X線イメージングを利用した
リチウムイオン2次電池合金系負極の観察

日産自動車
草地雄樹、安田博文、近藤洋一郎、宮窪博史

Outline

■はじめに

- リチウムイオン2次電池の動作
- 合金系負極の特徴

■X線イメージング事例

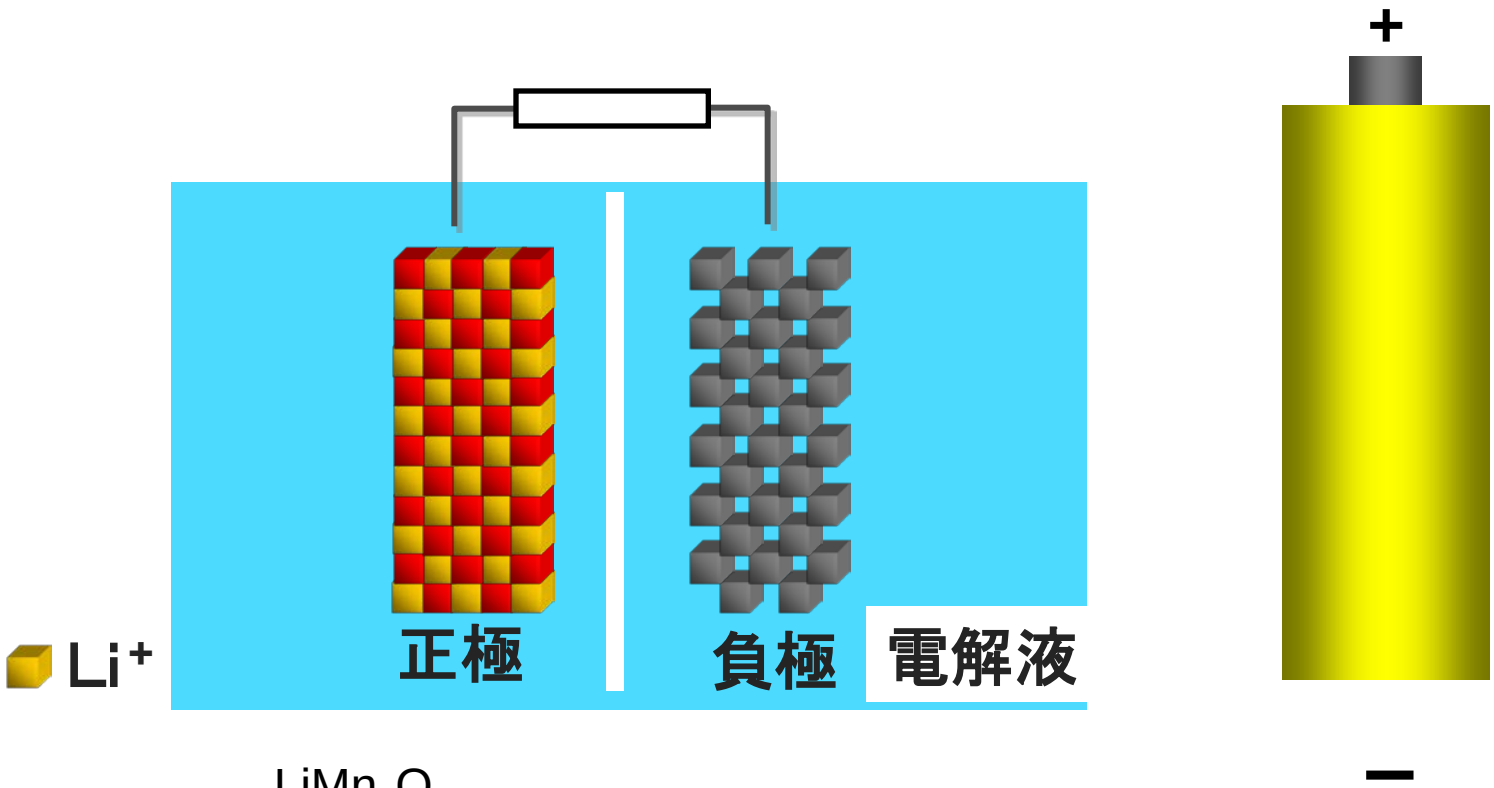
- スズ電極
- シリコン電極

■CTによるシリコン電極構造可視化

■まとめ

リチウムイオンバッテリーの動作

■ 充放電に伴い、リチウムイオンが正極、負極間を移動。

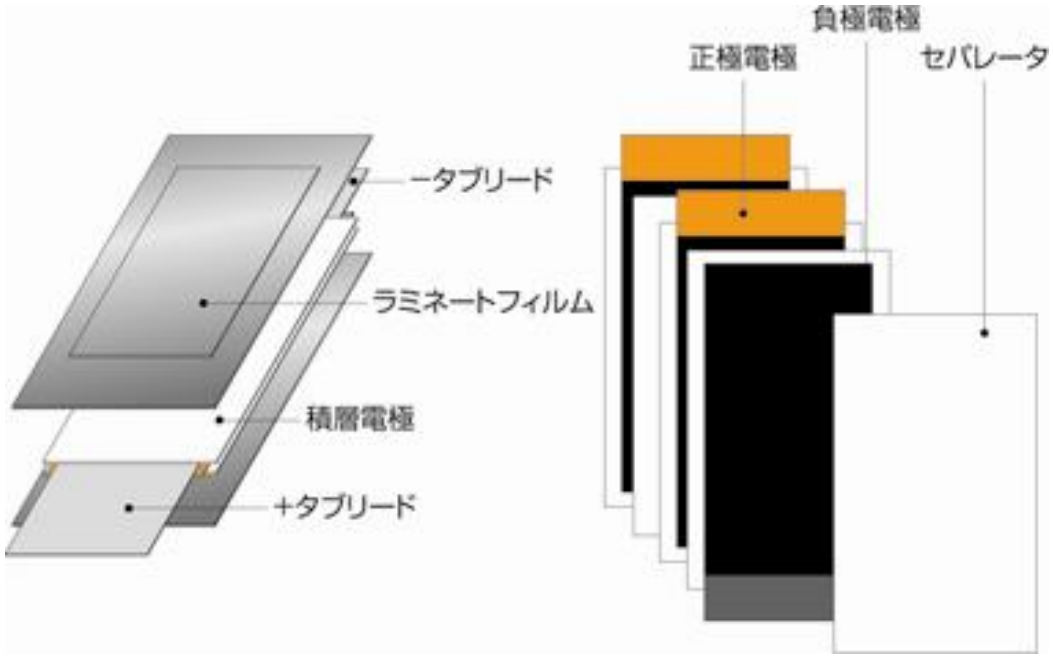


活物質

$LiMn_2O_4$
$LiCoO_2$
$Li(NiMnCo)O_2$
$LiFePO_4$ など

Graphite
Hard Carbon
$Li_4Ti_5O_{12}$

リチウムイオンバッテリーの構造

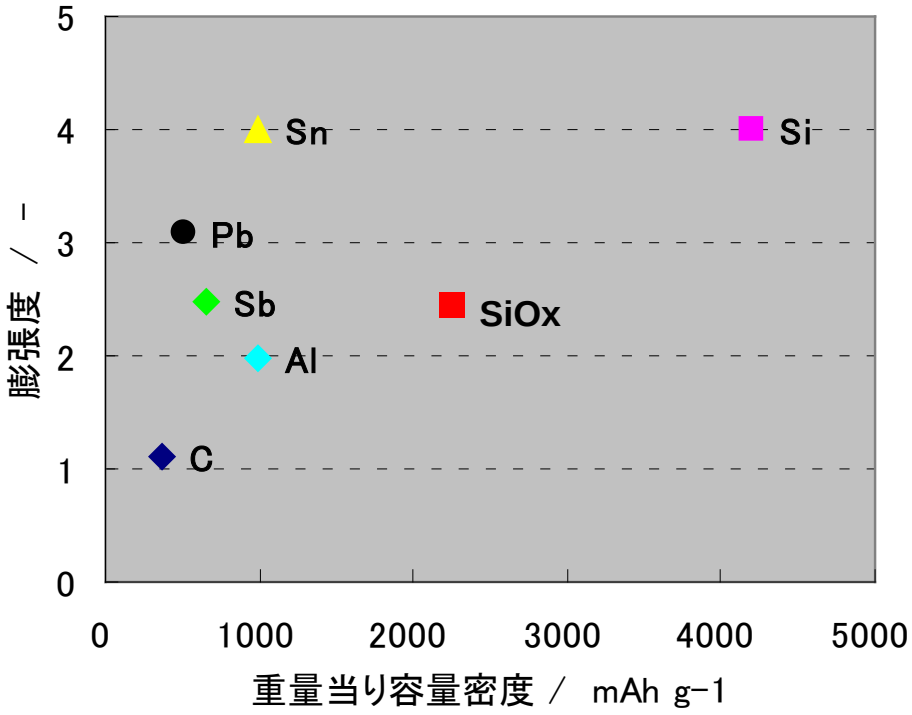


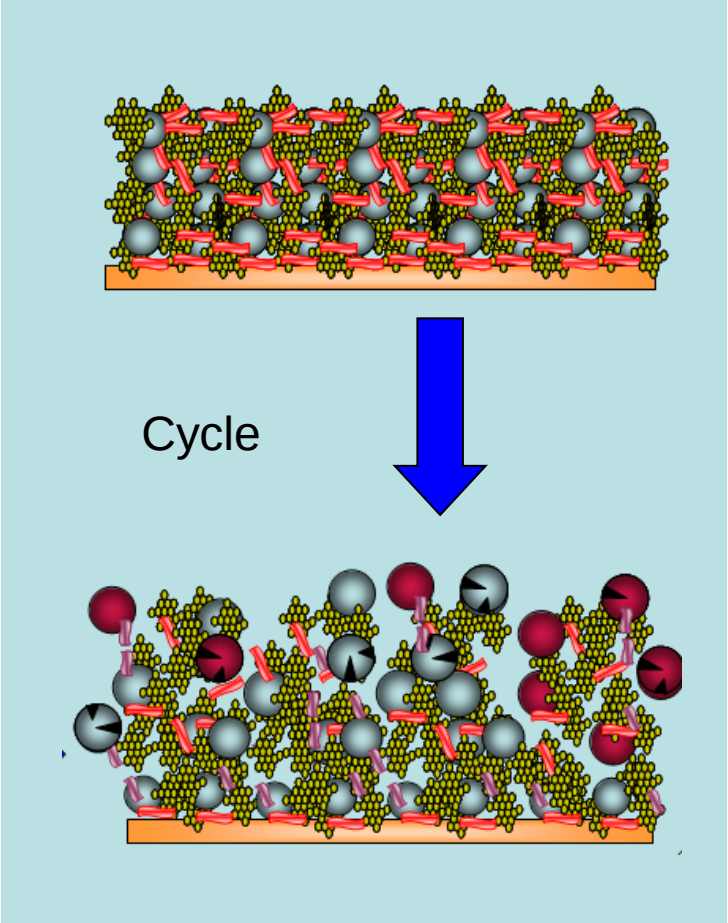
Cell

・正極電極：正極活物質、導電助剤、バインダー、集電箔(Al)
・負極電極：負極活物質、導電助剤、バインダー、集電箔(Cu)
・セパレータ：ポリオレフィン
・電解液：支持塩($LiPF_6$,$LiBF_4$等)＋有機溶媒

