

位相コントラスト X 線 CT を用いたリチウムイオン電池用薄膜 SiO 電極における剥離現象の起点観察

Observation of the beginning point of exfoliation on thin SiO film electrode of lithium-ion battery using the phase-contrast X-ray Computed Tomography

間宮幹人^{1*}, 竹谷敏², 米山明男³

¹産業技術総合研究所 省エネルギー研究部門, 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1

²産業技術総合研究所 エネルギープロセス研究部門, 〒305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1

³九州シンクロトロン光研究センター, 〒841-0005 佐賀県鳥栖市弥生が丘 8-7

MAMIYA Mikito^{1*}, TAKEYA Satoshi² and YONEYAMA Akio³

¹Research Institute for Energy Conservation, AIST, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

²Energy Process Research Institute, AIST, 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan

³The Kyushu Synchrotron Light Research Center, 8-7 Yayoigaoka, Tosu, Saga, 841-0005, Japan

1 はじめに

リチウムイオン電池は普及の急速拡大につれて、リユースとその性能保証をする劣化の定量的評価の確立が求められている。本研究では、次世代負極として利用が拡大している Si 系について、剥離を要因とする劣化現象の起点とその進行度を定量的に把握することを目指している。BL-14C での Diffraction Enhanced Imaging (DEI) 法を用いた位相コントラスト X 線 CT により、位相コントラスト X 線 CT 用電池セルを用いた非破壊観察の試みと、オペランド測定を可能にする実験系の構築を行った。

具体的な目標としては、Si 系負極はこれまでにない高容量が可能となるが、Si は充放電で反応する際の体積膨張が 300%以上となるため、当初はその構造維持が困難で、電池としてのサイクル特性は著しく悪かった。しかしながら、近年は微粒子化や黒鉛との混合などによりサイクル特性も改善され、それに伴い実用化電池としての普及も拡大してきている。電極を構成する活物質を詳細に観察すると、充放電後には活物質表面の構造が変化し、一様な平滑面から数百 μm のドメインに分割されており、この構造変化により体積膨張の効果を緩和していると予想される。[1]しかしながら、この変化した構造であっても部分的に剥離が発生し電池劣化が進むため、非破壊で状態を定量的に把握する必要がある。

本研究においては、この構造変化の形成過程と実際の充放電時における体積変化を可視化し、劣化初期段階の兆候を定量的に把握することを目的とする。

2 実験

位相コントラスト X 線 CT 用電池セルとして、ポリイミドを骨格とし部材も Al を採用した 10 mm 径のセルを準備した。電極には体積変化の可視化を容易にする目的で SiO 膜を採用し、対極に Li 金属を設置したハーフセルで測定を行った。電池セル自体には測定中でも電位を加えられるため、オペランド測定も可能な設計となっている。対象とする SiO 膜電極が初期の充放電で、電極活物質である Li_xSi と安定相である Li_4SiO_4 へと変化するため、第一段階としてこの反応に伴う構造変化を捉えるための測定を行った。測定に用いた電池セルは、事前にラボで充放電試験を行い、初期の相変化を完了させたものを準備した。測定は、電池セル構成物質が Li や有機溶媒を主成分とする電解液、セパレーターに用いる Polypropylene であることを考慮し、小さい密度差に利点のある位相コントラスト X 線 CT (屈折コントラスト法) で行った。条件としては、PF の BL-14C で 35keV の単色 X 線を電池セル内で積層された部材と平行に入射する様に軸調整が可能な回転ステージ上に設置し、平行を保ちながら 360 度回転させることにより CT 像を獲得した。投影数は 500、アナライザー結晶の走査点数は 15、各露光時間は 0.5 秒とした。

3 結果および考察

電極に用いた充放電前の SiO 蒸着膜の実体顕微鏡写真と、充放電後の電池セルに組み込まれている SiO 蒸着膜電極の CT 像を図 1 に示す。

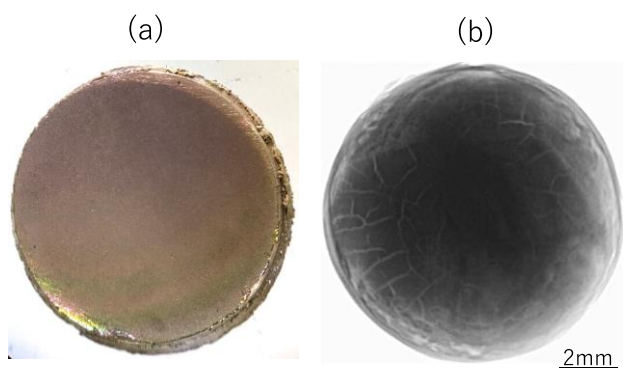


図 1 : SiO₂ 膜電極
(a) As Grown の表面写真 (b) CT 像

電極に用いた SiO₂ 膜は厚さ 5 μm ほどの均一表面であったが、充放電を行うことで Li イオンと反応し、分相する化学反応に対応した表面の構造変化が生じていた。電極表面に発生したクラックにも十分に電解液が浸透しており、充放電に支障を与える気泡の発生などは見られなかった。電池セルは開放系で測定したので、放電状態に対応すると想定されるため、電極としては収縮した状態を観察している。そのため、ここに現れたクラック部分は充電を行い負極に Li イオンが充填される際には、体積膨張により消滅するが、それにより電極全体の構造破壊が防がれ、安定して可逆的に機能する電極となり得ていると考えられる。電極構造は、当初は 5 μm 厚であった SiO₂ 膜が充放電に伴い膜厚を 50 μm 近くに変化させていた。詳細な解析を行う予定で電池セルを解体して評価を試みたが、電解液の残存成分の除去を試みると電極活物質であった Li_xSi も除去されてしまい、電極の膜の部分は数 μm 幅の空隙が連なる構造となってしまった。XRD 測定したところ、安定相である Li₄SiO₄ のみが確認され、Li_xSi に起因するピークは見られなかった。

我々が作成した位相コントラスト X 線 CT 用電池セルは、通電してのオペランド計測が可能な設計となっている。今後、この電極が実際の充放電でどの様に構造変化をし、更にそれがどの様に可逆的に安定しているのかを明示していく予定である。

4 まとめ

リチウムイオン電池の次世代負極としされる Si 系は、通常サイクル特性確保からサブミクロンサイズの微粒子を電極に用いるため、実際の電池での負極表面の状態変化を観察することは困難である。本研究では、膜を電極として用いることにより、詳細に変化を捉えることができた。

参考文献

- [1] M.Mamiya *et al.*, Results in Chemistry 5 (2023) 100815.