

非破壊でリチウムイオン二次電池の充電能力劣化の 2 次元定量分析に成功 — 電池の長寿命化を阻害する劣化進行箇所を負極材の結晶相毎に検出し定量 —



2022 年 2 月 3 日

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

株式会社 日産アーク

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構

J-PRAC センター

一般財団法人 総合科学研究機構

■ ポイント ■

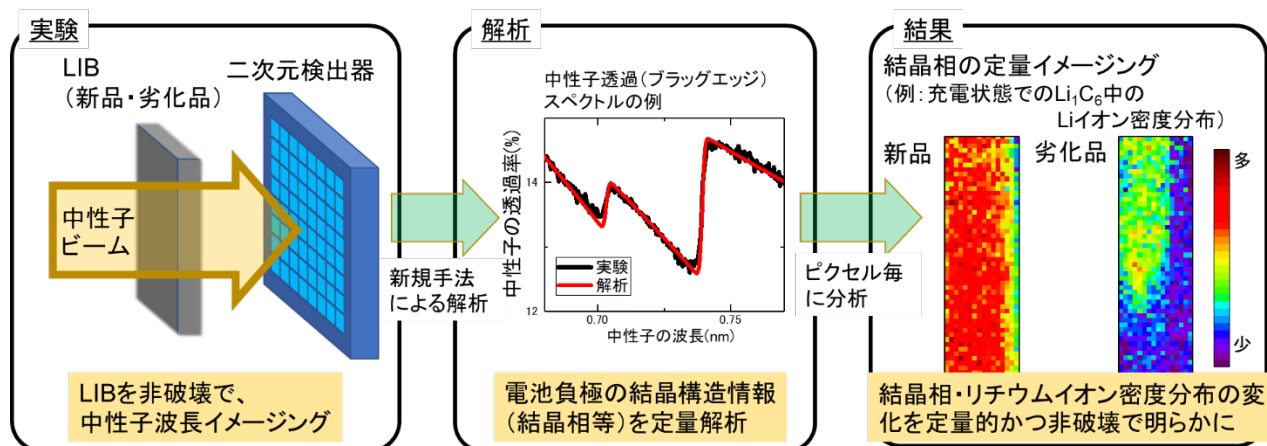
- ・ 透過力の高い中性子線を用いて、非破壊で市販電池内部の不均一な劣化の進行を観測
- ・ 結晶配向性を考慮した新規解析方法により、充電時の負極材中でのリチウム含有結晶の種類毎の不均一な密度分布が明らかに
- ・ 充放電サイクル特性向上などのリチウムイオン二次電池の高性能化に貢献

■ 概要 ■

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 (以下「産総研」という) 分析計測標準研究部門 X 線・陽電子計測研究グループ 木野 幸一 主任研究員、大島 永康 研究グループ長、放射線イメージング計測研究グループ 田中 真人 研究グループ長、藤原 健 主任研究員、黒田 隆之助 研究グループ付、マルチマテリアル研究部門 軽量金属設計グループ 渡津 章 主任研究員は、株式会社 日産アーク 解析プラットフォーム開発部 伊藤 孝憲 テクニカル・マネージャー、大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 神山 崇 名誉教授、米村 雅雄 元特別准教授、一般財団法人 総合科学研究機構 中性子科学センター 石川 喜久 研究員と共同で、新品と劣化品のリチウムイオン二次電池 (LIB) に対する中性子線の透過スペクトル解析による結晶構造イメージング (ブラッグエッジイメージング) 計測に新たに開発した解析手法を適用することで、非破壊で電池電極の劣化を可視化し、結晶相の種類と密度の定量に成功した。

中性子線は透過力が高く、LIB の筐体を透過して内部を非破壊で観察することができる。さらに中性子線の透過スペクトルを解析することで、負極材料であるグラファイトなどの結晶構造の情報も得られる。今回本研究グループはグラファイトの結晶配向性を考慮した新規の解析手法を考案し、これを用いることでグラファイト負極へのリチウムイオンの挿入・脱離状態と密度、さらにはその 2 次元空間分布を可視化し、LIB の新品と劣化品での差異を定量的に明らかにした。本技術を、充放電による LIB の劣化過程の非破壊かつオペランド観察に活用することで、より高性能な電池開発への貢献が期待できる。なお、この発表の詳細は、科学論文誌 *Applied Physics Express* に 2022 年 2 月 4 日 (日本時間) にオンライン掲載される。