出展：AESC ホームページ

合金負極の特徴

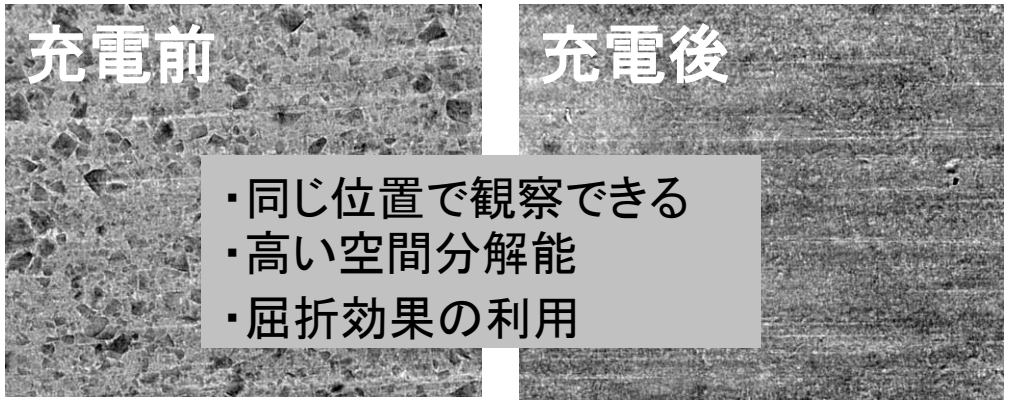




合金系負極材料は、高容量だが体積変化が大きく劣化が激しい。

X線イメージングの利用目的

合金負極の劣化現象を理解するツールとして、X線イメージングを検討



・同じ位置で観察できる
・高い空間分解能
・屈折効果の利用

放射光による非破壊観察

・活物質の粒子形状変化
・電極層の構造変化（破壊）
・バインダーの違い

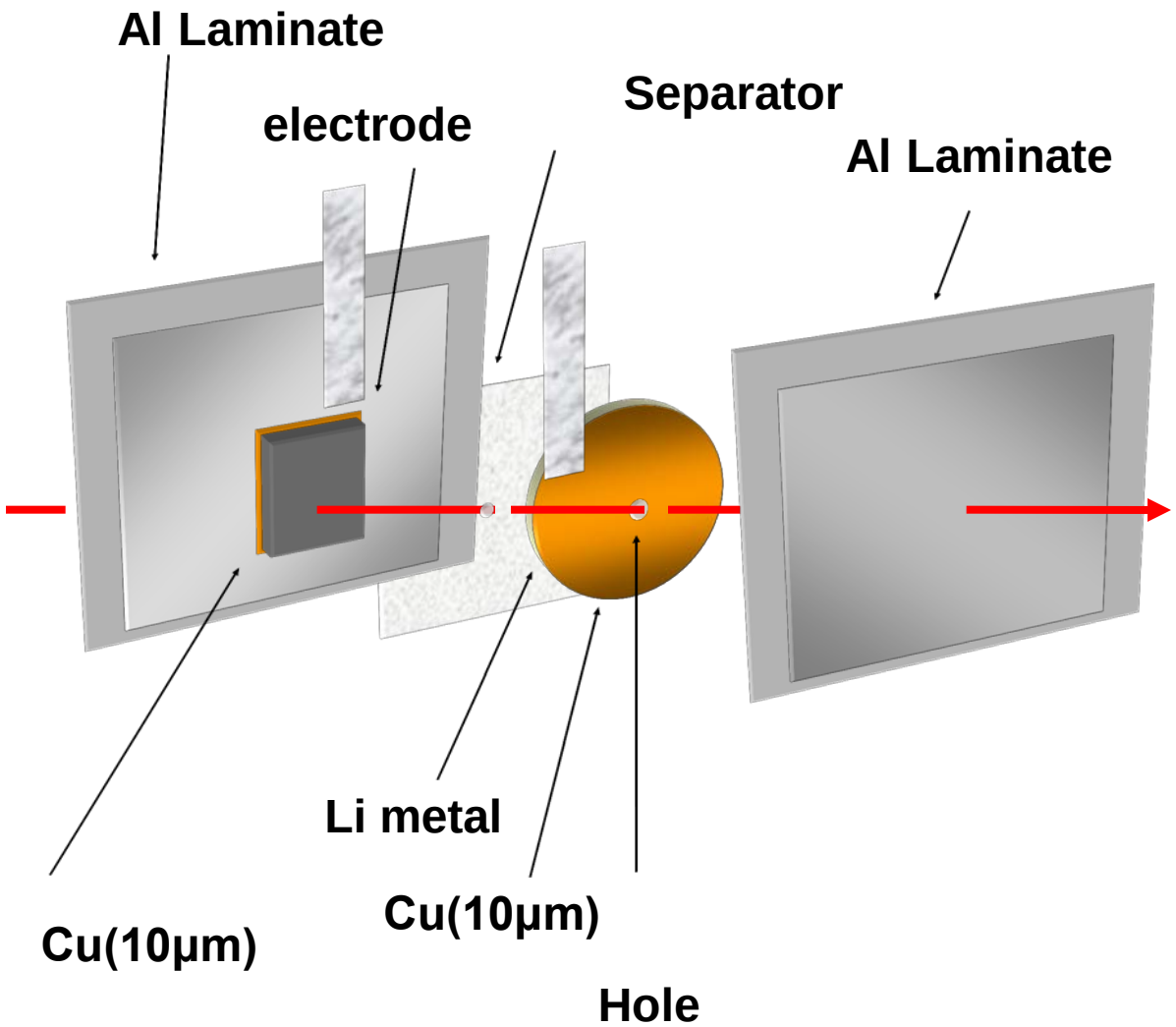
