



Li イオン電池の in situ CT 測定による 電極状態の観察

伊藤孝憲，宋哲昊，本田善岳，荒尾正純
株式会社 日産アーク

キーワード：リチウムイオン電池，CT，膨張，粒子径，電極

1. 測定実施日

2020年9月29日 BL8S2 (2シフト)

2020年11月25日 BL8S2 (2シフト)

2. 概要

リチウムイオン電池の非破壊での材料及び電極の膨張収縮を観察するために、CT 測定用のラミネートリチウムイオン電池を作製し、充電状態、放電状態での CT 観察を行った。負極のみのハーフセルでは負極の厚さ、負極の粒子径を確認することができたが、コントラスト等の関係で定量的な解析は困難であった。フルセルでは正極で粒子径も明瞭に確認でき、今後、数値解析によって定量的な議論を行う予定である。

3. 背景と研究目的

リチウムイオン電池において最も重要な課題の一つがサイクルによる容量低下がある。サイクル耐久性に深くかかわるのは材料、電極の膨張収縮であり、材料、電極の膨張収縮が大きい場合、粒子同士、粒子-電極の剥離、場合によっては結晶が壊れアモルファス化することも考えられる。これらの現象によって粒子間、粒子-電極間での接触が悪化し、電子-イオン伝導性が低下、電池の抵抗が高くなり、容量が低下する。この現象に関して、今までは電極断面を切断、研磨して、SEM 観察などによって議論してきたが、リチウムイオン電池を分解し、電極を切断、研磨することで粒子、電極の状態を変化させている可能性を否定することができない。そこで本研究では CT 測定に適したラミネート製リチウムイオン電池を開発し、非破壊にて同じセルの充放電によって、充電状態(State Of Charge: SOC)を調整し、正極、負極材料及び電極の膨張収縮現象の観察を試みた。また、今回の実験では負極を観察するためのハーフセルと、正極、負極の観察を実施するためのフルセルを準備した。

4. 実験内容

本研究において、CT 測定に適したリチウムイオン電池を作製することが重要となる。今回は X 線の透過性を向上させるために電極の幅を 5mm としたラミネート電池を作製した。セルとしてはグラファイト-リチウムのハーフセル、グラファイト-Li(Ni, Co, Mn)O₂ (LNCM) のフルセルを準備した。また、電極間距離を維持するために押さえ治具を作製した。測定の様子を図 1 に示す。現場で SOC 調整をしたラミネートセルをベークライトに挟み、押さえ治具によって固定し測定を行った。SOC、測定条件を以下に示す。

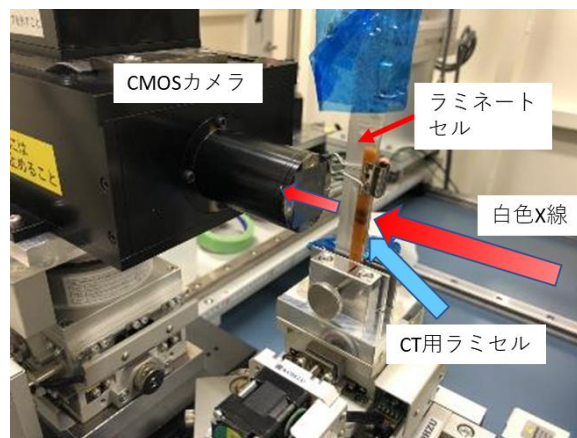


図 1 ラミネートセルの CT 測定

・SOC 条件

ハーフセル：充電：0V、放電：1.5V、フルセル：充電：4.2V、放電：2.8V

・CT 測定条件

照射 X 線：白色 X 線（6~24 keV 程度）、試料撮影回転範囲：360°（0.1°毎）、露光時間：20ms/1 枚、倍率：10 倍、検出器：CMOS カメラ

5. 結果および考察

図 2 にハーフセルの充電状態（0V）と放電状態（1.5V）の CT 測定の水平方向、図 3 に同セルの垂直方向のイメージ結果を示す。負極の電極厚さ、グラファイトの粒径を確認することができた。しかし、今回の実験におけるセルは負極材料にグラファイトを用いているが、他の部材としてアルミラミネート、Li 金属、負極集電体に銅箔、セパレータ（PP）、電解液で構成されているために、グラファイトは明瞭なコントラストが得られなかった。実際に定量化するには二値化が必要となるが、高度な画像処理技術が必要であることが想定される。充放電状態で比較すると充電よりも放電の方が、電極厚さが厚くなっていることが確認された。しかし、今

回の実験での空間分解能は 2 μ m であり、電極厚さの変化を議論することは困難である。また、本測定でラミネートセルの改善が必要であることも分かった。CT 測定において X 線を放射していると気泡が発生することが分った。（図 2 放電 1.5V 参照）本測定では電極をベークライトに挟み、押さえ治具で固定したが、CT 測定部では、セパレータよりも電極間が広く、十分に電極が固定されていないことが分った。更に負極材料の一部が集電体である銅箔から剥離していることが確認された。

図 4 にフルセルの充電状態（4.2V）と放電状態（2.8V）の CT 測定の水平方向、図 5 に同セルの垂直方向のイメージ結果を示す。充電状態、放電状態、水平方向、垂直方向において正極の厚さ、また正極材料の粒子は明瞭に確認することができた。一方、負極材料に関しては正極材料もフルセルに含まれることになり、条件的にはハーフセルより更にコントラストが得られない状況となった。フルセルでもハーフセルと同様に部分的に負極材料が集電体から剥がれていた。正極材料は集電体から剥離しているような場所は確認されなかった。定量的な解析に関しては、正極、負極ともに電極厚さを議論するのは困難である。しかし、正極材料の粒子に関しては、明瞭に観察され二値化も容易であり、定量的な議論が可能であると考えられる。