_____ は【用語の説明】参照



LIB の結晶相・リチウムイオン密度の中性子による非破壊・定量イメージング

■ 開発の社会的背景 ■

カーボンニュートラル社会の実現には、繰り返し充放電できる二次電池の性能の向上が必要である。LIB は蓄積できるエネルギー密度が高く、小型化、大容量化に適しているため、携帯電話やコンピューターだけでなく、電気自動車や再生可能エネルギーの電力貯蔵などへの利用が進んでいる。LIB を長期にわたり使用する上で、充放電の繰り返しによる劣化を抑制することが求められている。

LIB は、リチウムイオンが正極材からグラファイトなどの負極材中に移動することで充電される。LIB の充電能力の劣化原因の解析には、負極材中でリチウムイオンを保持する結晶の種類やその密度といった情報を、筐体から取り出すことなく得ることが求められてきた。これまでも、透過力に優れた X 線や中性子線を用いた非破壊分析技術が世界中で精力的に開発されてきたが、結晶の配向性の強さなどから LIB 負極材中の結晶情報を広範囲かつ定量的に取得する技術は実現していなかった。

■ 研究の経緯 ■

産総研と日産アークは、LIB の充電能力の劣化を非破壊かつ定量的に解析するための技術開発を共同で進めてきた。その中で産総研と日産アークは、高エネルギー加速器研究機構、J-PARC センター、総合科学研究機構と共同で、LIB 内部の結晶構造情報を 2 次的に得られるブラッグエッジイメージング実験を行った。試料として、市販 LIB の新品および劣化品を準備し、充電および放電状態でそれぞれ計測した。さらに、このブラッグエッジイメージングの実験結果から、負極材の結晶相の各種の特徴を高精度に定量解析する技術の開発にも取り組んできた。

■ 研究の内容 ■

同一型式の市販スマートフォン用の平板型 LIB の新品と劣化品(蓄電容量が新品に比べ約 20%にまで減少)を使用した。大強度陽子加速器施設(J-PARC)内の物質・生命科学実験施設(MLF)に設置されている電池などの計測に特化した中性子解析ビームライン(SPICA)において、非破壊で LIB の充電および放電状態(図 1(a))におけるブラッグエッジイメージング計測を行った。なお LIB は図 1(a)に示すように、正極材、セパレータ、負極材が層状に配置され、かつこれらが何重にも巻かれている。本実験ではこの全層全体を測定した。図 1(b)に負極材であるグラファイトの情報を有する波長範囲におけるブラッグエッジスペクトルの測定例を示す。ブラッグエッジスペクトルは、試料内の結晶情報(結晶の種類、結晶の配