電池特性

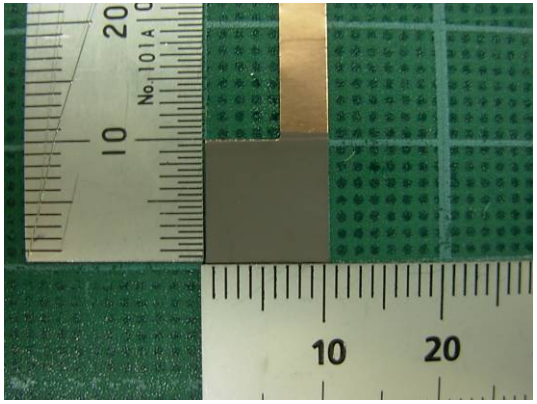
・容量劣化
・出力劣化
・充放電効率変化

X線イメージングおよびCTを利用することによって

- **活物質と電極の変化を観察（充放電）**
- **定量性を有するデータ（空孔率等）取得**

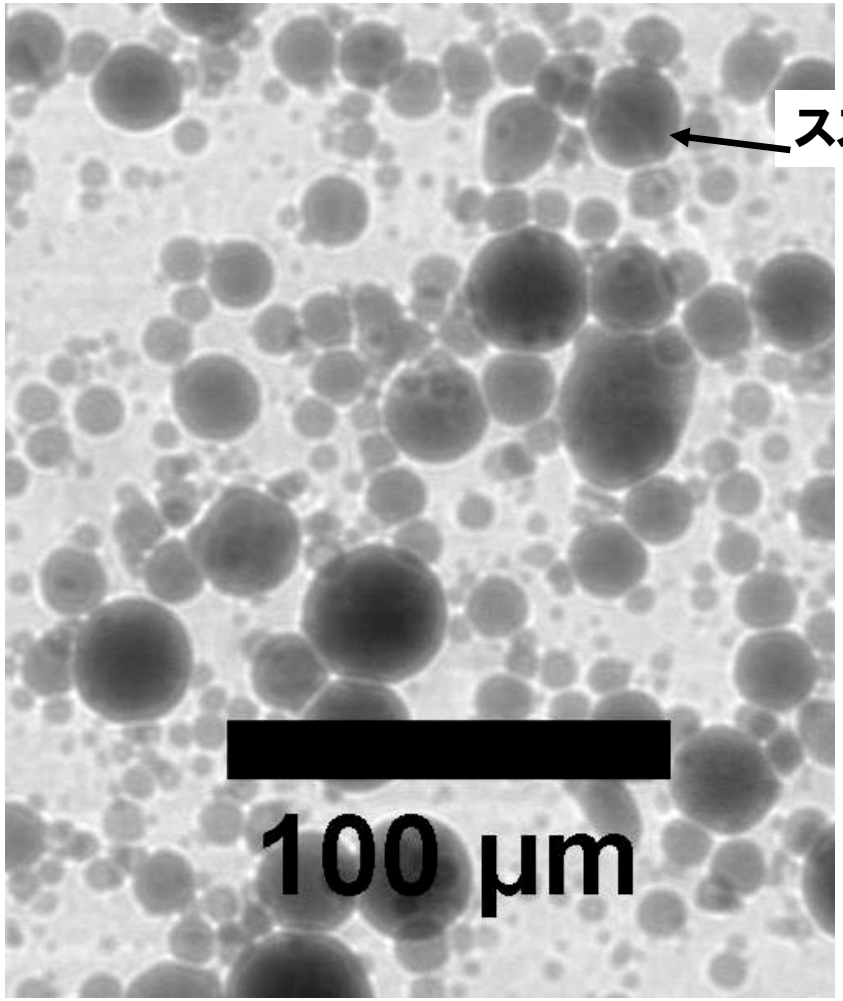
X線イメージングに用いたセル構造



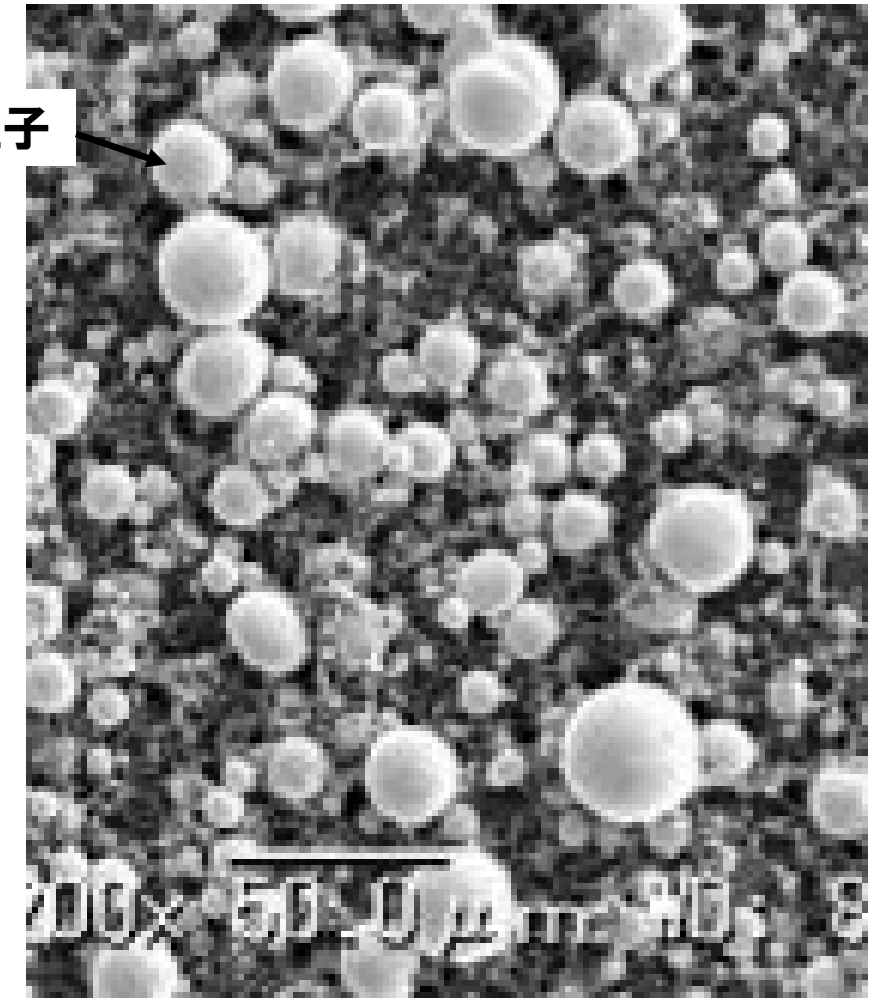


電極サイズ：1cm^2

