

高出力蓄電デバイスの劣化過程における
イオン分布の発生メカニズムの解明
**Investigation of the Factors of Ion Distribution During Degradation Process
for High-Power Capacitor**

鈴木 宏輔^a, 花輪 洋宇^b, 鈴木 駿太^a, 辻 成希^c, 石本 修一^b, 櫻井 吉晴^c, 櫻井 浩^a
Kosuke Suzuki^a, Hirotaka Hanawa^b, Syunta Suzuki^a, Naruki Tsuji^c,
Shuichi Ishimoto^b, Yoshiharu Sakurai^c, and Hiroshi Sakurai^a

^a群馬大学, ^b日本ケミコン株式会社, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aGunma University, ^bNippon Chemi-con corporation, ^cJASRI

ハイブリッドキャパシタにおいて問題となるイオン分布の発生要因を特定し、高性能キャパシタの設計指針を得ることを目的に、高エネルギーX線を用いたコンプトン散乱イメージング実験を実施した。入射X線をセルの積層方向に走査することで、セルを構成する部材（正極、負極、セパレータなど）からのコンプトン散乱X線エネルギースペクトルを非破壊で測定した。その結果、非対称なレートで充放電を繰り返した際にセルの中央部と端部でイオン分布が異なることを示唆する結果が得られた。

キーワード： キャパシタ、コンプトン散乱、イオン分布、非破壊測定

背景と研究目的：

自動車電動化や再生可能エネルギー、スマートコミュニティの社会実装拡大などを背景に、蓄電デバイスの役割に注目が集まっている。特に、エネルギー回生用途などの高入出力特性が求められる領域では、電気二重層キャパシタが利用されている。正極に活性炭、負極にチタン酸リチウム (LTO, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) を用いたハイブリッドキャパシタは、電気二重層キャパシタに比べてエネルギー密度が高く、安定した充放電サイクル特性と高い安全性を有する蓄電デバイスであることから、上述のエネルギー回生用途だけでなく、ピークアシストやバックアップ用自立電源としての活用が期待されている。更なるエネルギー密度向上のためには、デバイス自身の大型化が必要不可欠であるが、電極の面積積化により、充放電を繰り返した際に素子内部のリチウムイオン濃度分布にばらつき（以下、イオン分布と表記）が発生することが、解体試験からわかってきた。この現象は、キャパシタの安定性低下を引き起こす可能性があるため、実作動条件下でデバイス内部のイオン分布の発生箇所を特定し、その要因を調査することが重要である。そこで本研究では、充放電に伴うイオン分布の発生要因を特定し、より高性能なキャパシタの設計指針を得ることを目的に、積層型ハイブリッドキャパシタセルを用いて、充放電サイクル試験中のセル内部のイオン分布をコンプトン散乱イメージング実験により非破壊で測定した。

実験：

同じ内部構造を持つ2つの積層型キャパシタセルを試料として用いた。セルは、両面塗工した活性炭正極4層（1層あたりの厚さ220 μm ）、両面塗工したLTO負極5層（1層あたりの厚さ70 μm ）、セパレータ（1層あたりの厚さ130 μm ）、そして1.0 M LiBF_4/PC 電解液で構成される。電極のサイズは、縦100 mm、横80 mmとした。図1にBL08Wビームラインに配置したコンプトンイメージング装置の概要を示す。115 keVの入射X線を試料セルに照射し、試料から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9素子のGe半導体検出器で計測した。試料セルは、x, y, z軸方向へ移動可能な可動ステージ上に固定し、充放電装置と接続することでセルの充放電状態を変化させた。セル内の測定領域は、入射スリットと検出器前に配置されたコリメータスリットにより観測視野を限定した。入射スリットのサイズは縦幅10 μm 、横幅1000 μm とし、コリメータスリットの穴径は1000 μm とした。本研究では、図1(b)、および(c)に示すように電極の中央部（端子から縦方向に50mm離れた

位置)と端部(端子から縦方向に95 mm離れた位置)の2箇所において、3層目の負極からその上下の正極まで、セルの積層方向に入射 X 線を走査しながらコンプトン散乱 X 線エネルギースペクトルの測定を行った。1箇所での測定時間は60秒とした。得られたコンプトン散乱 X 線エネルギースペクトルに対し、 S パラメータ(スペクトルの形状を数値化したパラメータ)によって解析を実施した[1]。

