

**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
充放電に伴う電極構造のその場観察**
**In situ observation of structural change on alloy anode for lithium
ion batteries by x-ray imaging during charge-discharge process**

草地雄樹, 安田博文, 峰尾徳一

Yuki Kusachi, Hirofumi Yasuda, Norikazu Mineo

日産自動車株式会社

Nissan Motor Co., Ltd.

リチウムイオン二次電池の高容量負極活物質として検討されている合金系材料は、充放電に伴う大きな体積変化が劣化の大きな要因であるとされている。そのため、合金系材料の大きな体積変化に起因する電極層の変形を直接的に観察することにより、劣化現象の理解が進むと考えている。今回、スズおよびシリコンを負極活物質とした二次電池を作製し、充放電過程の電極構造をX線イメージングにより直接観察した。

キーワード： リチウムイオン二次電池、スズ、シリコン、体積変化

【背景と研究目的】

現在、電動車両向けリチウムイオン二次電池が盛んに研究されている。電気自動車の航続距離は電池の容量に大きく依存するため、電池の高容量化が強く求められている。高容量材料としてシリコンやスズといったリチウムと合金化する材料が検討されているが耐久性に課題があることが知られている。劣化原因は、充放電の際のリチウムとの合金化・脱合金化の際の大きな体積変化により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維持できず、負極層の合金粒子の再配置、合金粒子の破壊、負極層の破断、集電箔との剥離などにより電氣的導通が減少するためだと言われている。

活物質の体積変化を直接見るための試みが報告されている[1][2]が、電極層の構造変化を直接的に可視化する技術については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線イメージングの利用を試み、電池を分解せずにシリコン粒子、スズ粒子を識別できることを確認した。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、充放電中の電極層構造変化のその場観察を実施した。

【実験】

本実験は、BL19B2 で行なった。試料は、スズおよびシリコン粉末を活物質としたパウチセルを用いた。電極は、活物質粉末と導電助剤としての炭素材料、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。樹脂セパレータを介して作製した電極とリチウム極を対向させアルミラミネートフィルムを外装体とし、カーボネート系の非水電解液を加え真空封止して電池とした。充電過程におけるリチウム金属の不均一な溶解が X 線透過像へ影響することが前回の実験結果から分かっているため、リチウム極の中央部に孔を空け、観察する箇所とした。実験配置は、モノクロメータを用いて 15keV に単色化した X 線の入射が電極に対して垂直になるように電池を 3 つ横一列に配置した。観察の際には観察箇所とビーム位置が合うようにステージを動かして、透過 X 線をビームモニタ+CCD の検出器を用いて像として検出した。検出画像は、1 ピクセル $0.37\mu\text{m}\times 0.37\mu\text{m}$ 、視野は $740\mu\text{m}\times 485.44\mu\text{m}$ である。電池はそれぞれ充放電試験機に接続し、ハッチ外より充放電制御を行なった。測定は、初期状態を観察した後に充放電を開始し、充放電中の状態で観察を行なった。

【結果および考察】

図 1 にスズ粒子を用いた電極の透過像を示す。左下にリチウム極に張り合わされた銅箔が見え、他はリチウム極に孔を空けた箇所である。球形の粒が 38 ミクロンパスのスズ粒子である。電極層はスズのほかにバインダー樹脂と炭素材料からなるがサイズが小さいことと、パウチセルに満たされている電解質と吸収率が近いことのため今回の観察では見えていない。図 1 中の A、B、C 3 点について充放電過程の粒子面積変化を観察すると (図 2)、充電容量 100 mAh/g 程度までは粒子サイズの変化は見られなかった。これは初回の充電過程では電解液やコンタミなどの分解が多くあるため、スズとリチウムの合金化反応より先にこれらの電気化学反応が起こり電荷が消費していることや、バインダーにより固定されている粒子が横方向に広がりにくいことなどが考えられる。また、充電が進むにつれて粒子サイズは大きくなるが、

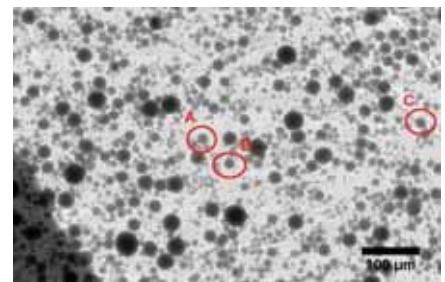


図 1 スズ電極像 (初期)

