

平成 29 年度 修士論文

コンプトン散乱を用いたコイン型リチウムイオン二次電池における Li 濃度分布の充放電レート依存性の観測

指導教員 櫻井 浩 教授

群馬大学大学院理工学府 理工学専攻

電子情報・数理教育プログラム

金井 峻

目次

| | |
|-----------------------------|------------------------|
| 第 1 章序論..... | 3 |
| 1-1 背景..... | 3 |
| 1-2 目的..... | 6 |
| 第 2 章原理..... | 7 |
| 2-1 コンプトン散乱..... | 7 |
| 2-2 S-parameter..... | エラー! ブックマークが定義されていません。 |
| 第 3 章実験..... | 7 |
| 3-1 コンプトン散乱実験装置..... | 16 |
| 3-2 実験方法..... | 19 |
| 第 4 章 結果・考察..... | 22 |
| 4-1 各充放電レートにおける内部構造..... | 22 |
| 4-2 画像位置補正..... | 25 |
| 4-3 各充放電レートにおける内部構造の比較..... | 25 |
| 第 5 章結論..... | 34 |
| 参考文献..... | 35 |
| 学会発表および論文..... | 39 |
| 謝辞..... | 42 |

第 1 章序論

1-1 背景

環境汚染が問題になっている中、自動車からの排気ガスは地球温暖化問題に大きく関わる原因のひとつである。この排気ガスを抑制する方法のひとつとして積層型ラミセル、巻き型電池を搭載した電気自動車およびプラグインハイブリッド自動車が注目されている。プラグインハイブリッド自動車は Li イオン二次電池を用いたモーターがガソリンエンジンとの組み合わせにより電力貯蔵用電源として用いられる。

これにより平均放電電圧が 3.6 V と高く原理的に最もエネルギー密度が高く小型で軽量のエコ機能の高い Li イオン二次電池の需要が高まっている。

Table1-1 は電気自動車用二次電池ロードマップである。2012 年度末ではエネルギー密度が 60~100 Wh/kg となっているが、将来 2030 年には 500 Wh/kg になることが期待されている。

Table1-1 二次電池技術開発ロードマップ 2013[1]

| EV用二次電池ロードマップ | 2012年度末 | 2020年 | 2030年 |
|-------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| エネルギー密度 (走行距離) | 60 ~ 100 Wh/kg (120 ~ 200 km) | 250 Wh/kg (250 ~ 350 km) | 500 Wh/kg (500 km) |

車載用として Li イオン電池を用いる場合、エネルギー密度を向上させると共に、高い安全性を確保することも重要となる。電気自動車やハイブリット自動車では、大型の Li イオン二次電池が用いられる。Li イオン電池を大型化させたときの問題点として、電極の大面积化による不均一反応の促進があげられる。田港らによる円筒型リチウムイオン電池を用いた中性子回折実験では、充放電レートを 40 倍に上げることで負極において不均一な電池反応が進行することが報告されている[2]。不均一な反応が起きると、Fig. 1-1 に示すように負極部分でデンドライトと呼ばれる Li の結晶が析出する[3]。このデンドライト結晶は、放充電を繰り返すことで少しずつ成長し、やがてセパレータを突き破り、正極にぶつかり、短絡を起こし発火・爆発などにより重大事故につながる危険性がある。

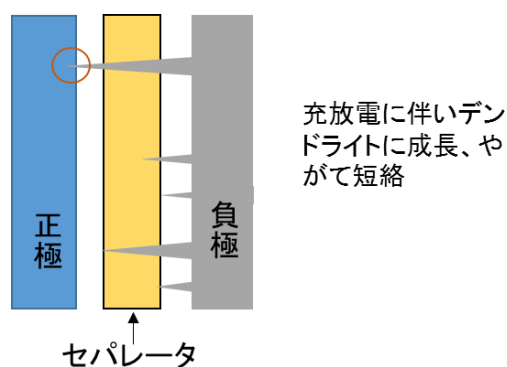


Fig.1-1 Li 結晶の成長

そのため、Li イオン電池の高安全性には、Li イオン電池内の定量情報を含めた反応分布の把握、および化学状態の把握が非常に重要となる。しかし、従来、とりわけ大型 Li イオン電池において、反応分布の把握には解体分析が用いられてきた。解体分析では、反応が緩和した状態しか測定できないという問題がある。そこで、動作中の Li イオン実電池の反応を非破壊で測定する手法が望まれている。現在、これを解明するための手法として、X 線吸収微細構造(X-ray absorption fine structure: XAFS)[4]、核磁気共鳴(Nuclear magnetic resonance: NMR)[5]、X 線回折(X-ray diffraction: XRD)[6]、粒子線励起ガンマ線/X 線放出(Particle induced γ -ray/X-ray emission: PIGE/PIXE)元素分析法[7]、ラマン分光(Raman spectroscopy)[8]、硬 X 線光電子分光法(Hard X-ray photoelectron spectroscopy: HX-PES)[9]などの多くの手法が用いられている。しかしこれらの手法はせいぜい～数 keV の電磁波で測定しているため、実電池を測定するには透過能が足りないという欠点がある。一方、中性子線回折[10]は、高い透過能を持つことが特徴であるが、ビームサイズが絞れず平均的な情報しか得られないといった問題がある。そこで本研究ではコンプトン散乱法に着目した。

コンプトン散乱法の先行研究[11]により、コンプトン散乱 X 線強度からコイン Li 二次電池の Li 分布の可視化に成功している。これは、コンプトン散乱 X 線強度が物質の電子密度に比例することを利用している。Fig.1-2 にコイン型二酸化マンガンリチウム電池 CR2023 の透過 X 線像とコンプトン散乱実験から得られた放電過程のコンプトン散乱強度の反応分布の様子を示す。右の分布図は x 軸に放電時間、y 軸に測定位置、色合いにコンプトン散乱 X 線強度を表している。分布図は放電により、リチウムが正極（二酸化マンガン）へ拡散し、拡散による正極材料の体積膨張に伴いセパレータの位置が負極方向に押し上げられていることが観察できる。しかし、コンプトン散乱 X 線強度を用いる方法では、物質による X 線吸収のために Li 濃度を定量できない。そこで、鈴木らは、コンプトンプロファイルのラインシェイプから Li 量を定量する手法 (S-parameter

解析法)の開発を行っており、市販のコイン型Liイオン二次電池(VL2020)の充放電過程における、正極と負極のLi組成の変化を明らかにしている[12]。なお、本研究では、S-parameter解析法を用いて研究を行った。S-parameter解析法については、本論文の2章で説明する。

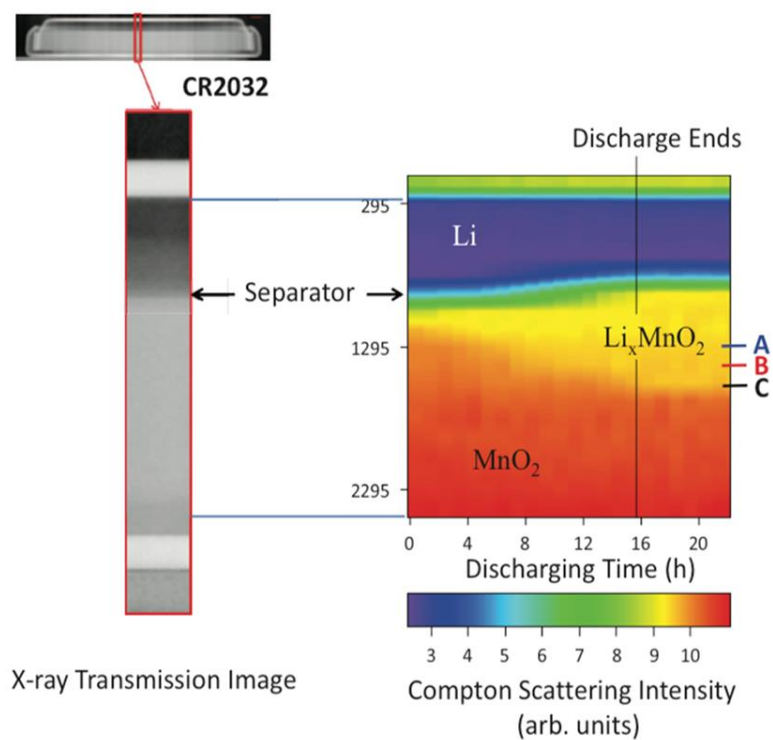


Fig.1-2 コイン型二酸化マンガンリチウム電池の放電過程[10]

1-2 目的

本研究では、これまでに我々の研究グループで開発した **S-parameter** 解析法を市販のコイン型リチウムイオン二次電池 (VL2020) に適応し、反応分布の不均一性が、充放電レートの違いによって現れるのかを調べるため、1 時間と 5 時間かけて充放電し、Li 濃度分布変化の観測および比較をした。

第 2 章原理

2-1コンプトン散乱^{12,13,14,15,16,17,18,19,20}

コンプトン散乱とは、X線が物質中の電子と衝突することで、衝突後のX線のエネルギーが小さくなる非弾性散乱現象である。

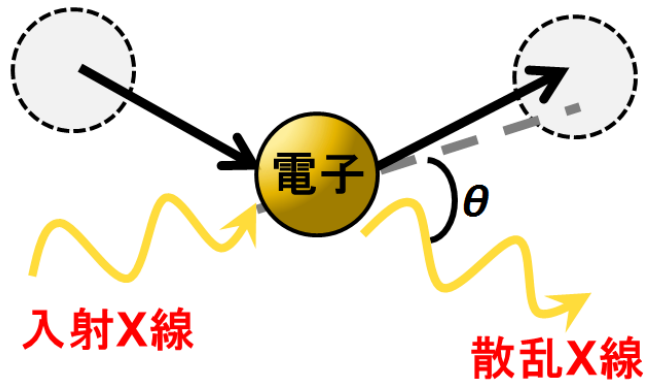


Fig.2-1-1 コンプトン散乱概略図

Fig. 2-1-1 に、コンプトン散乱の概念図を示す。X線光子と電子との散乱において、式(2-1-1)で表されるエネルギー保存則と式(2-1-2)で表される運動量保存則が成り立つ。

$$\hbar\omega_1 + E_1 = \hbar\omega_2 + E_2 \quad (2-1-1)$$

$$\hbar\mathbf{k}_1 + \mathbf{p}_1 = \hbar\mathbf{k}_2 + \mathbf{p}_2 \quad (2-1-2)$$

式(2-1-1)と式(2-1-2)において、 $\hbar\omega$ はX線光子のエネルギー、 $\hbar\mathbf{k}$ はX線光子の運動量を表す。また、 E は電子のエネルギー、 \mathbf{p} は電子の運動量を表す。下付きの1と2は、散乱の前、および、散乱の後を表す。ここで、電子のエネルギーを運動エネルギーとポテンシャルエネルギーに分けると式(2-1-3)で表すことができる。

$$E_i = \frac{p_i^2}{2m} + U_i \quad i = 1, 2 \quad (2-1-3)$$

ここで、ポテンシャルエネルギー U_i は、散乱電子以外の全電子と原子核によって作られる。光子と電子の散乱が瞬時に起こり、電子群が緩和する前に散乱が終了すると仮定すると、式(2-1-4)が成り立つ。

$$U_1 = U_2 \quad (2-1-4)$$

式(2-1-4)はインパルス近似といわれている。式(2-1-1)から(2-1-4)を用いて散乱後の光子エネルギー $\hbar\omega_2$ を導くと式(2-1-5)が得られる。

$$\hbar\omega_2 = \hbar\omega_1 - \frac{\hbar^2|\mathbf{K}^2|}{2m} + \frac{\hbar\mathbf{K}\cdot\mathbf{p}_1}{2m} \quad (2-1-5)$$

ここで、 $\mathbf{K}(=\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)$ は X 線の散乱ベクトルである。散乱前の X 線エネルギー $\hbar\omega_1$ と散乱角 θ (すなわち散乱ベクトル \mathbf{K}) は一定値であるので、第 1 項と第 2 項は定数になる。一方、第 3 項では散乱前の電子の運動量と散乱ベクトルの内積 $\mathbf{K}\cdot\mathbf{p}_1$ が含まれているため、散乱後の X 線のエネルギーは、電子の運動量の散乱ベクトル方向への射影に依存する。物質中にはアボガドロ数程度 ($\sim 10^{23}$) の電子が、それぞれの運動量を持って運動しているので、コンプトン散乱を繰り返し、測定して得られた X 線エネルギースペクトル $I(\hbar\omega_2)$ は、電子の運動量分布を反映して、幅を持つようになる。

さて、式(2-1-5)で与えられるエネルギーを持つ散乱 X 線光子を立体角 $d\Omega$ で観測できる割合は微分散乱断面積 $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2}$ で与えられ、式(2-1-6)で表される。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} \frac{\hbar\omega_2}{\hbar\omega_1} \sum_i \sum_f |\langle f | \sum_j \exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_j) | i \rangle|^2 \delta(E_2 - E_1 + \hbar\omega_2 - \hbar\omega_1) \quad (2-1-6)$$

