

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, 中尾 和人^a, 辻 成希^b, 櫻井 吉晴^b, 鈴木 宏輔^c, 櫻井 浩^c
Kenji Sato^a, Atsushi Tamai^a, Junji Kuwabara^a, Kazuhito Nakao^a, Naruki Tsuji^b, Yoshiharu Sakurai^b,
Kosuke Suzuki^c, Hiroshi Sakurai^c

^a(株)本田技術研究所, ^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, ^bGunma University

車載用リチウムイオン電池内部の電解質やリチウム塩の分布を解析する目的でコンプトン散乱イメージング実験を行った。セルの実験に先立って濃度違い電解液のコンプトン散乱を測定し、濃度によるスペクトル変化のリファレンスを得た。セルの方位を精密に調整することで巻回体を構成する正極、セパレータ、負極等の要素個々のコンプトン散乱スペクトルを得た。スペクトル解析により新品セルと劣化品において電解液濃度が大きく異なっていることが強く示唆された。

キーワード： リチウムイオン電池、コンプトン散乱、電解液分布

背景と研究目的：

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。一方、電解液は電池を構成する重要な要素であるが、液体であるため X 線回折法によって得られる情報がほとんどなくその分布を解析することができなかった。電解液のセル内分布を測定できれば電池の劣化メカニズム解明に役立つ情報を得ることが期待される。

リチウムイオン電池の電解液はリチウム塩と有機溶媒からなっており、軽元素である Li と H を含んでいる。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。コンプトン散乱を用いたオペランド測定により、充放電過程での電解液中のリチウムや水素の分布を明らかにし、電池の劣化メカニズムを解明することが本研究の目的である。

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。x y z 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ペクトルを得た。コンプトンスペクトルの ± 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。

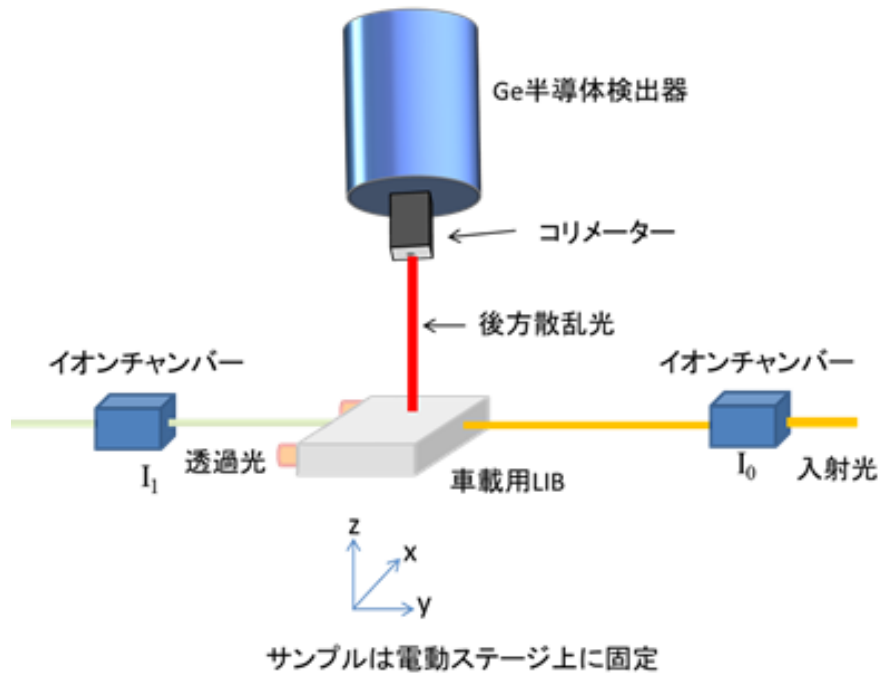


図 1. 測定装置の概要

結果および考察：

図 2 にコインセルケース内の LiPF_6 電解液について得られたコンプトンスペクトルの一例を示す。強度軸はスペクトルの積分が 1 となるように規格化した。塩濃度違いによりスペクトル形状が変化している。スペクトル形状を特徴づける値である S-パラメータの差分と濃度の関係を図 3 に示す。この関係を検量線としてセルの測定結果を考察する。

