

(様式第5号)

室温から氷点下温度における軽元素材料の三次元構造観察 Visualization experiment using X-ray CT of light element materials at room temperature to sub-zero temperatures

竹谷敏・米山明男
Satoshi Takeya, Akio Yoneyama

産業技術総合研究所・九州シンクロトロン光研究センター
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
SAGA Light Source

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要

本研究では、単色低エネルギーX線（～10 keV）を用いたリチウムイオン電池模擬体の内部構造の高分解能3次元観察法の確立を目的としている。高エネルギーX線領域での吸収率が低い樹脂フィルムや電解質などから構成されるリチウムイオン二次電池について、高コントラストかつ高空間分解能（～数 μm ）の観察手法を検討する。電池関連研究の観点からは、実際の電池で起こる現象をシミュレーションすることが重要であり、そのためには光素子材料のイメージングにおける分解能の向上が現象解明の有力な手段となる。今回の測定では、劣化要因の一つである剥離などの反応により、X線透過率の高いガス層が形成される現象に着目した。10 keVのX線エネルギーと軽元素特有の条件下でのX線CT撮影により、対極に用いたリチウム金属の状態変化を明瞭に捉えた。一方、試料がアルミニウムで覆われている部分は可視化が困難で内部情報が得られないため、今後は基板、蒸着面、セパレータが混在する部分に入射X線が通過しないようなセル設計が必要である。

The purpose of this study is to establish a high-resolution three-dimensional observation method for the internal structure of lithium-ion battery simulants using monochromatic low-energy X-rays (~10 keV). The observation method with high contrast and high spatial resolution (~ several micrometers) will be investigated for lithium-ion batteries composed of resin film and electrolyte, which have low absorption rate in the high-energy X-ray region. From the viewpoint of battery-related research, it is important to simulate the phenomena that occur in actual batteries, and for this purpose, improvement of resolution in imaging of optical element materials is a powerful tool for clarifying the phenomena. In this proposal, we focused on the phenomenon in which a gas layer with high X-ray transmittance is formed due to reactions such as exfoliation, which is one of the degradation factors. 10 keV X-ray energy and X-ray CT imaging under light element specific conditions clearly captured the state change of lithium metal used as the counter electrode. On the other hand, the area where the sample is covered with aluminum is difficult to visualize and no internal information can be obtained, so it is necessary to design the cell so that incident X-rays do not pass through the area where the substrate, deposition surface, and separator are mixed.

2. 背景と目的

カーボンニュートラルの実現に向けたグリーン成長戦略において、軽元素材料の重要性が高まっている。代表的な軽元素材料である有機材料やハイブリット材料の他、リチウムイオン電池の電極、電解質材料などは、低環境負荷社会実現に必須のアイテムである。例えばリチウムイオン電池に関する具体的な課題としては、電極表面での活物質の剥離、電解液分解生成物の堆積、電析によるリチウム金属発生など、劣化リスクが次世代の低電位・高容量負極の普及の障害となる。このような劣化要因の特定に向け、X線CT測定による非破壊内部測定は有効である。しかし、一般に利用されている白色X線を用いた吸収コントラスト像では、軽元素の検出感度は著しく低く、複雑な劣化現象の非破壊観察は困難であった。

本研究では、単色の低エネルギーX線（～10 keV）を用い、リチウムイオン電池模擬試料の内部構造を高精度に三次元観察する手法の確立を目的とする。高エネルギー領域のX線では吸収率の小さな樹脂膜と電解液等により構成されるリチウムイオン電池に対し、高コントラストで高空間分解能（～数 μm ）な観察の方法について検討する。電池に関わる研究との観点からは、実際の電池で生じる現象のシミュレーションになり得るのか否かが重要な鍵となることから、軽元素材料のイメージングにおける解像度向上は、現象解明における強力なツールとなる。

リチウムイオン電池の劣化現象は、電池内部の構成や構成物質が多様で複雑である。具体的には、今回の提案では、劣化の要因の1つである剥離等の反応によりX線透過率の高い気層生成が生成される現象を測定対象とする。剥離現象により生じる空隙が、マイクロフォーカスX線CT測定による高空間分解能測定（空間分解能：数 μm ）により検出可能か？電極間のセパレータや電解液と共存する空隙は可視化可能か？これらについて、エネルギーX線（～10 keV）を用いた単色X線CT計測による測定と検証を行う。さらに、温度制御下での測定も併せて実施することにより、電池構成物質の様々な温度環境下での測定可能性についても検討する。