ここで、 $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th}$ は、トムソン散乱の断面積、 \mathbf{r}_j は j 番目の電子の座標、 $\langle f |$ は、散乱前の電子の状態を表し、 $|i\rangle$ は散乱後の電子の状態を表す。さらに、トムソン散乱における微分断面積 $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th}$ は、式(2-1-7)と書き下すことができる。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} = r_0^2 (\hat{\epsilon}_1 \cdot \hat{\epsilon}_2)^2 \left(\frac{E_2}{E_1}\right) \quad (2-1-7)$$

ここで、 r_0 は電子の古典半径、 $\hat{\epsilon}_1$ 、 $\hat{\epsilon}_2$ は偏光ベクトルである。コンプトン散乱実験はインパルス近似が成り立つ条件下で行われる。そのとき、式(2-1-6)の微分散乱断面積は、式(2-1-8)のように単純な形式で表せる。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = F(\omega_1, \omega_2, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \theta, p_z) \cdot J(p_z) \quad (2-1-8)$$

F は Ribberfors によって与えられる関数である[21]。 $\mathcal{J}(p_z)$ は、コンプトンプロファイルである。 p_z は z 方向の電子の運動量であり、 z 方向は散乱ベクトルと平行にとる。このとき p_z は、式(2-1-9)で表される。

$$p_z = \frac{E_2 - E_1 + \left(\frac{E_1 E_2}{mc^2}\right)(1 - \cos \theta)}{\sqrt{E_1^2 + E_2^2 - 2E_1 E_2 \cos \theta}} \times \frac{1}{a} \quad (2-1-9)$$

ここで、 mc^2 は、電子の静止質量エネルギー (511 keV) であり、 $1/a$ は、微細構造定数 (137.04) である。

式(2-1-8)における $\mathcal{J}(p_z)$ は、コンプトンプロファイルと呼ばれ、結晶内電子の運動量分布 $n(\mathbf{p})$ の散乱ベクトルを一次元に投影したものとして式(2-1-10)で定義される。

$$J(p_z) = \iint n(\mathbf{p}) dp_x dp_y \quad (2-1-10)$$

ここで、 $\mathbf{p}=(p_x, p_y, p_z)$ は、電子の運動量である。 $n(\mathbf{p})$ は、式(2-1-11)、および、式(2-1-12)で表される。

$$n(\mathbf{p}) = |\rho(\mathbf{p})|^2 \quad (2-1-11)$$

$$\rho(\mathbf{p}) = \sum_j n_j \left| \int \Psi_j(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right| \quad (2-1-12)$$

ここで、 $\Psi(\mathbf{r})$ は、実空間での電子の波動関数であり、 $\rho(\mathbf{p})$ は、運動量空間における電子の波動関数である。 n は電子の占有数、添え字の j は j 番目の電子を表す。式(2-1-11)、(2-1-12)より、コンプトンプロファイルは電子の波動関数と直結した物理量であり、コンプトンプロファイルのラインシェイプは、電子軌道を散乱ベクトル方向に射影したラインシェイプとなる。そのため、コンプトンプロファイルは、元素によってそれぞれ異なったラインシェイプをもち、ラインシェイプを解析することで元素の定量が行える。

2-2 コンプトン散乱法の特徴

コンプトン散乱法の特徴は、主に以下の二点がある。

(1) 入射 X 線に 100 keV 以上の高エネルギーの X 線を使用する。

高エネルギー X 線は、高い物質透過能を持つ。Fig. 2-2-1 に National Institute of Standards and Technology (NIST) のデータベース[22]より得られた X 線エネルギーに対するステンレス(SUS)の質量吸収係数を示す。今回、SUS として $\text{Fe}_{0.74}\text{Cr}_{0.18}\text{Ni}_{0.08}$ 合金を仮定した。

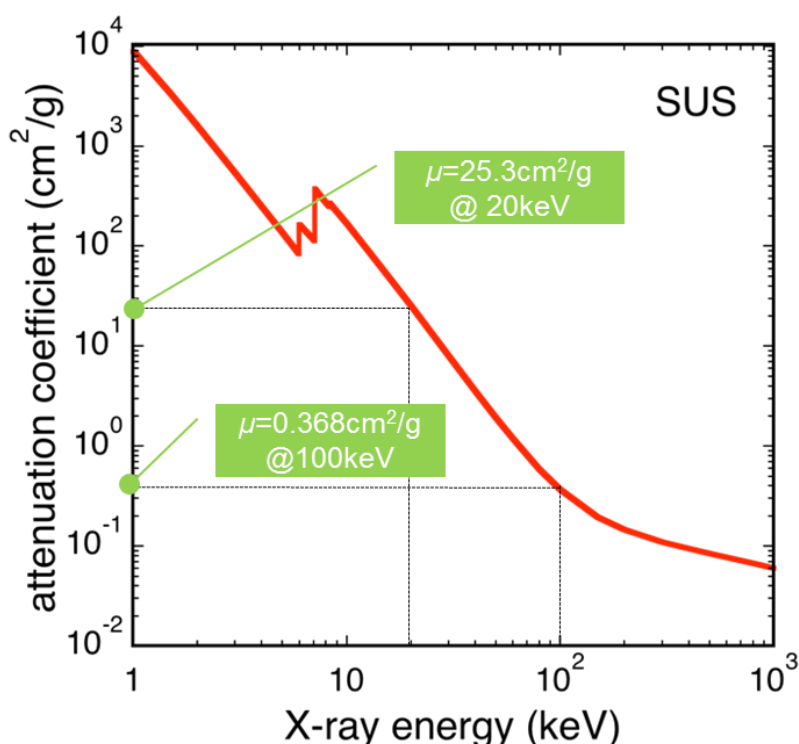


Fig. 2-2-1. X 線のエネルギーに対する SUS の質量吸収係数

Fig. 2-2-1 より、X 線のエネルギーが 20 keV のときの質量吸収係数は $25.3 \text{ cm}^2/\text{g}$ であるのに対し、100 keV の X 線を用いると、質量吸収係数は $0.368 \text{ cm}^2/\text{g}$ となり、2 桁小さな値となる。ここで、X 線の物質への侵入深さ t は、吸収係数の逆数となる。 $\text{Fe}_{0.74}\text{Cr}_{0.18}\text{Ni}_{0.08}$ 合金の密度を $8 \text{ g}/\text{cm}^3$ と仮定すると 100 keV の X 線で、 $t=3.4 \text{ mm}$ となり、十分に電池ケースとして用いられる SUS を透過し内部の状態を測定することが可能となる。

(2) コンプトンプロファイルの形状が物質により異なる。

Fig. 2-2-2 に原子モデル計算[23]から得られた Li 原子 (青線)、Mn 原子 (緑線)、O 原子 (赤線) のコンプトンプロファイルを示す。Li 原子は小さな半値幅をも

つプロファイルであるのに対し、Mn 原子は大きな半値幅をもつプロファイルとなる。そのため、このプロファイルの形状の違いを数値化することで原理的に物質を定量することが可能となる。

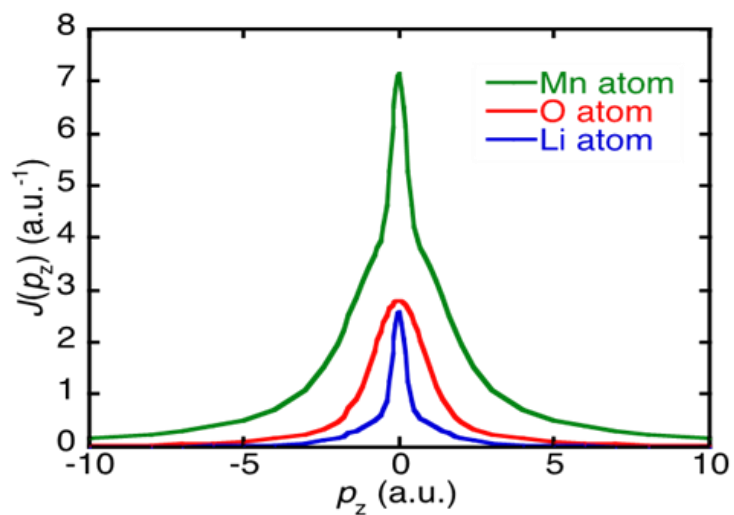


Fig.2-2-2 原子モデル計算[文献]から得られた Li 原子（青線）、Mn 原子（緑線）、O 原子（赤線）のコンプトンプロファイル

2-3 コンプトンプロファイルのラインシェイプ解析法[12]

(Sパラメータ解析法)

コンプトンプロファイルのラインシェイプから、元素を定量する方法について説明する。本手法をSパラメータ解析法と呼ぶ。Fig. 2-2-2に示すように、コンプトンプロファイルは運動量 $p_z = 0$ atomic unit (原子単位, a.u.) のところにピークを持ち、 $p_z = 0$ a.u. を中心に左右対称となる。また、同一物質中においてLi量のみが変化した場合のコンプトンプロファイルを Fig. 2-3-1 に示す。

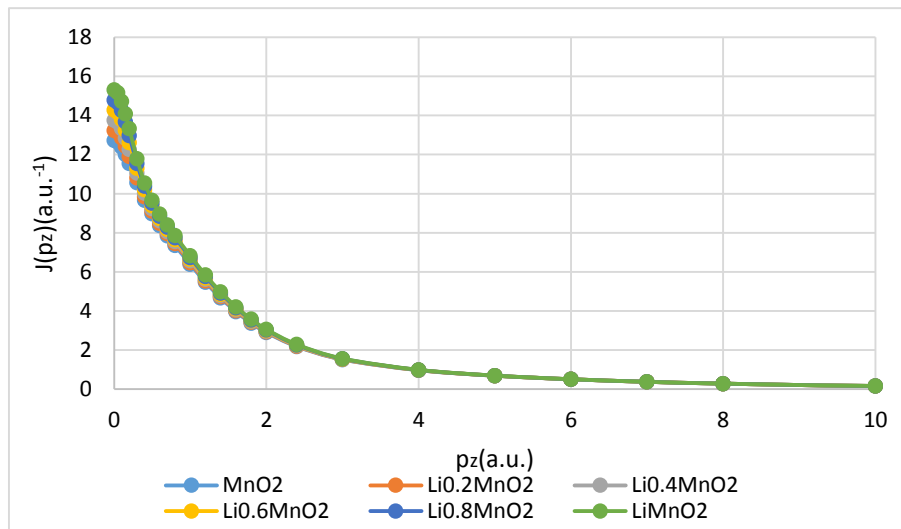


Fig. 2-3-1. 原子モデル計算から得られた Li_xMnO_2 ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) のコンプトンプロファイル

Fig. 2-3-1 は、原子モデル計算により得られた Li_xMnO_2 ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) のコンプトンプロファイルで $p_z > 0$ a.u. の部分である。Li 量の違いは、 $p_z = 0$ a.u. 付近に顕著に表れることがわかる。そこで、S-parameter を式(2-2-1)で定義する。

$$S = \frac{H}{W} \quad (2-2-1)$$

ここで、H は、コンプトンプロファイルの中央の面積であり、W はコンプトンプロファイルの裾野面積である (Fig. 2-3-2)。H と W はさらに式(2-2-2)と式(2-2-3)のように書き表すことができる。

$$H = \int_{d_2}^{d_3} J(p_z) p_z \quad (2-2-2)$$

$$W = \int_{d_1}^{d_2} J(p_z) p_z + \int_{d_3}^{d_4} J(p_z) p_z \quad (2-2-3)$$

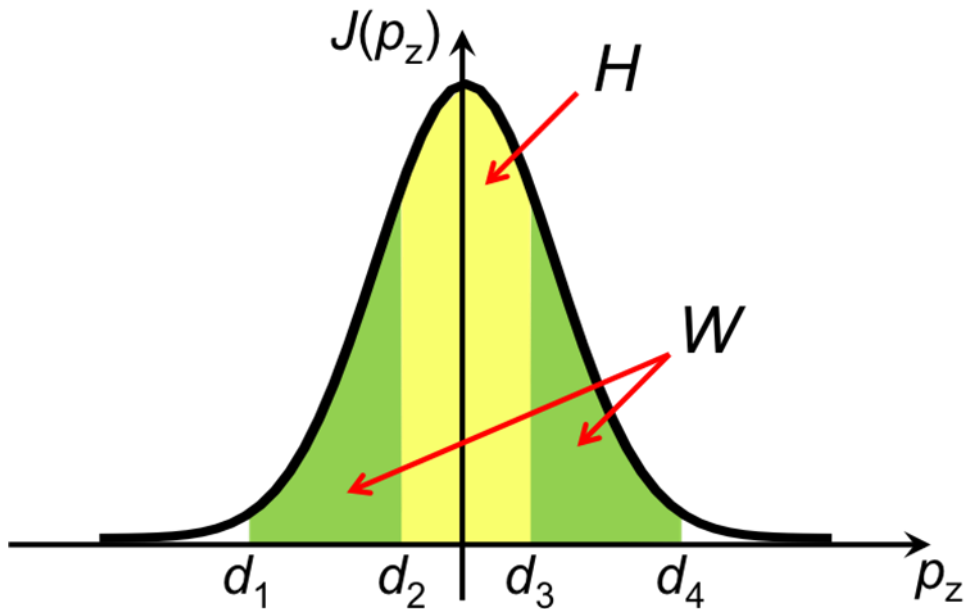


Fig. 2-3-2 S-parameter の原理図

この時の d_2 、 d_3 の値は Li の寄与の有無についての境界で決まる。 d_2 と d_3 の決め方について述べる。Fig. 2-3-1 において、運動量 $p_z = 2 \text{ a.u.}$ に着目すると、 $p_z = 2 \text{ a.u.}$ を境界に $p_z < 2$ ではコンプトンプロファイル $J(p_z)$ の値が異なるが、 $p_z \geq 2$ では値が等しくなっていることがわかる。また、コンプトンプロファイル $J(p_z)$ の値が大きく変化しているのは $p_z \leq 1$ であることがわかる。ここから、リチウムの寄与の有無についての境界を決める d_2 、 d_3 の値は 2 以下であればよいと考えられる。

