

X線 CTによるリチウムイオン二次電池合金負極の充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 computed tomography during charge process

安田博文, 草地雄樹, 須賀創平, 近藤洋一郎, 石田圭太郎, 宮窪博史

Hirofumi Yasuda, Yuki Kusachi, Sohei Suga, Youichiro Kondou, Keitarou Ishida, Hiroshi Miyakubo

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、高い理論容量から今後の利用が期待されているシリコンを負極活物質とした二次電池を作製し、充電過程における電極構造の変化を X 線 CT 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、シリコン、体積変化

【背景と研究目的】

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。リチウムと合金化する材料の一つであるシリコンが高容量材料として検討されているが、充放電の際、リチウムとの合金化・脱合金化に大きな体積変化を伴うため、耐久性に課題がある。現象として、合金系粒子では大きな体積変化による粒子自体の破壊、多孔体構造からなる負極層構造では、負極層の合金粒子の再配置、負極層の破断、集電箔との剥離などによって電氣的導通が取れなくなる現象が起こっていると言われている。ただし、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。これまで我々は、放射光を利用した X 線 CT の利用を試み、電池を分解せずにシリコン粒子を識別し、膨張時の体積変化・LAC (Linear Attenuation Coefficient : 線吸収係数) 値変化を直接観察可能であることを示した(2008B1916)。シリコン粒子は充電が進むと LAC 値が減少し解析が困難なため、今回は電極中に Cu 粒子を分散したセルを作製し、Cu 粒子の動きから充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、シリコン粉末を活物質とした CT 測定用のセルを新たに設計した。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、Cu 粒子を溶媒に分散させ、銅箔上に塗布、乾燥して $\phi=0.5\text{mm}$ 、厚さ $20\mu\text{m}$ の電極を作製した。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ポリプロピレンを外装体とし、カーボネート系の非水電解液を加え封止して電池とした。また、電極に一定加圧がかかるようにセル内にバネを設置した構造となっている。測定は、モノクロメータを用いて 15keV に単色化した X 線が観察箇所とビーム位置が合うようにステージを動かし、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。CT 測定時、361 枚の透過画像を撮影した。透過画像一枚あたりの X 線の露光時間は 20sec である。また撮影領域の 1 ピクセルサイズは、 $0.59\mu\text{m}\times 0.59\mu\text{m}$ 、視野は $1.54\text{mm}\times 2.36\text{mm}$ である。CT 画像の再構成には Filtered back-projection 法を用いた。得られた CT 画像は再度 z-projection 処理により水平面・垂直面の 2 次元画像に変換し画像解析を行った。

充電状態の電池はハッチ外にて充放電試験機に接続し、充電制御を行い準備した。

【結果および考察】

今回の測定では、上述した電極の State Of Charge (SOC:充電状態) 約 50%までの電極変化結果を得た。各充電状態について電極中 Cu 粒子の電極面内方向での分散状態（水平面）と、膜厚方向での分散状態（垂直方向）変化より充電過程における電極層の構造変化を確認した。今回解析に使用した水平面の画像を Fig. 1 に示す。充電が進んでも位置が変わらない Cu 粒子を基準点とし、分散状態変化を定量的に解析した。

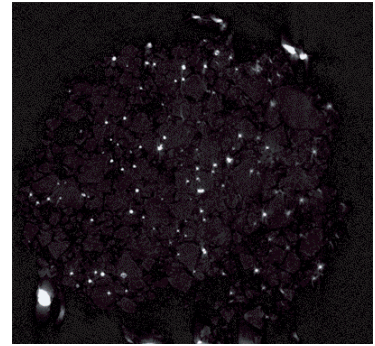


Fig.1 水平面でのCu粒子分散状態

充電による Cu 粒子の分散状態変化を Fig.2 に示す。水平面では、電極端部に位置していた Cu 粒子が充電に伴い電極中央部に移動していることを確認した。また、垂直方向では、充電によって集電箔側で増加していることを確認した。50%充電状態では、電極の直径・厚みは変化していないが、今回の結果は電極層内で構造変化が起こっていることを示唆する結果だと考える。今回の実験では SOC100%の Cu 粒子分散状態も測定したが、シリコン粒子の膨張が大きく、基準となる Cu 粒子を同定できなかったため、定量的な解釈が出来なかった。

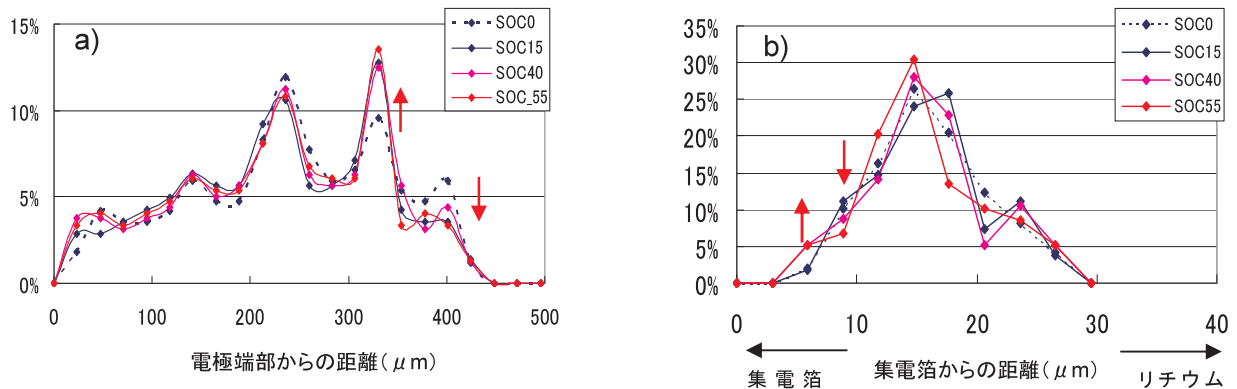


Fig.2 Cu粒子の分散状態変化
a)水平面での分散状態 b)垂直方向での分散状態

【今後の課題】

電極内シリコン粒子の体積膨張・空隙変化も含めた解析を行い、Cu 粒子分散状態変化との関係を確認する予定である。また、電極内に充放電をおこなっても動かない基準点を Cu 粒子以外で設けることで、電極内の変化をさらに精度よく 3 次元で定量的に解釈できると考える。

今回の結果と既報 (2008B1916 成果報告内容) より、Spring-8 の放射光を利用することで合金系負極粒子の膨張収縮・Li との合金状態、電極層の構造変化を定量的に解釈でき、材料・デバイス開発における一手段として放射光利用の有効性が期待される。

【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).