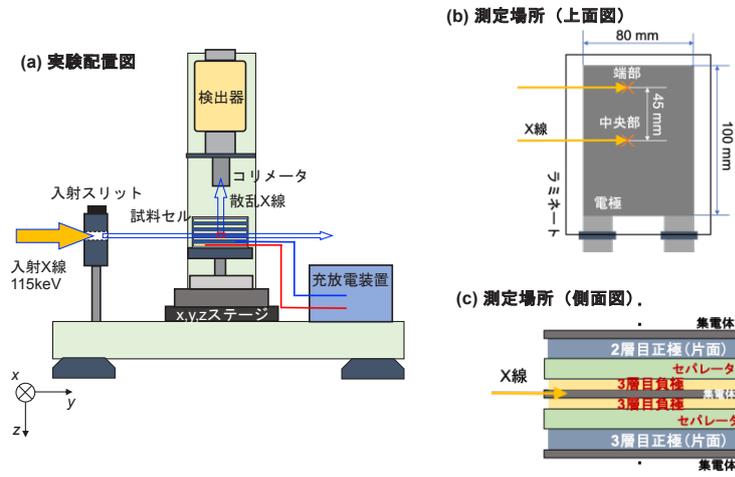


図 1. (a)コンプトン散乱イメージングの実験配置図、(b)測定場所のイメージ図、(c)測定場所のセルの構造

結果および考察：

図 2(a)にセル内部の各部材(正極、セパレータ、負極、および集電体)から得られたコンプトン散乱 X 線エネルギースペクトル(以下、エネルギースペクトルと表記)を示す。各エネルギースペクトルの積分強度が同じ値になるように規格化し、散乱ベクトル方向の電子の運動量(p)を横軸とした。図 2(b)には取得したエネルギースペクトルから算出した散乱 X 線強度と S パラメータを示す。正極部分およびセパレータで部分のエネルギースペクトルを比較すると、形状は類似している(図 2(a))が、散乱 X 線強度に関してはセパレータよりも正極のほうが平均で約 4%大きくなる(図 2(b))。また、正極および負極のエネルギースペクトルを比較すると、形状が大きく異なる(図 2(a))。一方で、負極に関しては集電体との完全な分離ができず、明確な領域特定には至らなかった。これは、本測定の入射 X 線の縦幅 $10 \mu\text{m}$ に対し、負極の片面塗工厚さが $26 \mu\text{m}$ であったため、入射 X 線の積層方向に対する分解能不足に起因すると考えられる。今後、より絞った(または集光した) X 線を利用することで、負極と集電体の分離が可能になると考えられる。このようにして得られた散乱 X 線強度、 S パラメータ、およびセルの構造情報をもとに、測定領域に対して、集電体、正極、セパレータの各領域を特定した。図 2(b)内の背景色は、上記で決定した各部材の領域に対応する。

充放電レートの違いによるセル内部のイオン分布過程を観察するため、2種類の異なる電流レートで充放電試験を実施した。一方のセル(Cell#1と表記)は、充電過程を約 5 C レート、放電過程を約 50 C レートで充放電を実施した。もう一方のセル(Cell#2と表記)は、充電過程、放電過程ともに約 5 C レートで充放電を実施した。図 3には、各セルの中央部と端部における2層目の正極から得られたサイクル数に応じた S パラメータの変化を示す。両方のセルで、中央部、端部ともに、充電時に S パラメータが減少し、放電時に S パラメータが増加する様子が確認された。以前の研究[2]から、この現象は充電によって正極からリチウムイオンが脱離し、放電によって正極にリチウムイオンが吸引されることを示していると考えられる。次に、中央部と端部における S パラメータに注目する。中央部では充放電サイクルによる S パラメータの変化は誤差の範囲内で一定である(図 3(a))のに対し、端部では非対称なレートで充放電を繰り返すことで S パラメータが減少する(図 3(b))ことが明らかになった。これは、非対称なレートで充放電を繰り返すことで、中央部と端部でイオン分布が生じていることを示唆しており、コンプトン散乱 X 線イメージングにより非破壊で実用キャパシタのイオン分布発生箇所の特定が可能であることが示された。