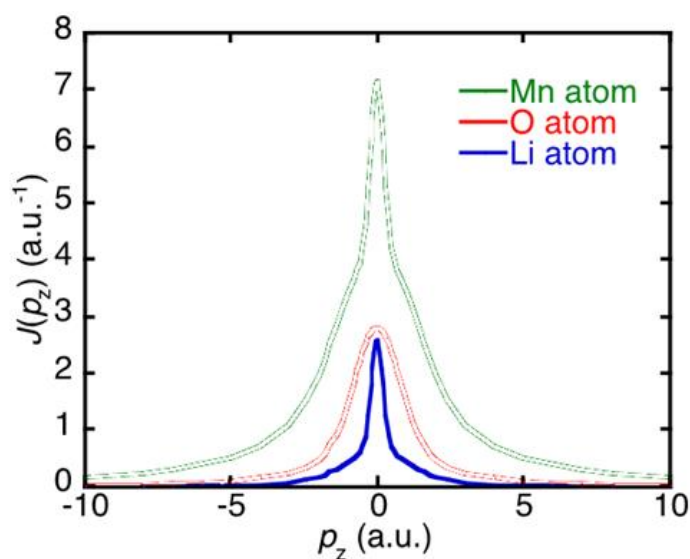


Fig. 2-3-3.原子モデルのコンプトンプロファイル

Fig.2-3-3 はリチウムの原子モデルのコンプトンプロファイルである。このコンプトンプロファイルの運動量 p_z に着目すると、およそ $p_z = -1 \sim +1$ a.u. の範囲でコンプトンプロファイルの値が大きく変化していることがわかる。また、リチウムのコンプトンプロファイルがおよそ $p_z = -5 \sim +5$ a.u. の範囲に存在していることがわかる。ここで、化学結合に伴うリチウムの運動量変化を考慮して S-parameter の d_2 、 d_3 の値を $d_2 = d_3 = 1$ a.u. に、 d_1 、 d_4 の値を $d_1 = d_4 = 5$ a.u. に設定する。

Fig.2-1-4 に実験から得られた Li_xMnO_2 ($x=0.5, 1.1, 1.2$) のコンプトンプロファイルを示す。Li 量が多くなるにつれてコンプトンプロファイルのピークが高くなることがわかる。さらに、Fig.2-3-4 に化学的に Li 量を変えた $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ を使用して S-parameter 解析法から求めた S-parameter と $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ のリチウム濃度の関係を示した。青点は Hartree-Fock 法による理論計算、緑点は KKR-CPA 法(バンド計算)による理論計算、黄点は DFT(密度汎関数法)による理論計算、赤点が実験から得られた S-parameter である。ここから、実験結果の S-parameter とリチウム濃度は線形関係にあるということが確認できた。また、理論計算から求めた S-parameter とリチウム濃度も線形関係を再現することがわかった。よって、以後 S-parameter 解析を使用していく。

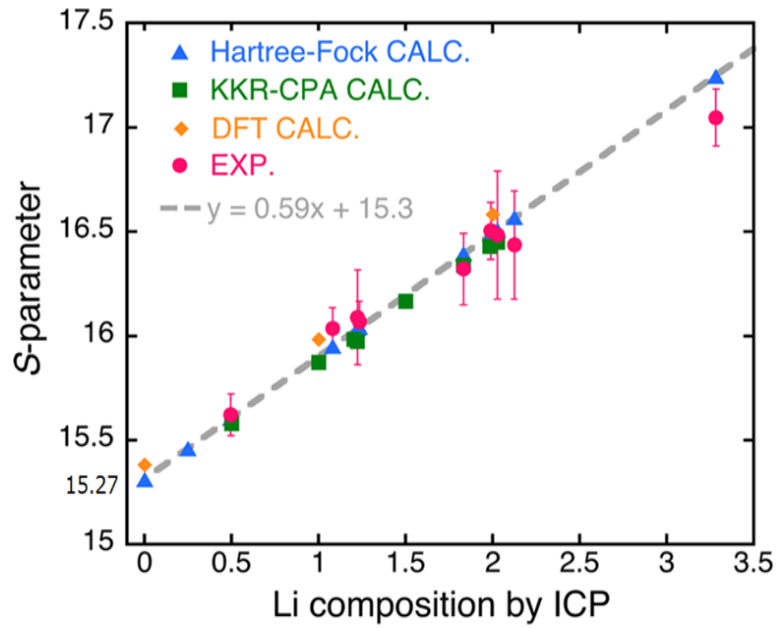


Fig. 2-3-5 .S-parameter と Li_xMnO_2 のリチウム濃度の関係

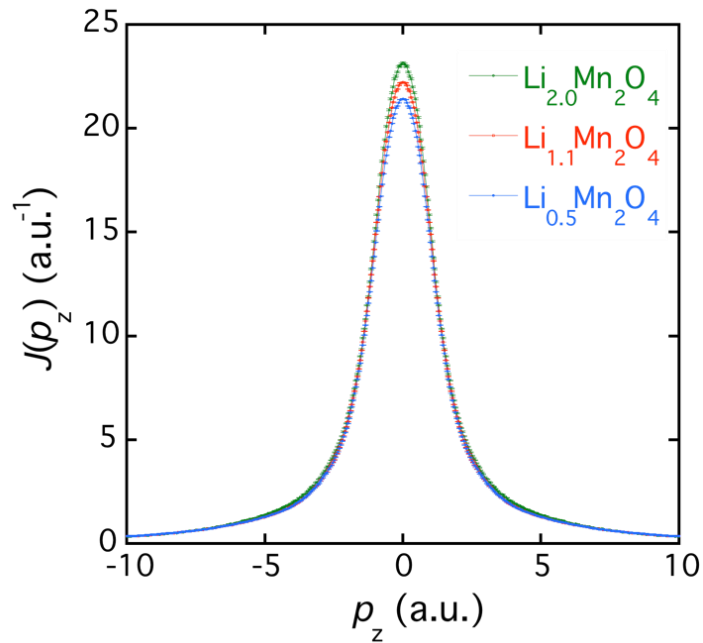


Fig.2-1-4 実験から得られた $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x=0.5, 1.1, 1.2$) のコンプトンプロファイル

第3章実験

3-1 コンプトン散乱実験装置

コンプトン散乱実験は、兵庫県の播磨科学公園都市内にある大型放射光施設 SPring-8 の BL08W のステーション A にて行った。BL08W は 100 ～ 120 keV および 180 ～ 300 keV のエネルギー範囲の直線偏光あるいは楕円偏光された X 線を利用でき、コンプトン散乱法、および、磁気コンプトン散乱法を行うことができる。コンプトン散乱法は、物質のフェルミ面に関する研究に広く適用され、磁気コンプトン散乱は、磁性体の磁気特性に関する研究に広く利用されている。

Fig.3-1-1 に実験装置配置図、Fig.3-1-2 に実験装置概略図を示した。115.56 keV の直線偏光 X 線を試料に入射した。スリットの大きさは、縦 $25 \mu\text{m}$ × 横 $500 \mu\text{m}$ である。散乱角を 90 度とし、散乱 X 線はコリメータを通り、9 素子の Ge 半導体検出器で検出した。コリメータの径は $500 \mu\text{m}$ である。測定局所領域は、「入射 X 線ビームサイズ」と「X 線検出器がピンホールを通して見込む領域」の交差部分となる。測定場所は、試料の後方に配置された X 線カメラを用いて、電池の内部構造の X 線透過像からおおよその位置を決め、その後、入射 X 線に対し試料を走査しながらコンプトン散乱強度を測定することで定めた。

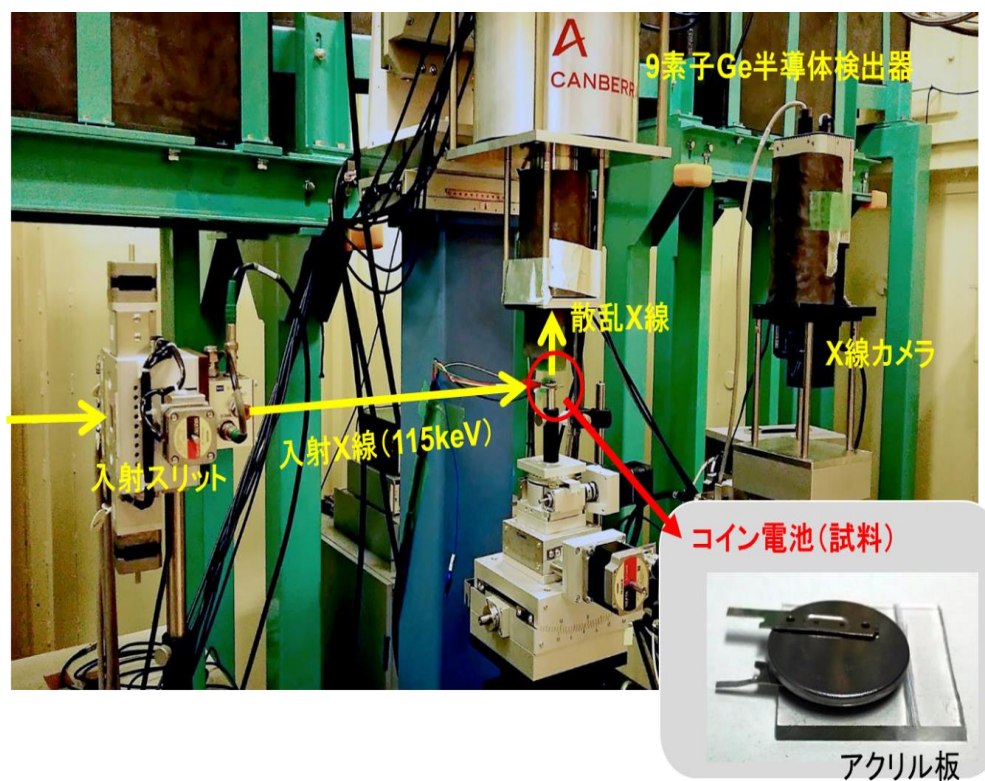


Fig.3-1-1 実験装置図

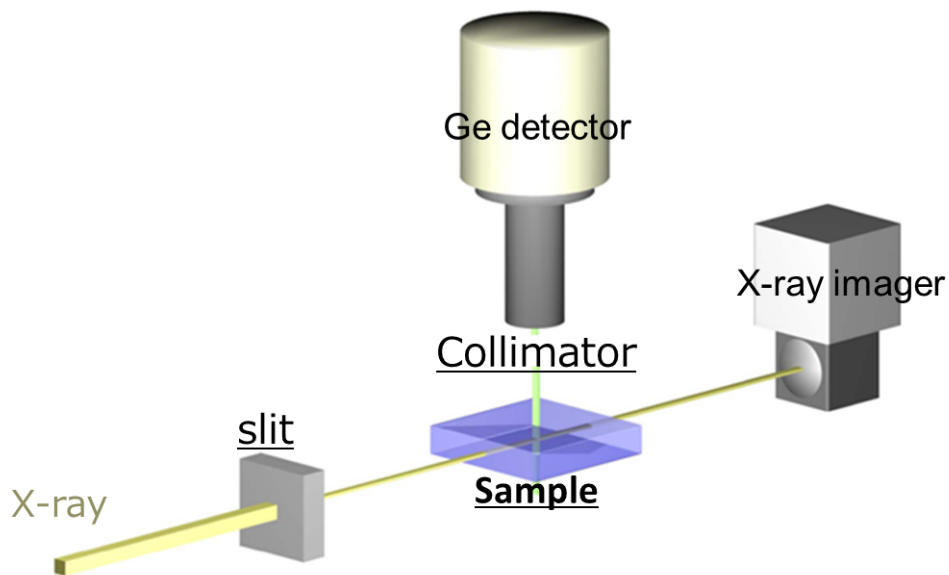


Fig.3-1-2 実験装置概略図

試料は Fig.3-1-3 に示したコイン型リチウムイオン二次電池 (VL2020 パナソニック製) を使用した。Table3-1-1 に VL2020 の仕様を示す。正極材料は V_2O_5 (0.7~0.8mm), 負極材料は LiAl (0.3~0.4mm)、電解液は、ジメトキシエタンである。電池の直径は 20mm、厚さは 2mm である。公称容量は 20mAh であり、これをもとに充放電を行った。Fig.3-1-4 に VL2020 の内部構造を示す。(a) に X 線透過像、(b) 模式図(c)電池分解図である。



| VL2020 (Panasonic製) | |
|---------------------|--------------|
| 正極 | V_2O_5 |
| 負極 | LiAl |
| 電解液 | 1,2-ジメトキシエタン |
| 直径 (mm) | 20 |
| 厚さ (mm) | 2 |
| 公称容量 (mAh) | 20 |
| 充電電圧 (V) | 3.25 ~ 3.55 |
| 終止電圧 (V) | 2.5 |
| 公称電圧 (V) | 3 |