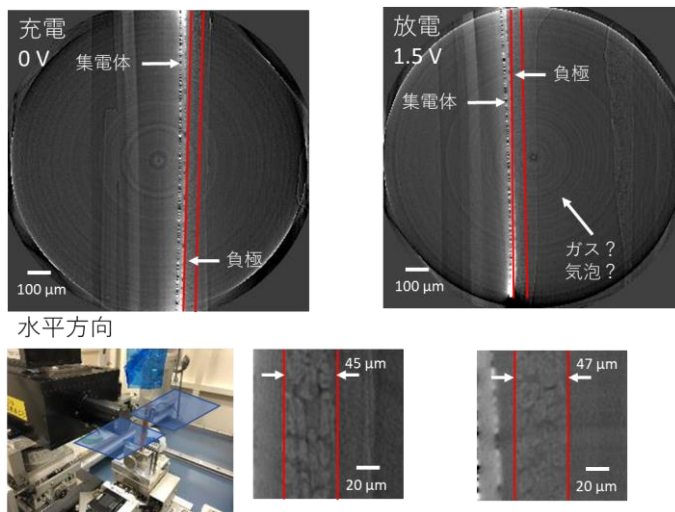


図 2 ハーフセルの充電状態（0V）と放電状態（1.5V）の CT 測定結果（水平方向）

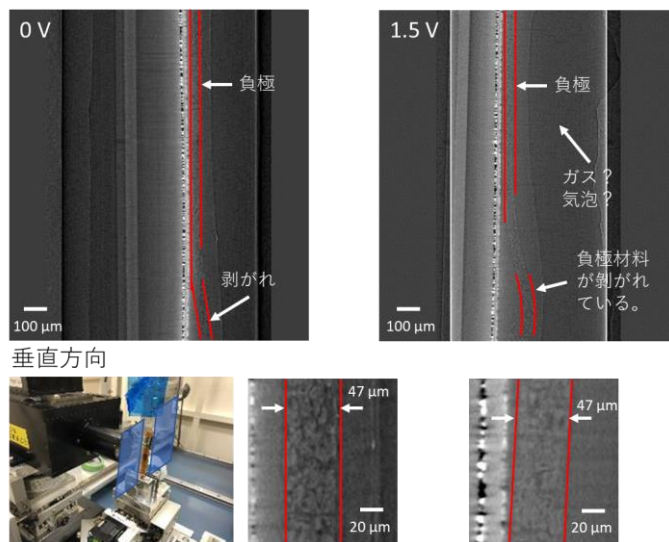


図 3 ハーフセルの充電状態（0V）と放電状態（1.5V）の CT 測定結果（垂直方向）

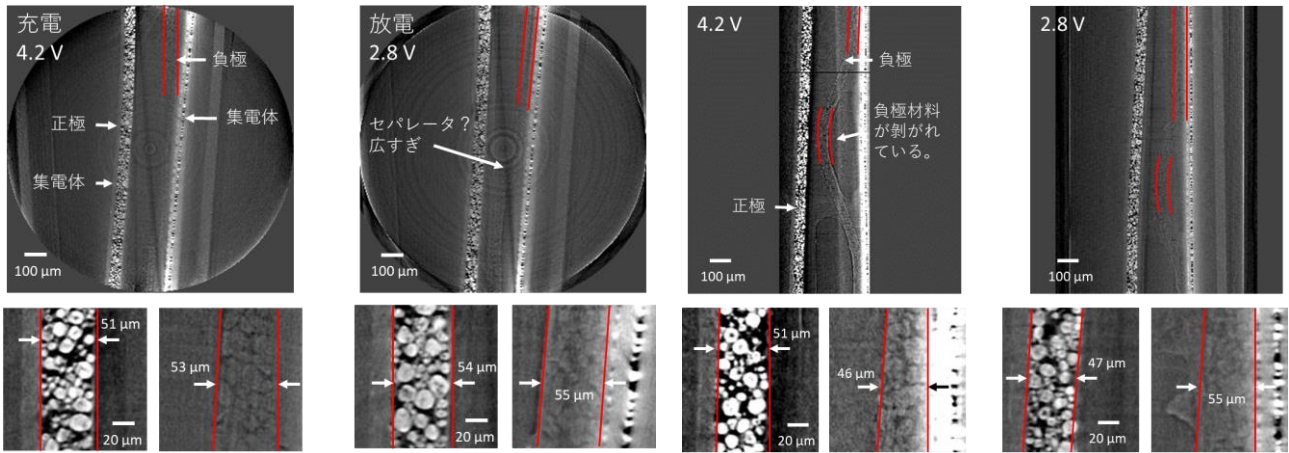


図 4 フルセルの充電状態 (4.2V) と放電状態 (2.8V) の CT 測定結果 (水平方向)

図 5 フルセルの充電状態 (4.2V) と放電状態 (2.8V) の CT 測定結果 (垂直方向)

6. 今後の課題

今回の観測結果を用いて、画像処理を行い、定量的な議論が可能であるかを検討する。正極材料の粒子に関しては十分なコントラストが得られたので、二値化が可能であり、粒度分布等の情報が得られる可能性は高い。数値解析によって粒径の SOC 依存性が観測できると考えられる。一方、負極材料に関しては、コントラストが低く、二値化することが困難と考えられるが、様々な手法を検討し、粒径の算出を試みる。測定に関しては、CT 測定用のセルの改善が必須であることが分った。さらなるセルの小型化を検討、集電体の材料など検討する必要があると考えられる。

謝辞

本研究に関してはあいちシンクロトロン光センター、野崎彰子産業利用コーディネータ、あいち産業科学技術総合センター、BL8S2 の担当者の方々に大変お世話になりました。ここに感謝の意を表します。