スズ電極の観察結果



X線像

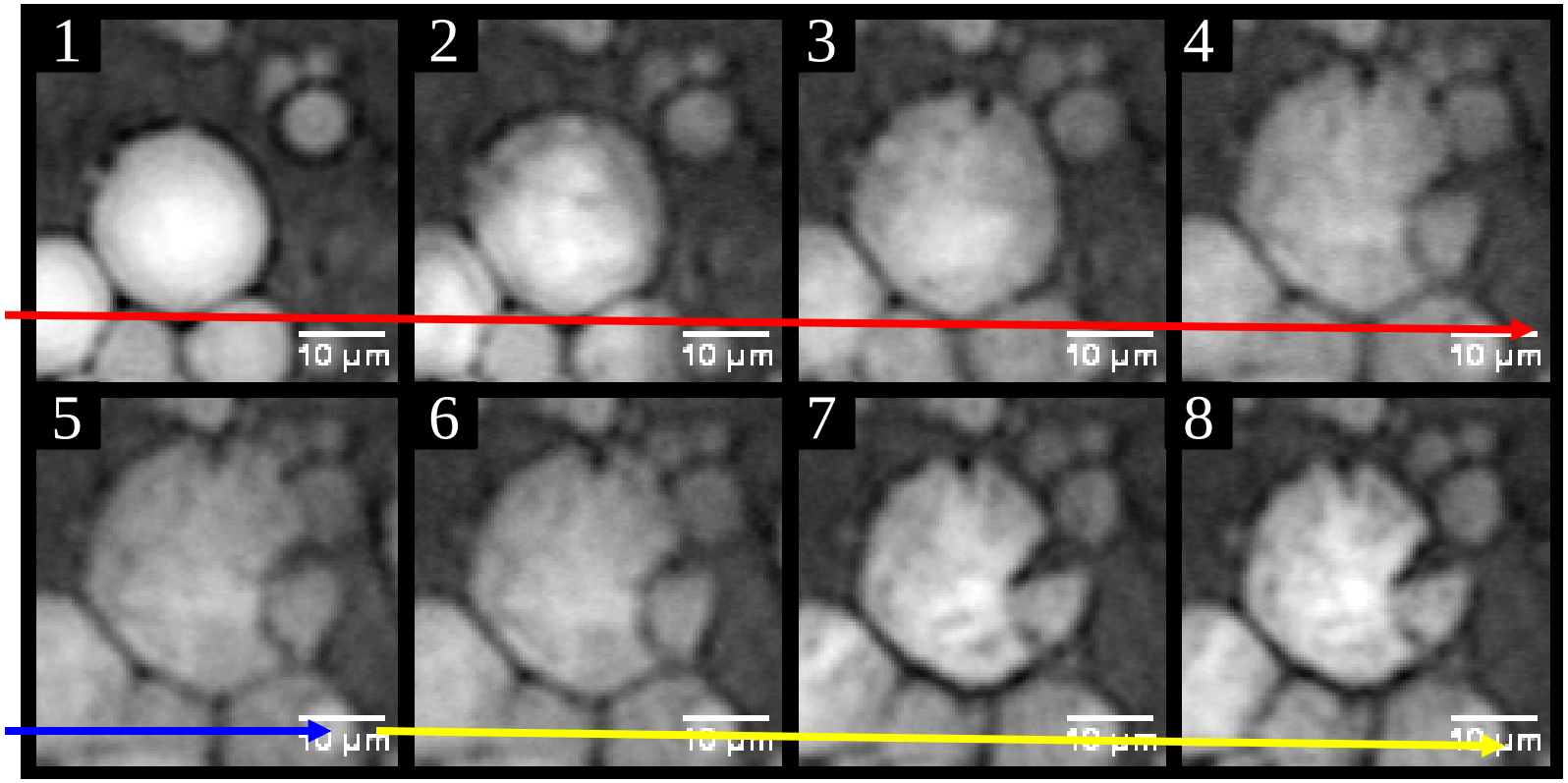


SEM像

炭素繊維、バインダー樹脂はX線像では見えていない。

スズ電極の in situ 観察

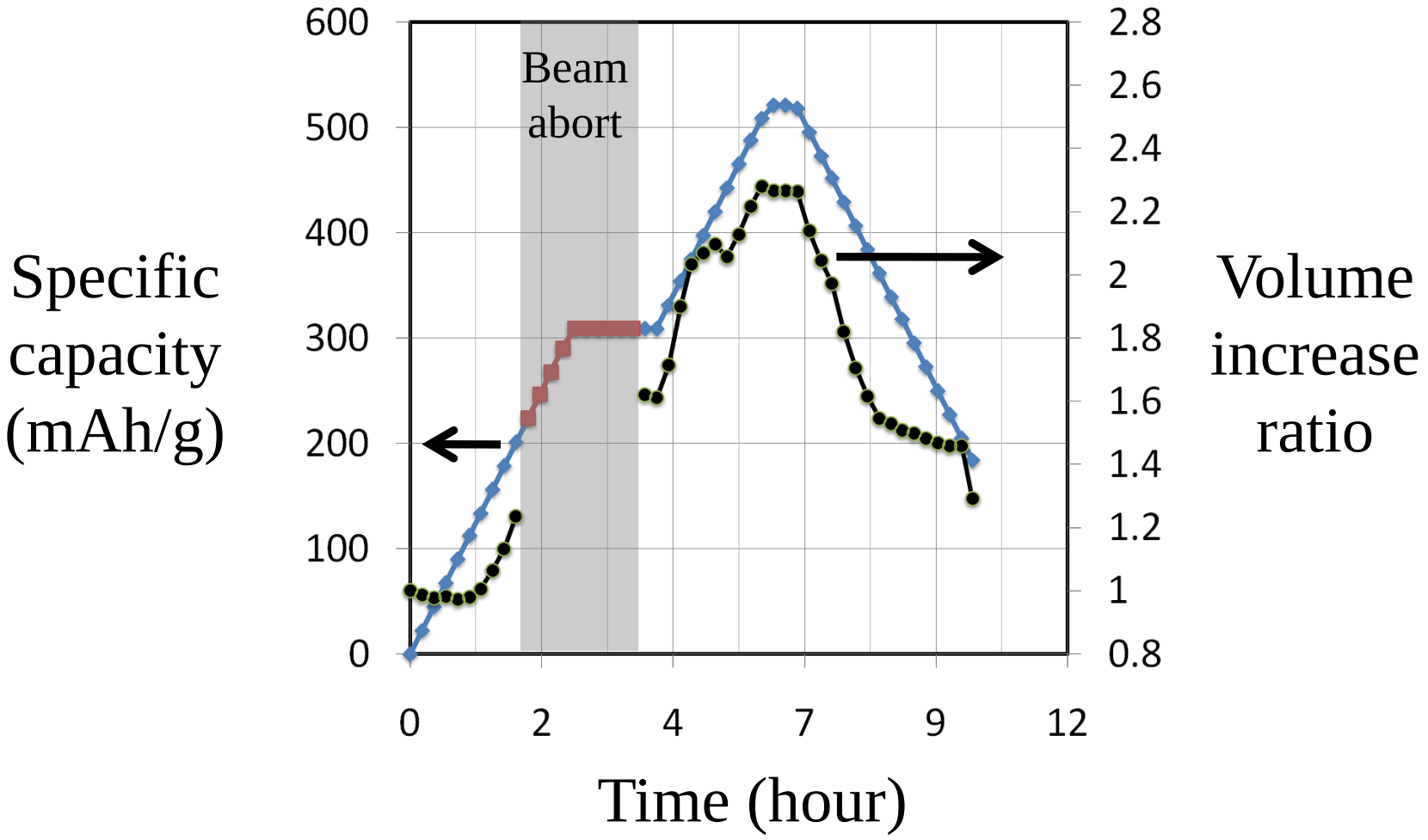
充電 → 休止 → 放電 →



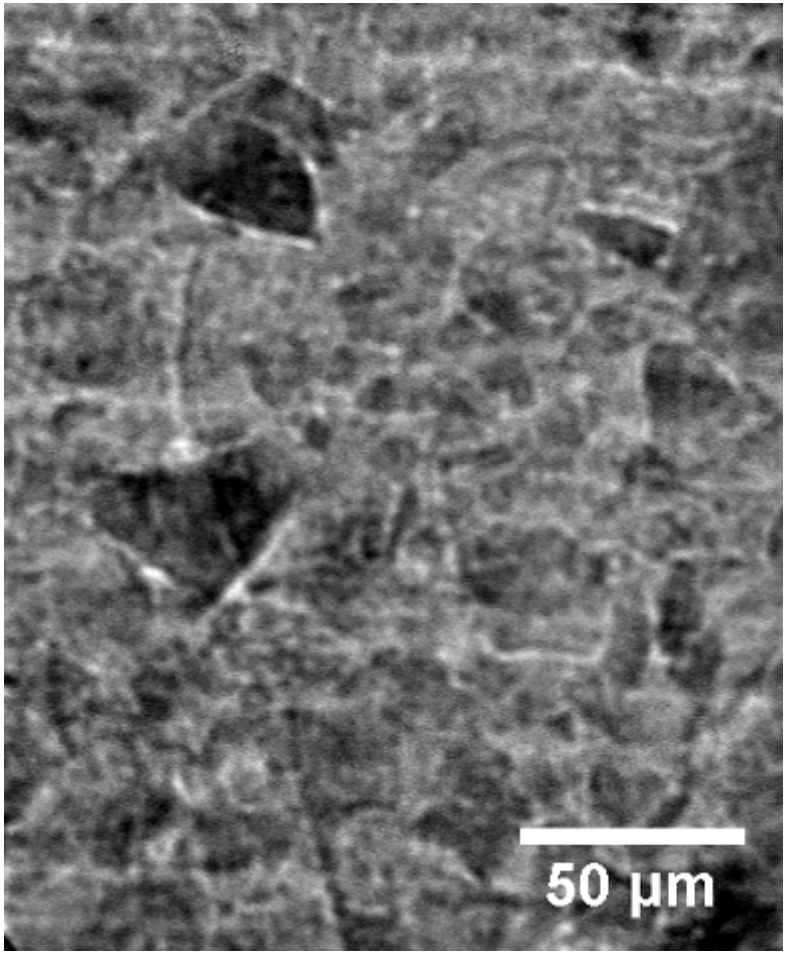
スズ粒子の体積膨張、収縮挙動、粒子の亀裂進展
粒子収縮に伴う粒子間接触の断裂が観察できる。

