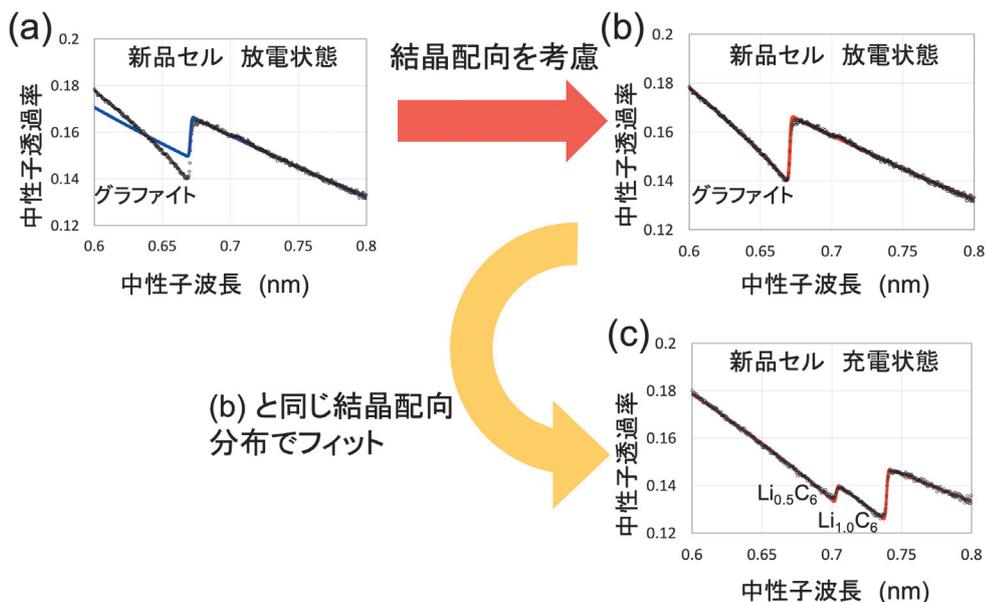


図 4 結晶配向を考慮したスペクトルフィット

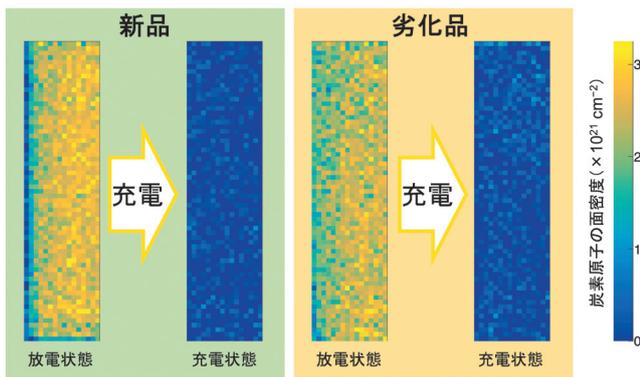


図5 グラファイト相の面密度分布の放電状態から充電状態への変化

入っても、結晶配向は変化しないと推測した。グラファイトスペクトルのフィットで得た結晶配向分布を用いて、新品セルの充電状態で見られた $\text{Li}_{1.0}\text{C}_6$ と $\text{Li}_{0.5}\text{C}_6$ 相のブラッグエッジが混在した中性子透過率スペクトルをフィットしたところ、図4(c)のように良く再現した。

6 負極材の面密度分布

図5は、グラファイト相の、新品と劣化セルにおける、放電状態から充電状態への面密度分布の変化を示す。面密度は、単位面積当たりの炭素原子の個数で表してある。新品及び劣化セル共に、充電状態ではほぼ均一にグラファイト相が存在している。画像の左側端部で密度が低下しているのは、巻回体の端部であるため中性子が透過する電極の枚数が少ないためである。更に、結晶配向の考慮が成り立たないことも影響していると考えられる。放電すると、新品及び劣化セル共に、グラファイト相は消失している。以上から、グラファイト相に関しては、セルの劣化による明らかな影響は見られなかった。

図6に充電状態で確認された $\text{Li}_{1.0}\text{C}_6$ と $\text{Li}_{0.5}\text{C}_6$ 相の面密度分布を示す。これらは、単位面積当たりのリチウム原子の個数で表してある。まず新品セルでは、 $\text{Li}_{1.0}\text{C}_6$ 相としてリチウムイオンが多く、 $\text{Li}_{0.5}\text{C}_6$ 相としては少ないことが分かる。更に、 $\text{Li}_{1.0}\text{C}_6$ 相としてリチウムイオンは空間的に均一である。一方、劣化セルでは、リチウムイオンの存在分布は新品セルと大きく異なっていた。 $\text{Li}_{1.0}\text{C}_6$ 相としての密度は新品セルのそれに比べて小さく、強い非一様性が

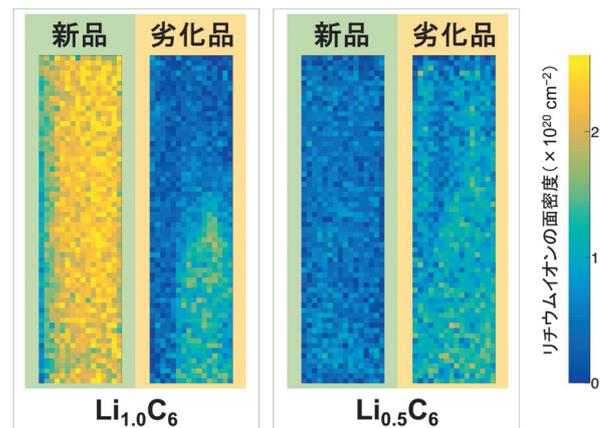


図6 充電状態における $\text{Li}_{1.0}\text{C}_6$ と $\text{Li}_{0.5}\text{C}_6$ 相の面密度分布の新品と劣化品セルでの違い

あった。正極タブ付近には新品の半分ほどが存在するが、そこから離れるとほとんど存在していない。 $\text{Li}_{0.5}\text{C}_6$ 相としてのリチウムイオンは、新品のそれに比べて高密度で存在した。筋状に密度が低い不均一構造も見られた。以上のように、本研究で使用した劣化セルの場合、リチウムイオンの移動に強い非一様性が見られた。なお、リチウムイオンがグラフェン層間に、 $\text{Li}_{0.5}\text{C}_6$ よりも低密度で挿入されている結晶相も、劣化セルでは見つかった。これらも、非一様分布を示した³⁾。

7 今後の展望

市販リチウムイオン二次電池の新品と劣化品セルを分析し、負極材での非一様劣化画像を非破壊で定量的に得ることに成功した。今後、正極と負極材両方の分析を行えば、より深い議論ができる。また、電池使用時には常に充電・放電している状態にあり、この状態での測定に必要な“その場測定”技術の開発と活用研究を進めて行きたい。更には、全固体電池やフッ化物シャトル電池等の次世代の二次電池への展開も図りたい。

参考文献

- 1) 木野幸一, *Isotope News*, **735**, 13-17 (2015)
- 2) https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2022/pr20220203/pr20220203.html
- 3) Kino, K., et al., *Applied Physics Express*, **15**, 027005 (2022)

((国研)産業技術総合研究所)