Fig.3-1-3 コイン型リチウムイオン二次電池 VL2020(Panasonic 製)

Table3-1-1 コイン型リチウムイオン二次電池 VL2020 仕様

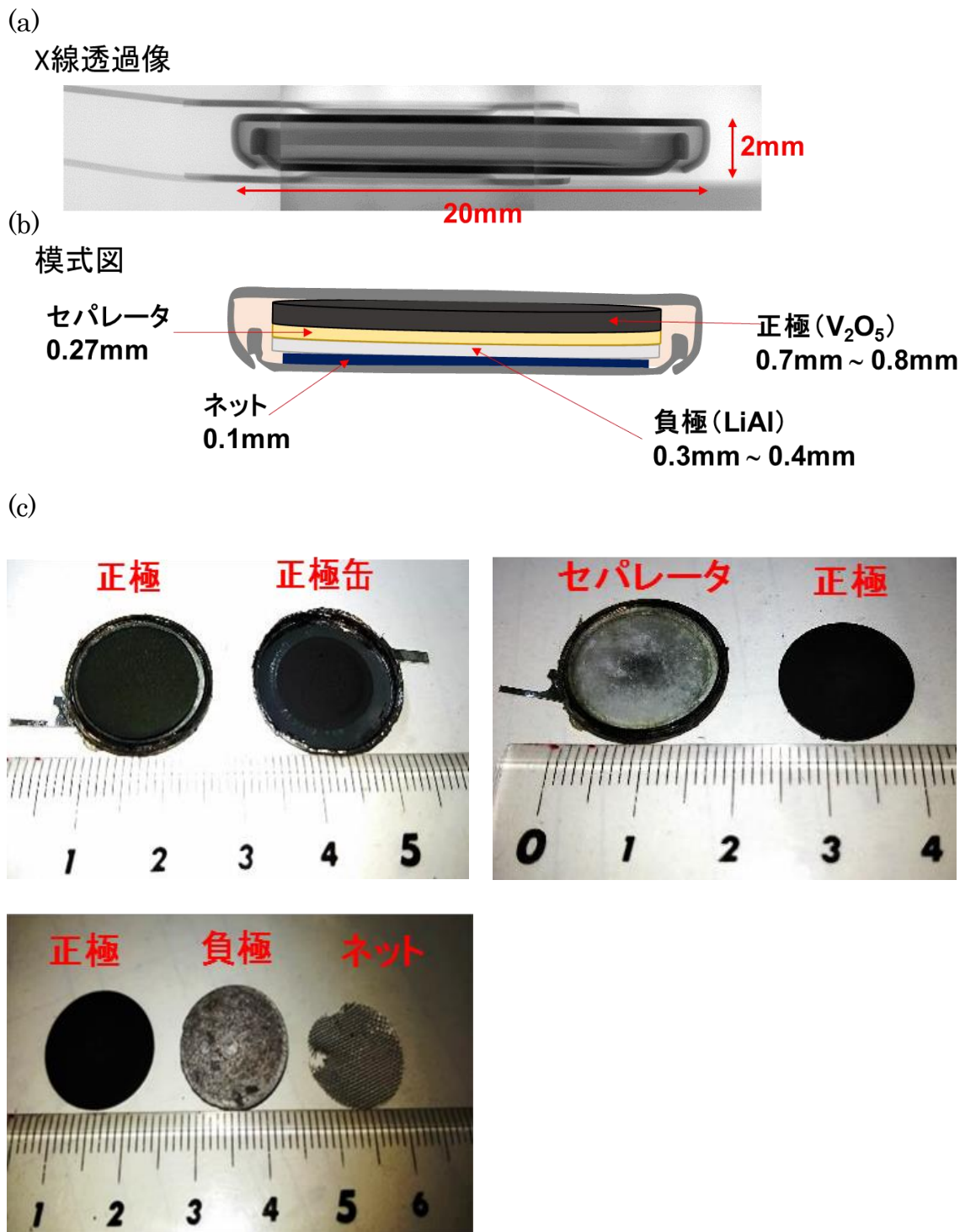


Fig.3-1-4 コイン型リチウムイオン二次電池 VL2020 の内部構造
(a)X線透過像,(b)断面模式図,(c)電池分解後

3-2 実験方法

●充放電中のリチウムイオン二次電池測定

Fig.3-2-1 に実験で行った SOC-Time グラフを示した。SOC とは State Of Charge の略で、電池の充電状態を表している。SOC0 が完全放電、SOC100 が満充電を意味している。今回、ひとつの電池で二つ充放電速さでの実験を行った。1 回目は 0.2C レートで充放電を行ない、2 回目では 1C レートで充放電を行った。ここで C とは充放電の速さのことである。1C レートとは 1 時間で満充電になる充電、または放電の速さのことである。同様に 0.2C は 5 時間で充電または放電を行う。今回使用したコイン型リチウムイオン 2 次電池 (VL2020) は公称容量 20 mAh なので、1C レートでは 20mA を 1 時間定電流充放電した。0.2 C レートでは 4mA を 5 時間で定電流充放電をした。測定は各充電、放電後に行い、合計 4 回測定をした。その測定していた時間を Fig.3-2-1 の赤い部分で示す。また、測定したデータを測定した順に①SOC100,0.2C、②SOC0,0.2C、③SOC100,1C、④SOC0,1C と仮称した。測定位置を Fig.3-2-2 に示す。Fig.3-2-2 は、試料を真上から見た図であり、試料上の奥行き 10 mm、横方向 10 mm の赤点の位置を $x=0,y=0$ と置いた。負極の中心部分を $z=0$ とおいた。0.2C レートで充電し、2 時間のレストをかけた後、測定した。x 方向には+x 方向に 0.5mm 刻みで 10 点を測定、-x 方向にも同様に 10 点、 $x=0$ の点と合計して 21 点測定した。また、そのそれぞれ点から z 方向に 0.025mm 刻みで 30 点、計 630 点測定した。また、1 点あたりの測定時間 60 (sec/point)とした。Fig.3-2-4 は、試料を真横から見た断面図であり、赤い範囲は X 線を照射した部分を表している。最後に、コイン電池全体を計るため、 $x=0,y=0$ で固定したまま、コイン電池の端から 10mm 刻みで z を動かし、207 点測定した(Fig.3-2-4)。このときにおいて、 $z=0$ をコイン電池より下に置いた。尚、充放電をする際にはすべて Electrochemical Measurement System HZ-7000 (Fig3-2-5 北斗電工製) を用いた。

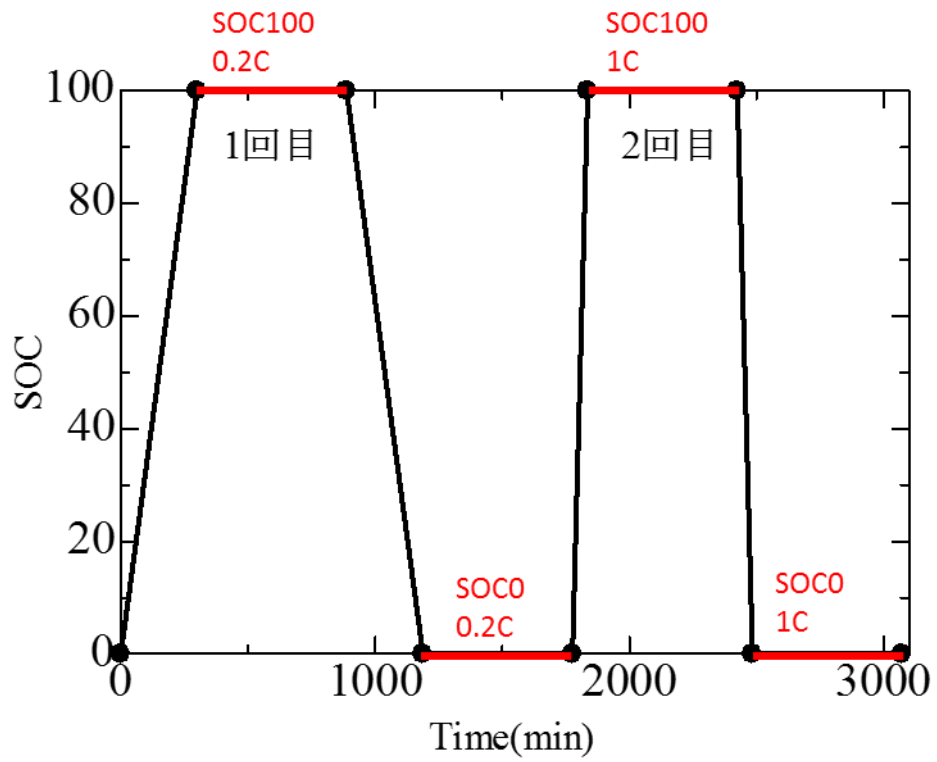


Fig.3-2-1 充放電実験における SOC-T 曲線

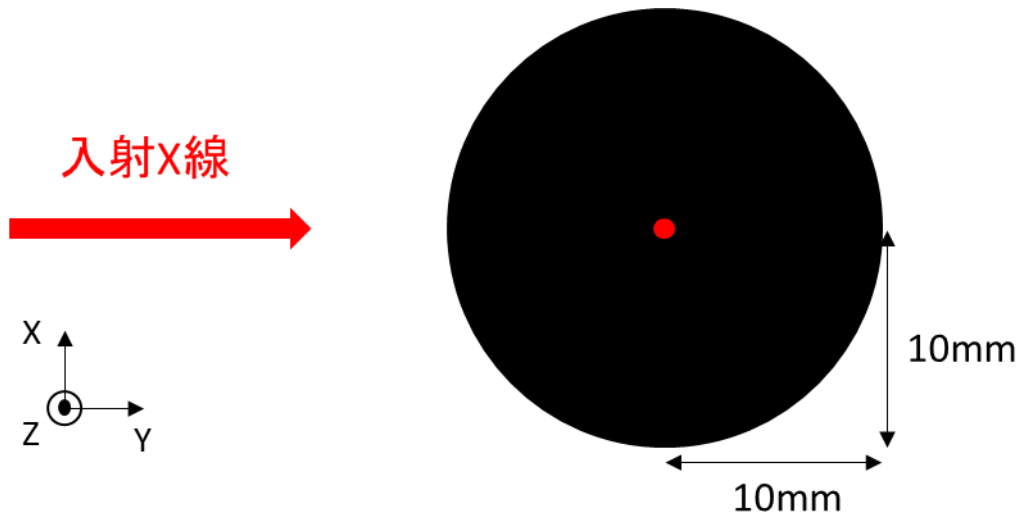


Fig3-2-2 測定位置 (トップビュー)

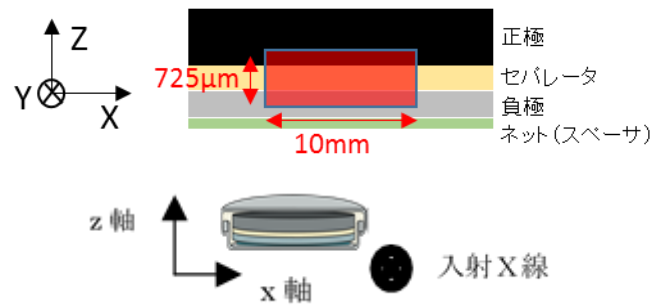


Fig3-2-3 測定位置 (サイドビュー)

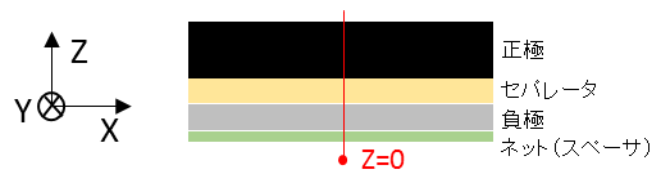


Fig3-2-4.全体部分測定

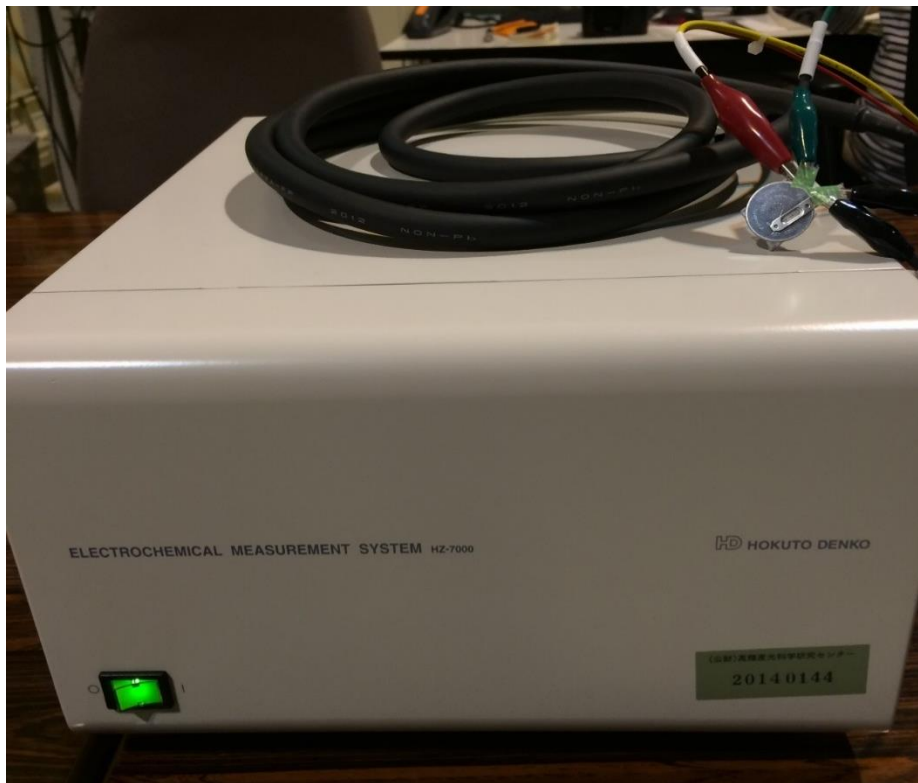


Fig.3-2-4 Electrochemical Measurement System HZ-7000 (北斗電工製)

