

リチウムイオン二次電池の Si 負極への 充放電に伴う微細構造変化

Microstructural changes associated with charge/discharge to Si negative
electrode in lithium ion secondary battery

2021 年 8 月

千葉大学大学院 融合理工学府

基幹工学専攻 機械工学コース

島内 優

(千葉大学審査学位論文)

リチウムイオン二次電池の Si 負極への 充放電に伴う微細構造変化

Microstructural changes associated with charge/discharge to Si negative
electrode in lithium ion secondary battery

2021 年 8 月

千葉大学大学院 融合理工学府
基幹工学専攻 機械工学コース

島内 優

リチウムイオン二次電池の Si 負極への 充放電に伴う微細構造変化

論文要旨

リチウムイオン二次電池はエネルギー貯蔵デバイスとして中心的役割を果たしており、充電によって Li をより多く蓄えることのできる負極材料として炭素材料と比較して重量比で約 10 倍の容量増加が期待できる Si が注目されている。そこで、実際の電池構造を用い、負極として充放電した Si について、Li の侵入方位と Li 濃化による微細構造変化を調べることを目的として ex-situ 電子顕微鏡観察を行った。

Li を含む負極材料は大気中で極めて活性であるため、充電電池の解体、電子顕微鏡観察に用いる試料の作製と顕微鏡への試料輸送の一切を大気非暴露下にて行った。充電状態の Si について EBSD(Electron Back Scattered Diffraction)による方位解析を行った結果、リチウム化が(110)面に沿って優先的に生じた。また、HAADF-STEM(High An timer Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscopy)観察の結果、Li 原子が Si 格子の四面体位置(Tetrahedral site)に入り込み、{111}間の Si の結合(zigzag chain)を切る事で結晶構造が壊れる非晶質化の初期段階が観察された。充電反応において、Li は Si 結晶の $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って侵入して Tetrahedral site に入り込み、Li 濃度の増加により非晶質化するとともに $\langle 110 \rangle$ 方向に優先的に領域が拡大することが明らかとなった。充電初期過程では Si 負極表面に固体電解質膜が形成され、その形状や構造は寿命や安全性に大きく影響する。充放電反応により形成する固体電解質膜について組織観察を行った結果、Si 負極表面には固体電解質膜として Li_2O が生成しており、40%充電した Si 負極表面では、主に Li_2O が厚さ $0.5\sim 1.3\mu\text{m}$ 形成し、放電後に 1/5 以下まで減少することがわかり、充放電反応による固体電解質膜の構造と形状変化が明らかとなった。

Microstructural changes associated with charge/discharge to Si negative electrode in lithium ion secondary battery

Abstract

Because lithium-ion secondary batteries play a central role as energy storage devices, attention has focused on Si, which is expected to realize an increase of approximately 10 times in the capacity-to-weight ratio in comparison with carbon materials in negative electrodes capable of storing larger quantities of Li.

Because negative electrodes containing Li are extremely active in the atmosphere, all of the processes from disassembly of the charged battery and preparation of specimens for use in electron microscopy observation to specimen transport to the electron microscopes were performed under non-atmospheric exposure conditions. EBSD (Electron Back Scattered Diffraction) orientation analysis of Si single crystal powder in the charged state indicated that lithiation occurred preferentially along the (110) plane. As a result of observation by HAADF-STEM (High Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscopy), it was possible to observe the initial stage of amorphization, in which Li atoms occupied tetrahedral sites of Si crystals and the crystal structure was destroyed by severing of the Si-Si bonds between {111} planes as though cutting a zigzag chain in the crystal structure. In the charge reaction, it was found that Li occupies tetrahedral sites by intrusion along the $\langle 110 \rangle$ direction of the Si crystals, amorphization proceeds as the Li concentration increases, and the amorphous region grows preferentially in the $\langle 110 \rangle$ direction. A SEI (Solid Electrolyte Interphase) is formed on the surface layer of the negative electrode active material of a lithium ion secondary

battery (LIB) during the initial charging process, and its morphology and structure significantly affect performance and safety. As a result of observing the structure of the SEI formed by the charge/discharge reaction, it was found that Li_2O was formed on the most surface of the Si negative electrode at the initial stage of charging. The SEI of about $0.5\sim 1.3\ \mu\text{m}$ was observed on the Si negative electrode after 40% charge, and the thickness of the SEI decreased to less than 1/5 after discharge. Thus, the structure and morphological change of the SEI due to the charge/discharge reaction were clarified.

