

三次元空隙ネットワーク解析によるリチウムイオン電池電極の評価法の開発

福満 仁志,^a 寺田 健二,^a 末広 省吾,^{a,*} 滝 克彦,^{b,*} 千 容星^b^a 株式会社住化分析センター技術開発センター (〒554-0022 大阪府大阪市此花区春日出中3-1-135)^b 日本ビジュアルサイエンス株式会社 (〒160-0022 東京都新宿区新宿6-26-2 コーラルビル4階)

Analysis of Three-dimensional Porous Network Structure of Li-ion Battery Electrodes

Hitoshi FUKUMITSU,^a Kenji TERADA,^a Shogo SUEHIRO,^{a,*}
Katsuhiko TAKI,^{b,*} and Yongsung CHEON^b^a Technology Innovation Center, Sumika Chemical Analysis Service, Ltd.,
1-135, Kasugadenaka 3-chome, Konohana-ku, Osaka 554-0022, Japan^b Nihon Visual Science, Inc., Coral Bldg. 4F, 6-26-2, Shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo 160-0022, Japan* Corresponding authors: suehiro@scas.co.jp, taki@nvs.co.jp

ABSTRACT

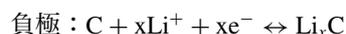
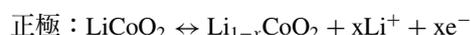
The porous network structure of Li-ion battery electrodes has been first studied by combining the X-ray computed tomography (CT) technology and the three-dimensional image processing using medial axis. High resolution X-ray CT images of the electrodes were obtained at the synchrotron facility. Gallium injection technique was utilized to obtain a high contrast CT image for anode, so that the material and void are clearly separated in the further image processing. The tortuosity of voids in x-, y-, and z-directions was calculated after thinning process. The path of Li ion in electrodes is visualized and analyzed by this method. This analysis may accelerate the research and development of Li-ion battery electrode.

© The Electrochemical Society of Japan, All rights reserved.

Keywords : Li-ion Battery, X-ray Computed Tomography, Gallium Injection, Medial Axis

1. 諸言

リチウムイオン電池 (LIB) 電極は、電極反応を起こす活物質 (10–20 μm)、電極の電子伝導性を向上させる役割を持つ導電助剤 (<100 nm)、および各材料を結着し、電極形状を保持するためのバインダー樹脂を Al や Cu の集電体上に塗工して形成されており、その構造は複雑である¹。LIB の電極反応は、Li イオンが電解液を介して正極・負極の活物質間を往復することで充放電が起こる。例えば、典型的な活物質である LiCoO₂ (正極) および黒鉛 (負極) を用いた場合、反応式は



と表される²。この反応では、電極内の粒子間に存在する空隙が Li イオンの通り道となる。したがって、空隙構造は電池性能を左右する重要なパラメータであり、高性能電池開発のためにはその構造を把握し、精密に制御する必要がある^{3–5}。

しかしながら、空隙構造は電極内に三次元的に広がっているため、その解析は難しい。従来、空隙構造の計測には水銀圧入法が用いられてきた⁶。この手法では、水銀が圧入される量や圧力から空隙の体積や径を算出することができる。しかし、空隙の位置や方向を特定することはできない。そこで、LIB 電極の空隙構造を実空間で確認するための手法として、X線コンピュータトモグラフィ (CT) を用いた評価法が報告されている。Chen-

Wiegart らは放射光 X 線により正極の高分解三次元構造を構築し、材料によるクラック発生の差を報告している⁷。また Shearing らは負極の三次元構造を構築し、Tortuosity や空隙率について報告している⁸。これらの報告では、電極表面から集電体までの空隙の最短経路、異方性ならびに空隙形状 (半径、くびれ) に関する議論はなく、Li イオンの拡散に関わる構造パラメータの解析としては十分とは言えない。空隙構造の位置および方向を特定したうえで、三次元的な画像解析により上記空隙に関する情報を定量的に解析することができれば、Li イオンの移動と関連する空隙構造の把握ができると期待できる⁹。