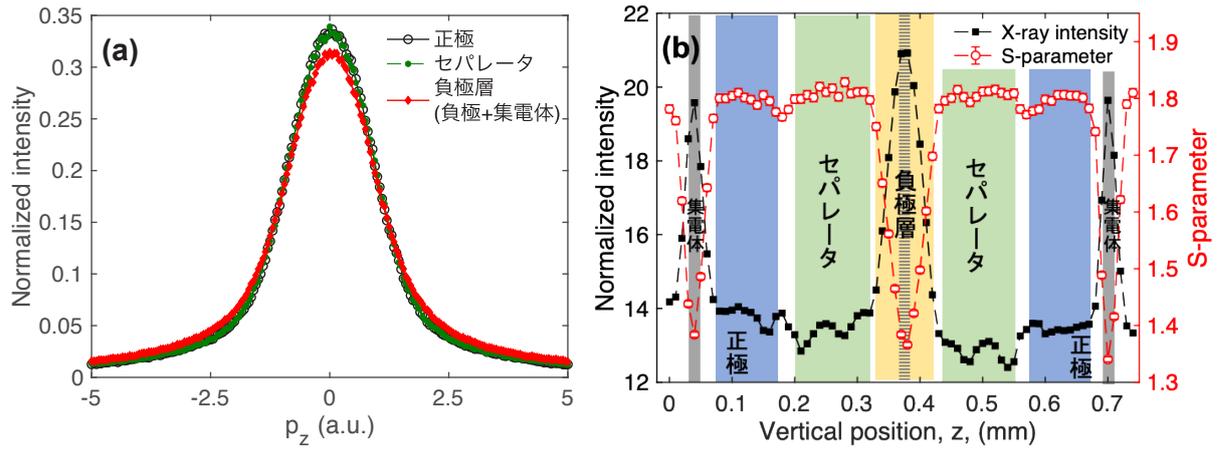


図2. (a)正極、セパレータ、負極層から得られたコンプトン散乱X線エネルギースペクトルの比較、(b)セル中央部で得られた積層方向に対するX線強度とSパラメータの変化。負極層中央の横線領域は、セルの構造から推定される集電体に対応する部分である。

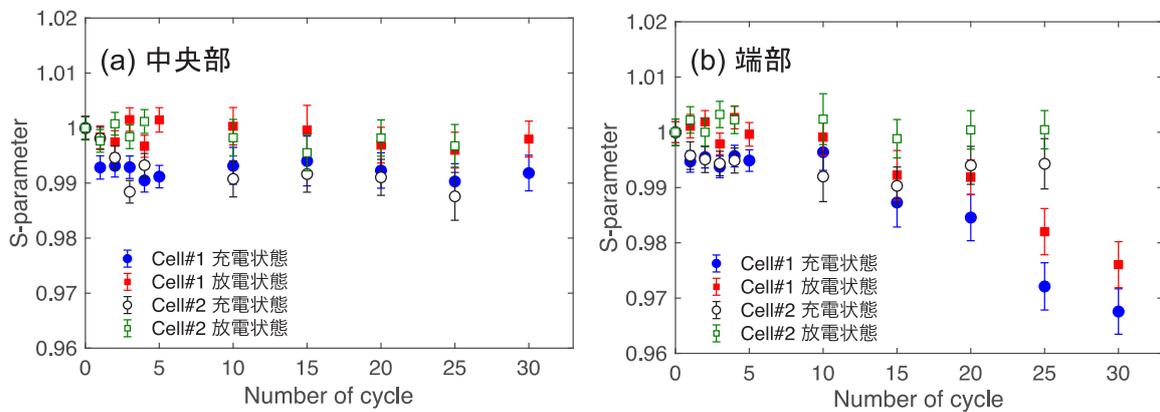


図3. 2層目の正極から得られた充放電サイクルに対するSパラメータの変化 ((a)セル中央部、(b)セル端部)

今後の課題：

本研究において、非対称な充放電レートによりイオン分布が発生することが確認できた。今後は、Sパラメータ以外にもスペクトル強度の変化なども加えてイオン分布の発生要因の特定を実施したいと考えている。

参考文献：

- [1] K. Suzuki *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **119**, 025103 (2016).
- [2] K. Suzuki *et al.*, *J. Synchrotron Rad.*, **24**, 1006-1011 (2017).