

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 in Rechargeable Battery

小林 剛^a, 吉田 洋之^a, 宮代 一^a, 大野 泰孝^b,
野口 真一^b, 梶原 堅太郎^c
Takeshi Kobayashi^a, Hiroyuki Yoshida^a, Hajime Miyashiro^a, Yasutaka Ohno^b,
Shin-ichi Noguchi^b, Kentaro Kajiwara^c

^a(一財)電力中央研究所, ^b(株)電力テクノシステムズ, ^c(公財)高輝度光科学研究センター

^aCentral Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI),

^bElectric Power Engineering Systems Co., Ltd., ^cJASRI

試料を透過した X 線により得られた二次元投影像を、多方向から取得し三次元に再構成を行った。得られた CT 像から、一次粒子径が約 4 μm の酸化物粒子を観察できる装置構成を見出した。この装置を用い CT 観察により、劣化したリチウム電池の正極材料を観察した結果、正極の酸化物粒子が充放電の繰り返しにより割れることを明らかにした。

キーワード： イメージング、CT 観察、リチウム電池、正極

背景と研究目的：

近年自然エネルギーによる発電がますます盛んに行われ、電源構成が大きく変化されようとしている。これまで以上に大量に自然エネルギーが導入されると、系統の電圧や周波数が大きく変動し、電力系統が不安定になる可能性が指摘されている。系統連系を安定化させ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。発電した電気を有効に使用するために蓄電池には高い充放電効率が求められ、その観点から、リチウムイオン電池が最有力候補と考えられる。電力系統では、10 年以上の長期間にわたる電池寿命が要求されるので、リチウムイオン電池では、寿命の改善が課題として挙げられる。その課題を解決するため、電池の劣化挙動を正確に観察または評価することが求められる。

電池は、正極、負極、電解液の基本材料で構成され、本研究では電池容量に直結する、リチウムを含有した正極に着目し、その劣化現象の解明を試みた。リチウムイオン電池の正極には、用途に応じて多様な材料が使用され、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC)、 LiMn_2O_4 などが挙げられる。例えば、NMC を用いた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)で観察していることが多い。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 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、空気雰囲気で CT 法により 20 kV で観察を行った。これまで L 型のステージを用いていたが[2]、今回床から積み上げ

たステージを用いた。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。CT 法による観察とは別に、劣化した LMO 電極をイオンミリングにより断面加工し、その断面を電界放出形走査電子顕微鏡により観察した。

結果および考察：

図 1 に劣化した LMO 粒子をイオンミリングにより断面加工した粒子形態の写真を示す。粒子径 4-5 μ である粒子内部に、充放電の繰り返しにより亀裂が入っていることがわかった。

図 2 に、劣化した LMO 粒子を観察するために、まず CT 観察の装置構成を示す。試料の左から X 線が入射され、試料を透過した後、試料の右側に設置されている検出器で X 線を捉える構成である。試料の架台は、試料下からベースを積み上げた構成である。

L 字型ステージ、今回のステージの CT 写真を図 3、図 4 に示す。L 字型ステージでは、ステージの振動が影響したため、きれいな CT 像を得ることができなかった[2]。一方今回使用したステージでは、きれいな CT 像を得ることができた。この図から、図 1 と同様な粒子自体が割れている現象を確認できる一方、粒子内部の亀裂を判定することができなかった。今後試料固定も含めて装置構成を改め分解能を向上させ、再度 CT 観察を試みる予定である。

参考文献：

- [1] 志智ら、第 54 回電池討論会、2B15, p.107 (2013).
- [2] 小林ら、利用課題実験報告書、2014A1538, (2014).

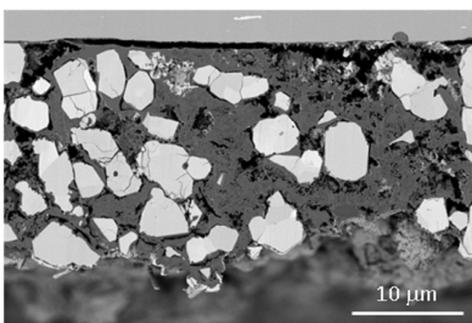


図 1. 劣化 LMO 電極断面の形態写真

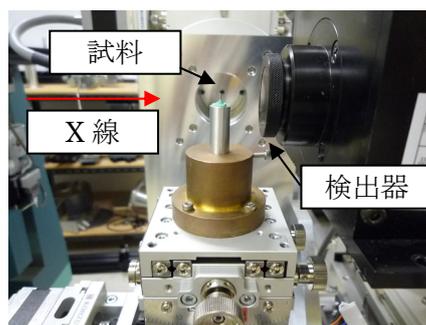


図 2. 装置構成

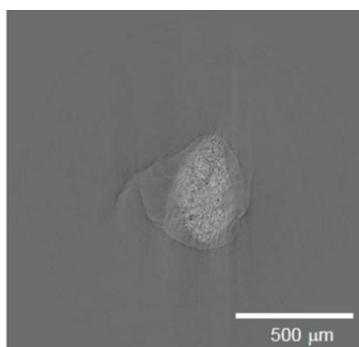


図 3. L 字型ステージによる CT 写真

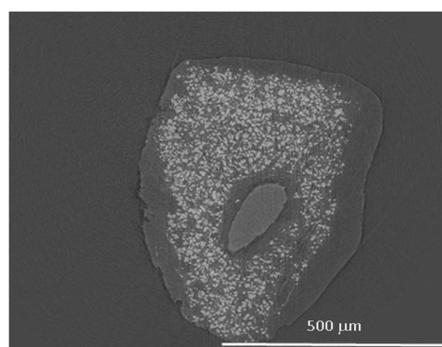


図 4. 今回構成のステージによる CT 写真