

リチウムイオン電池および関連材料の高度機能解析

Advanced analysis of LIB and Related Material

住谷 圭二 *Keiji Sumiya* 平野 博紀 *Hiroki Hirano*

新事業本部 筑波総合研究所

1 概要

リチウムイオン電池 (Li電池) は1991年の製品化以降, 小型モバイル機器の需要急増, HEV, EVなどの環境対応車へと市場は拡大し, 新材料も含めた新たな技術開発が進んでいる¹⁾。しかしながら, Li電池および電池材料は共通の技術課題²⁾の克服のほかに, 表面凹凸の複合活物質粒子が主体の有機/無機, 固体/液体の複合体が対象のため, その特性機能の解明の難易度は高く, 未確認の領域も多い。そこで, 本研究では, Li電池および電池材料を対象に, 二次元・三次元のナノ構造, 結晶性分布, 特定成分の分散状態の解明(可視化・定量化)を可能とする複合的な分析・解析法を新たに開発した。

To develop advanced Li-ion batteries, elucidating the influence of functional components on battery performance is crucial. However, Li-ion batteries are very difficult to analyze, because they comprise various organic-inorganic or liquid-solid materials. Accordingly, in this study, we developed a new analytical method to elucidate the two- and three dimensional nanostructure and crystalline distribution as well as a method to visualize the quantified dispersion state of the ingredient for Li-ion batteries.

2 解析技術の特徴

- ・分析領域に適した新規高度解析技術
- ・Li電池と電池関連材料の未知の機能と効果の明確化

具体的成果事例として

- 1) 表面3次元像観察: ナノ領域の被膜形成, 針状構造, 繊維(網目)状構造などの可視化。
- 2) ミクロ領域の官能基分布像から電極内のバインダ分散の可視化。
- 3) 高分解能X線CTを用い, 解析用Li電池で充放電時の電池内部ミクロ構造のin-situ観察。



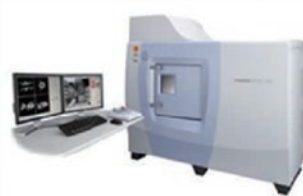
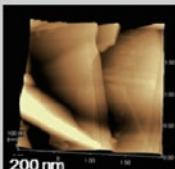
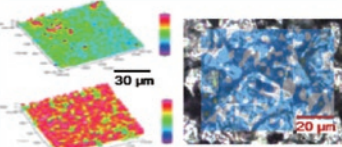
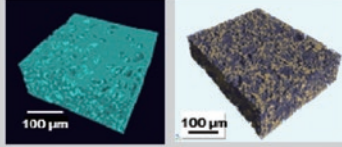
Field	Nano level / 2D & 3D	Micro level / 2D	Micro level / 3D
Target	Material, Surface	Component, Electrode	Device, Structure
Equipment	 Hybrid SPM	 Raman Microscope	 High definition X-ray CT
Point of View	3D-observation of LIB electrodes in nano scale	Mapping of crystalline state and chemical state in sub-micro scale	In-situ, 3D-observation of LIB electrodes in sub-micro scale
Output	 Height image of anode material for LIB	 Distribution of crystal on anode surface Distribution of binder polymer on electrode	 3D-CT image of voids in electrode CT image of Carbon & metal composite anode

図1 分析領域に適した新規分析技術

Figure 1 New analytical technologies suitable for various fields

3 開発の経緯

Li電池は、さらなる高エネルギー密度、長寿命化、高安全化、低コスト化などについてブレークスルーが求められており、新材料も含めた新たな技術開発が必要な状況にある。このため現状の技術課題の克服のほかに、用途に応じた要求特性の実現に向けて様々な開発が進められている。しかしながら、Li電池の機能特性の分析・解析は表面凹凸の複合活物質粒子が主体の有機／無機、固体／液体の複合体が対象のため、従来の分析・解析技術のみでは難易度は高く、未確認の領域も多い状況にある。そこで、この分野の高度な特性機能の解明を目的に、新たな解析手法を試みた。

