

車載用リチウムイオン電池のコンプトン散乱イメージング Compton Scattering Imaging of Lithium Ion Batteries for Vehicles

佐藤 健児^a, 玉井 敦^a, 桑原 潤史^a, 新庄 紗枝^a, 中尾 和人^a, 辻 成希^b, 鈴木 宏輔^c
Kenji Sato^a, Atsushi Tamai^a, Junji Kuwabara^a, Sae Shinjo^a, Kazuhito Nakao^a, Naruki Tsuji^b, Kosuke Suzuki^c

^a榎本技術研究所, ^b(公財)高輝度光科学研究センター, ^c群馬大学
^aHonda R&D Co., Ltd, ^bJASRI, ^cGunma University

車載用リチウムイオン電池充放電時の正負極の変形と変位を非破壊で解析するためコンプトン散乱イメージング実験を行った。コンプトンスpekトルの形状から算出される S パラメータとコンプトン強度を用いて正負極および集電箔の位置を同定し、充放電時の変位量や変形量を解析した結果、電極体の変位は充放電に対して対称的であるが、極板の変形(膨張収縮)は対称でなく、最大の変形が満充電を過ぎた放電の途中に現れることが明らかになった。

キーワード: リチウムイオン電池、コンプトン散乱、電極体変形

背景と研究目的:

コンプトン散乱は、Liのような軽元素においても十分な散乱断面積が得られるため、電解液の分布を計測することが可能であると予想され、動作中の電池の Li 濃度分布を計測した研究例がある[1]。またコンプトン散乱は、高エネルギーX線を利用するため、透過力が高くサイズの大きい実電池の計測に適している。

車両用のリチウム電池開発において、電池の長寿命化が重要な課題である。長寿命化を図る上で電池の劣化メカニズムを解明することが必要不可欠である。そこで我々は電動車両に搭載するリチウムイオン電池の劣化メカニズムを解析するために実セルの非破壊 X 線回折測定を行い結晶性物質である正負極活物質のセル内状態分布を明らかにしてきた。実電池においては正負極は金属箔の上に活物質とバインダー、導電助剤が塗工された電極体とセパレータの積層体として構成されているが、電極積層体の変位や変形については電池劣化と密接な関係があると推測される。コンプトンイメージングにより 10 μm の空間分解能で電極体の形状、変位をモニターすることが可能である。

本研究では、充放電オペランドコンプトンイメージング測定により実電池の電極体の変位・変形を詳細に解析し、電池劣化過程を考察するための情報を得ることを目的とする。

実験:

図1に測定装置の概要を示す。試料は車載用角型リチウムイオン電池である。試料缶の底面から 115 keV の X 線をスリットにより高さ 10 μm 幅 500 μm にビームを切り出し照射した。散乱光はコリメータ(観測領域 1 mm 角)を通ったのちにセルの上方に設置した 9 素子 Ge 半導体検出器により計測しエネルギースペクトルを得た。散乱角は 90° である。セルは x, y, z の 3 軸併進自由度と 3 軸の回りの回転自由度を持つサンプルステージに固定し、所望の位置および方位で測定を行った。セルの方位はセルの下流側に X 線カメラを置き、X 線透過像を見ながら調整した。xyz 軸は図1のように定義した。

分布を解析するために(x, y)の座標をセル内に数点設定し、z (巻回体の積層方向) 軸スキャンを行いながら散乱スペクトルを得た。得られたスペクトルからコンプトンスpekトルを得た。コンプトンスpekトルの ± 2 au 領域の積分値と、 ± 5 au 領域の積分値の比を S パラメータと定義し、コンプトン強度とともに解析に用いた。