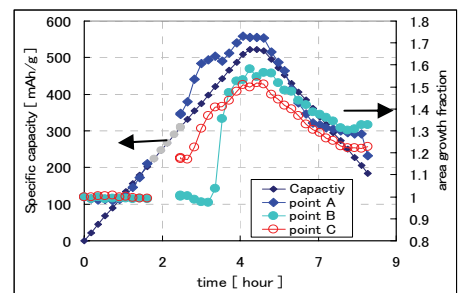


図 2 スズ粒子の面積変化

3 箇所でも面積が増加し始めるタイミングが大きく異なっている。透過像からでは奥行情報が無いいため、粒子が大きくなり始めるタイミングにばらつきが多く存在するのか、粒子の膨らみ方にそれぞれ異方性があるのか切り分けることは出来ず、今後の課題と言える。500 mAh/g 充電した際の粒子面積はおおよそ初期の 1.5 から 1.7 倍になっており、初期充電の電荷ロス进行を考慮すると文献値[3]とほぼ一致した。また、充電を停止すると 3 箇所とも粒子の変化が停止し、放電を開始すると 3 箇所とも粒子面積の減少が始まった。本測定は約 20 分間隔に像の取得をしているが、この時

間スケールでは粒子形状変化の緩和現象は見えなかった。放電過程の末期では粒子サイズ減少が、初期粒子サイズの 1.2 から 1.3 倍で停止することが確認できた。A 点の粒子形態変化を図 3 に示す。充電初期から接している粒子同士は充電過程で干渉していることが分かる。より粒子を高密度に電極を作製した場合、この粒子同士の干渉がより多く発生し、電極中で粒子の再配置が起こることが予想されるが、本実験では薄く電極層を作製したため、粒子同士の干渉による再配置は見えなかった。また、充電することにより粒子の割れが発生し、放電しても元に戻らないことが分かる。

スズと同様にシリコンを用いた電極についても、粒子面積の変化解析を実施したが、コントラストが弱く、機械的なデータ処理が難しかったため、今回は、手動で粒子をトレースして粒子面積を求めた。シリコン粒子の面積変化を図 4 に示す。スズの場合と同様に、充電初期では粒子変化が見られなかった。また、今回は粒子が見える範囲でトレースを実施したが、おおよそ初期の 1.3 から 1.5 倍で粒子が見えなくなった。

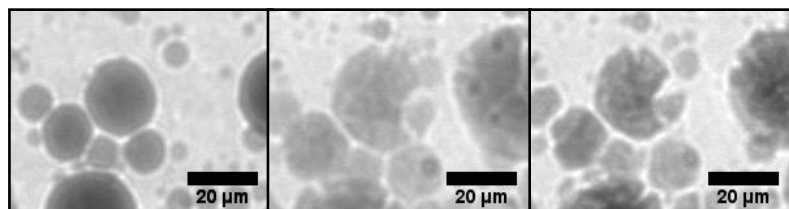


図 3 スズ粒子の形態変化（左：充電前、中：充電後、右：放電後）

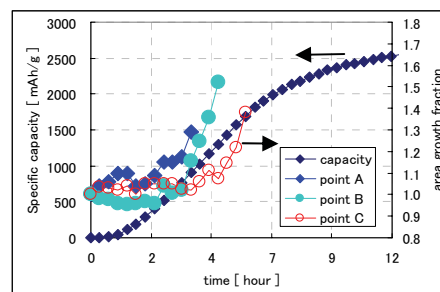


図 4 シリコン粒子の面積変化

【今後の課題】

X 線イメージングでは、粒子の重なりを回避するために電極を極度に薄く作製した。今後は、奥行情報を含めた解析を行なうために CT 計測を試み、リチウムイオン二次電池の電極構造変化をより詳細に解析する予定である。

【参考文献】

- [1] R.B. Lewis *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A213(2007).
- [2] A. Timmons *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A444(2007).
- [3] M. Winter *et al.*, *Electrochim.Acta*, **154**, A213(2007).