

高精度 Operando 電極厚み測定法の開発

(技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター (LIBTEC))

○ 幸 琢寛, 麻生 圭吾, 宮脇 悟, 黒角 翔大, 松村 安行, 江田 信夫, 長井 龍, 太田 璋

Development of high-resolution measurement method for Operando electrode thickness

Takuhiro Miyuki, Keigo Asou, Satoru Miyawaki, Shoudai Kurosumi, Yasuyuki Matsumura, Nobuo Eda, Ryo Nagai and Akira Ota
Lithium Ion Battery Technology & Evaluation Center (LIBTEC), 1-8-31, Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

The change in the electrode thickness of a lithium-ion battery has been continuously observed in the charging-discharging process with a laser displacement gauge. The measurement with a high degree of accuracy enables the noncontact detection of the crystalline phase transition in the active electrode material.

1. 緒言

リチウムイオン電池の高容量化の要求に答えるため、集電箔の薄肉化や合金系負極の実用化が進んでいる。しかし、リチウムイオンの吸蔵放出に伴う活物質の膨張収縮の応力は高容量化するほど活物質自身や集電箔、合材層内の導電ネットワークへダメージを与え、電池性能を低下させる要因となる。特に車載用の大型電池では従来の活物質を用いる場合でも膨張収縮の絶対量が大きく無視できない。我々はこれまでに膨張収縮挙動を詳細に検討するため、電池の厚み変化を正極と負極に分離して評価する手法を開発し、これを報告している^{1,2)}。そして、今回この測定法を進展させ高精度化したところ、充放電過程における活物質の結晶相転移を捉えることに成功し、その結果、相転移前後の格子体積の変化が電池の厚みに反映されることが明らかになった。また、高分解能 X 線 CT による撮像や電池断面の顕微鏡観察も併せて行い、電極内部の変化を測定した結果と比較したので、これも報告する。

2. 実験方法

各種の正極 (LCO, LFP, NCM, NCA, LMO, LNMO, Li 過剰固溶体等) と負極 (黒鉛, Si, SiO, Sn, LTO, Li 等) を用いて単層ラミネートセル (電極面積 1.0 cm²) を作製した。セパレータとして厚さ 1 mm の硬質多孔質ガラス板を用い、セパレータとスパーサで構築された空間に対極を囲うことで厚み測定を対象電極に絞り、厚みに対極の影響を与えないセル構造とした。充放電条件は 0.05C, 21°C とした。

3. 結果と考察

黒鉛/Li ハーフセルの充放電曲線と厚み変化量、およびそれぞれの微分曲線 (dV/dQ, dT/dQ) を Fig. 1 に示す。dV/dQ ピークは明瞭に Li_xC₆ の各ステージ構造への変化に対応した。厚み変化微分曲線 dT/dQ と dV/dQ のピーク位置は良く一致しており、活物質の相転移が電極厚み変化に反映されることが明らかとなった。LCO/Li ハーフセルでは Li_yCoO₂ の y=0.5 付近で起こる六方晶⇄単斜晶の相転移に対応する dV/dQ ピークと dT/dQ ピークが確認された (Fig. 2)。また、実用サイズである 1.26 Ah 級の捲回式ラミネートセルの総厚測定においても正極と負極のそれぞれの dV/dQ および dT/dQ ピークが再現性良く得られた (Fig. 3)。他に、電極の厚みと体積組成および格子体積の関係、LCO・黒鉛以外の電極の厚み変化、などについても検討を行ったので、これも合わせて報告する。

参考文献

- 幸琢寛, 奥山妥絵, 小島敏勝, 境哲男, *Electrochemistry*, **80**, 405 (2012).
- 幸琢寛, 黒角翔大, 宮脇悟, 長井龍, 小山章, 江田信夫, 太田璋, 第 55 回電池討論会要旨集, **1M04**, p4 (2015).

謝辞

本研究は NEDO「先進・革新蓄電池材料評価技術開発」の委託を受けて行われたものであり、関係各位に深く感謝致します。

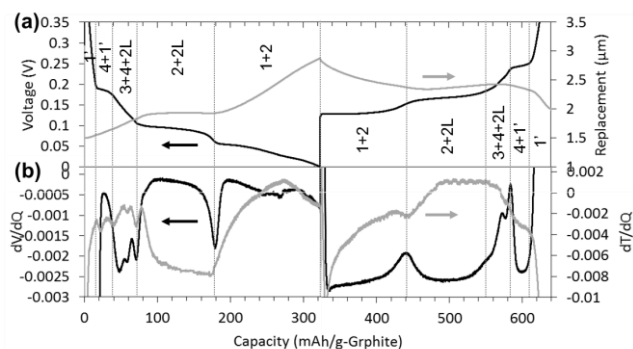


Fig. 1. Structural change of Graphite/Li laminated cell (2nd cycle, 0.05C, 1.0-0.0 V, 21°C). (a) Charge-discharge curve and electrode thickness and (b) differential voltage (dV/dQ) and differential electrode thickness (dT/dQ).

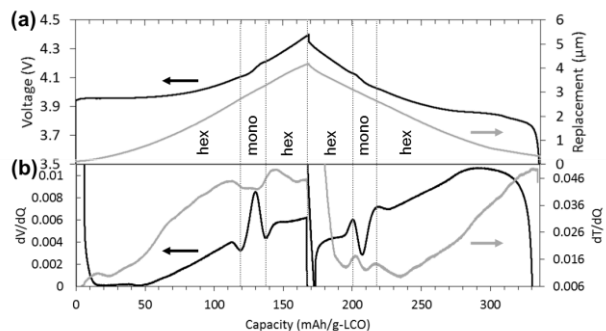


Fig. 2. Structural change of LiCoO₂/Li laminated cell (2nd cycle, 0.05C, 4.4-3.0 V, 21°C). (a) Charge-discharge curve and electrode thickness and (b) differential voltage (dV/dQ) and differential electrode thickness (dT/dQ).

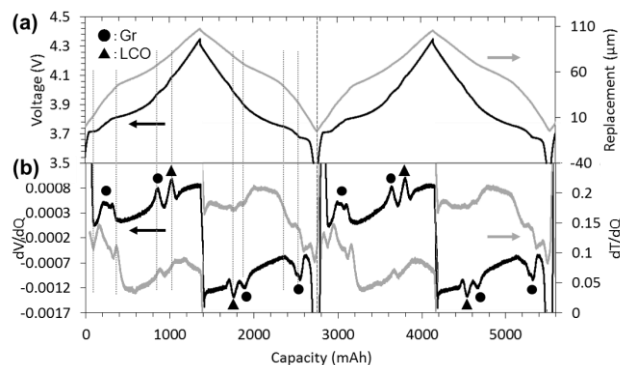


Fig. 3. Structural change of 1.26 Ah LiCoO₂/Graphite laminated cell (two cycle, 0.05C, 4.35-3.0 V, 21°C). (a) Charge-discharge curve and cell thickness and (b) differential voltage (dV/dQ) and differential cell thickness (dT/dQ).