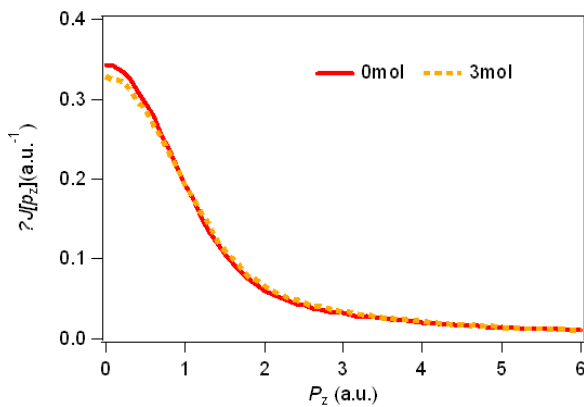


図 2. 電解液のコンプトンスペクトル

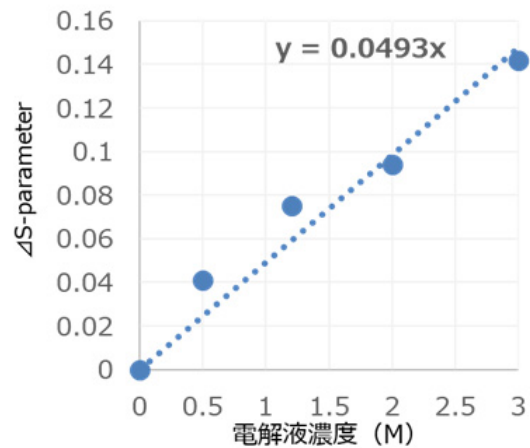


図 3. 濃度と S-パラメータ差分の関係

新品セルおよび劣化セルの中央部、負極端子近傍および正極端子近傍で z 座標をスキャンしながらコンプトンスペクトルを取得した。電極巻回体の積層構造に対応して、スペクトル形状の周期的変化から観測領域が正極か、負極かを特定した。正極、負極それぞれの典型的なスペクトルを図 4 に示す。セル内では正負極ともに電解液が含浸されているためスペクトルは正負極活物質と含浸した電解液およびバインダー導電助剤のスペクトルの重ね合わせとなっている。セル内で

自由に動ける構成要素は電解液であるため、スペクトルに変化が現れれば、電解液の組成や量の変化を示すものと考えられる。理想的にはスペクトルを成分に分離して構成要素の比率を導きだすべきであるが、現段階ではスペクトル形状を代表する因子である S-パラメータで議論することにする。

