

## 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, 久保純, 宮窪博史

Hirofumi Yasuda, Yuki Kusachi, Sohei Suga, Youichiro Kondou, Jun Kubo, 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】

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。シリコンやスズといったリチウムと合金化する材料が高容量材料として検討されているが、充放電の際の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。そこで我々は、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できることを確認した。今回、シリコンを活物質とした電極および電池を作製し、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  $50\mu\text{m}$  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。実験配置は、モノクロメータを用いて  $15\text{keV}$  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  $7\text{sec}$  である。また撮影領域の 1 ピクセルサイズは、 $0.74\mu\text{m}\times 0.74\mu\text{m}$ 、視野は  $485\mu\text{m}\times 740\mu\text{m}$  である。CT 画像の再構成には Filtered back-projection 法を用いた。各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】

図1に充電前のシリコン粒子からなる電極層のCT画像を示す。白色の粒子が45 $\mu\text{m}$ パスのシリコン粒子である。電極層はシリコン粒子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、セルを満たしている電解質とX線吸収率が近いことため今回の観察では見えていないと考える。図1の電極を用いて充電過程におけるシリコンのLAC (Linear Attenuation Coefficient: 線吸収係数) 値変化を確認した(図2)。ここで言うシリコンのLAC値とは、得られたCT画像のLAC値をピーク分離しシリコンに由来するピークの中心軸値を用いている。シリコンは充電容量870mAh/g相当の電荷量充電ではLAC値の変化は見られなかった。今回用いたシリコン電極は最終的に6000mAh/g相当の電荷を充電しており、シリコンの理論容量4200mAh/gを大幅に超えていることを考慮すると、初期の充電過程では、集電体の還元反応や電解液・コンタミなどの分解が、シリコンとリチウムの合金化反応より先に起こり電荷が消費したためシリコンのLAC値が変化しなかったと考える。しかしながら、充電容量1200mAh/g以上では、シリコンのLAC値が充電に伴い減少していることが分かる。これは、充電が進むとシリコンがシリコンより原子番号の小さい(軽い元素)リチウムと合金化し、粒子の電子密度が減少したためLAC値が減少したと考える。

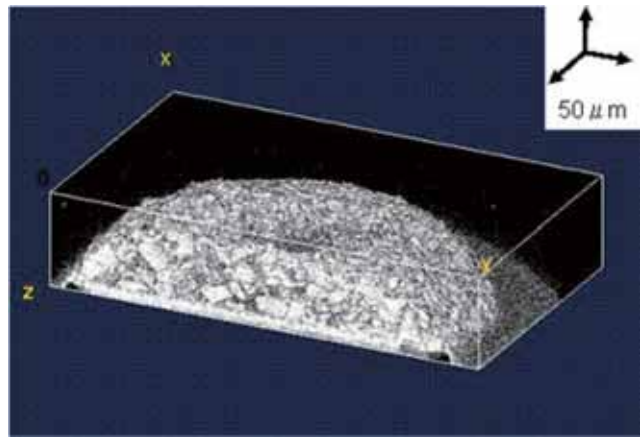


図1 シリコン電極像(初期)

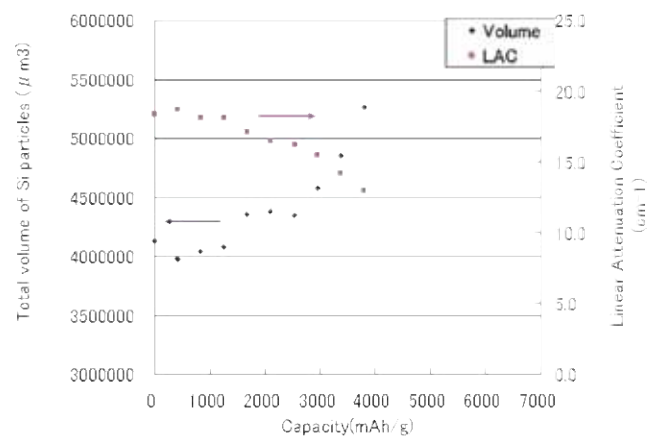


図2 シリコン電極の体積変化とLAC変化

図2では電極層内に含まれるシリコン粒子の充電における体積量の変化も示している。結果より、充電が進むにつれて電極層に含まれるシリコンの総体積量が増加していることが分かる。約3800mAh/g充電した際のシリコン総体積はおおよそ初期の1.2から1.4倍であった。現在、粒子一つの体積変化を切り分けて解析出来ていないが、今後電極層内でシリコン粒子の体積変化にバラツキが生じているか確認する予定である。

### 【今後の課題】

今回測定した電池構造では、シリコンの体積変化は確認できたがシリコンの膨張に伴う電極構造内の歪みが電極層内のどこで発生しているか定量的に解釈できない。今後は、リチウムと反応しない金属を電極内に分散し、トレーサーとして用いることで電極内の構造変化を定量的に解釈できると考える。

また、今回測定した結果より、充電によってシリコンのLAC値が変化することが確認できた。この結果を応用すれば、今後撮影時間が大幅に短縮できれば電極層内のシリコン粒子のLAC値変化より充電過程における電極層内のリチウムイオンの分布を確認することが可能になると考える。

### 【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).