Chen-Wiegart らおよび Shearing らは空隙率やクラックは観察しているが、高コントラストな像が得られていない。詳細な流路の形状等の議論が出来る画像を得られていない。X 線 CT による黒鉛負極観察において、活物質 (C) と空隙部分との X 線吸収の差が小さく、逆に集電体の Cu と活物質との X 線吸収の差が大きいため、コントラストバランスを適切化するのが困難で、活物質と空隙部分との切り分けが困難になるという課題がある。これまで電極と同じく多孔構造のセメント中の空隙に Ga を圧入することで高コントラスト画像を得る試みが行われてきた¹⁰。Ga は融点が 29.8°C であり常温領域で融解および凝固させることができる。そのため、空隙に液体として注入することができ、さらにその後の冷却で空隙の形状を保持したまま固体にすることができる。Ga の X 線に対する吸収は C と比較すると非常に大きいため、黒鉛負極の空隙に

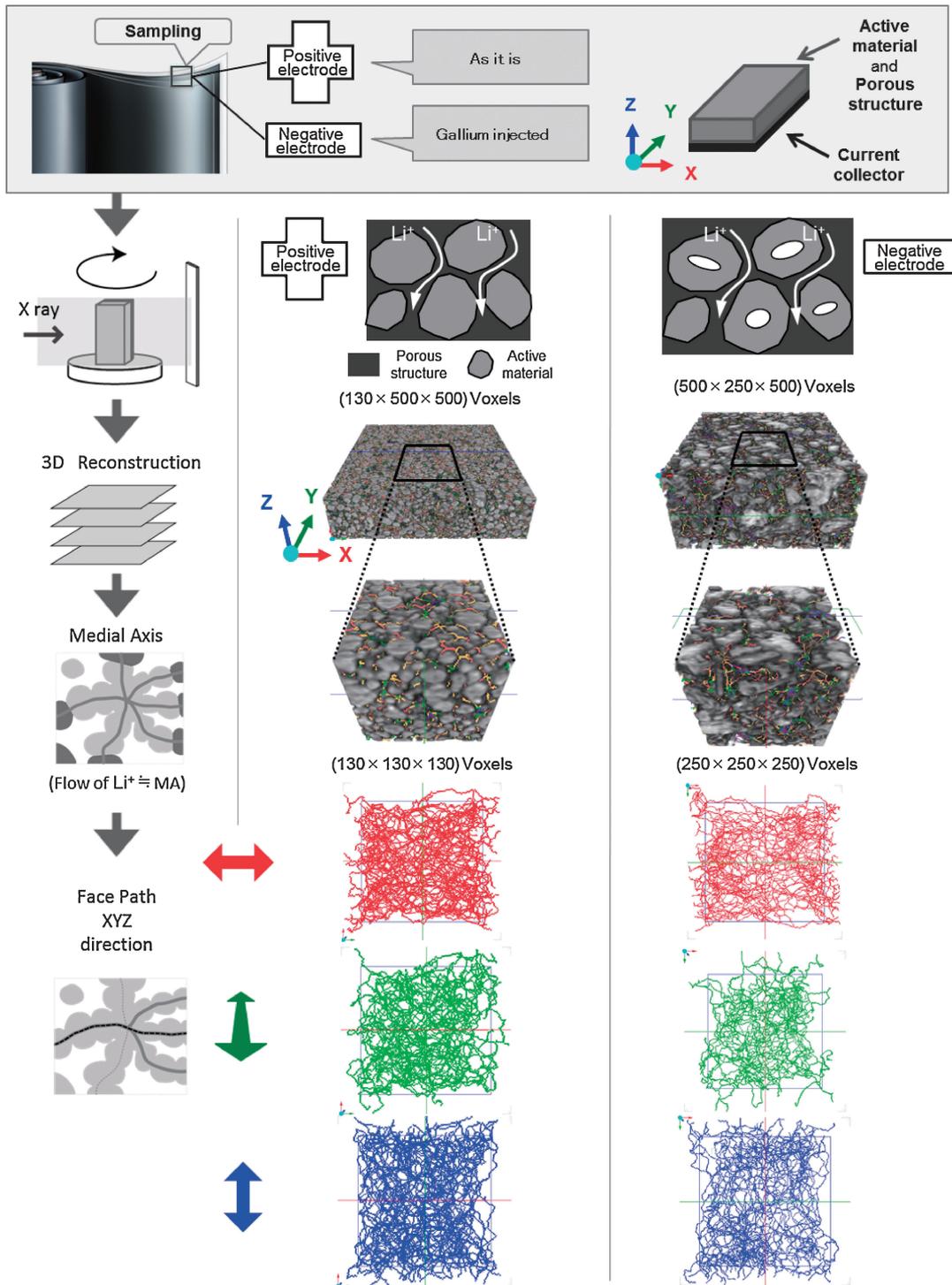


Figure 1. A schematic illustration of analytical process and CT images and the results of tortuosity analysis of the electrodes.