3. 実験内容

本測定用に開発した、市販の電池を直径2 mmにスケールダウンした「模擬電池試料」を、測定に供する。正極・負極は目的に合わせて自由に組み合わせることが可能で、負極をSiO蒸着膜とし、対極をリチウム(Li)金属にしたハーフセルで実施した。試料は、事前に通電試験を実施済みのものを用いた。劣化の初期段階を検出できるよう、高空間分解能測定により、微細な剥離も捉えることを目指した。ここでは剥離面として、負極表面での蒸着したSiO膜と蒸着基板であるアルミニウムとの間に生じる空隙を想定し、室温での測定を実施した。

X線CT装置は試料位置決め・回転機構、画像検出器、試料冷却用クライオから主に構成される。試料はクライオや検出器とは独立した位置決め機構により、上述の光路に設置する。3次元測定は、試料をX線に対して回転して行った。

測定は、Geコンパクト単色器により単色化したエネルギー10 keVの単色X線を用いて行った（図1）。X線吸収率の小さい電池部材を対象とするため、低エネルギーの単色X線を用いることにより、試料の吸収コントラスト向上を目指した。測定に際し、X線CTの光学系内に設置した冷却システムを図1(下図)に示す。測定では、試料を垂直に自立するような配置とした。

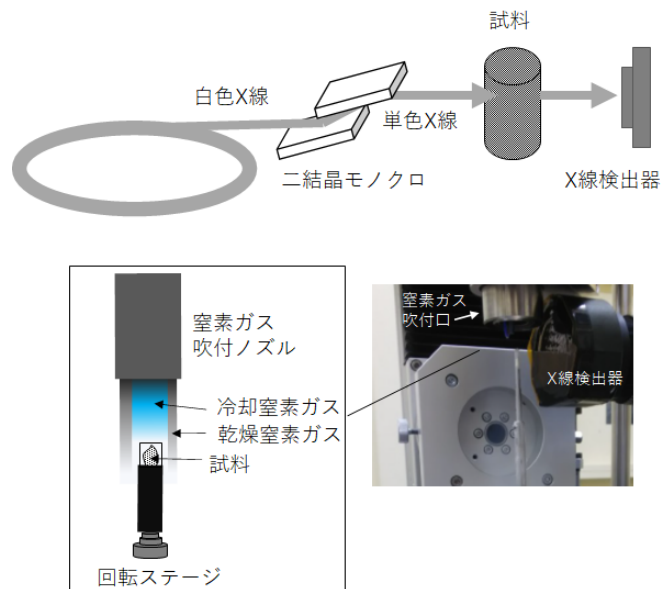


図1 実験系

上図：単色X線CTの計測系

下図：試料温度制御系



図2 X線CT用リチウムイオン電池模擬試料
(左) 概念図、(右) 実物側面写真

4. 実験結果と考察

上記システムにより、吸収コントラスト X 線 CT 像を測定した。試料サイズ直径 2 mm のポリプロピレン (PP) 製円筒型容器に入れた模擬電池を用い、およそ 40 分の測定時間で測定が可能であることを確認した。また、今回は室温下での測定を実施したが、試料冷却用クライオを設置した状態での測定であり、今後は同様の試料で温度制御下での測定が可能であることを確認できた。

X 線 CT 測定用に作成したリチウムイオン電池模擬試料を、図 2 に示す。X 線エネルギーを 10 keV とし、軽元素に特化した条件で X 線 CT 撮影を行った結果、対極として用いたリチウム金属に関し、バルク状から樹脂状への状態変化を鮮明に捉えることができた (図 3)。ここで、各対象物のグレーコントラストの比較を行うと、空気 (密度: $\sim 0 \text{ g/cm}^3$)、PP (密度: $\sim 0.91 \text{ g/cm}^3$)、金属リチウム (密度: 0.53 g/cm^3) の順で白色に近づいている。一方で、金属リチウムの密度は PP よりも小さいことから、金属リチウムと PP のグレースケールが逆転しているように思われる。この点、金属リチウムと電解溶液やアルミニウム等との反応性も考慮し、樹枝状部分の物質組成の検討の必要がある。異なる X 線エネルギーでの測定も併用することにより、試料の X 線吸収率の違いから、試料中の組成変化等についての検証も有効と考える。一方で、2 mm 厚の測定対象に関し、10 keV の X 線エネルギーではリチウム金属は 99% 以上の透過率があるが、アルミニウムの場合では 24% 程度の X 線を透過するのみのため、アルミニウムで試料が覆われた部分に関しては可視化が困難であった。今後、入射 X 線が基板や蒸着面、セパレータなどが混在する領域を通らないよう、高度に平滑化した電極表面の準備や、試料保持機構の設計をしなければならない。

