

共焦点顕微鏡を用いた黒鉛複合電極の *in-situ* 観察

○青木 陽介^{*1)}、米澤 良^{*2)}、西村 良浩^{*2)}、平川 琢己^{*2)}、森下 誠治^{*2)}、
前川 裕之^{*2)}、山岡 久紘^{*2)}

1. はじめに

リチウムイオン電池 (LIB) 内部の *in-situ* 顕微鏡観察の報告例は少なく、それが可能となれば高性能で高安全な LIB に向けた研究開発の有効なツールとなると考えられる。神奈川県産業技術センターでは、レーザーテック株式会社と協力し、リアルカラー共焦点顕微鏡の LIB 分野への適用を検討した。まず、充放電しながら顕微鏡で観察するための観察用電気化学セルの開発を行った (図1)。このセルを用いて、黒鉛電極の *in-situ* 観察を行った。

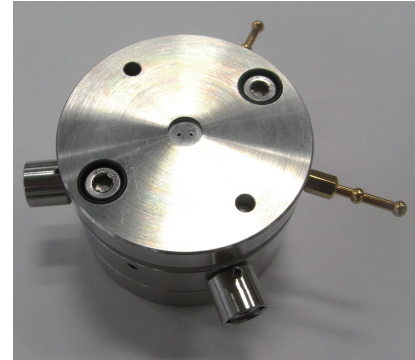


図1. 観察用セル

2. 実験方法

市販の黒鉛電極 (1.6mAh/cm²)、対極にはリチウム金属、ポリオレフィンセパレータ、1.0M LiPF₆ / EC:DEC=1:1 (vol.) 電解液をアルゴン雰囲気グローブボックス中で観察用セルに組み込んだ。初期充放電を 0.2C で行い、それ以降はセルを顕微鏡下に置き、任意の電流値で充放電を行いながら電極の観察を行った。

3. 結果・考察

開発したセルを使って 0.3C での充放電試験を行い、得られた充放電曲線を図2に示す。図3は各充電状態における黒鉛電極の断面を観察した画像であり、各粒子は電極の黒鉛である。一般的に、黒鉛は充電深度 (SOC) によってステージ構造をとることが知られている^[1]。本研究で得られた結果から各電位での色の変化に着目すると、未充電に近いステージ4から満充電のステージ1にかけて、青→赤→金と変化することを確認した。またライン解析から、レートを下げるほど充電・放電の色変化の対称性が上がることから、可逆性の指標となり得ることも示唆された。

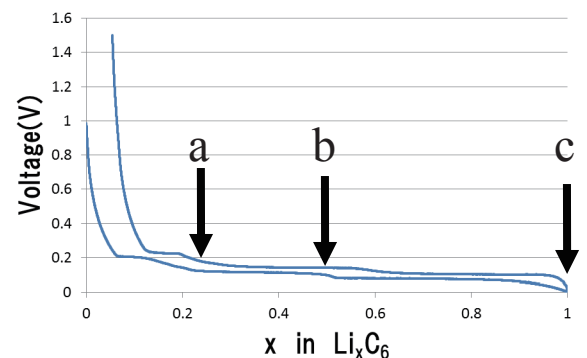


図2. 観察用セルを用いた黒鉛電極の 0.3C での充放電曲線 (a, b, c はそれぞれ図3に対応)

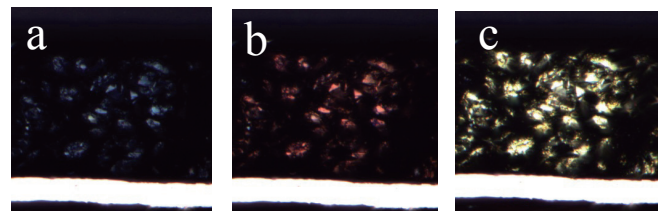


図3. 各状態における黒鉛電極の顕微鏡写真 (各状態における SOC は、a:25%, b:50%, c:100%)

4. まとめ

開発した観察用セルを使用し、リアルカラー共焦点顕微鏡を応用した「電気化学反応可視化コンフォーカルシステム」による LIB 黒鉛電極の *in-situ* 観察に成功した。また、黒鉛活物質のステージ構造と色変化の相関を得ることができた。本システムは電極の膨張収縮や反応分布なども観察でき、高性能な LIB を開発する上で重要な評価となると考えている。

参考文献

[1] J. R. Dahn, *Phys. Rev. B*44, pp.9170-9177 (1991)

*1)神奈川県産業技術センター、*2)レーザーテック株式会社