Gaを圧入することができれば、空隙と活物質が明瞭に切り分けられた高いコントラストを持つCT画像が得られると期待できる。

本研究では、(1)負極の空隙にGaを圧入し、放射光X線を利用して高分解能X線CT像を得ることで活物質と空隙を明瞭に切り分け、(2)三次元画像解析ソフトウェアにより画像を二値化し、空隙率および空隙の形状について解析を行った上で、空隙の形状や曲路率をはじめとした空隙構造の定量的解析を可能としたので、以下に報告する。

2. 実験

実験および解析の手順をFig. 1に示す。LIB電極を、正極はそのまま、負極にはGaを圧入し、X線CT撮像した。得られたCT画像の三次元構築（レンダリング）および空隙の細線化処理を行った後、X、Y、Zそれぞれの方向に分け、空隙構造の解析を行った。

正極試料は、活物質として三元系活物質Li(NiCoMn)O₂ (100重量部)と、導電助剤として黒鉛粉末 (3重量部) およびアセチレンブラック (AB) (3重量部) と、バイン

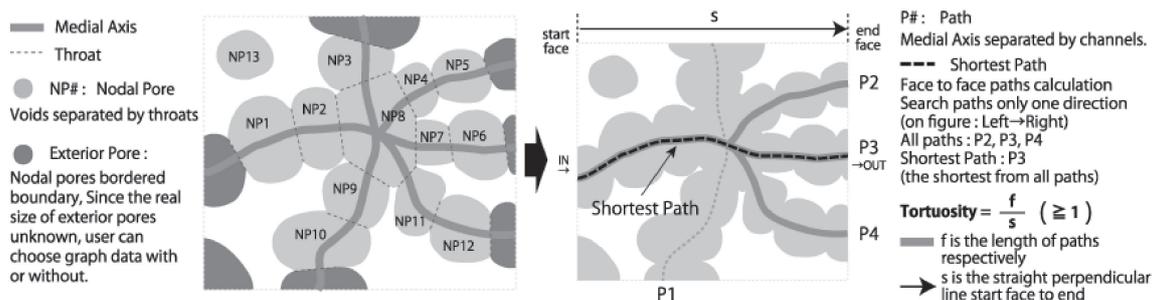


Figure 2. A schematic illustration of explanation of medial axis analysis.

ーとしてポリフッ化ビニリデン (PVDF) (3 重量部) とを N-メチルピロリドン (NMP) を用いて分散させたスラリーを Al 集電体上に塗布し、乾燥することで得た。負極試料は活物質として人造黒鉛 (100 重量部) と、バインダーとしてスチレンブタジエンラバー (SBR) (1.5 重量部) と、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース (CMC) (1.1 重量部) とを水を用いて分散させたスラリーを Cu 集電体上に塗布し、乾燥することで得た。乾燥後、ロールプレスの圧力調整により、活物質層の密度が正極では 2.9 g/cm^3 、負極では 1.1 g/cm^3 、となるよう電極を製作した。活物質層の厚みは、正極が $76 \mu\text{m}$ 、負極が $109 \mu\text{m}$ であった。以上から計算される空隙率の理論値は正極が 31.6%、負極が 50.2% であった。

負極空隙への Ga 圧入法は以下のとおりである。まず、密閉容器の中で負極上に置いた Ga ペレットを 50°C に加熱する事で Ga を融解させ、試料を熔融 Ga で包埋した。その後、容器内を減圧し、電極内の空気を脱気後速やかにラバープレス機で容器を加圧し、電極内へ Ga を圧入した。

X 線 CT 測定は SPring-8 BL47XU および BL24XU にて行った。電極を $1 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 程度に切断し、測定試料とした。負極の観察は圧入した Ga が照射した X 線と試料との相互作用で発生する熱で融解するのを防ぐため、試料を冷却しながら行った。入射 X 線のエネルギーは、正極の場合は 25 keV に、負極の場合は 30 keV に設定した。試料を透過した X 線を高感度 CCD カメラ (C4880-41S, 浜松ホトニクス, ピクセルサイズ; $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}$) によって検出した。試料を 360 度回転させ、 0.4 度毎に X 線透過像を撮影し、その後、三次元画像にレンダリングした。ひとつの試料の測定に要する時間はおよそ 15 分であった。