目次

第 1 章 序論	1
1.1 背景	1
1.2 研究の目的	8
1.3 論文の構成	8
参考文献	10
第 2 章 リチウムイオン 2 次電池の構造と材料	12
2.1 電池構造	12
2.2 負極材料	15
2.3 正極材料	22
2.4 セパレータ	24
2.5 電解液材料	25
参考文献	28
第 3 章 リチウムイオン 2 次電池の試作・評価	30
3.1 電池の基本構造と製造工程	30
3.2 電極材の混練	32
3.3 電極の塗工	34
3.4 電極のプレス加工	35

3.5 コイン電池形状への組み立て	36
3.6 充放電処理	37
参考文献	42
第 4 章 電子顕微鏡技術と試料調整技術	43
4.1 電子顕微鏡と付帯分析装置	43
4.2 断面観察用試料加工技術	53
4.3 大気非暴露技術	57
4.4 観察, 分析するための電池解体手順	61
4.4.1 解体時の留意事項と使用する器具類	61
4.4.2 解体と洗浄, 乾燥手順	62
参考文献	64
第 5 章 Si 負極への充電過程における Li 挿入方位の観察	65
5.1 はじめに	65
5.2 実験方法	66
5.2.1 実験用 LIB の作製	66
5.2.2 LIB の充電および解体	67
5.2.3 SEM 観察	68
5.2.4 TEM および STEM 観察	69

5.3 結果と考察	70
5.3.1 SEM 観察	70
5.3.2 EBSD 解析	71
5.3.3 TEM および STEM 観察, EELS 分析結果	73
5.4 まとめ	78
参考文献	80

第 6 章 LIB における Si 負極の充放電反応により生成する固体電解

質界面膜の観察	82
6.1 はじめに	82
6.2 実験方法	84
6.2.1 実験用 LIB の作製	84
6.2.2 LIB の充放電処理および解体	84
6.2.3 SEM 観察	85
6.2.4 TEM, STEM 観察および EELS 分析	85
6.2.5 TEM 観察用の専用負極作製から充電処理および TEM 観察	86
6.3 結果と考察	87
6.3.1 充電および放電後の SEM 観察	87
6.3.2 充電および放電後の TEM, STEM 観察と EELS 分析	89
6.3.3 TEM 薄膜への充電処理前後の TEM 観察および EELS 分析	95

6.4 まとめ	99
参考文献	101
第7章 総括	103
7.1 LIBの高容量化について	103
7.2 大気非暴露環境下での観察・分析技術	103
7.3 Si負極への充電過程におけるLi挿入方位について	103
7.4 Si負極の充放電反応により生成するSEIの観察について	104
7.5 今後の展望	105
謝辞	107
付録	108

第1章 序論

1.1 背景

脱炭素社会に向けた世界規模の活動が各国で精力的に取り組まれており、持続可能な社会の実現に向けてSDGs(Sustainable Development Goals)を掲げ産官学で取り組まれている。テーマの一つにある「エネルギーをみんなに、そしてクリーンに (Affordable and Clean Energy) = すべての人々の、安価かつ信頼できる持続可能な近代的エネルギーへのアクセスを確保する」[1.1]に対しては、人々の生活に密着した課題が多く、発電および蓄電分野における開発は特に期待される場所である。その中でも普及の進んだ自動車に対する変革に期待する部分は大きい。18世紀に蒸気機関として開発された自動車は19世紀後半にガソリンによる内燃機関が開発され長い時間をかけて発展してきたが、電気自動車(EV=Electric Vehicle)の実現によって内燃機関からモータ駆動による移動手段として大きな変革がもたらされた[1.2]。持続可能な社会の実現に向けて、化石燃料を使わないとしてゼロエミッションを掲げたEVの普及が急速に進められている。