第4章 結果・考察

4-1 各充放電レートにおける内部構造

4-1 充放電における内部構造の解析はじめに、先の章で示したコイン電池全体を S-parameter で測定したものを Fig4-1-1 に示す。正極部分はおおむね平らであり、材質が均質であることがわかる。対して、負極部分はセパレータから離れるにしたがって S-parameter も小さくなっていることがわかる。この結果から、負極部分は実は材質が均質ではないことが伺える。

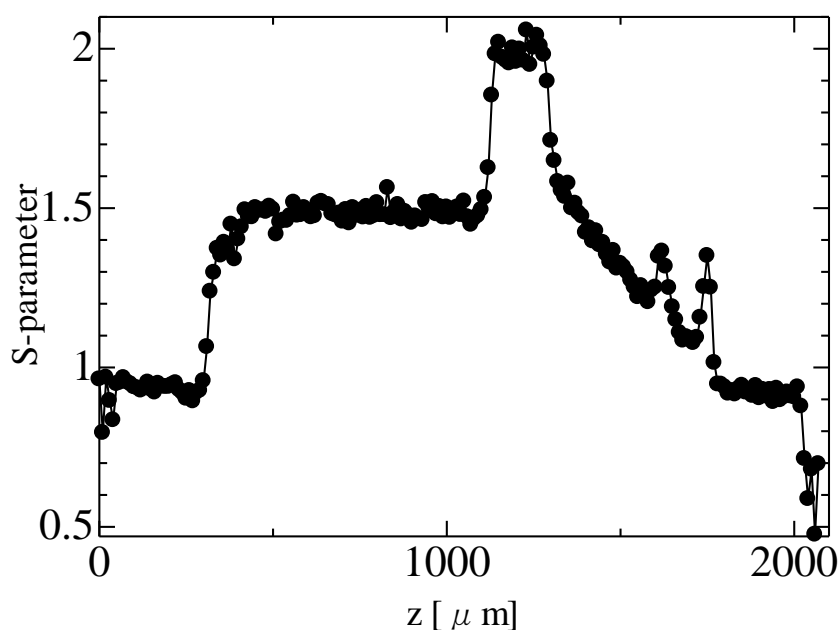


Fig4-1-1 コイン電池全体の S-parameter

次に SOC ごとに S-parameter を用いて電池内分布を測定し、そのセパレータ付近を S-parameter の大きさごとに色分けしたものを Fig.4-1-2, Fig.4-1-3 に示す。

まず Fig.4-1-2 は 0.2C のときの SOC0 と SOC100 との比較である。正極部分を見ると SOC0 の図では全体的に明るく SOC100 の部分では暗くなっている。SOC0 では Li が正極に集まり、SOC100 では出て行くという Li の移動が

見て取れる。また負極側を見ると SOC100 では SOC0 の時よりもセパレータ付近で明るいところが増えており、ここでも Li の移動を確認できる。正極とセパレータの界面を見てみると、SOC0 では $z=500\ \mu\text{m}$ ほどに界面があるのに対し、SOC100 では $z=540\ \mu\text{m}$ ほどのところに界面がある。充電の際 Li が電極を移動するため膨張と収縮が起こり、セパレータの位置がずれる。

次に Fig.4-1-3 は 1C のときの SOC0 と SOC100 との比較である。正極部分を見ると先ほどと同様に SOC0 の図では明るく SOC100 の部分では暗くなっている。ただ 1C で早く放電すると Li が拡散せず、明るいところがまばらになっている。負極側を見ると同様に SOC0 より SOC100 の方が明るいところがセパレータ付近で増えている。しかし 0.2C の時と比べると、セパレータとの界面がぼんやりしている。Li の移動がまだ途中であることが伺える。また正極とセパレータの界面を見てみると、SOC0 では $z=500\ \mu\text{m}$ ほどに界面があるのに対し、SOC100 では $z=540\ \mu\text{m}$ ほどのところに界面がある。この時もセパレータの移動が確認できた。同様に、X 線強度で見たものを Fig.4-1-4, Fig.4-1-5 に示す。正極部分を見ると、SOC0 では SOC100 よりも色が暗くなっている。これは Li が入ってきた分格子が広がり、見かけ上の電子密度が小さくなるためと考えられる。負極部分では SOC0 で明るくなり、SOC100 では暗くなっているので同様の現象が観測されたことがわかる。

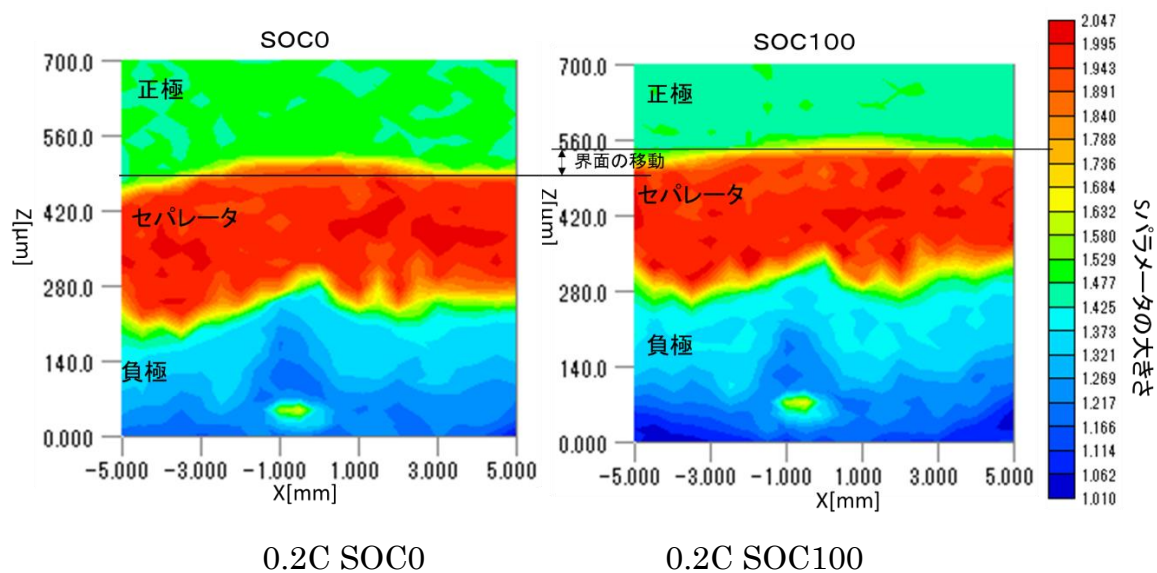
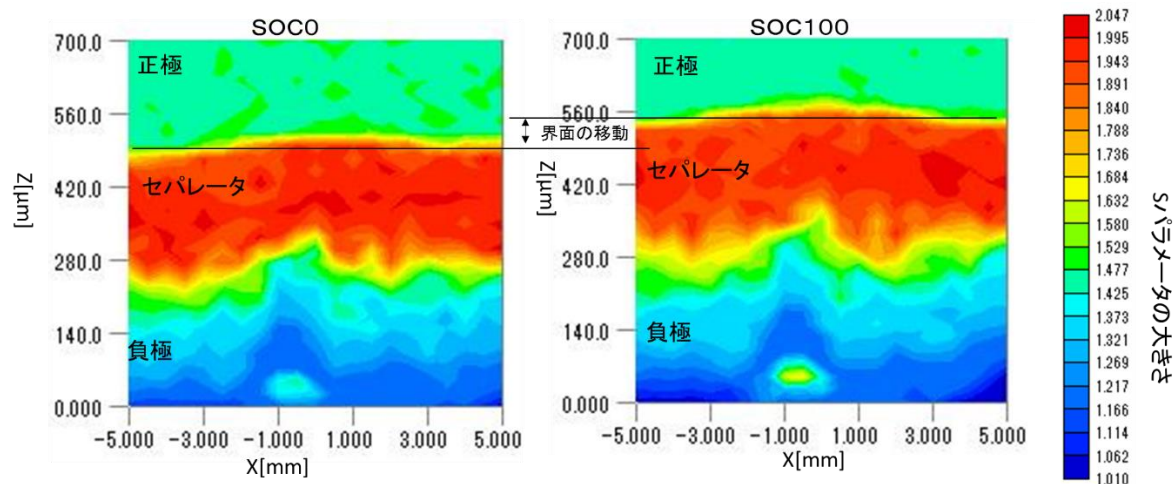


Fig.4-1-2, 0.2C で充放電した電池内部 S-parameter



1C SOC0

1C SOC100

Fig.4-1-3, 1C で充放電した電池内部 S-parameter

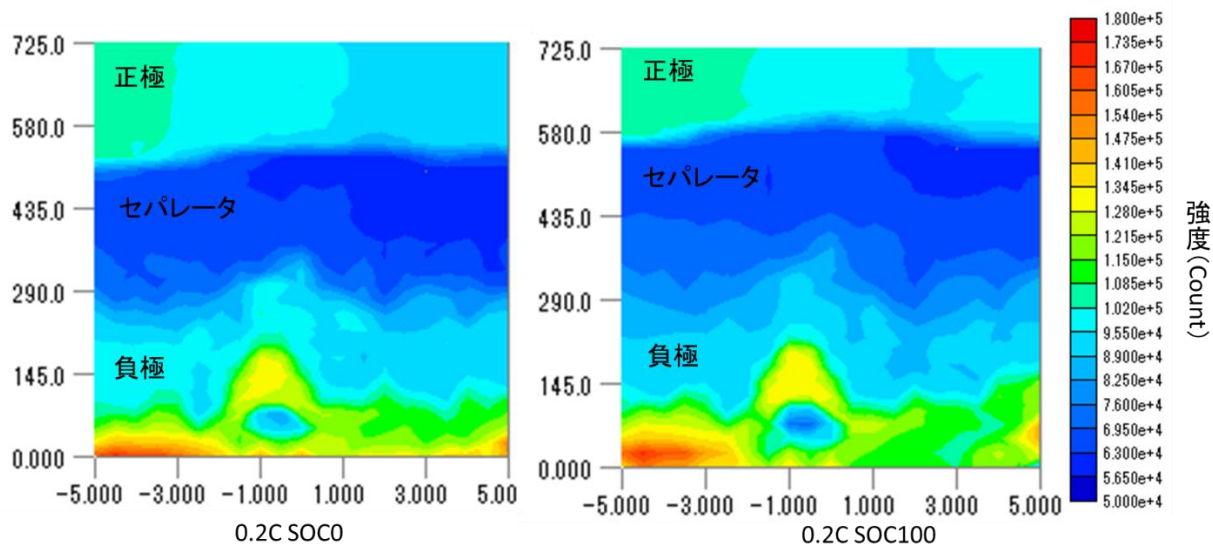


Fig.4-1-4, 0.2C で充放電した電池内部 x 線強度分布

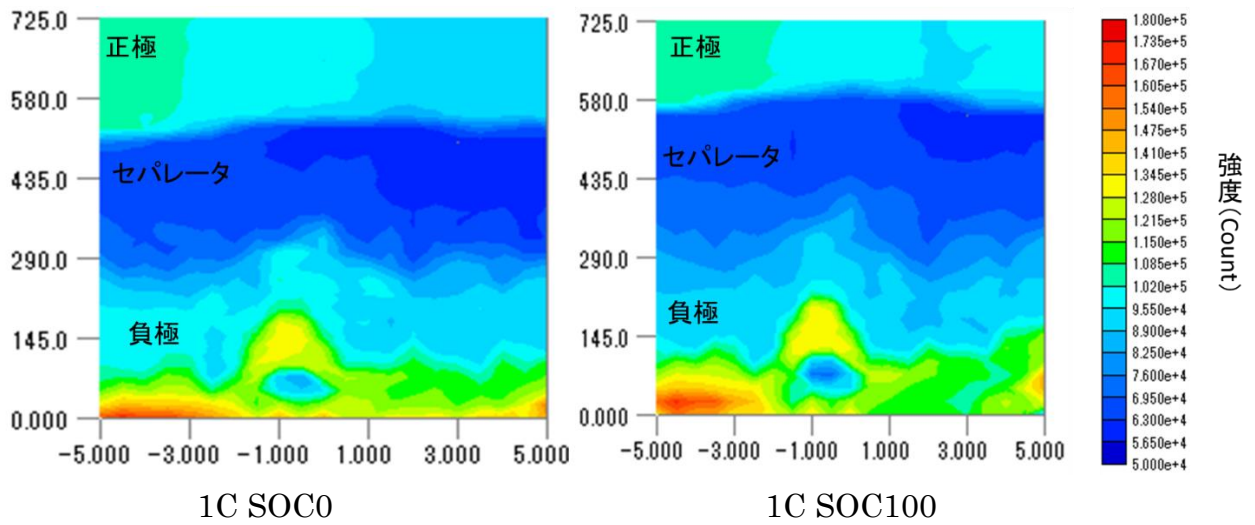


Fig.4-1-5, 1C で充放電した電池内部 x 線強度分布

4-2 画像位置補正

S-parameter から、充放電レートによる正極、および、負極の Li 濃度変化を求めるにあたり、図 4-2-1 に示すように Li が電極に挿入・脱離することで電極材料の体積膨張・収縮するため、比較領域が異なってしまう問題があった。図 4-2-1 は、SOC0 で $x = -5\text{mm}$ 位置での 1C と 0.2C の S-parameter の比較であり、 $z \leq 200 \mu\text{m}$ は正極、 $250 \mu\text{m} \leq z \leq 400 \mu\text{m}$ はセパレータ、 $450 \mu\text{m} \leq z < 600 \mu\text{m}$ は負極に対応する。そこで、負極材料の体積膨張を考慮した補正を行った。負極部分に対し補正を行ったのは、正極材料 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ と負極材料 Li_xAl の体積膨張率を比較した結果、 V_2O_5 から $\text{Li}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ への変化で体積膨張率は、2.2 % [24] であり、Al から LiAl への変化で体積膨張率は、95 % [25] であったためである。

