

X線イメージングによるリチウムイオン二次電池合金負極の構造解析

草地 雄樹、田口 博基、安田 博文、片村 淳二

日産自動車株式会社

はじめに

現在、電気自動車やプラグインハイブリッド車向けの自動車用リチウムイオン二次電池が盛んに研究されているが、実用化するためには電池の小型・軽量化、すなわち電池の高容量化が必須である。高容量化の手法としてスズやシリコンといったリチウムと合金化する材料を負極として用いる研究開発が各機関で進められ、民生用途で一部実用化されている。しかしながら、自動車用途としてはいくつかのハードルの高い課題も残されており、そのひとつが耐久性・信頼性の問題である。耐久性が問題となっている部位はいくつかあるが、リチウム合金系材料を含んだ負極層の劣化現象が電池の容量減少を招く原因の一つとされている。合金系材料の充放電反応はリチウムとの合金化、脱合金化により進行するが、同時にシリコンの場合で4倍もの体積変化を伴うことが知られている。この大きな体積変化のために、合金系材料粒子を固めた多孔体構造からなる負極層が構造を保てないため、負極層の多孔体構造の変化、合金粒子の破壊、負極層の破断および集電箔との剥離などにより電気的導通が取れなくなると言われている。しかしながら、活物質の体積変化に起因する電極層の構造変化を可視化する技術については、現状において十分な手法が確立されていない。そこで我々は放射光を利用したX線イメージングの手法を用いることにより、リチウムイオン二次電池の電極構造を非破壊で可視化し、負極多孔体の構造変化や負極層の破断形態など、合

金負極の劣化に関する知見を得られると考えた。今回、スズおよびシリコンを活物質とした電極および電池を作製し、電池構造の検討および充電後の電極構造変化の観察をおこなった。

実験

本実験はBL19B2でX線イメージングで一般的に用いられている実験配置で行なった。試料にはスズおよびシリコン粉末を活物質とした電極と、この電極を用いたパウチセルを用いた。電極は活物質粉末、導電助剤としての炭素材料およびバインダーを溶媒に分散させ、銅箔上に塗布、乾燥して作製した。電池は樹脂セパレータを介して電極とリチウム極を対向させ、アルミラミネートを外装体とし、カーボネート系の非水電解液を加え真空封止して作製した。リチウム極および樹脂セパレータが透過X線像へ与える影響が不明であるため、電池中央部のリチウム極および樹脂セパレータに孔を空けた箇所を設け、像への影響を確認した。電池の充電は下限電圧を5 mV、電流を1/20 C(全容量を1時間で充放電できる電流の1/20)で行なった。測定はX線の入射が電極に対して垂直になるように電池を配置し、透過X線をビームモニタ+CCDの検出器を用いて検出した。撮影条件は、X線エネルギーを15 keV、蓄積時間60秒を基本とし、映像を見ながらより鮮明な像を得られる試料-検出器距離を選択した。

結果

シリコン粒子は周辺材料である非水電解液との X 線吸収率が近いために吸収コントラストだけでは見えにくく、屈折の効果が有効であると考えられた。図 1 にシリコン粉末電極を用いた充電前後電池の観察結果を示す。シリコン粉末は 325 mesh を用いた。試料-検出器距離は 170 mm まで離すことでシリコン粉末の輪郭が強調され、これより屈折の効果が有効であることがわかった(左)。一方、充電後電池では粒子形状が見えなくなった(右)。撮影後に電池を分解し SEM 観察を行なった結果、シリコン粒子が割れて小さい粉末になっていることを確認した。これは、下限電圧 5 mV まで充電したことにより活物質の微粉化が進み、X 線イメージングの空間分解能よりも粒子が細かくなったことや、粒子数が増えて重なり合いが多くなったことにより、粒子の判断が難しくなったと考えられる。つぎに、図 2 にスズ粉末電極を用いた充電済み電池の観察結果を示す。リチウム極と対向した箇所のスズ粉末(左)は、電極面内の X 線透過率が不均一になっていることがわかる。さらには、X 線透過率が高い箇所には気泡が認められた。このことは、活物質の膨張に伴い電極面に凹凸が出来ていることを示している。また、リチウム極およびセパレータの開口部(右)では、白く島状に見える箇所が出来ている。これはスズ粉末が崩落し、集電箔が露出しているためである。充電により活物質層の破壊は進んでいるが、セパレータが活物質層を支えることにより活物質層の崩壊を抑えていると考えられる。今回、放射光 X 線イメージングの

手法がリチウムイオン二次電池の合金電極の構造変化、破壊現象の可視化に有効である事を示した。今後、より詳細な評価により電極層の構造変化と容量劣化の関連を明らかにし、耐久性の高い合金負極の開発指針が得られると期待している。

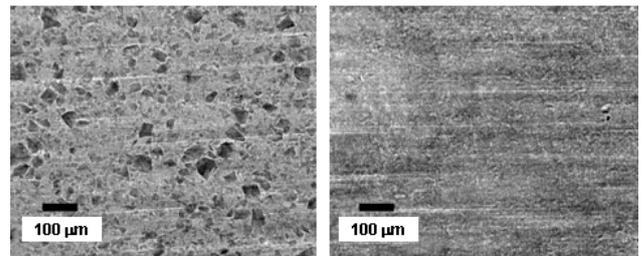


図 1
Si 電極の充電前後 放射光 X 線像比較(左:充電前、右:充電後)

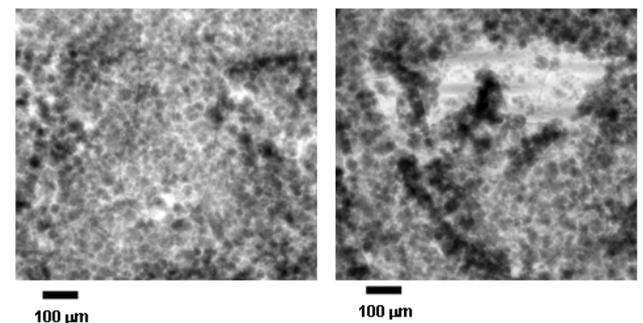


図 2
充電状態のスズ電極の放射光 X 線透過像(左:リチウム極対向部、右:リチウム極、セパレータ開口部)