スズ電極の in situ 観察

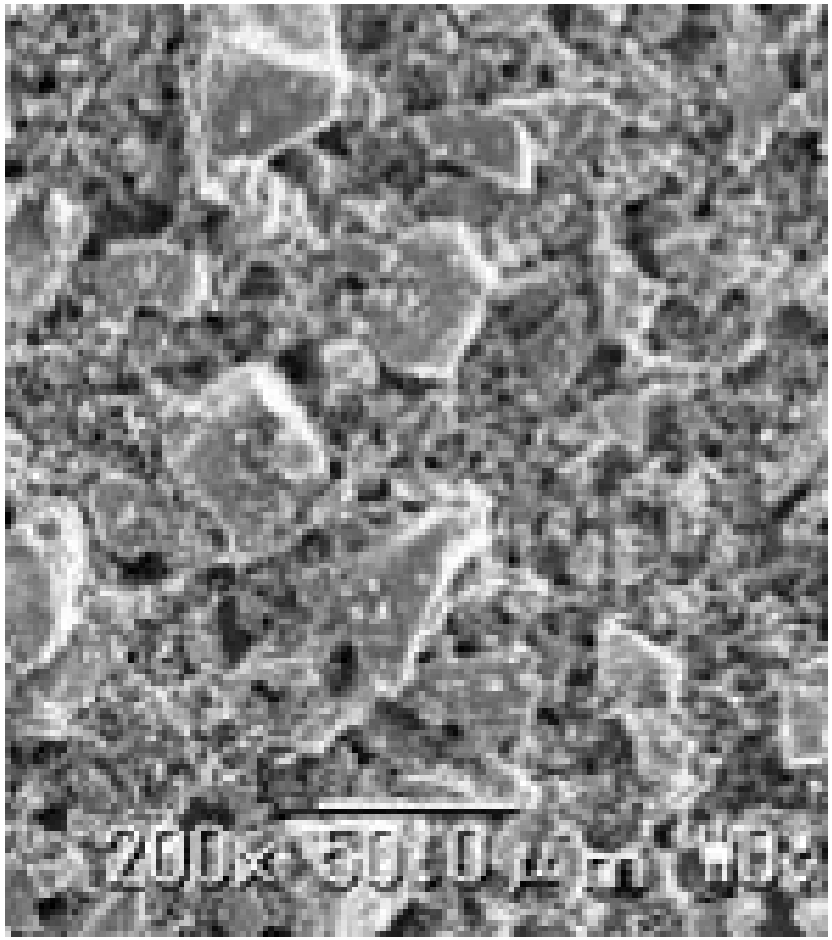
体積変化の定量化



シリコン電極の観察結果



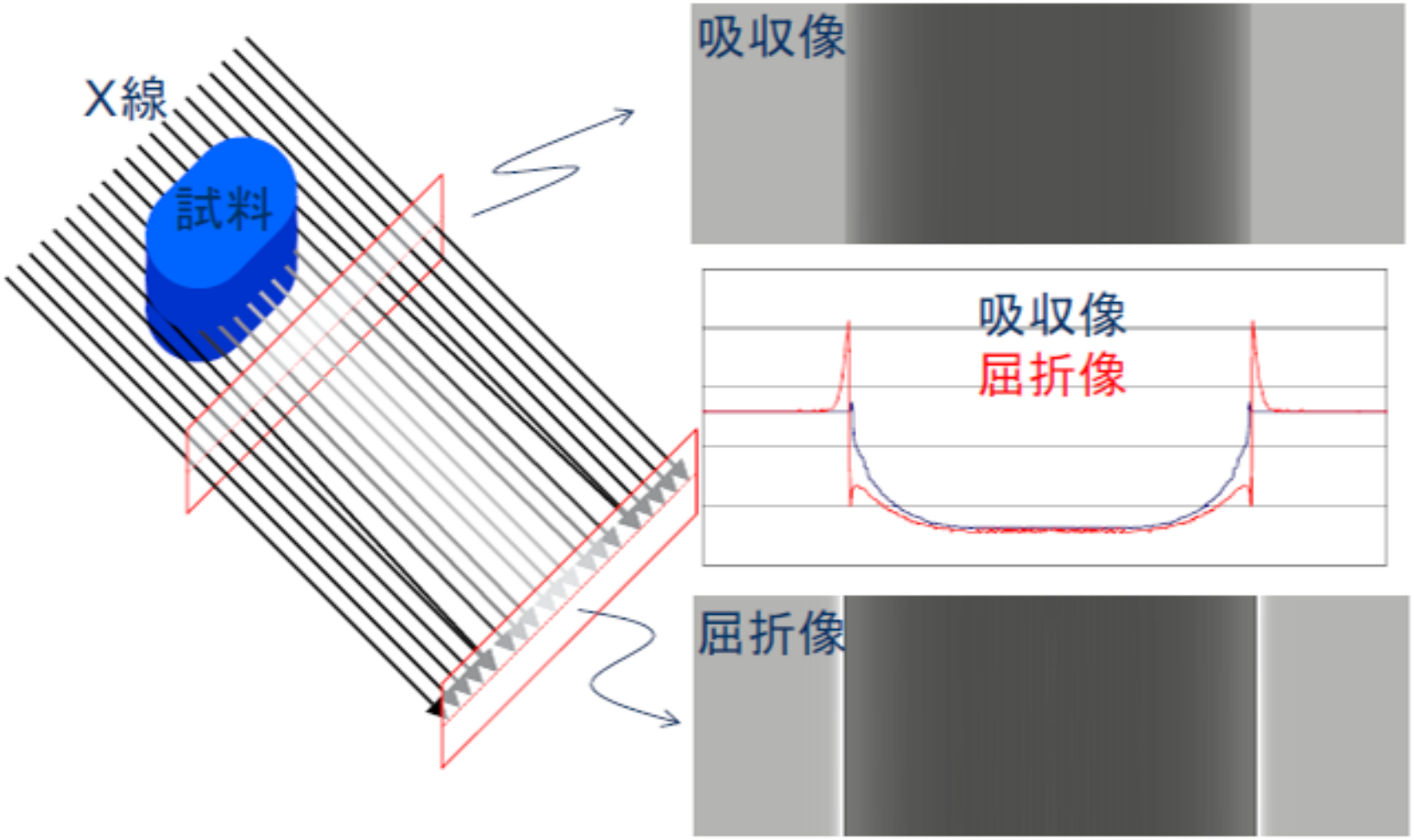
X線像



SEM像

Siの X線吸収率が周辺と近いため、吸収コントラストが付きにくい。
屈折効果を積極的に利用することが有効。

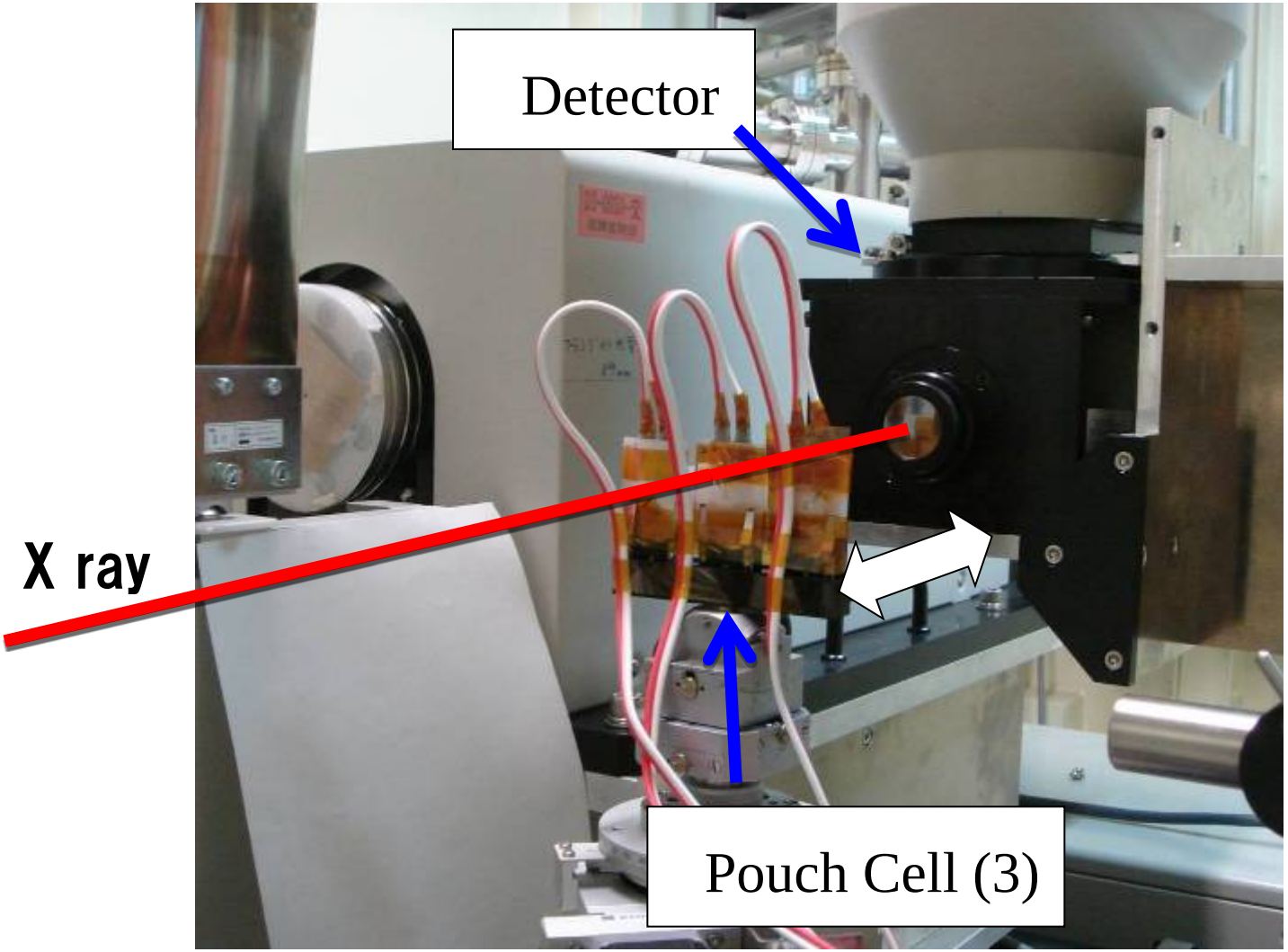
吸収イメージングと位相イメージング



出典　SPring-8研修会＜金属系材料のイメージング研修会＞
「放射光によるｲﾒｰｼﾞﾝｸﾞ技術の基礎」 梶原　堅太郎（JASRI）

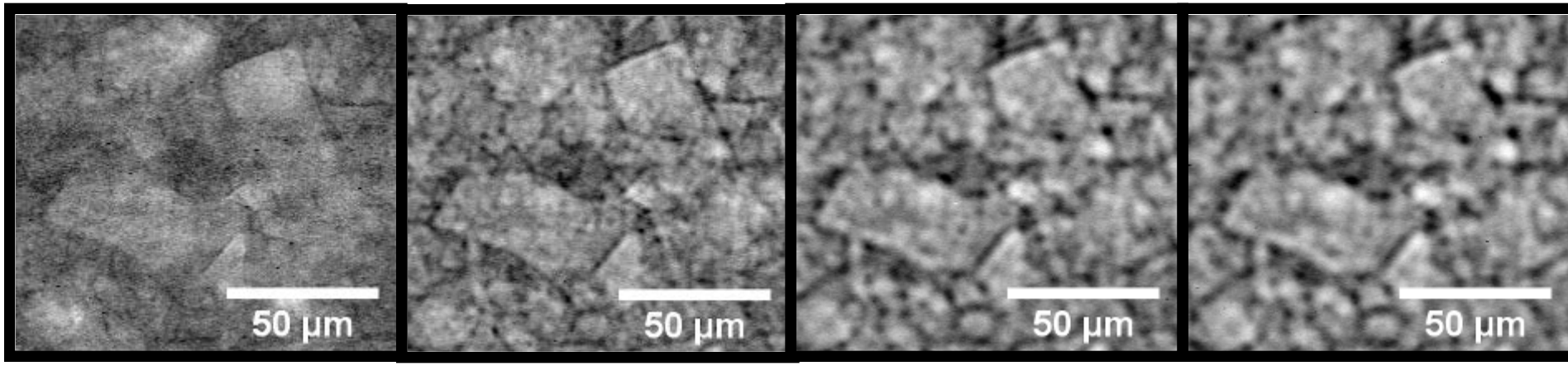