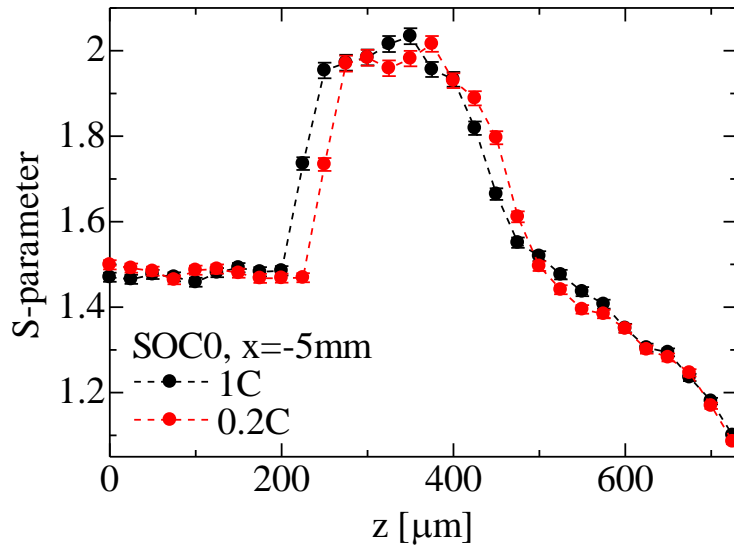


Fig.4-2-1,電極の膨張、収縮とその位置補正

補正手順を以下に示す。なお、補正プログラムを Matlab で作成した。

1. 電極の体積膨張・収縮に関係ない位置 (z_{fix})の決定

Fig. 4-2-1 において、 $z \geq 600 \mu\text{m}$ は電極以外の場所であるため、Li の挿入・脱離に寄与しない。そのため、 $z \geq 600 \mu\text{m}$ (左から 25 点目以降) の領域は、補正の対象外とした。

2. 補正係数の決定

負極の体積膨張の影響を補正するにあたって、式(4-2-1)で示す補正関数を $z = 550 \mu\text{m}$ と $z = 575 \mu\text{m}$ のデータに対して使用した。 $z \leq 550 \mu\text{m}$ のデータは測定間隔と同じ $25 \mu\text{m}$ ずつずらした。

$$z_r = a \cdot z_i^2 \quad (4-2-1)$$

ここで、 z_r は補正後の電池の z 方向の位置、 z_i は、補正前の電池の z 方向の位置、 a は係数である。ここで、係数 a は、 0.2C のデータのセパレータ位置が 1C のデータのセパレータ位置 ($225 \mu\text{m} \leq z \leq 425 \mu\text{m}$) に合うように、Fig. 4-2-2 に示す残差の二乗和が最小となる値を採用した。SOC0 における $x = -5 \text{ mm}$ の場合、係数 a は、 1.747×10^{-3} であった。

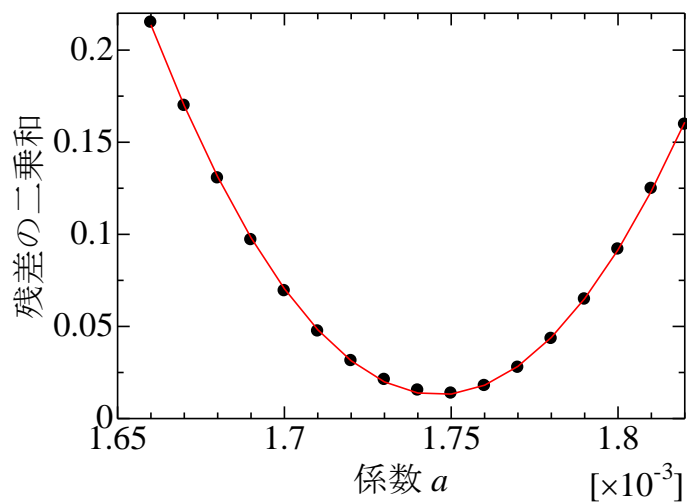


Fig. 4-2-2 係数 a を決めるために用いる残差の二乗和

補正した結果、得られた S-parameter が Fig. 4-2-3 である。1C の時と 0.2C の時でセパレータの位置があっており、負極の膨張を考慮した補正が行えたことが示された。

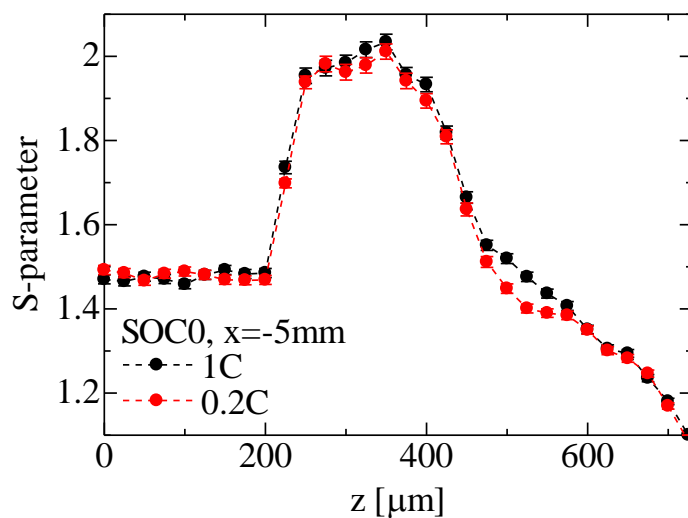


Fig. 4-2-3 補正後の SOC0, $x = -5\text{mm}$ 位置での S-parameter

位置 x が他の場所においても、同様の補正方法を適用した。それぞれの場所において補正に使用した係数を Table 4-2-1 に示す。また、補正に使用したプログラムコードを本論文の付録に添付する。

Table 4-2-1 補正に使用した係数

| x [mm] | z _{fix} | a | 補正関数 使用点 | x [mm] | z _{fix} | a | 補正関数 使用点 |
|--------|------------------|------------------------|-------------|--------|------------------|------------------------|-------------|
| -5 | 25 | 1.747×10 ⁻³ | 2 | 0 | 23 | 1.969×10 ⁻³ | 3 |
| -4.5 | 23 | 1.787×10 ⁻³ | 1 | 0.5 | 23 | 2.009×10 ⁻³ | 3 |
| -4 | 21 | 1.970×10 ⁻³ | 2 | 1 | 23 | 1.988×10 ⁻³ | 3 |
| -3.5 | 22 | 1.850×10 ⁻³ | 1 | 1.5 | 補正なし | | |
| -3 | 21 | 2.020×10 ⁻³ | 2 | 2 | | | |
| -2.5 | 補正なし | | | 2.5 | 24 | 1.735×10 ⁻³ | 1 |
| -2 | 24 | 1.757×10 ⁻³ | 1 | 3 | 24 | 1.748×10 ⁻³ | 1 |
| -1.5 | 22 | 1.971×10 ⁻³ | 2 | 3.5 | 24 | 1.759×10 ⁻³ | 1 |
| -1 | 22 | 1.863×10 ⁻³ | 1 | 4 | 24 | 1.749×10 ⁻³ | 1 |
| -0.5 | 23 | 1.987×10 ⁻³ | 3 | 4.5 | 25 | 1.789×10 ⁻³ | 2 |
| | | | | 5 | 25 | 1.791×10 ⁻³ | 2 |

上記の図では Li の移動により、セパレータの位置がずれてしまっているため、2つのデータを見比べる際に不都合がある。そこで、得られたデータから補正関数を作り、補正した。結果をまず Fig.4-2-1 に示す。どれだけずれているかを見積もるために、 $y = ax^2$ の関数のデータを使った。ここで、x は補正する前の z の値で、y は補正後の z の値である。係数 a は、0.2C のときのセパレータの位置が 1C のときのセパレータの位置に合うように最小二乗法で決めた。

4-3 各充放電レートにおける内部構造の比較

Fig.4-3-1, Fig4-3-2 は、先に示した S-parameter の図を位置補正した後、各 SOC ごとに 1C のデータと 0.2C のデータの差分を表したものである。均一な反応が起きれば広い範囲で緑色になる。しかし負極部分では各 SOC でも中央付近に赤い部分が表示されている。この部分は 1C で充放電した際、0.2C で充放電した時より Li が多く集まっていることを示している。つまり、早い充電

では不均一反応が促進されることを示している。また、この傾向は SOC0 より SOC100 のほうが強く現れており、充電時のほうが不均一反応が起こりやすいことがわかる。また、負極のセパレータよりの部分で大きなばらつきが起きていることがわかる。

