

蓄電池における正極粉末の非破壊形態観察 Non-Destructive Observation of Cathode Powder's Morphology in Rechargeable Battery

小林 剛^a, 大野 泰孝^a, 野口 真一^b
Takeshi Kobayashi^a, Yasutaka Ono^a, Shinichi Noguchi^b

(一財)電力中央研究所^a, (株)電力テクノシステムズ^b
Central Research Institute of Electric Power Industry^a, Electric Power Engineering Systems Co., Ltd.^b

リチウムイオン電池の正極粒子は、充放電の繰り返しにより割れることが知られている。粒子の一つであるスピネル酸化物 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (LMO) の割れを CT 観察により評価した。割れの長さが $1 \mu\text{m}$ 程度の形態変化を観察できたが、劣化による明瞭な形態変化を確認できなかった。そこで、ピクセルごとの線吸収係数の頻度を求めたところ、正極由来と思われる線吸収係数の頻度が劣化により変化していることがわかった。今後系統的に LMO を劣化させ、その挙動を体系的に評価する予定である。

キーワード： リチウムイオン電池、CT 観察、正極、 LiMn_2O_4

背景と研究目的：

太陽光や風力による発電が、これまで以上に大量に導入されると、電力系統での電圧や周波数の変動が大きくなり、電力系統が不安定になって、最悪の場合、大規模な停電が発生する可能性が指摘されている。これらの自然エネルギーの大量導入においても、電力系統を安定に運用する施策の一つとして、蓄電池の活用が挙げられる。蓄電池には、鉛蓄電池、NAS 電池、レドックスフロー電池等が挙げられるが、高い充放電効率と長期間での安定性の観点から、リチウムイオン電池が着目されている。電力系統では、10–20 年間の電池寿命が要求されるので、リチウムイオン電池では、寿命の延伸が課題として挙げられる。その課題を解決するためには、その劣化挙動を正確に観察・評価することが求められる。

電池の主要成分は、正極、負極、電解液であり、本研究では電池のエネルギー容量を直接左右し、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)、 LiMn_2O_4 などの材料が使用されている。例えば、リチウムイオン電池が劣化すると NMC の内部に多数の亀裂が生成すると報告されている[1]。これまでの正極内部の亀裂評価には、正極粒子を集束イオンビーム(FIB)等により削り、粒子を破壊して粒子内部を電子顕微鏡(SEM)で観察することが挙げられる。しかし、劣化した正極粒子は機械的に脆いので、断面作製によるダメージを考慮する必要がある。そこで、本研究では、コンピュータ断層撮影(CT)法により劣化した正極粒子内部を非破壊で観察・評価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く、亀裂の評価が容易と考えられるスピネル酸化物 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (LMO) を対象試料とした。

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°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、 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 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°C 、電流密度 100 mA/g で充放電を繰り返し、電池容量を低下させた。この電池が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。先端に金ペーストを施した $\phi 0.5 \text{ mm}$ 、長さ 25 mm の炭素棒の先端に、ポリアクリル系樹脂を用い、加工した LMO 正極を固定した。この炭素棒を、LMO が付着していない端から観測台に固定し、空気雰囲気

気で CT 法により 20 kV で観察を行った[2]。角度ステップ 0.1°、試料回転角度 0°~180°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。また再構成した画像から、吸収係数の頻度を求めた。

結果および考察：

図 1 および図 2 に未劣化および劣化 LMO 電極断面における CT 写真を示す。図 1 から LMO 粒子サイズを確認することができ、電子顕微鏡と同様に粒子分布を評価することができることがわかった。図 2 の写真には、亀裂と思われる粒子形態を確認することはできたが、両者の写真の比較から、明瞭な差ではなかった。

次にある断面での線吸収係数を求め、未劣化および劣化電極での線吸収係数に対する頻度を図 3 に示す。線吸収係数 40 cm^{-1} 付近のピークは、正極材料 LMO に由来すると考えられる。劣化により正極に起因する線吸収係数の頻度が低い吸収係数側へシフトしてことがわかった。画素より大きな粒子割れでは、正極材料の線吸収係数は変化しないが、画素より小さい粒子割れが存在する場合、その線吸収係数が低下すると考えられる。そのため、線吸収係数の頻度スペクトル解析が、正極材料で発生する亀裂の定量的なパラメータとして評価できる可能性を示した。

今後多様な劣化率の電極に対して、本測定を実施する予定である。

参考文献

- [1] 志智ら、第 54 回電池討論会, 2B15, p.107 (2013).
- [2] 小林剛 他、平成 26 年度 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2014A), 2014A1538.

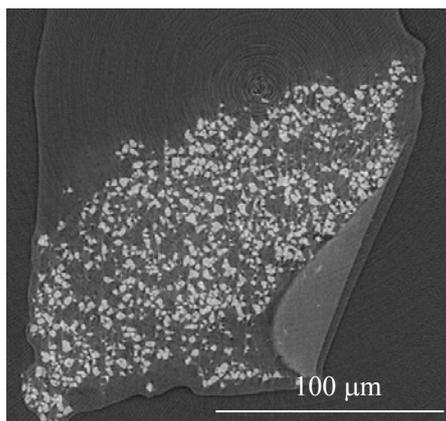


図 1. 未劣化 LMO 電極断面の CT 画像

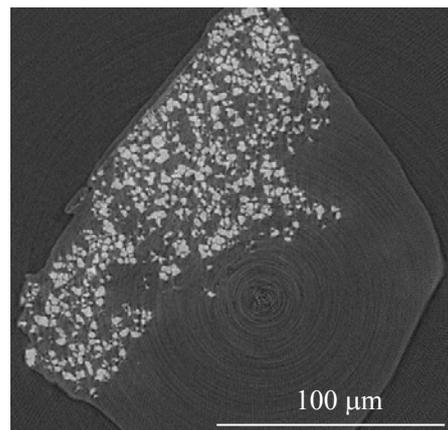


図 2. 劣化 LMO 電極断面の CT 画像

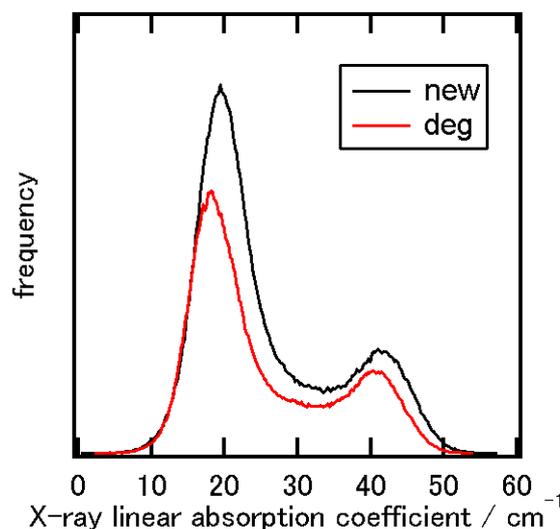


図 3. 線吸収係数に対する頻度スペクトル