負極への Ga 圧入は走査型電子顕微鏡 (SEM) (SU8230, 日立ハイテクノロジーズ) によって確認した。Ga 圧入した負極を Ar イオンミリング装置 (Ilion, GATAN) によって切断し、断面方向から観察した。加速電圧は 5 kV で観察を行った。

三次元構築したデータの解析は、ExFact VR および ExFact Analysis for Porous/Particle (日本ビジュアルサイエンス) を用いて行った。Figure 2 に解析の説明図および用語の定義を示す。まず二値化により抽出した空隙を細線化し、空隙の中心を通る軸 (medial axis)^{11–15} を決定した。Medial axis に対し直交する面の中で周囲より面積の小くなる部分 (くびれた部分) を throat と定義し、throat によって区切られた空間を nodal pore と定義した。各 throat の面積に相当する円の半径をその throat の有効半径とし、

各 nodal pore の体積に相当する球の半径をその nodal pore の有効半径とした。各電極合剤層から関心領域を切り出し空隙率、pore 数、平均 pore 体積、平均 pore 有効半径、平均 throat 面積、平均 throat 有効半径を算出した。

空隙の繋がり、長さおよび曲路性について解析するため medial axis の Tortuosity 解析を行った。Tortuosity は以下の式で定義する。

$$T = f/s$$

ここで、T は Tortuosity、f は向かい合う面を貫通する medial axis の実際に通った経路の長さ、s は f の経路の始点と終点を結ぶ直線の長さを表す。つまり、Tortuosity はある空隙の経路が最短距離に対してどれだけ迂回しているかを表す指標となる。さらにひとつの経路の中で分岐を持つものに対してその最短経路を、向かい合う面と面を直交する直線に対する比をとり Shortest path として算出した。

実際の解析は以下のように行った。まず、電極合剤層のうち $125 \times 125 \times 125 \mu\text{m}^3$ の立方体を抽出し、その中に存在する medial axis を集電体に対し平行な方向 (X, Y 方向) および垂直な方向 (Z 方向) に貫通しているものに分類した。この際、立方体の中で途切れている medial axis は除外した。X, Y, および Z 方向の medial axis について Tortuosity および Shortest path を算出し、各電極の空隙の経路を比較した。

3. 結果と考察

まず、SEM 観察により負極の空隙へ Ga が圧入されていることを確認した。Figure 3 に Ga 圧入前後の負極断面の SEM 像を示す。SEM 像は試料表面の凹凸情報と構成される原子番号情報が混在し、平均原子番号の大きな部分ほど明るいコントラストが得られる。Ga 圧入前 [Fig. 3(a)] と比較して、圧入後 [Fig. 3(c)] は、活物質粒子の隙間に電子密度の高い Ga が白い部分として集電体から電極表面まで電極全体にわたって圧入されている様子が観察された。圧入後の拡大画像 [Fig. 3(d)] では、活物質内部に Ga が圧入されていない空隙が存在していた。Ga は電極外部から液体として流し込まれるため、活物質内部へと通じる穴が無ければ活物質内部まで入っていくことはできない。したがって Ga が圧入されない活物質内部の空隙は、活物質外と遮断された閉塞孔、もしくは入口が数 nm 程度の空隙であると考えられる。このような空隙には電解液は含浸しにくいものと推測される。したがって、電極のマク

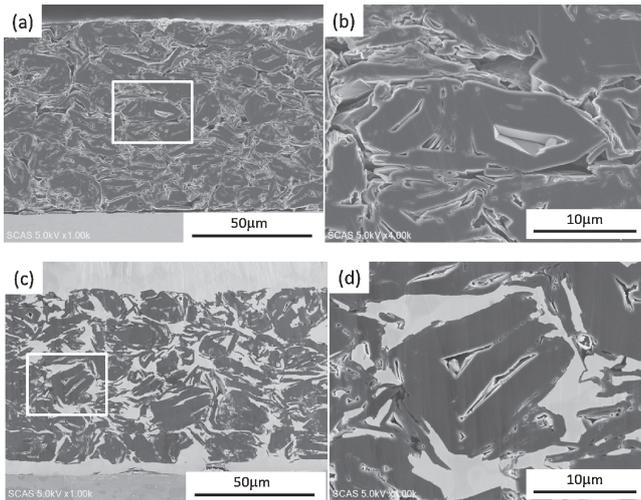


Figure 3. SEM image of anode (a), (b) before and (c), (d) after gallium injection. (b) and (d) are magnified images indicated by white square in (a) and (c).