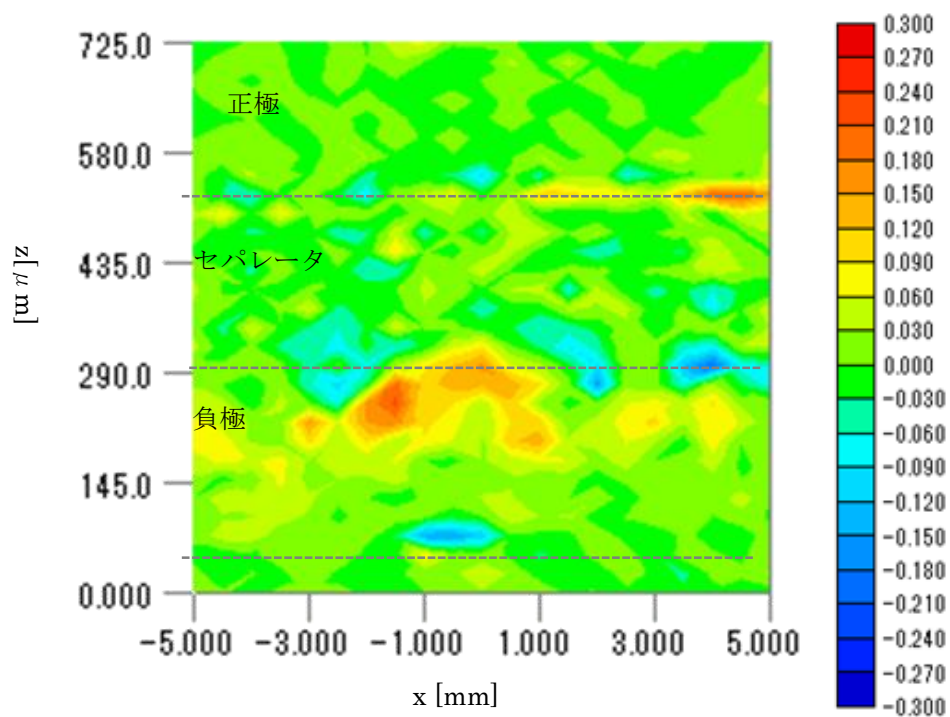


Fig.4-3-1.SOC0 における 1C-0.2C の ΔS -parameter

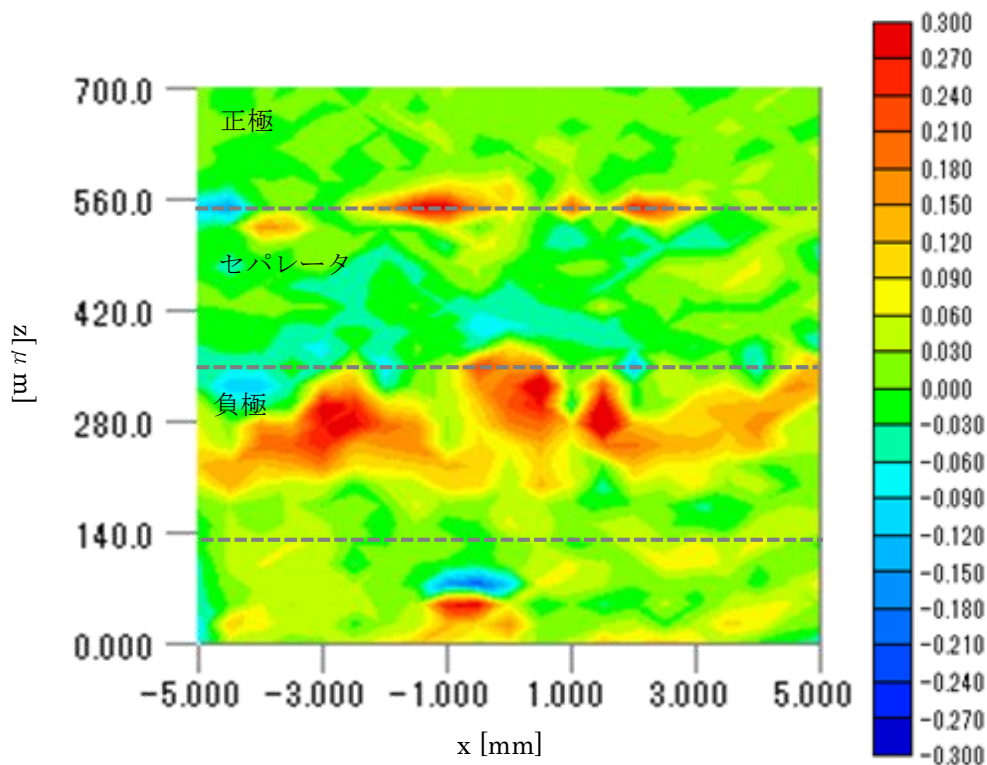


Fig.4-3-2.SOC100 における 1C-0.2C の ΔS -parameter

また、Fig.4-3-3 では Fig.4-3-1, Fig.4-3-2 の画像の下に $x=-3, x=5$ ラインでの S-parameter を表示している。 $x=-3$ のラインでは、負極部分で 1C のほうが多く Li を取り入れており、反応が異なることがわかる。この傾向は SOC0 より SOC100 の方が強くあらわれている。しかし、 $x=5$ のラインでは SOC0, SOC100 とともに 1C と 0.2C の S-parameter にあまり違いはなく反応に違いはない。このことから場所によって、Li が入っていきやすい部分と、そうでない部分が存在していることが確認できた。

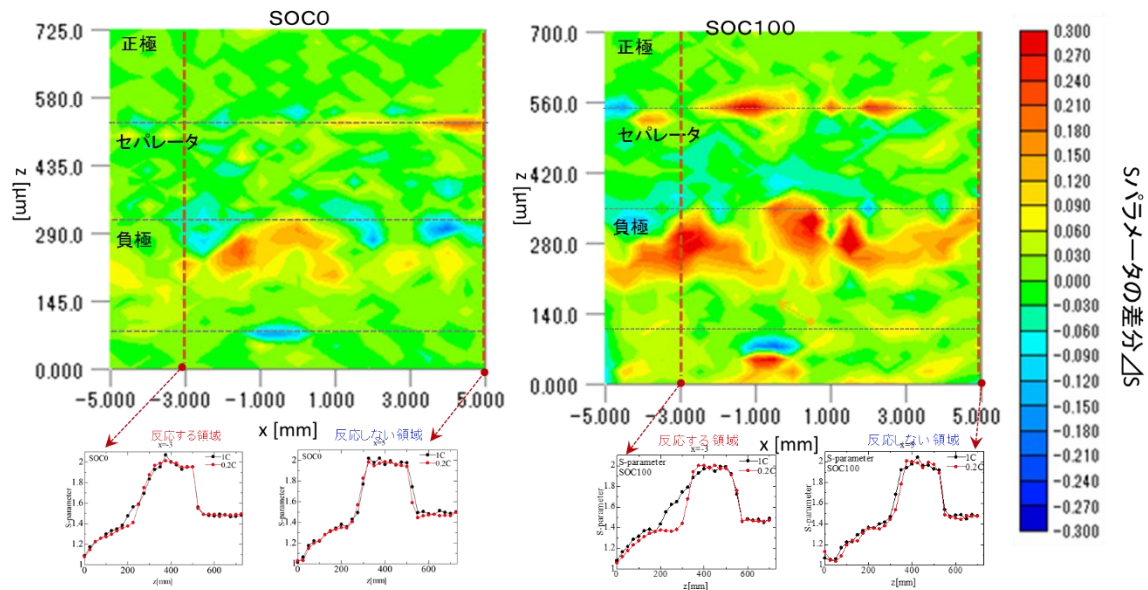


Fig.4-3-4.場所による反応の違い

先に紹介した鈴木らの先行研究[10]により電極材料と S-parameter から Li の濃度が割り出せる。Fig4-1-10 に今回使用した検量線を載せる。

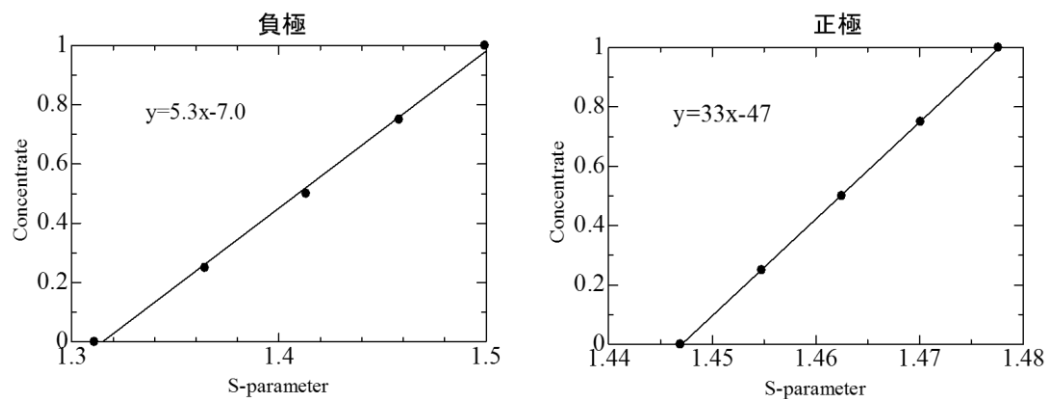


Fig4-3-5.S-parameter-濃度変換式

Fig.4-1-2, Fig.4-1-3 の図を位置補正した後、先の検量線を用いて各 x ラインでの正極部分数点の平均、または負極部分数点の平均をとり、Li の濃度に置き換えた。Li 濃度グラフが Fig4-3-6, Fig4-3-7、平均した範囲を Fig4-3-8, Fig4-3-9 に示す。Fig4-3-6 では負極部分の Li 濃度を表している。1C のほうが 0.2C より濃度が高くなっている。平均した部分がセパレータに近い部分なので 1C では Li が拡散せずセパレータ付近にとどまっているためと考えられる。またこのグラフの平均、標準偏差を Fig4-3-10 に示す。このことから、0.2C よりも 1C のほうがばらつきが大きく、また SOC0 より、SOC100 のほうがばらつき

が大きいことがわかった。ただし、 $x=-1$ 負極部分は上手く測れておらず特異点となってしまうため、この部分を省いて標準偏差を計算した。

Fig4-3-7では正極部分のLi濃度を表している。SOC0では1Cと0.2Cの違いはあまりなく、均一に拡散していることがわかる。またこのグラフの平均、標準偏差をFig4-3-10に示す。SOC0では平均、標準偏差共に大きな違いはなかった。しかし、SOC100では1Cの方が濃度が高く、ばらつきも大きいことがわかった。ここから、正極でも0.2Cよりも1Cのほうがばらつきが大きく、またSOC0より、SOC100のほうがばらつきが大きいことがわかった。

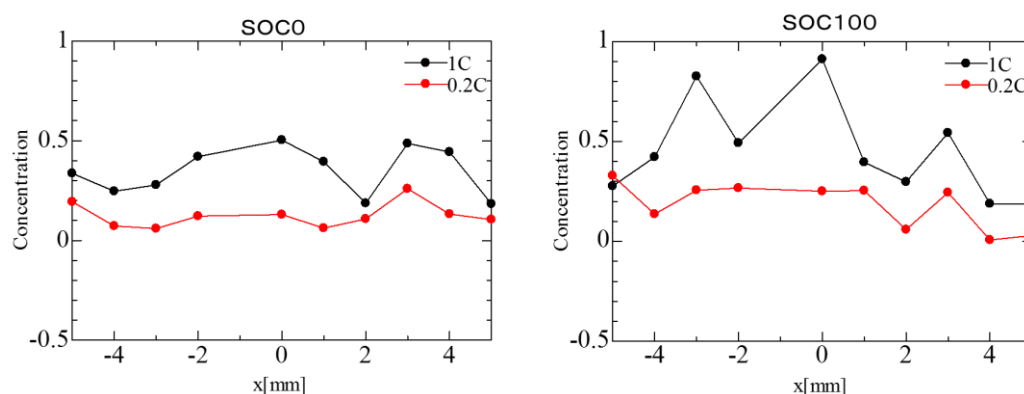


Fig4-3-6. 0.2C と 1C における負極部分の Li 濃度およびばらつき

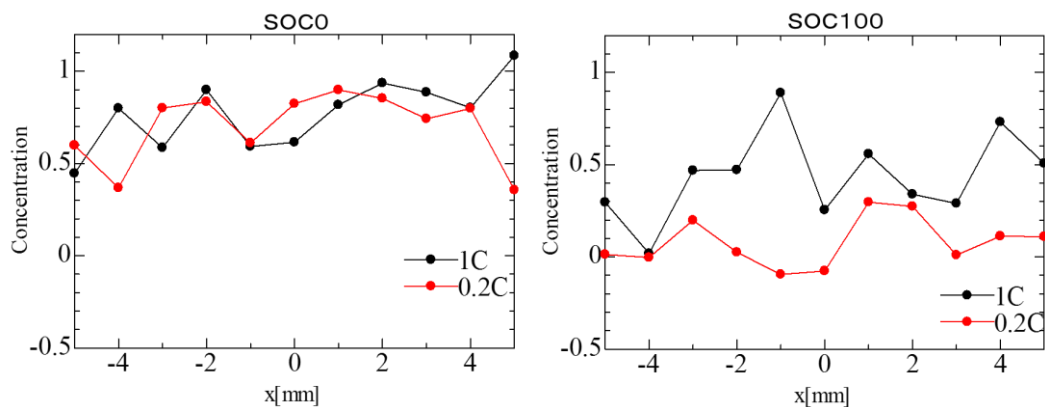


Fig4-3-7. 0.2C と 1C における正極部分の Li 濃度およびばらつき

| 負極 | | | | |
|--------|--------------|-----|--------|-----|
| x [mm] | SOC0 | | SOC100 | |
| | z [μ m] | | | |
| | 始点 | 終点 | 始点 | 終点 |
| -5 | 75 | 200 | 75 | 200 |
| -4 | 100 | 175 | 100 | 225 |
| -3 | 100 | 200 | 150 | 250 |
| -2 | 100 | 225 | 100 | 225 |
| -1 | 200 | 275 | 200 | 275 |
| 0 | 175 | 300 | 200 | 325 |
| 1 | 125 | 225 | 125 | 225 |
| 2 | 150 | 200 | 125 | 200 |
| 3 | 125 | 250 | 125 | 250 |
| 4 | 150 | 225 | 125 | 225 |
| 5 | 150 | 225 | 150 | 250 |

Fig4-3-8.負極平均した範囲

| 正極 | | | | |
|--------|--------------|-----|--------|-----|
| x [mm] | SOC0 | | SOC100 | |
| | z [μ m] | | | |
| | 始点 | 終点 | 始点 | 終点 |
| -5 | 550 | 725 | 600 | 700 |
| -4 | 550 | 725 | 575 | 700 |
| -3 | 575 | 725 | 600 | 700 |
| -2 | 575 | 725 | 600 | 700 |
| -1 | 575 | 725 | 625 | 700 |
| 0 | 600 | 725 | 625 | 700 |
| 1 | 575 | 725 | 625 | 700 |
| 2 | 575 | 725 | 600 | 700 |
| 3 | 575 | 725 | 600 | 700 |
| 4 | 575 | 725 | 600 | 700 |
| 5 | 575 | 725 | 600 | 700 |

Fig4-3-9.正極平均した範囲

| | 平均 | | 標準偏差 | |
|-----------|------|-------|------|-------|
| | 1C | 0.2C | 1C | 0.2C |
| 負極 SOC0 | 0.35 | 0.12 | 0.12 | 0.062 |
| 負極 SOC100 | 0.45 | 0.18 | 0.25 | 0.12 |
| 正極 SOC0 | 0.77 | 0.7 | 0.19 | 0.19 |
| 正極 SOC100 | 0.44 | 0.079 | 0.24 | 0.13 |

