

リチウムイオン電池中の金属リチウム析出分布の非破壊可視化 Non-destructive Analysis of Deposited Metallic Lithium in Lithium-ion Batteries

瀬戸山 大吾^a, 野崎 洋^a, 川浦 宏之^a, 木村 英彦^a, 近藤 広規^a,
辻 成希^b, 水野 勇希^b

Daigo Setoyama^a, Hiroshi Nozaki^a, Hiroyuki Kawaura^a, Hidehiko Kimura^s, Hiroki Kondo^s,
Naruki Tsuji^b, Yuki Mizuno^b

^a(株)豊田中央研究所, ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^a Toyota Central R&D Labs, Inc., ^b JASRI

中古リチウムイオン電池内金属 Li 析出の評価が安全なリユースのために求められている。その主旨から電池を解体せずに非破壊評価できることが望ましいが、既存手法には課題があった。本研究では高エネルギーX線を用いたコンプトン散乱X線による方法を検討した。電池を模擬したAlラミネートセル試料の測定を行い、試料内に金属Liを含む場合に検出できることが確認できた。金属Liの定量性や実電池への応用は今後の課題である。

キーワード： コンプトン散乱X線、リチウムイオン電池

背景と研究目的：

現在、電動化モビリティの普及によりリチウムイオン電池(以降、LIBと記す)の利用が急増しており、将来的に中古LIB量も増大していく。カーボンニュートラル実現のためには、車載利用の終わった中古LIBをただリサイクルするのではなく、性能が低下した中古LIBでも利用可能な用途へのリユースの促進によって、新規LIB製造に伴うCO₂排出量の抑制が求められる。しかしながら、中古LIBは使用履歴に依存する多様な劣化を生じているため、安全性の診断・担保が課題となっている。特に、劣化モードの一つである金属Li析出は、電池の熱安定性を著しく低下させることが分かっているため、そのメカニズムの解明が、中古LIBの利用拡大に欠かせない。LIB内金属Liの可視化・定量化には、これまでは、LIBをグローブボックス中で電極を解体し、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡による観察、あるいは、核磁気共鳴(NMR)による定量化が、いわゆる破壊評価法としてなされてきた。またLIBの経時変化を評価できる非破壊評価法として、これまで主に2種のアプローチが挙げられてきた。1つは放射光X線CTによる可視化法で、経時変化や分布も評価可能である。一方でCTではX線吸収係数に対応するCT値の分布を得るが、Liの価数、化学状態を直接得られるものではない。もう1つは負ミュオンを用いた非破壊評価で、ラミネートセルLIBに負ミュオンを入射して得られるミュオン特性X線から金属Liを評価する方法である[1]。この方法で、微量(約0.01 mg/cm²以上)の金属Liの非破壊定量評価に成功した。ただしミュオン特性X線の減衰の問題のために、薄いAl箔(≤40 μm厚)によるラミネートセル試料でのみ計測可能で、LIBの長期耐久評価や実用電池評価に向かないこと、LIB電極面内の金属Li分布を評価困難なこと、等の問題があった。本研究では第3の方法として、より厚いAl箔や金属ケースを透過できる高エネルギーX線をプローブとしたコンプトン散乱X線による金属Liの非破壊評価法について検討した。

実験：

試料

本研究テーマでは析出した電池内の金属Liを評価することであるので、本課題ではその前段階として、電池を模擬したAlラミネートセルの比較測定を行った。図1 試料断面の模式図にAlラミネートセルの断面模式図を示す。外寸は約8 cm × 約4 cm × 約2 mmとした。正負極を対向させ、片方には金属Li箔(100 μm)を正負極間に挿入して金属Li析出を模擬した構造(図1(a))とし、析出のないセル(図1(b))と比較した。

