

屈折コントラスト法によるラミネート中の電極の観察

中村 元宣¹、島川 祐一^{2*}

住友電気工業株式会社¹、京都大学化学研究所^{2*}

近年、携帯機器に対する需要の高まりに合わせ、エネルギー密度向上やサイクル寿命向上を目指したリチウム二次電池に関する研究が数多くなされている。サイクル寿命向上のためには電池内部における電気化学反応による電極を構成している活物質の形状変化を捉え、充放電プロセス中に起こっている現象を直接観察することは極めて重要である。電極は銅からなる集電板と Li などの軽元素からなる活物質とで構成されている。X線エネルギー15keV で厚さ 200 μm の Li による吸収を見積もると吸収差は 0.2% である。同じ Li を用いた場合、試料から 3m 離れた位置で X線の屈折による位置ずれは約 7 μm 生じることになり、高分解能な検出器を用いることで X線の屈折による明暗のパターンが観測できるため、軽元素のコントラストを得るには X線屈折コントラスト法が有効である。コントラスト像は組成の異なる部分の X線屈折率差を利用して得るため、高輝度で平行性の高い SPring-8 の X線を用いることが必須である。

測定には BL19B2 ビームラインを使用し、ズームング管、ビームモニタ、CCDカメラを用いた系で空間分解能 3 μm で測定した。銅箔による X線の吸収が小さく活物質による X線の屈折効果が大きく得られるよう X線エネルギーを 15keV に調整して測定した。試料は活物質層の劣化を防ぐために Al ラミネート中に入れ、光軸に対して垂直になる向きで試料台にセットした。

本研究では作製直後の試料 A と充放電後の試料 B の 2種類の電極を用意し、それらを Al ラミネート中に封止した状態でのコントラスト像の違いを検出することを試みた。

図 1(a)に試料 A の屈折コントラスト像を示す。約 20 μm 径の黒点と縞状のパターンが見えた。黒点は Al ラミネート部分にも見られ、縞状コント

ラストは集電板である銅箔のみを封入した試料でも検出されているので、活物質以外の部分のコントラストであることがわかる。また、この電極にはその他のコントラストは見られないことから、活物質層の組成、厚さにムラがないことがわかる。

図 1(b)は試料 B の屈折コントラスト像を示す。Al ラミネート中であつ、集電板越しに図 1(a)に見られなかった形状の異なるコントラスト像を検出することができた。これはサンプル封入時に見られた電極上の変色部分と対応しており、この電極は充放電により活物質の厚さ、もしくは組成の不均一な部分が生じていることを示唆している。今後、透過率の高い材料を用いた電池を設計し、その電池を用いて、in-situ で充放電中の電極表面での形状変化を観察することを検討する。

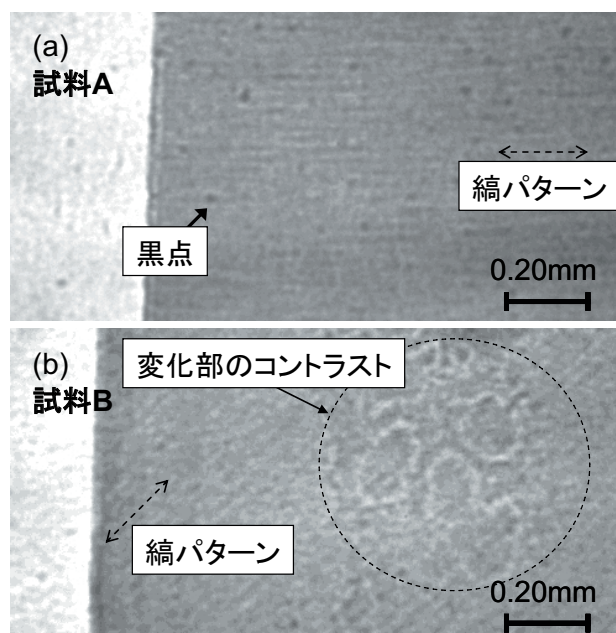


図1. 屈折コントラスト像
(a)作製後の試料、(b)充放電後の試料