

高エネルギーX線を用いた車載向けリチウムイオン電池の 反応分布オペランド観測

山重寿夫：トヨタ自動車、鈴木宏輔、櫻井浩：群馬大、折笠有基：立命館大
内本喜晴：京都大、伊藤真義、櫻井吉晴：JASRI

われわれは高性能な大型リチウム電池の開発に向け、電極内の局所領域におけるリチウム反応分布を、その反応下（オペランド）で可視化することを可能とするコンプトン散乱イメージングシステムの構築、ならびに、本システムを用いたリチウム定量法の開発を行なっている [1-3]。コンプトン散乱イメージングの特徴の一つは、入射 X 線に 100keV 以上の高エネルギー X 線を使用することである。高エネルギー X 線は高い物質透過能をもつため、動作下の大型実電池をそのまま測定できる。また、もう一つの特徴として、非弾性散乱手法であるコンプトン散乱法は、電池全体におけるリチウムイオンの反応の直接観測を可能とする。本研究ではコンプトン散乱イメージングシステムを用いて、車載用 5Ah 級積層セルの電極エッジ付近におけるリチウム反応挙動と、電極深さ方向におけるリチウム反応分布を測定した。

コンプトン散乱実験は、SPring-8 の BL08W にて行った。115keV の高エネルギー X 線を試料セルに照射し、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 半導体検出器で測定した。セル内の観測領域は、試料前にスリット、および、試料と検出器の間にコリメータスリットを配置することで制限した。本研究の観測視野は縦 20 μm 、横 500 μm 、奥行き 500 μm とした。試料は、 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正極 9 層、グラファイト負極 10 層の積層セルを用いた。本セルを可動ステージに載せ、ステージを上下に走査させることで積層セル内部の局所観測領域を移動させながら、充放電に対応したコンプトン散乱エネルギースペクトルの測定を行った。電極エッジ付近のリチウム反応挙動を調べるため、1 層目の電極で端から 0.5mm と 2.5mm 離れた場所において、正極と負極のコンプトン散乱エネルギースペクトルを測定した。解析の結果、電極の端から 2.5mm 位置では、正極、負極ともに電気化学的に調整を行った充電状態であったのに対し、電極の端から 0.5mm 位置では、正極は電気化学的に調整を行った充電状態であったのに対し、負極は満充電状態の半分程度しか充電されていないことがわかった。これは、本研究において使用した積層セルが構造上、正極に対し負極を長く作製していることに起因していると考えられる。

次に、電極深さ方向のリチウム反応分布を調べるため、積層セルの 1 層目において試料を上下方向に操作させながらコンプトン散乱エネルギースペクトルの測定を行った。その結果、正極と負極ともにセパレータ付近から優先的に反応が進行し、その後、電極内部に反応が進行していくことがわかった。しかし、反応の分布は正極に比べ負極の方が小さいことから、これは電極材料の空孔率が起因していると考えられ、空孔率の精密制御の重要性が示唆される。また、緩和過程の測定から、1 層目の負極において時間とともにリチウム量が低下することが観測され、非対向部の負極側にリチウムイオンが拡散することを示唆する結果を得た。以上の結果から、コンプトン散乱イメージングが大型リチウム電池のリチウム反応分布の把握に有力な手法であることが示される。

参考文献

- [1] M. Itou et al.; J. Synchrotron Rad., **22**, 161 (2015).
- [2] K. Suzuki et al.; J. Appl. Phys., **119**, 025103 (2016).
- [3] K. Suzuki et al.; J. Synchrotron Rad., **24**, 1006 (2017).