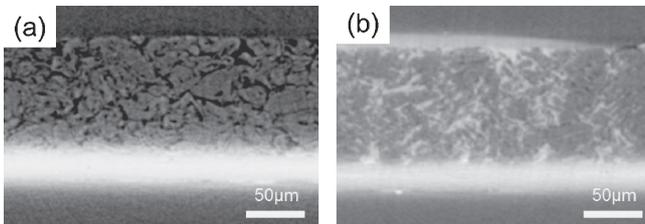


Figure 4. X-ray CT image of anode (a) before and (b) after gallium injection.

口構造からみたLiイオンの拡散性評価には大きく影響しないものと考えられる。

負極の空隙にGaを圧入することによってコントラストの明瞭なCT像が得られた。Figure 4にGa圧入前後のCT画像を示す。吸収の大きい部分を白く表示している。Ga圧入前のFig. 4(a)において白く見えている部分が集電体であり、グレーが活物質、黒が空隙である。Ga圧入前では、空隙（空気）と活物質のX線吸収の差が小さいため活物質と空隙とを見分けることが困難であった。また集電体のCuと活物質のCとではX線吸収の差が大きいためCuのコントラストが強くなりすぎ、空隙と活物質を画像処理で区別することは困難である。一方、Ga圧入後の

Fig. 4(b)では白く見えている部分が集電体および空隙に圧入したGaであり、黒く見えている部分が活物質となる。このCT像では空隙と活物質のコントラストが明確に区別された。

Figure 1に正極および負極のレンダリング後のCT像を示す。正極はGa圧入せずにそのままX線CT撮像した。正極集電体のAlがGaと合金化してしまうため、正極にはGa圧入することはできなかったが、活物質と空隙とのコントラスト分別は容易である。しかしながら、バインダーや導電助剤と空隙の識別は困難であるため、正極の空隙解析はこれらを合算した結果として得られた。

正極と負極のLiイオンの通り道を可視化するため、X線CT画像を二値化し、空隙部分のみを細線化した。それぞれのporeおよびthroatを求めた結果をTable 1に示す。解析によって得られた空隙率は正極が37.7%、負極が40.7%と正極では理論値よりも大きく、負極では小さく見積もられた。正極は前述のようにバインダーおよび導電助剤も空隙として算出されているため理論値よりも大きくなったと考えられる。一方、負極では活物質の内部にGaの圧入されなかった空隙が存在するため、理論値よりも小さくなったと考えられる。次に各空隙を、X、Y、Z方向に分割し貫通するpathを図示した。その結果をFig. 1に示す。正極および負極ともX、Y、Zそれぞれの方向でpathの数に大きな相違は無く、電極合剤層は等方的な空隙構造であるといえる。ロールプレスの圧力を高くすることで合剤密度は上昇し、LIBエネルギー密度の向上に繋がるが、それに伴いpathも異方的に変化する可能性がある。

次に、切り出した関心領域内でのTortuosity解析を行った結果をTable 2に示す。正極および負極ともX、Y、Zそれぞれの方向でShortest pathsおよびAll pathsでのTortuosity値に大きな差異はなく、pathの等方性を支持する結果となった。

従来、多孔体電極の曲路率は例えばBruggeman型のモデルから近似して評価する方法が提唱されてきた^{5,16}。しかし、本研究ではCT画像の三次元解析により、実空間での直接算出を可能とした。この評価法では、実際に製造した電極の構造を個別に評価することができる。したがって、電極プレスによる構造変化ならびに活物質粒径やスラリー混練状態といった空隙構造制御に関わるすべての電極製造プロセスの最適化に寄与すると考えられる。

Table 1. The results of pore and throat analysis.

Pore & throat (average)	Sample (density)	Positive electrode ($d = 2.9 \text{ g/cm}^3$)	Negative electrode ($d = 1.1 \text{ g/cm}^3$)
	Theoretical measured	31.6%	50.2%
Total void		37.7%	40.7%
Total pore		4989	1516
Pore volume		$13\text{e-}07 \text{ mm}^3$	$1.3\text{e-}07 \text{ mm}^3$
Effective pore radii		2.5 μm	2.6 μm
Throat area		9.1 μm^2	14.2 μm^2
Effective throat radii		1.5 μm	1.8 μm

Table 2. The results of tortuosity analysis.