向性、結晶構成元素の密度などを反映している。

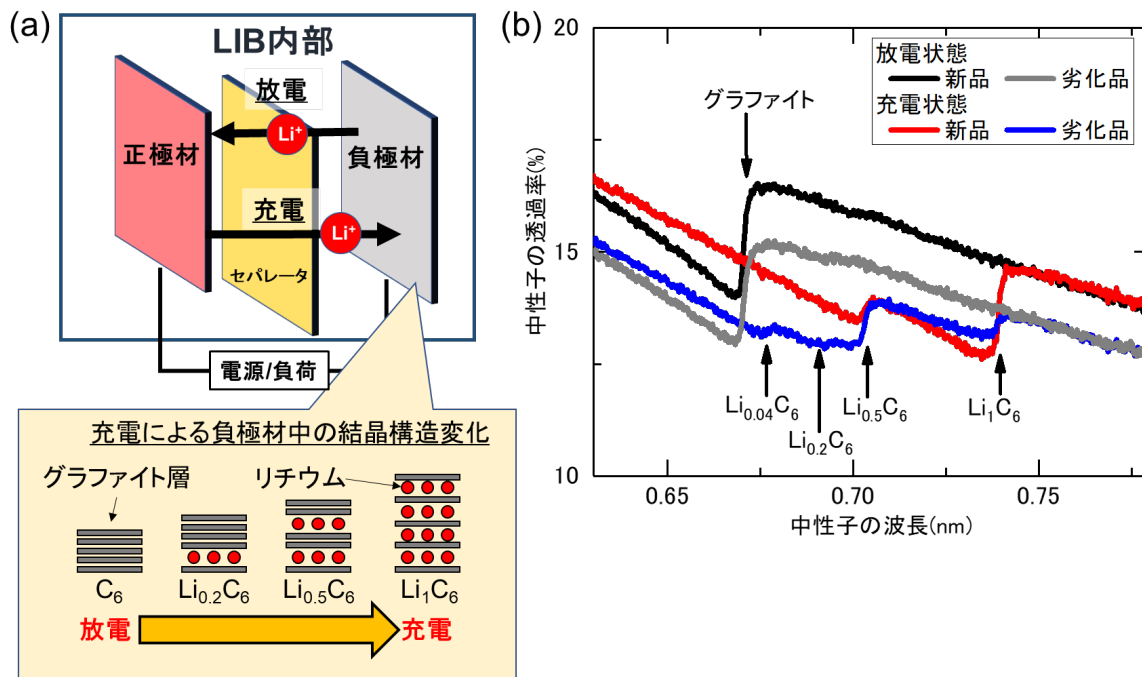


図 1 (a) LIB 内部と負極材の結晶構造変化の模式図、
(b) LIB の新品・劣化品における充電・放電状態でのブラッグエッジスペクトルの変化

図 1(b)に示した波長領域で、放電状態では新品・劣化品ともに負極のグラファイト結晶に起因するエッジ構造のみが観察される。一方、充電状態において、新品ではリチウムイオンがグラファイト結晶に挿入されて生成した結晶(Li₁C₆ や Li_{0.5}C₆)に起因するエッジ構造が確認された。劣化品では新品とは異なり、Li₁C₆ よりもリチウム濃度が低い Li_{0.5}C₆ に起因するエッジ構造が大きくなり、さらに、リチウム濃度が低い結晶(Li_{0.04}C₆ 結晶など)に起因するエッジ構造もわずかながら検出された。

これらの結果から定量的に各結晶の密度を測定するには、スペクトルを解析モデルにより近似する必要がある。これまでの解析モデルには、グラファイトや Li₁C₆ などの結晶の配向性が考慮されておらず、正確な近似ができなかった(図 2 青線)。今回、この結晶配向性を取り入れた新たなモデルによる解析手法を開発し、実験結果に適用することで、正確なエッジ高さおよび各結晶の密度を決定することができた(図 2 赤線)。

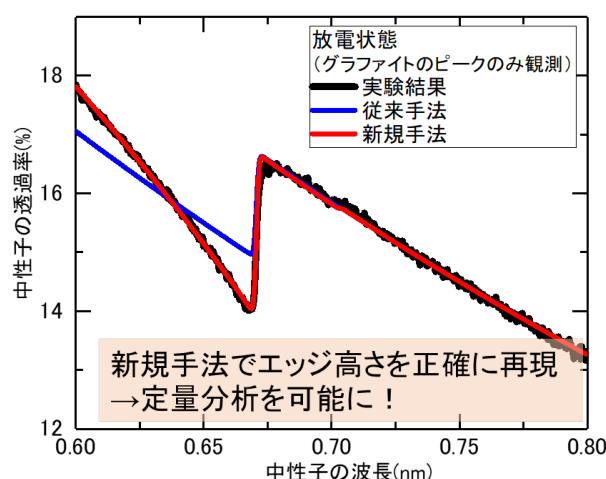


図 2 新規解析手法と従来手法による放電状態での中性子透過率の比較

さらにこの手法を用いて、ブラッグエッジイメージングの解析を行った。図 3(a)に測定に用いた LIB の模式図を示す。本 LIB は正極、セパレータ、負極が何重にも巻かれており、中性子線の透過方向の厚みは約 3.5 mm である。本測定では、正極タブ付近の箇所を、約 16 mm × 65 mm の視野で観測した。なお平面方向の空間分解能は約 1 mm である。測定の結果、生成量が少ない $\text{Li}_{0.04}\text{C}_6$ 結晶なども含めて各結晶の密度の平面分布を決定することができた。図 3(b)に充電状態における結果の例を示す。ここでは、得られた結晶密度をリチウムイオンの密度に変換して示した。新品の LIB では最もリチウム量の多い Li_1C_6 結晶が支配的であり、かつ一様に分布している(右端は電池の巻回部であるため、グラファイトの量が少ない)。

劣化品では、 Li_1C_6 結晶の密度が低くなり、分布も一様でなくなる。密度の低下は、正極タブ(図 3(a))より遠方の箇所で顕著であることがわかった。さらに、劣化品では $\text{Li}_{0.5}\text{C}_6$ 結晶の密度がほぼ全体的に高くなるとともに、密度が低いままの箇所が正極タブの遠方に筋状に分布することが判明した(図 3(b))。この筋状の分布は長さ約 3 cm にもわたり、この箇所にリチウム量の少ない $\text{Li}_{0.04}\text{C}_6$ 結晶や $\text{Li}_{0.2}\text{C}_6$ 結晶が偏在するという傾向が観測された。この箇所の総リチウムイオン量は新品の半分以下であった。