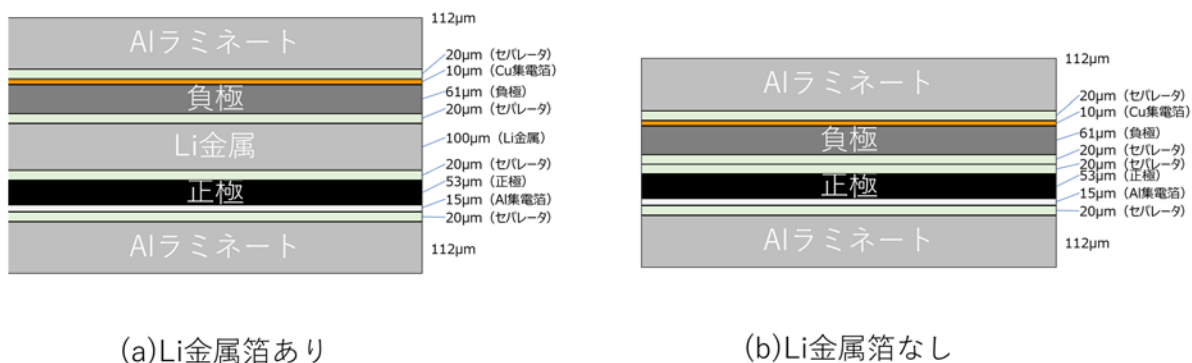


図 1 試料断面の模式図

計測条件

X線コンプトン散乱計測は SPring-8 BL08W にて実施した。入射 X 線のエネルギーは 115 keV、ビームサイズは高さ約 10 μm × 幅約 1 mm のシート状とし、試料中央部のゲージ体積約 1 mm × 1 mm × 10 μm の領域を、試料ステージを上下方向に走査することで、上側 90 deg 方向に飛来するコンプトン散乱 X 線の試料厚さ分布を計測した。計測レイアウトの模式図を図 2 に示す。1 計測点あたりの計測時間は 30 s とした。

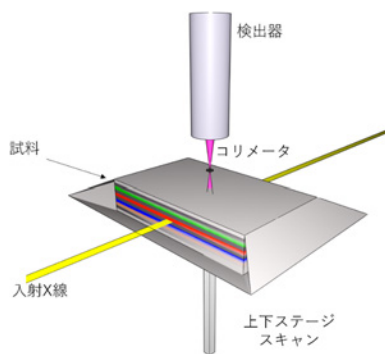


図 2 計測レイアウトの模式図

結果および考察：

図 3 に 2 試料のコンプトン散乱 X 線の計測結果を示し比較する。図中にはそれぞれ、コンプトン散乱 X 線のピーク強度と、ピークの尖度に関する S-Parameter の試料厚み方向のプロファイルを示す。一般に、材料の密度が高く原子番号が大きいほどコンプトン散乱 X 線のピーク強度は大きくなり、原子番号が小さいほど S-parameter は大きくなる。これらの特徴と図 1 に示した試料構造を照合することで、計測点の試料中の位置を同定した。本報で最も注目する金属 Li 箔の存在をコンプトン散乱 X 線の計測により確かめられた。一方、現状では各層の境界が不明瞭であり、特に金属 Li の厚さの定量化にはまだ課題があることもわかった。本報の実験は LIB に対する最初のトライであり、今後、定量評価性や実電池への応用などの検討の価値があると思われる。

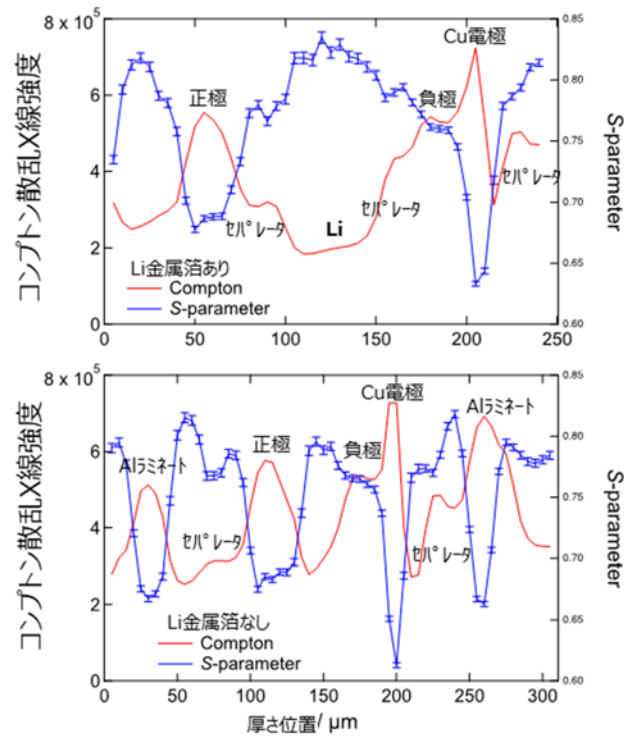


図 3 金属 Li 箔有り(上)と無し(下)試料のコンプトン散乱 X 線散乱強度と S-parameter

参考文献：

[1] I. Umegaki, *et al.*, *Anal. Chem.* **92**(12), 8194–8200, (2020).