屈折の効果

In situ cell, シリコン粒子　45 mm pass



屈折の効果

In situ cell, シリコン粒子　45 mm pass



検出器とサンプルの間隔

20 mm　　70 mm　　170 mm　　220 mm

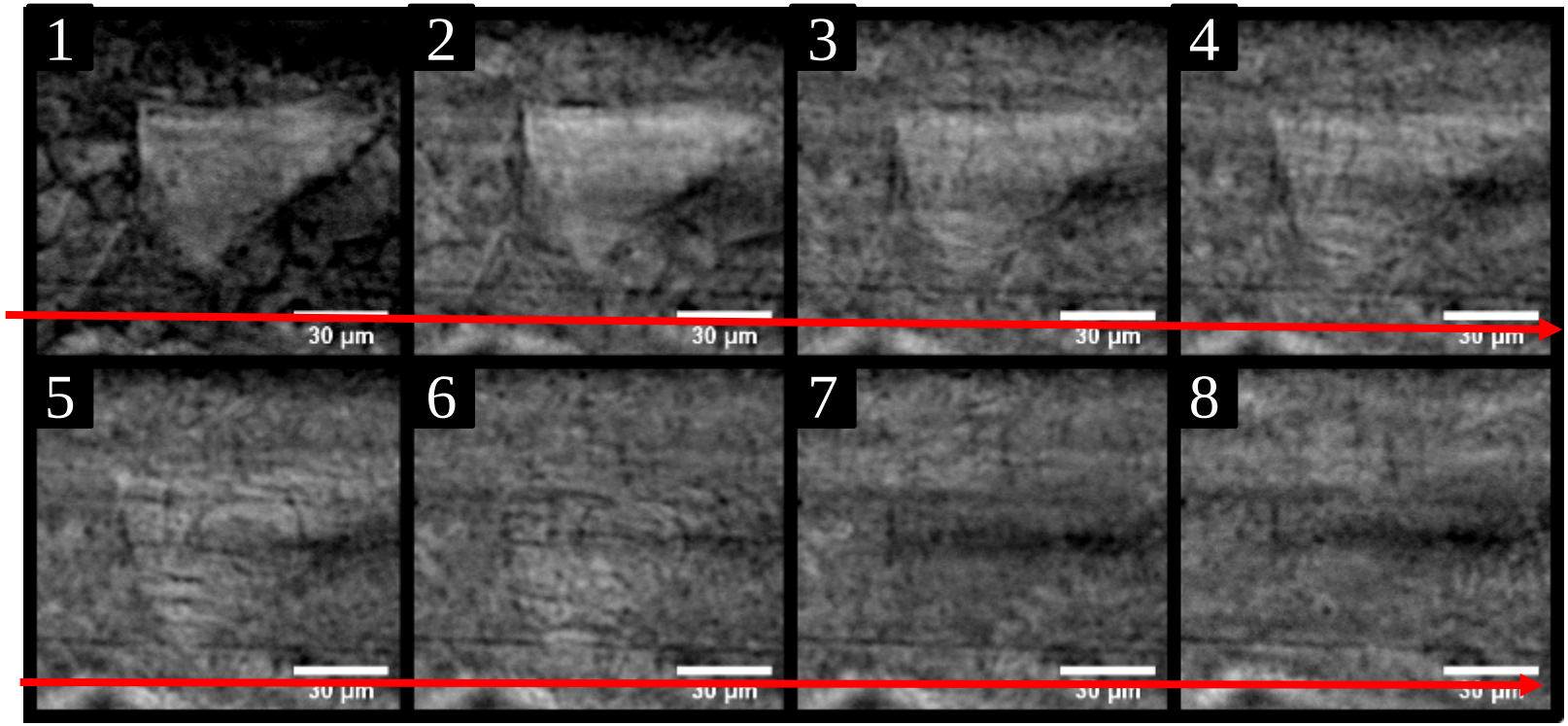
→

屈折効果

小 → 大

シリコン電極の in situ 観察

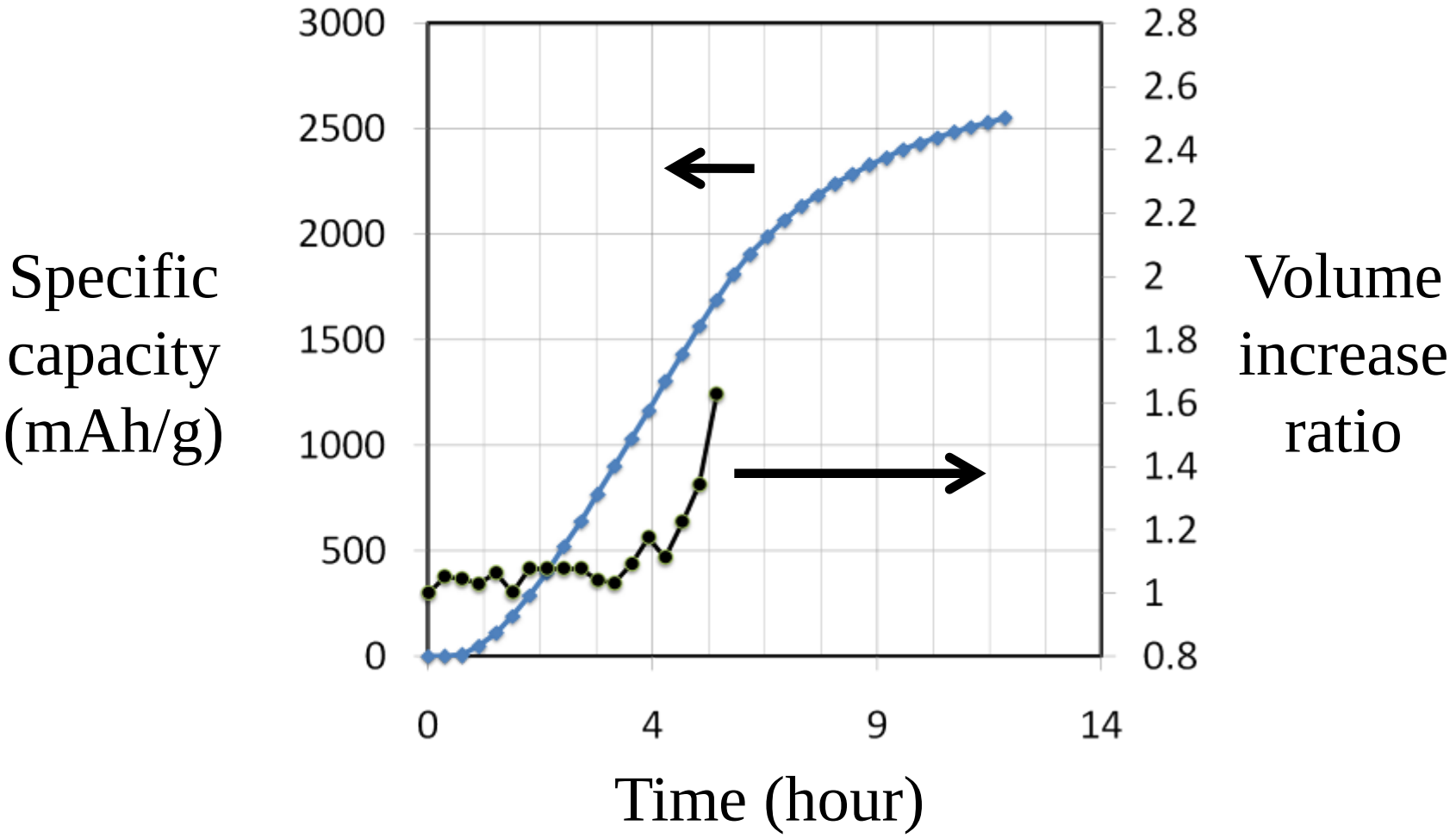
充電 →



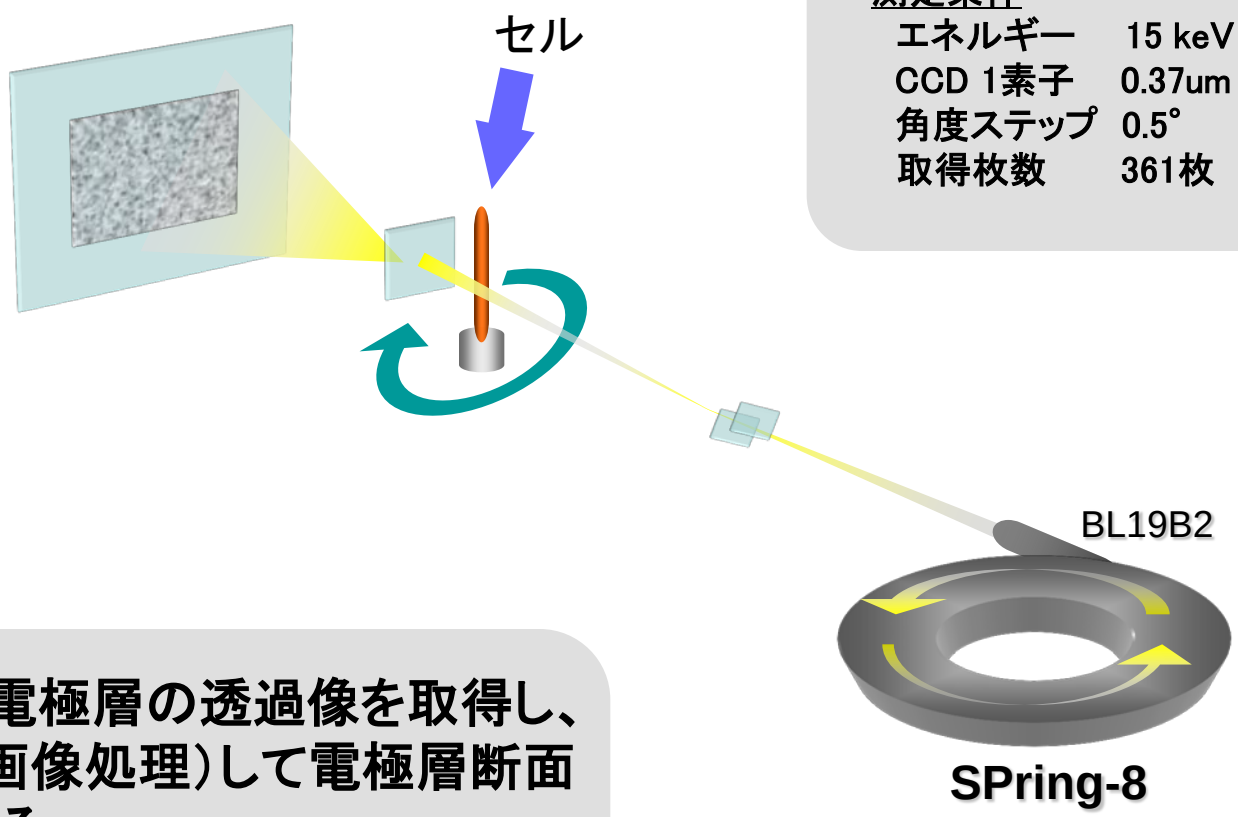
サイズの増加と共に微細な亀裂が進展し、次第に見えにくくなる。