このように電池内部で一様に劣化するのではなく、センチメートルオーダーで部分的に劣化していくことや特に劣化が激しい箇所が存在することがわかった。これらの箇所からさらに劣化が広がっていくと推測されるため、非破壊かつオペランド観察により劣化箇所をマクロに特定することは重要であり、その結果を基にして LIB の設計や製造過程などの見直しを行うことで、LIB の長寿命化などの高性能化につながると期待される。

劣化した LIB ではリチウムイオン量の小さい結晶が生成し、それらが偏在して分布することを中性子線による非破壊イメージングで初めて明らかにした。さらに、結晶の配向状態を考慮した解析手法で、詳細な結晶種毎の定量解析を実現した。

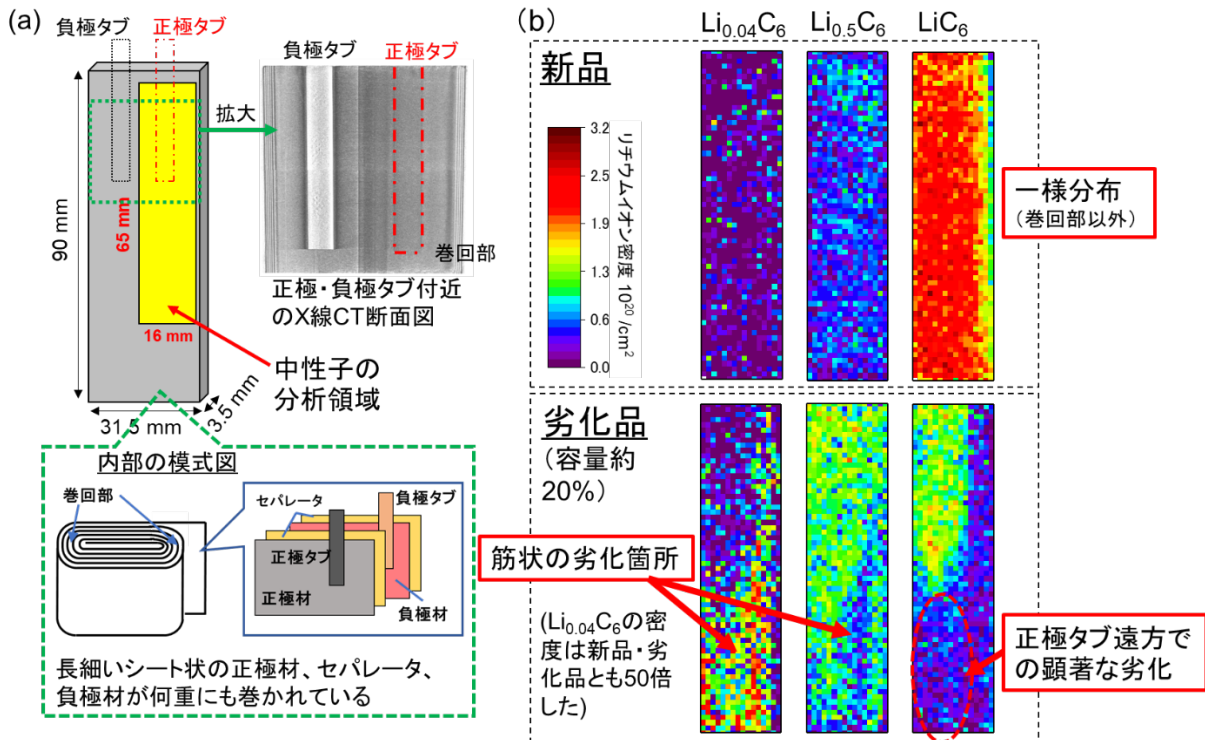


図3 (a)測定に用いたLIBの模式図とX線CT断面図の例、(b)新品と劣化品の充電状態における各結晶構造のリチウムイオン密度分布の比較。見やすさのため、 $\text{Li}_{0.04}\text{C}_6$ では新品・劣化品とも50倍した。