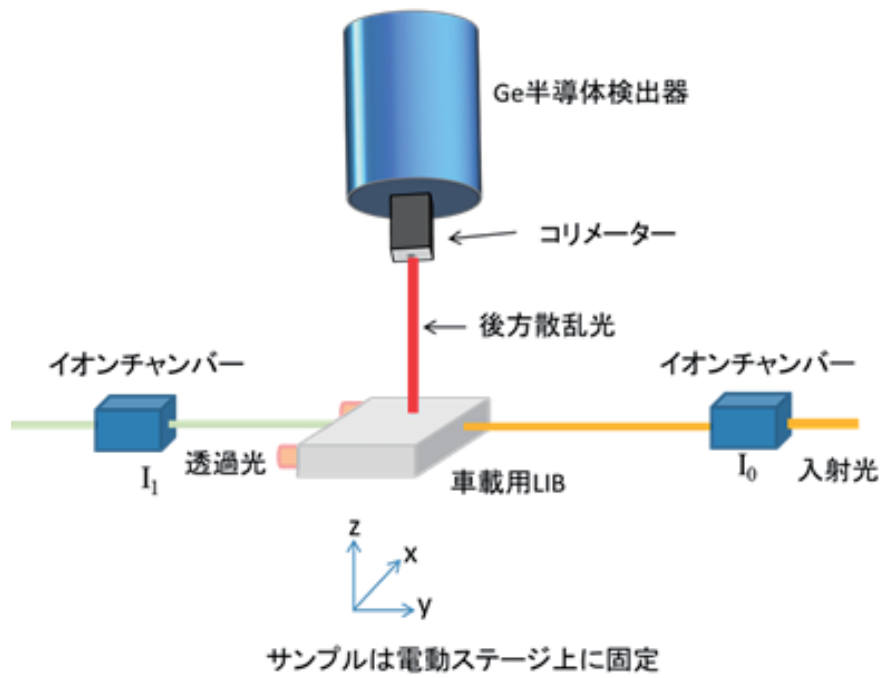


図1 測定装置の概要

結果および考察：

図2に新品セルを0.2Cレートで充放電しながら測定したSパラメータのzプロファイルを示す。経時変化を表すため、図のy座標は測定シーケンスごとにシフトさせている。充放電に伴い電極積層体の変位するので負極の集電銅箔の位置が固定されるようにグラフのz座標を調整した。