シリコン電極の in situ 観察

体積変化の定量化



CT測定するには



測定条件

エネルギー	15 keV	
CCD 1素子	0.37um	
角度ステップ	0.5°	
取得枚数	361枚	(1/0.5)*180

・真横から電極層の透過像を取得し、再構成(画像処理)して電極層断面画像にする

・電極面が小さい方が、実験時間が短く、データ量も少ない

→ **特殊なセルが必要**

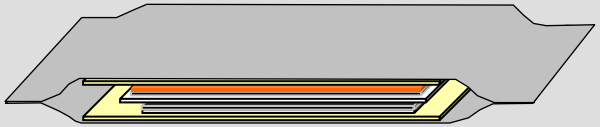
SR-CT用電池の基本構造

小型電池

電極

数十ミリ×数十ミリ

構造



CT用電池

電極

φ0.5mm
塗布量把握
4gの荷重

構造

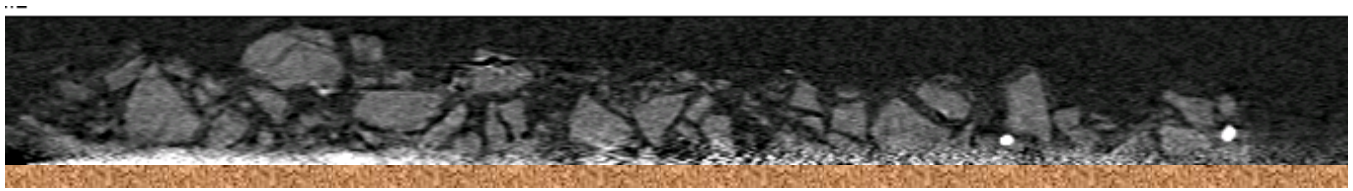