Tortuosity (average)	Sample (density)	Positive electrode	Negative electrode
		($d = 2.9 \text{ g/cm}^3$)	($d = 1.1 \text{ g/cm}^3$)
X	Shortest paths	1.6	1.7
	All paths	1.5	1.6
Y	Shortest paths	1.7	1.9
	All paths	1.6	1.8
Z	Shortest paths	1.6	1.7
	All paths	1.5	1.6

4. まとめ

Ga 圧入による前処理, 放射光 X 線 CT 観察および三次元画像解析技術を利用して LIB 電極の空隙構造解析法を開発した. 波長可変な放射光 X 線を利用することで観察に最適な条件を選択することができ, 高分解能 X 線 CT 画像を得ることができた. また負極については空隙に Ga を圧入することによって高いコントラストで空隙構造を可視化することに成功した. 得られた X 線 CT 画像を三次元画像解析ソフトによって解析し, 空隙構造の数値化を行った. 今回開発した Tortuosity 解析により, Li イオン伝導性の指標となる曲路率の直接算出を可能とした. この評価法は, 電極プレス, 活物質粒径やスラリー混練といった電極製造プロセスの最適化に寄与すると考えられる.

今後は FIB-SEM を用いた微小領域の三次元構造観察像についても同様の解析を行う. X 線 CT および FIB-SEM の各々の特徴を活かし, 空隙構造のみならず導電助剤/活物質界面の接触状態および導電 path の連結構造, 活物質表面のバインダー吸着構造等, マクロ領域/マイクロ領域両面からの総合的な解析を目指す.

謝 辞

本研究は NEDO 「次世代蓄電池材料評価技術開発」の助成を受け行われました. 本研究に使用した電極はリチウムイオン電池材料評価研究センター (LIBTEC) に提供頂きました. 本研究における放射光 X 線 CT 測定は日本高輝度光科学研究センター (JASRI) の成果公開優先課題 (2011B1002, 2012B1001) および兵庫県ビームラインの一般課題 (2011B3238) として SPring-8 BL47XU および BL24XU にて実施されました.

文 献

- G. Liu, H. Zheng, X. Song, and V. S. Battaglia, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A214 (2012).
- B. Scrosati and J. Garche, *J. Power Sources*, **195**, 2419 (2010).
- G. Sikha, B. N. Popov, and R. E. White, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1104 (2004).
- H. Zheng, G. Liu, X. Song, P. Ridgway, S. Xui, and V. S. Battaglia, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A1060 (2010).
- D. Kehrwald, P. R. Shearing, N. P. Brandon, P. K. Sinha, and S. J. Harris, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A1393 (2011).
- B. Xu, L. Shi, X. Guo, L. Peng, Z. Wang, S. Chen, G. Cao, F. Wu, and Y. Yang, *Electrochim. Acta*, **56**, 6464 (2011).
- Y. K. Chen-Wiegart, Z. Liu, K. T. Faber, S. A. Barnett, and J. Wang, *Electrochem. Commun.*, **28**, 127 (2013).
- P. R. Shearing, L. E. Howard, P. S. Jørgensen, N. P. Brandon, and S. J. Harris, *Electrochem. Commun.*, **12**, 374 (2010).
- M. Ender, J. Joos, T. Carraro, and E. Ivers-Tiffée, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A972 (2012).
- K. Kurumisawa and K. Tanaka, *Cem. Concr. Res.*, **36**, 330 (2006).
- J. Fredrich, B. Menendez, and T. F. Wong, *Science*, **268**, 276 (1995).
- T. C. Lee, R. Kashyap, and C. N. Chu, *CVGIP: Graph. Models Image Process.*, **56**, 462 (1994).
- W. Lindquist, S. M. Lee, D. Coker, K. Jones, and P. Spanne, *J. Geophys. Res.*, **101**, 8297 (1996).
- K. Mardia and T. Hainsworth, *IEEE Trans. Pattern Anal. Machine Intell.*, **10**, 919 (1988).
- W. Oh and W. Lindquist, *IEEE Trans. Pattern Anal. Machine Intell.*, **21**, 590 (1999).
- J. Newman and K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems, 3rd Edition*, John Wiley and Sons, New York, NY, Chap. 22 (2004).