Fig4-3-10.Li 濃度グラフの平均、標準偏差

第 5 章 結論

コイン型リチウムイオン電池を 2 つのレートで充放電し、その反応分布を観測および比較をした。その結果以下のことがわかった。

- 正極、負極ともに充放電レートが $0.2C$ の時より、 $1C$ の時のほうがばらつきが大きくなることがわかった。
- SOC100 のほうが SOC0 の時よりばらつきが大きくなることもわかった。
- 場所によっても反応の様子が変わっていることも観測できた。

付録：

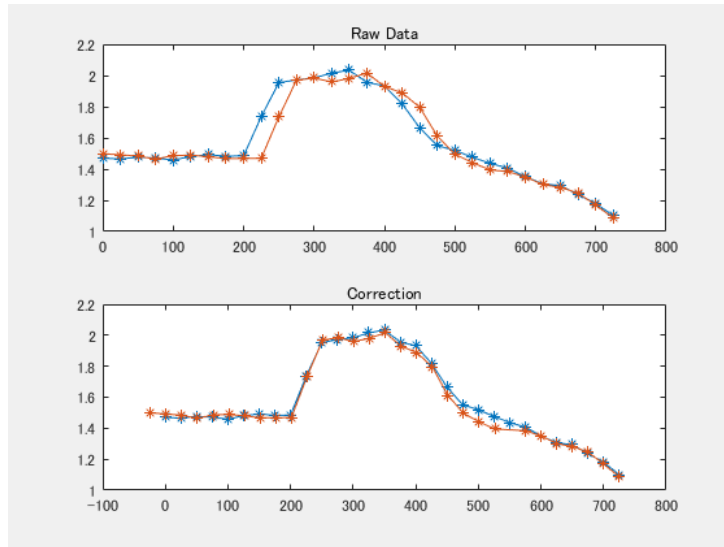
補正に使用したプログラムコードは以下の通りである。なお、本プログラムは Matlab で作成した。

```
clear
#####xposition, 1C#####, 0.2C###
#####
start_pls = 0;
stop_pls = 725;
step = 25;
#####
fix_z = 25; #####
a = 0.00174; #####
chg_num = 2; #####

%File Open
rData = importfile("VL_test.txt");
refData(:, 1) = table2array(rData(:, 1));
refData(:, 2) = table2array(rData(:, 2));
rawData = table2array(rData(:, 3));
nData = size(rData(:,1));

%Correction for x-axis data
fix_x = refData(fix_z:nData(1,1), 1);
x1 = correction_x(fix_z, fix_x, a, chg_num, refData);

subplot(2,1,1)
plot(refData(:, 1), refData(:,2), '-*', refData(:, 1), rawData, '-*')
title('Raw Data')
subplot(2,1,2)
plot(refData(:, 1), refData(:,2), '-*', x1, rawData, '-*')
title('Correction')
```



#####

```

p=1;
for r = a-0.00008: 0.00001: a+0.00008
    for i = 1: chg_num
        vx(i,1) = r*refData(fix_z-i, 1)^2;
    end

    for i = 1: fix_z-chg_num-1
        vx2(i,1) = vx(chg_num)-(fix_z*i);
    end
    vx(:,1) = flipud(vx(:,1));
    vx2(:,1) = flipud(vx2(:,1));
    x1 = vertcat(vx2, vx, fix_x);

    %Linear interpolation
    data1 = linear_interpolation(x1, rawData, start_pls, stop_pls,
    step);

    resid(p,1) = r;
    resid(p,2) = sum((data1(9:21,2)-refData(9:21,2)).^2);
    p = p+1;
end

cfite = polyfit(resid(:,1), resid(:,2), 2);

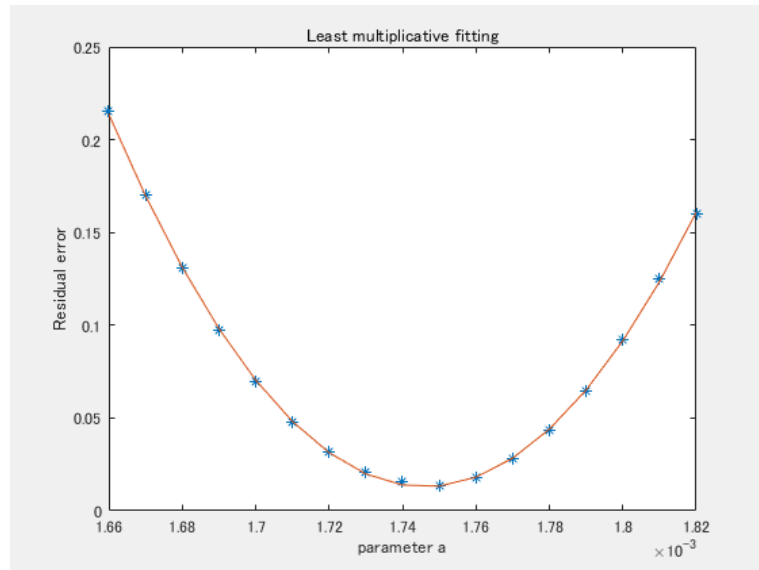
```

```

vfit = polyval(cfit, resid(:,1));
clb_a = -cfit(1,2)/(2*cfit(1,1));

figure
plot(resid(:,1), resid(:,2), '*', resid(:,1), vfit);
title('Least multiplicative fitting')
xlabel('parameter a')
ylabel('Residual error')

```



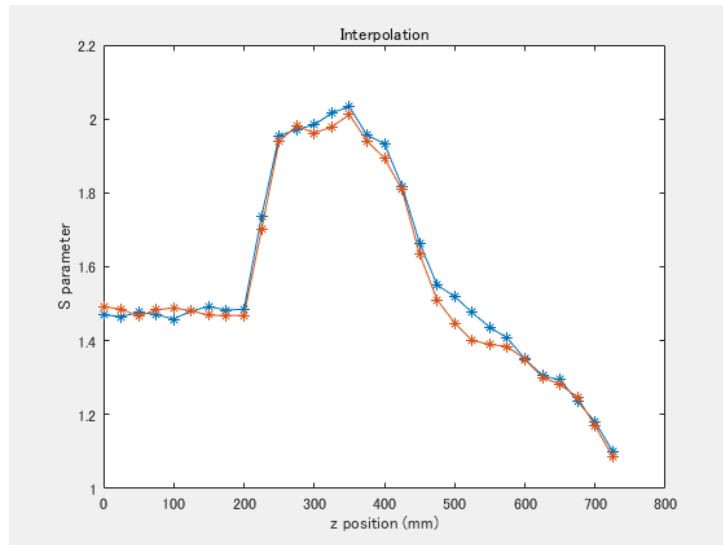
```

%Correction for x-axis data
x2 = correction_x(fix_z, fix_x, clb_a, chg_num, refData);

%Linear interpolation
data2 = linear_interpolation(x2, rawData, start_pls, stop_pls, step);

figure
plot(refData(:, 1), refData(:,2), '-*', data2(:,1), data2(:,2), '-*')
title('Interpolation')
xlabel('z position (mm)')
ylabel('S parameter')

```



Published with MATLAB® R2017b

参考文献

- [1] NEDO 二次電池ロードマップ 2013
(www.nedo.go.jp/content/100535728.pdf)
- [2] S. Taminato, M. Yonemura, S. Shiotani, T. Kamiyama, S. Torii, M. Nagao, Y. Ishikawa, K. Mori, T. Fukunaga, Y. Onodera, T. Naka, M. Morishima, Y. Ukyo, D. S. Adipranoto, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, K. Suzuki, M. Hirayama and R. Kanno, *Sci. Rep.* **6**, 28843 (2016).
- [3] F. Ding, W. Xu, G. L. Graff, J. Zhang, M. L. Sushko, X. Chen, Y. Shao, M. H. Engelhard, Z. Nie, J. Xiao, X. Liu, P. V. Sushko, J. Liu and J. G. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 4450-4456 (2013).
- [4] M. Katayama, K. Sumiwaka, R. Miyahara, H. Yamashige, H. Arai, Y. Uchimoto, T. Ohta, Y. Inada and Z. Ogumi, *J. Power Sources* **269**, 994 (2014).
- [5] S. Chandrashekar, N. M. Trease, H. J. Chang, L. -S. Du, C. P. Grey and A. Jerschow, *Nat. Mater.* **11**, 311 (2012).
- [6] K. Krishenbaum, D. C. Back, C. Y. Lee, Z. Zhong, K. J. Takeuchi, A. C. Maruschilok and E. S. Takeuchi, *Science* **347**, 149 (2015).
- [7] K. Mima, R. Gnzalez-Arrabal, H. Azuma, A. Yamazaki, C. Okuda, Y. Ukyo, H. Sawada, K. Fujita, Y. Kato, J. M. Perlado and S. Nakai, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **290**, 79 (2012).
- [8] T. Nishi, H. Nakai and A. Kita, *J. Electrochem. Soc.* **160**, A1785 (2013).
- [9] H. Hori, M. Shikano, H. Kobayashi, S. Koike, H. Sakabe, Y. Saito, K. Tatsumi, H. Yoshikawa and E. Ikenaga, *J. Power Sources* **242**, 844 (2013).
- [10] X.-L. Wang, K. An, L. Cai, Z. Feng, S. E. Nagler, C. Daniel, K. J. Rhodes, A. D. Stoica, H. D. Skorpenske, C. Liang, W. Zhang, J. Kim, Y. Qi and S. J. Harris, *Sci. Rep.* **2**, 747 (2012).
- [11] M. Itou, Y. Orikasa, Y. Gogyo, K. Suzuki, H. Sakurai, Y. Uchimoto and Y. Sakurai, *J. Synchrotron Rad.* **22**, 161 (2015).
- [12] K. Suzuki, B. barbiellini, Y. Orikasa, S. Kaprzyk, M. Itou, K. Yamamoto, Y. J. Wang, H. Hafiz, Y. Uchimoto, A. Bansil, Y. Sakurai and H. Sakurai, *J. Appl. Phys.* **119**, 025103 (2016).
- [13] 小泉昭久, 伊藤真義, 櫻井吉晴, 放射光, Vol.25 No.3, pp.153-164 (2012).
- [13] 伊藤文武, 櫻井浩: まてりあ, 33(1994)、「解説」別刷
- [14] 坂井信彦: 応用物理, 61(1992), 226,
- [15] 坂井信彦: マック・サイエンス技報, 4(1990), Dec

- [16] 櫻井浩：群馬大学工学研究科博士学位論文、平成 5 年 3 月
- [17] M. J. Cooper, P. E. Mijnarends, N. Shiotani, N. Sakai, A. Bansil, X-Ray Compton scattering, Oxford Univ. Press pp.22-69 (2004).
- [18] 鈴木宏輔, 櫻井浩, リチウムイオン二次電池の長期信頼性と性能の確保
2016 年 10 月 27 日 第 1 版第 1 刷 発行
- [19] 石川泰己：群馬大学大学院理工学府修士論文、平成 27 年 3 月
- [20] 鈴木操士：群馬大学大学院理工学府修士論文、平成 28 年 3 月
- [21] R. Ribberfors, Phys. Rev. B **12**, 2067-2074 (1975).
- [22] National Institute of Standards and Technology (NIST),
<https://www.nist.gov>
- [23] F. Biggs, L. Mendelson and J. B. Mann, At. Data Nucl. Data Tables **16**,
201-309 (1975).
- [24] V. L. Voikov, G. S. Zakharova and M. V. Kuzbetsov, Ross. J. Inorg. Chem.,
39, 1808-1813 (1994), F. Wächter, F. Krumeich, R. Nesper, Chem. Eur. J.,
20, 5202-5208 (2014).
- [25] J. Morales, R. Trócoli, S. Franger and J. Santos-Peña, Electrochem. Acta.,
55, 3075-3082 (2010).

学会発表および論文

金井 峻、鈴木 宏輔、折笠 有基、内本 喜晴、辻 成希、櫻井 吉晴、櫻井 浩、コンプトン散乱を用いたコイン型リチウムイオン二次電池における Li 濃度分布の充放電レート依存性の観測、第 31 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、つくば国際会議場（茨木県）2018 年 01 月 09 日-11 日

謝辞

本研究の実験、解析を進める上で大変多くの御指導と御鞭撻を賜り、また、本論文において始終適切なお指導を頂きました、群馬大学理工学府櫻井浩教授に心より感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

本研究において、始終適切な御指導と御鞭撻を賜りました、群馬大学理工学府鈴木宏輔助教授に心より感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

本研究において、多くの御指導と御鞭撻を賜りました群馬大学理工学府伊藤正久教授、古澤伸一准教授に心より感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

本研究について、多くの有益な助言と御指導を頂きました加藤忠研究員、星和志研究員に深く感謝いたします。

実験を行った SPring-8 BL08W の担当者である伊藤真義先生と櫻井吉晴先生には大変多くの御協力と御助言を賜りました。また、HZ-700 の使い方を(株)トヨタ自動車の山重寿夫博士に教えて頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

最後に、日頃より多くの御協力と激励を頂きました群馬大学理工学府櫻井浩研究室、伊藤正久研究室、古澤伸一研究室、後藤民浩研究室の皆様から心から御礼申し上げます。

平成 30 年月日
群馬大学 理工学府 理工学専攻
電子情報・数理教育プログラム
櫻井研究室
修士 2 年 金井 峻