4 技術内容

本研究では、無機／有機、固体／液体複合体の二次元・三次元のナノ構造、結晶性分布、特定成分の分散状態の解明(可視化・定量化)を可能とする以下の複合的な分析・解析法を新たに開発した。
①表面3次元像観察：ナノ領域の被膜形成、針状構造、繊維(網目)状構造などの可視化。
②ミクロ領域の官能基分布像から電極内のバインダ分散の可視化。
③高分解能X線CTを用い、解析用Li電池で充放電時の電池内部ミクロ構造のin-situ観察。これらの新規解析手法を適用することにより、Li電池、電池材料の特性発現機構について下記の事項を解明できた。

- 1) ナノ領域の形態的な差異を可視化することで、特性向上の本質的な要因を見いだした。表面プローブ顕微鏡で活物質の組成や作製条件での表面形態の差異を3次元像で平滑構造、針状構造、繊維(網目)構造の差異を明らかにした。従来の断面TEM像では困難な広域な3次元像の把握が容易となり、電池特性に影響力の高い活物質のナノ表面形態の把握が容易になった。
- 2) 組成の違いによるバインダの分散状態の差異を画像で確認し、バインダの面積占有率が低抵抗化の一因であることを明らかにした。図2にバインダ種の違いによる電極内分布と交流抵抗値の関係を示す。面積占有率が小さいバインダほど、電極の交流抵抗値が小さい傾向を確認した。絶縁材料でもあるバインダは電極内に最小面積で留まることが低抵抗化に必要である。電極内分散性評価技術の活用でバインダの組成・添加剤と分散性との最適化が図られ、電極特性向上に貢献できる。
- 3) 充放電時の電池内部ミクロ構造のin-situ観察により、充電時の電極内膨張を確認した。図3にX線CTによる非破壊で電池内部の電極の膨張／収縮の解析像を示す。充電後の負極層は充電前より12~14 μm 膨張しており、ほぼ黒鉛の理論膨張係数と一致した。今後、Li電池の長寿命化に向けて電極高耐久化、低膨張化が不可欠な状況にある。このLi電池内部の充放電時のミクロ領域での非破壊可視化計測技術の果たす役割は大きいものと期待する。

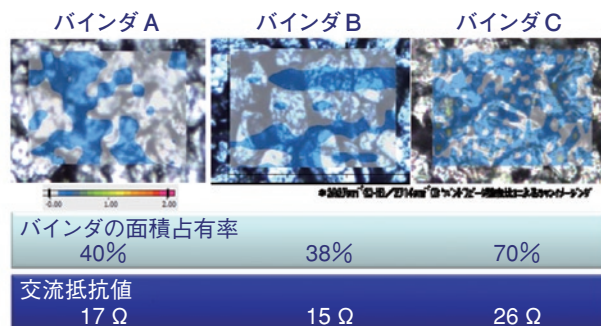


図2 バインダ種の違いによる電極内分布と交流抵抗値の関係
Figure 2 Relationship between binder distribution and AC resistance based on the difference among binders

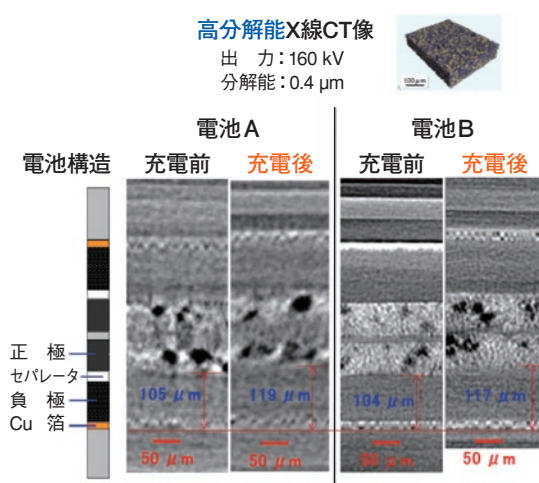


図3 X線CTによる電池内部の電極の膨張／収縮解析
Figure 3 Expansion / constrictive analysis of the battery electrode by X-ray CT

5 今後の展開

- ・本手法による各種蓄電デバイスおよびデバイス関連材料への技術展開
- ・情報通信分野、ライフサイエンス分野への無機／有機、固体／液体からなる複合材料の機能発現機構の詳細解明

【参考文献】

- 1) 境哲男：マテリアルインテグレーション, Vol.23, No.06, p1-11, ティー・アイ・シー社(2010)
- 2) 2010電池関連市場実態総調査(下巻)富士経済(2009)