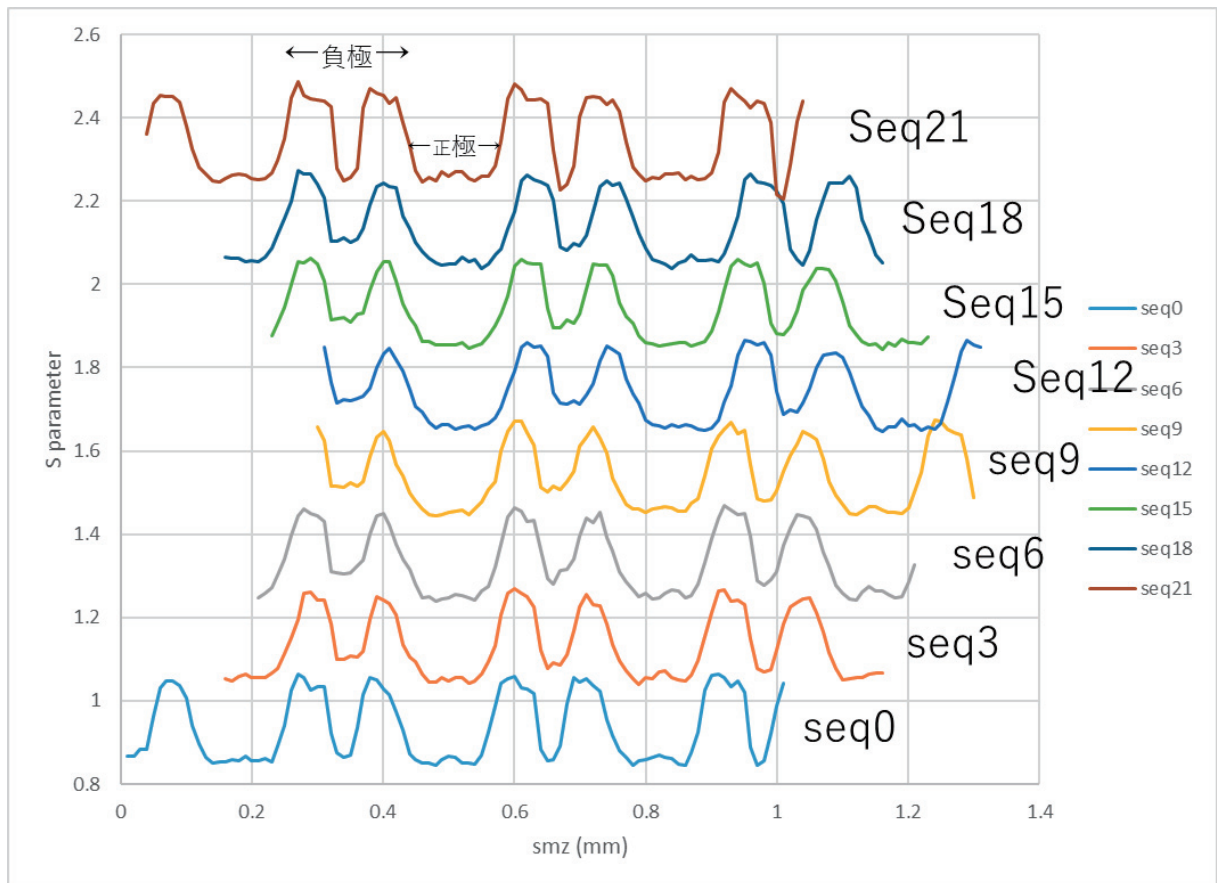


図2 新品セルの0.2C充放電時のSパラメータzプロファイル推移

実験は x 座標を 3 か所巡回しながら、z スキャンを行った、図 2 には 3 か所の内負極端子近傍のデータを表示した。図中に示したシーケンス番号が飛び飛びの値になっているのはそのためである。電池の充放電は連続して行っており、シーケンス測定中に中断はさせていない。電池 SOC との相関を考察する際は、それぞれのシーケンス番号の平均 SOC を用いた。

負極はグラファイトが主成分であり正極（遷移金属酸化物）よりも S パラメータが大きくなるので図 2 の中に示したように、正極、負極が同定できる。負極領域に S パラメータの谷間があるがこれは集電体の銅箔である。

図 3 に新品セルの充放電に伴う銅集電箔の移動量と SOC（充電深度）を示す。

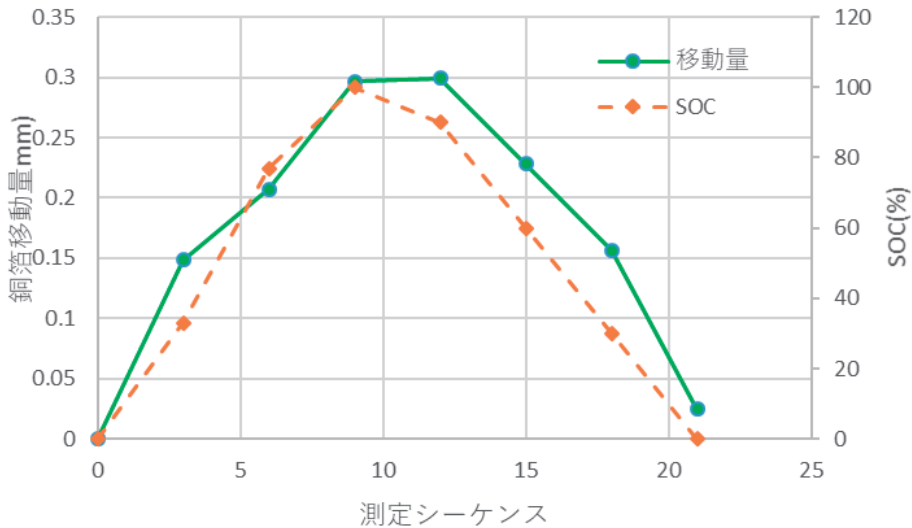


図 3 新品セルの充放電シーケンスに対する銅箔移動量と SOC の関係

図 3 から明らかなように銅箔の移動量は SOC 変化に対して対称的であり、可逆的に電極体の変位していることがわかる。この変位の原因は主に負極活物質のグラファイトの充放電に伴う体積変化である。

一方 2 枚の銅箔間の距離は、挟まれている正極と負極合剤層およびセパレータの厚みの指標となる。新品セルの 0.2 C 充放電時における銅箔間距離の増加率を SOC とともに図 4 に示す。