■ 今後の予定 ■

今後は、電池が劣化する過程の充放電サイクル中における時系列的なオペランド観察、さまざまな条件下で劣化したLIBの解析、X線・中性子線CTや他分析法を組み合わせた解析手法の構築などを行う。また非破壊計測・解析技術の改良を進め、正極材料や固体電池などへの適用範囲の拡大を行う。なお産総研では、ブラッグエッジイメージング測定が可能な中性子解析施設(AISTANS)の運用を最近開始している(2020年1月22日 産総研プレスリリース¹⁾。

¹ https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2020/pr20200122/pr20200122.html

【用語の説明】

◆二次電池

繰り返し充放電可能な電池のこと。蓄電池とも呼ばれる。二次電池には、鉛蓄電池、ニッケル・水素電池、LIB などがある。

◆中性子

陽子と共に原子核を構成する粒子。陽子と異なり電荷をもたない。単独では不安定で、約 15 分で電子と反電子ニュートリノ(素粒子のひとつ)を放出して陽子になる。高い物質透過力を有し、加速器や研究用原子炉を用いて原子核から取り出すことができ、素粒子物理、原子核物理、物質科学、生命科学などの最先端研究などに利用されている。

◆ブラッグエッジイメージング

中性子を用いた解析手法のひとつであり、材料に対する中性子透過率の波長分布(ブラッグエッジスペクトル)を 2 次元計測することで、材料内部の結晶情報(結晶形、結晶配向など)を 2 次的に可視化する手法をブラッグエッジイメージングと呼ぶ。今回はリチウムイオンがグラファイトに挿入・脱離されることによる結晶相の変化(結晶の面間隔の変化)とブラッグエッジスペクトルのエッジの現れる波長が対応することを利用し、可視化している。またエッジの高さは、結晶の密度と相関がある。

◆グラファイト

炭素原子が亀の甲状に 2 次元配列した層状の物質。黒鉛とも呼ばれる。リチウムイオン電池の充電状態においては、グラファイトの層と層の間にリチウムイオンが挿入される。

◆結晶配向性

材料中で、原子が規則正しく並んで結合した状態を結晶と呼ぶ。結晶の面方向がある方向に偏っていることを配向しているという。グラファイトは 2 次元結晶であり、その粉末は強く配向することが知られている。

◆オペランド観察

電池などのデバイスが実際に動作している状態において観察を行うことをオペランド観察と呼ぶ。最初は触媒反応の分野で使われはじめたが、近年は電池や半導体デバイスなど広い分野で使われている。

◆大強度陽子加速器施設(J-PARC ジェイパーク)

茨城県東海村にある世界最大規模のビーム強度を持つ陽子加速器群と実験施設群の総称である。国立研究開発法人日本原子力研究開発機構と大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構が共同で設置した。J-PARC の名前は「Japan Proton Accelerator Research Complex」に由来する。加速した陽子を原子核標的に衝突させたときに生じる中性子、ミュオン、K 中間子、ニュートリノなどの 2 次粒子を用いて、物質・生命科学、原子核・素粒子物理学などの最先端学術研究および産業利用を行っている。

る。J-PARC 内の物質・生命科学実験施設(MLF)では、世界最高性能のパルス中性子およびミュオンビームを利用した実験を行うことができる。中性子解析ビームライン(SPICA)は蓄電池研究のために設計され、MLF に設置された蓄電池専用中性子ビームラインであり、飛行時間型中性子回折装置によるリアルタイムな計測などが可能である。

◆エッジ構造

結晶性の試料に中性子ビームを照射する際に観察される中性子の透過率の鋸歯状の減少を伴ったスペクトルのこと。 λ を中性子波長、 d を回折面の間隔、 θ を回折面への中性子入射角とすると、このエッジ構造は、ブラッグの式 $\lambda = 2d \sin \theta$ において、0 から $2d$ の波長域で生じうる。

◆タブ

LIB を放電したり、充電したりするための外部回路へつなぐ電極端子のこと。本研究で使用した LIB は、シート状の正極、セパレータ、および負極が重ねられたものが、幾重にも巻かれた形(巻回体と呼ばれる)で電池容器に封入された構造になっている。シート状の正極と負極には、電極端子としてそれぞれ薄いアルミニウムと銅の小片が取り付けられている。本研究では巻回体のうち正極タブが含まれる部位を分析した。

◆中性子解析施設(AISTANS アイスタンス)

産総研つくば中央にある小型中性子解析装置とその利用施設。構造材料や接合技術の開発研究などに利用されている。AISTANS は Analytical facility for Industrial Science and Technology using Accelerator based Neutron Source の略である。