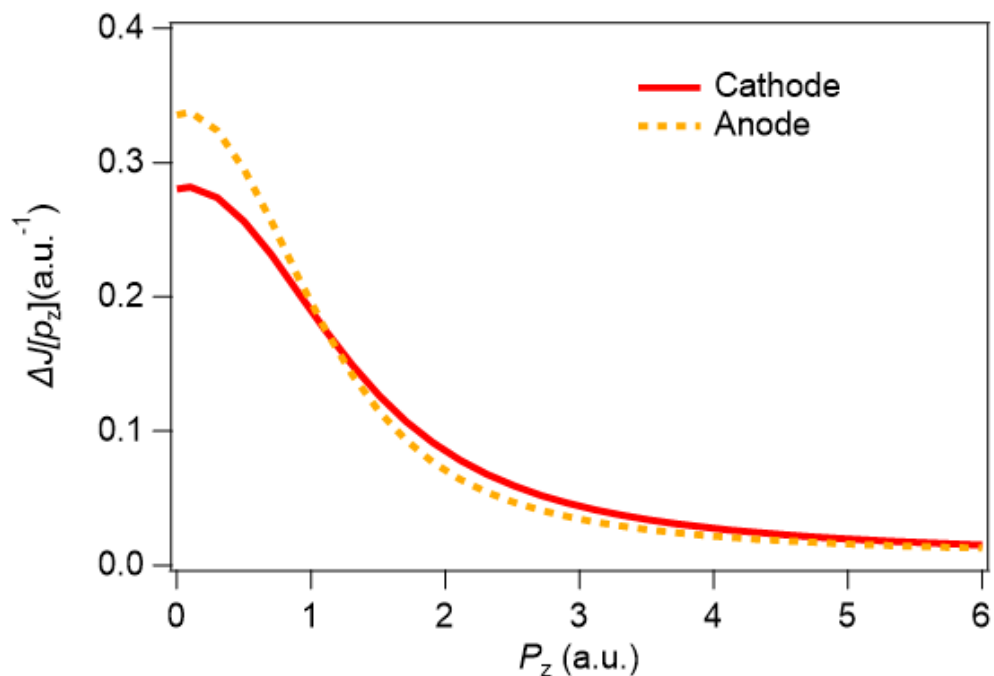


図 4. 角型セルの正極領域と負極領域のコンプトンスペクトル

新品セルと劣化セルに対してコンプトンイメージング測定を行い正極領域および負極領域のコンプトンスペクトルから S-パラメータを求めた。セル内の場所ごとに求めた S-パラメータの平均値を図 5 に示す。

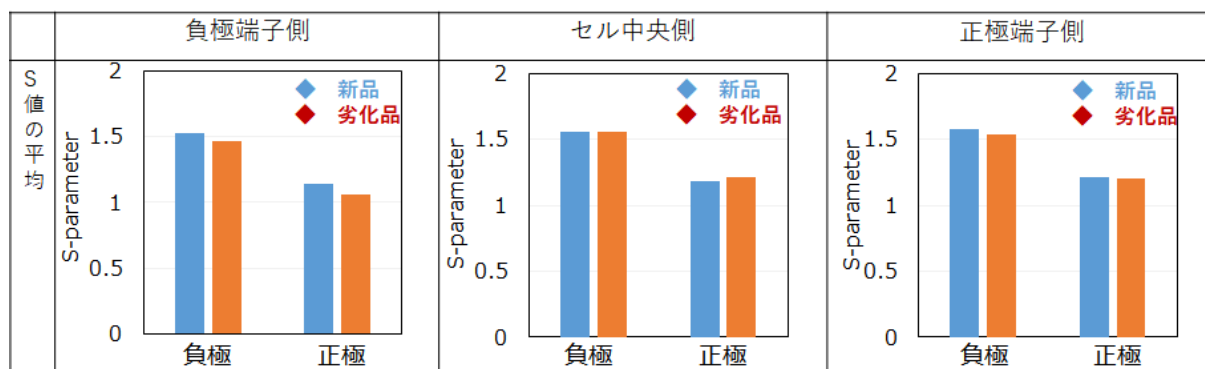


図 5. 新品セルと劣化セルの正負極 S-パラメータ (5C 放電後 SOC 0%にて測定)

表 1. 正極 S-パラメータの差分と正極中の Li イオン濃度変化 (劣化品-新品)

	S-パラメータの差分@正極	正極中の Li イオン濃度差
負極端子側	0.0636	1.29 M/L
セル中央	-0.0033	-0.066 M/L
正極端子側	0.0376	0.76 M/L

図5の結果から図3の検量線を用いて、正極内のLiイオン濃度の差分を計算した結果を表1に示す。負極端子側において劣化セルでは新品に対して1.29 M/Lも濃度が高まっているという結果が得られた。セルを劣化後解体し電極中のLi濃度を定量した結果でも同じ傾向が得られている。本手法により非解体で動作中のセル内の電解質濃度をモニタできる可能性が示された。塩濃度は電解質の拡散挙動に大きく影響し、セルの抵抗、出力特性を支配する因子となる。今後大型化が予測される電池の劣化挙動解析にとって非常に強力な手法となることが期待される。

今後の課題：

今回S-パラメータでの解析により電解質濃度変化を知ることができたのは大きな成果であるが、コンプトンスペクトルはすべての構成要素のスペクトルの重ね合わせであり、スペクトル分離により構成要素の分率を得られる可能性がある。今後はスペクトル分解の手法を確立し、動作中の電池内の電解液の時間空間的ダイナミクスを解明していきたい。

参考文献：

- [1] K. Suzuki, A. Suzuki, T. Ishikawa, M. Itou, H. Yamashige, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, Y. Sakurai and H. Sakurai, *J. Synchrotron Rad.*, **24**, 1006-1011 (2017)