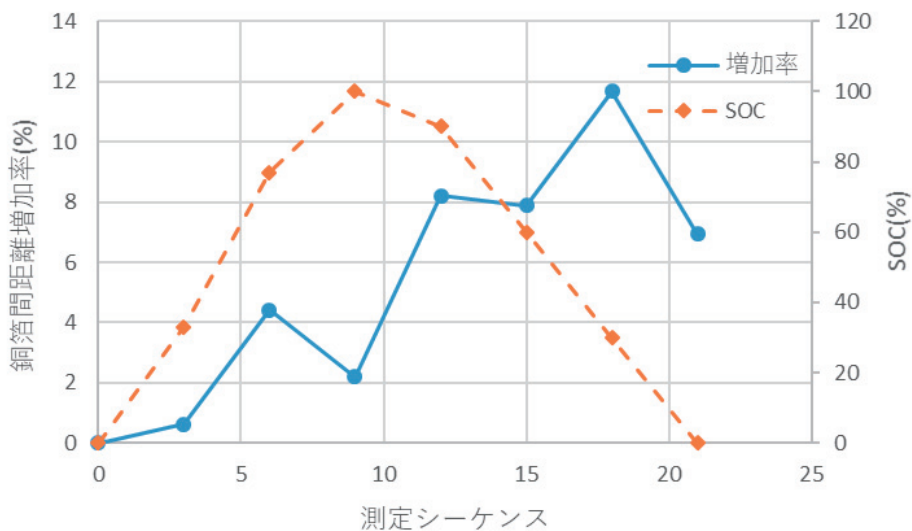


図 4 新品セルにおける充放電時の電極体厚み変化（初期状態に対する増加率で表示）
銅箔移動量とは違い、電極体の厚さの最大値は満充電状態（SOC 100%）ではなく、放電中の SOC

33%時に現れている。電極を構成する固体成分の体積はSOCと相関があり、満充電状態で最大となり、放電状態で最小となるので図3のような充放電に対して対称的振る舞いは妥当である。電極体の厚みについては、極板を構成する活物質以外の因子が影響していることが示唆される。一例として電解液が極板に集積することによる膨潤などが考えられる。コンプトン散乱のSパラメータにより原理的には化学組成の解析が可能であるが、図2に見られるように、電極体形状が充放電に伴い変化しているため、同一部位のSパラメータ変化として解析することが困難であり、有意な傾向はみられていない。

なお、この電極板の膨張極大が満充電から遅れて現れる事象は図5に示すように、サイクル劣化したセルでも同様に観測された。

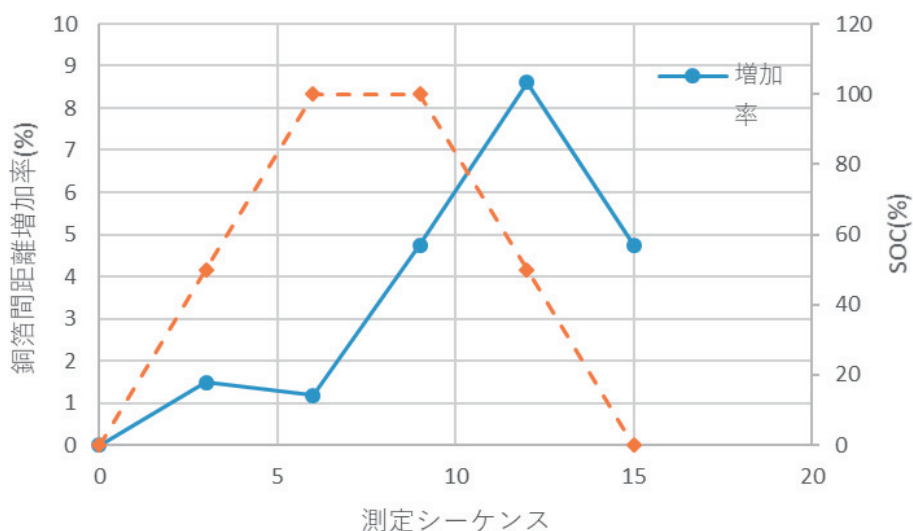


図5 劣化セルにおける充放電時の電極体厚み変化（初期状態に対する増加率で表示）

今後の課題：

電極体の膨張収縮が充放電SOCに対して対称的でないという興味深い現象が明らかになった。コンプトン散乱の利点を生かすために、Sパラメータによる組成変化の解析もトライしたが、電極体変形の影響が予想よりも大きく有意な傾向は得られていない。これについては実験上の新たな工夫（モデルセルによる系のシンプル化など）が必要と考えている。

従来電極体の膨張収縮現象はセルの応力測定により解析されてきたが、そのような結果との比較考察も推進したい。

参考文献：

[1] K. Suzuki *et al.*, *J. Synchrotron Rad.*, **24**, 1006-1011 (2017)