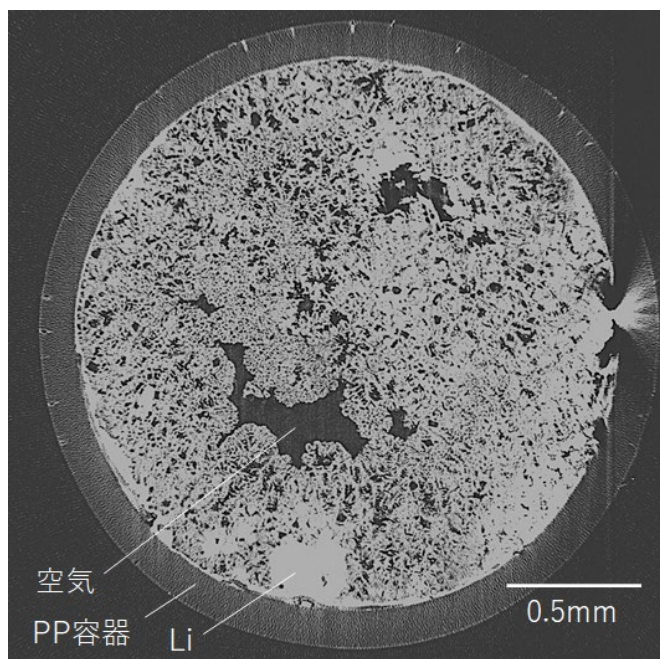


図3 模擬電池試料の断面像

先行研究において、すでに多くの電池内部のイメージング観察が行われている。しかし、主に劣化して利用できなくなった電池を評価してその要因を明らかにすることを目的に実施されてきた。本研究では、利用可能だが劣化の傾向が見られる初期段階での電池の評価を目的としている。電池の劣化は複数の要因により生じるため、電気化学特性でその兆候を捉えやすい剥離現象をターゲットとし、劣化初期段階での内部構造の変化を可視化が期待される。

先行研究において、すでに多くの電池内部のイメージング観察が行われている。しかし、主に劣化して利用できなくなった電池を評価してその要因を明らかにすることを目的に実施されてきた。本研究では、利用可能だが劣化の傾向が見られる初期段階での電池の評価を目的としている。電池の劣化は複数の要因により生じるため、電気化学特性でその兆候を捉えやすい剥離現象をターゲットとし、劣化初期段階での内部構造の変化を可視化が期待される。

5. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- 1) "Phase-contrast X-ray imaging of the gas diffusion layer of fuel cells" S. Takeya, A. Yoneyama, J.

Miyamoto, Y. Gotoh, K. Ueda, K. Hyodo and T. Takeda, J. Synchrotron Rad. 17, 813–816, 2010.

2) “Phase-Contrast X-ray Images of Ice and Water on Carbon Paper for Fuel Cells Measured by Diffraction-Enhanced Imaging Technique” S. Takeya, A. Yoneyama, K. Ueda, K. Hyodo, H. Yamawaki, H. Fujihisa, Y. Gotoh, T. Takeda, Jpn. J. Appl. Phys. 52, 048002, 2013.

3) “X-Ray attenuation and image contrast in the X-ray computed tomography of clathrate hydrates depending on guest species” S. Takeya, S. Muromachi, A. Hachikubo, R. Ohmura, K. Hyodo, A. Yoneyama, Phys.Chem.Chem.Phys., 22, 27658, 2020.

4) “Advanced X-ray imaging at beamline 07 of the SAGA Light Source” A. Yoneyama, S. Takeya, et al., J. Synchrotron Rad. 28, pp.1966–1977, 2021.

5) “X-ray Imaging of Clathrate Hydrates as Gas Storage Materials: Absorption Contrast of Low-density and Low-absorption Materials Using Energy-dependent X-ray Computed Tomography” S. Takeya, S. Muromachi, A. Yoneyama, Energy Fuels 36, pp.10659–10666, 2022.

6) "Improvement in electrochemical properties using SiO-C stacking layer composite for the negative electrode of Li-ion batteries" M. Mamiya, J. Akimoto, Results in Chemistry 5, 100815, 2023.

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

リチウムイオン電池、温度制御 X 線 CT

9. 研究成果公開について

① 論文 (査読付) 発表の報告

(報告時期： 2024 年 10 月頃)