

## 蓄電池における正極の形態観察 Morphology Observation of Cathode in Battery

小林 剛<sup>a</sup>, 吉田 洋之<sup>a</sup>, 宮代 一<sup>a</sup>, 山本 融<sup>a</sup>, 野口 真一<sup>b</sup>, 大野 泰孝<sup>b</sup>  
Takeshi Kobayashi<sup>a</sup>, Hiroyuki Yoshida<sup>a</sup>, Hajime Miyashiro<sup>a</sup>,  
Tohru Yamamoto<sup>a</sup>, Shin-ichi Noguchi<sup>b</sup>, Yasutaka Ohno<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(一財)電力中央研究所, <sup>b</sup>(株)電力テクノシステムズ

<sup>a</sup> Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI),

<sup>b</sup> Electric Power Engineering Systems Co., Ltd.

リチウムイオン電池を充放電によって容量低下させ、電池を解体して正極表面を観察すると正極粒子表面に亀裂が入っていることを確認した。次にこの粒子内部の形態を観察するために、正極に対して X 線を透過させ、回転角度ごとの透過率を再構築して、正極粒子の内部形態の観察を試みた。正極粒子を確認したが、解像度が不十分であり正確な結像を構築することができなかった。今後装置自体の構成を検討し再度観察を行う予定である。

**キーワード：** リチウムイオン電池、正極、CT

### 背景と研究目的：

リチウムイオン電池の高性能化を実現するためには、電池材料の劣化現象を把握する必要がある。電池の主要成分として正極、負極、電解液があり、本研究では電池のエネルギー容量に直結するリチウムを含有し、かつ材料自体の劣化を把握しやすい正極の劣化現象に着目した。リチウムイオン電池の正極には、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC)、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などの材料が使用され、電池が劣化すると NMC 粒子の内部に多数の亀裂が生成すると報告されている[1]。粒子内部の観察では、集束イオンビームなどで粒子を削る必要があるが、コンピュータ断層撮影(CT)法では特殊な前処理を必要としない。そこで CT 法により劣化した正極粒子内部を非破壊で観察する手法の開発を目的とした。観察対象として一次粒子が比較的大きい  $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (LMO)を用いた。

### 実験：

LMO 粉末を導電助材の炭素材料と混合し、続いてポリフッ化ビニリデンを溶解させた溶液と混練しアルミニウム上に塗布し、溶媒を除去した。この電極を  $\phi 16 \text{ mm}$  で打ち抜き、減圧雰囲気、 $85^\circ\text{C}$  で乾燥した。アルゴン雰囲気のグローブボックス内で、LMO 電極、 $\text{LiPF}_6$  をエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒(溶媒比は等積)に溶解させたモル濃度  $1 \text{ mol/L}$  の電解液、金属リチウムを用い、2032 型コイン電池を試作した。この電池を用い温度  $50^\circ\text{C}$ 、電流密度  $100 \text{ mA/g}$  で充放電を繰り返し、電池容量を低下させた。この電池を短絡しないように解体し、LMO 電極を取り出し、溶媒で洗浄した。洗浄した電極を約  $0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$  のサイズに加工した。この電極を  $\phi 1.0 \text{ mm}$ 、長さ  $20 \text{ mm}$  のジルコニウム棒の先端に、ポリアクリル系樹脂を用い LMO 正極を固定した。このジルコニウム棒を、LMO が付着していない端から観測台に固定し、空気雰囲気で CT 法により  $20 \text{ keV}$  で観察を行った。角度ステップ  $0.1^\circ$ 、試料回転角度  $0^\circ \sim 180^\circ$  で行った。また試料を透過した X 線を蛍光体により可視光に変換し、レンズで増幅してイメージセンサーで画像を取得した。CT 法による観察とは別に、電界放出形走査電子顕微鏡で LMO 電極の表面を観察した。

### 結果および考察：

図 1 に劣化前後の LMO 電極表面の形態を示す。劣化前の写真(a)から LMO 一次粒子の粒径は、約  $4 \mu\text{m}$  程度であった。一方劣化後の写真(b)から LMO 粒子内部に亀裂が入り、また LMO 粒子が割れていることがわかった。充放電の繰り返しにより LMO 粒子の形態が変化していることがわかった。この試料を用いて、CT 法により粒子内部の観察を行った。再構成した粒子内部の写真を図 2 に示す。粒子と思われる形態が確認できるものの解像度が不十分であり、正確な結像を再構築することができなかった。

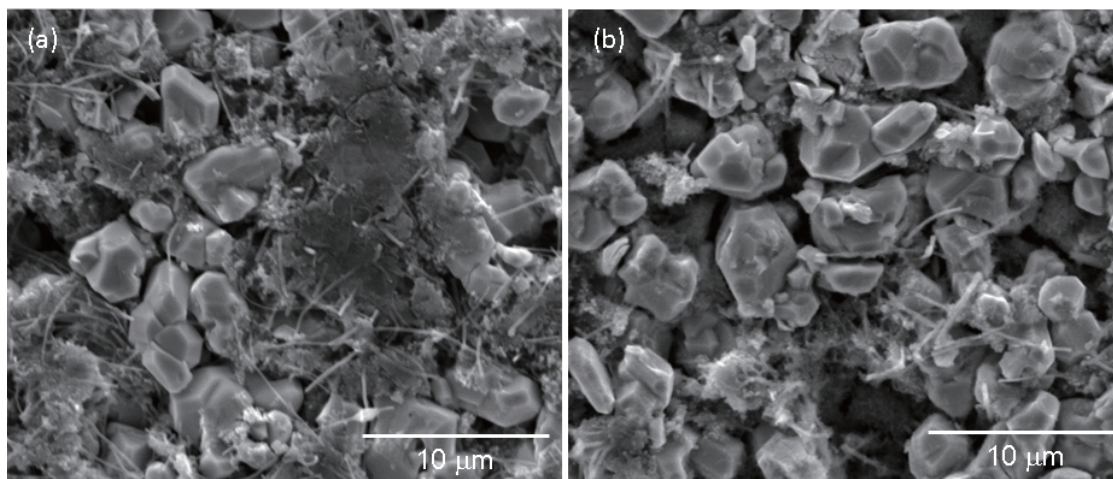


図 1. 劣化前(a)と劣化後(b)の LMO 電極の表面形態

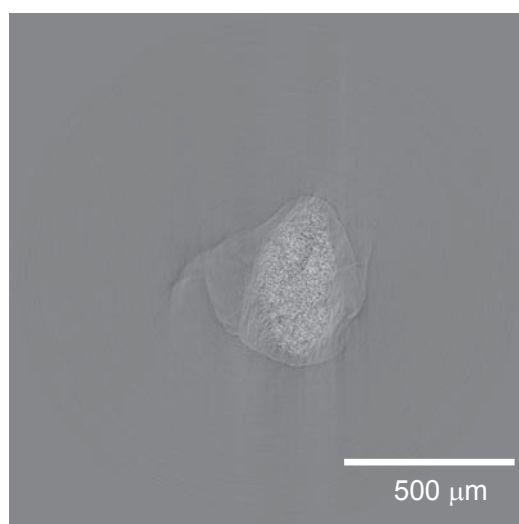


図 2. CT 法により撮影した LMO 電極内部の粒子形態

**今後の課題：**

今後解像度の改善に向けて架台構成を変更し再び観察を行う予定である。

**参考文献：**

[1] 志智ら、第 54 回電池討論会, 2B15, p.107, (2013).