実バッテリーの構造を満たした放射光を透過できるセル

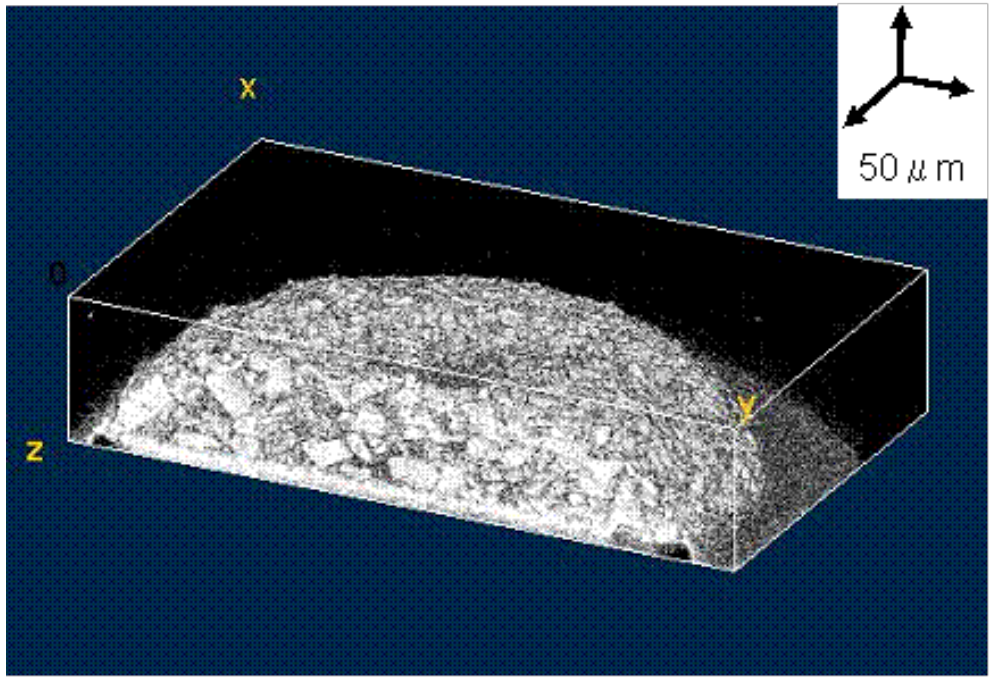
SPring8実験結果

初期状態

充電

75%充電後





まとめ

■ X線イメージング

- 投影型光学系のX線イメージングを利用することで、リチウムイオン電池負極に用いた金属粒子が充放電に伴い体積膨張収縮する挙動を画像化できることを確認した。
- 高い理論容量をもつシリコンを観察する場合には、屈折効果を積極的に活用することが効果的であることを確認した。

■ CT

- 観察用専用セルの設計を行い、電解液を含んだ状態のまま、電極層内の粒子と空孔の構造データを得ることが出来た。
- 充電に伴う多孔体電極層の構造変化を可視化できることを確認した。