EVの心臓と言える二次電池として、現在の多くはリチウムイオン二次電池(LIB=Lithium ion Battery)が使われている。LIBの歴史は比較的に浅くまだ開発途上と言え、ある意味EVの普及は蓄電池の開発に依存すると言って過言ではない。2021年1月時点においてNEDOからは「電気自動車用革新型蓄電池開発」に係る公募についても予告されている。目的と概要としては以下のとおり記されている。以下に引用する。「運輸部門におけるCO₂排出量削減に貢献するとともに、我が国の自動車・蓄電池関連産業の競争力を維持・向上することをねらい、現行の電気自動車に搭載されているリチウムイオン電池を性能・コストの両面で凌駕する革新型蓄電池の研究開発を実施する。本事業では、資源制約・調達リスクが

無く安価な材料(銅, 鉄, 亜鉛, 炭素等)を使用し, 高エネルギー密度化と安全性の両立が可能な「フッ化物電池」と「亜鉛負極電池」を研究開発の対象とする. また, 早期実用化に資する材料開発～電池設計・試作～特性評価・解析に係る共通基盤技術の研究開発を産学官連携で取り組む.」予算規模も大きく, 大きな期待が寄せられていることは言うまでもない[1.3].

電池の歴史は古い. Fig.1-1 に電池の歴史を示す. 1780 年にガルバーニにより電池の原理が発見されて以降, 1800 年にいわゆるボルタ電池が発明され, 1859 年にフランス人のガストン・プランテにより最初の蓄電池である鉛蓄電池の原型が発明された[1.4].

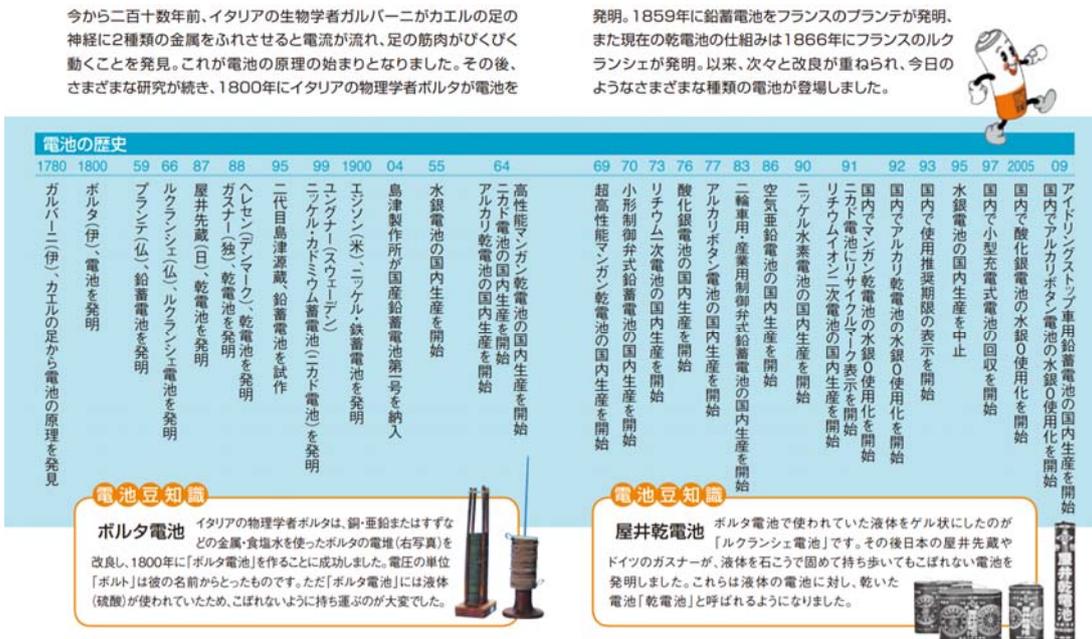


Fig.1-1 電池の歴史(電池工業会ウェブサイトより抜粋: <http://www.baj.or.jp/>)

ガストン・プランテによる鉛蓄電池のイメージを Fig.1-2 に示す.

2 枚の鉛板の間にテープを挟み円筒状に巻き付けた構造で電解液には希硫酸が使われていた. その後 1899 年にはスウェーデンのユングナーにより Ni-Cd 電池が登場し, 1990 年代になって Ni-MH, リチウムイオン電池の量産につながる. 現在, スマートフォンをはじめとした各種携帯端末に加え, ウェアラブル端末も急速な普及が進み, 多くの目的のために小型軽量の蓄電デバイスは欠かすことのできない重要な電子部品となっている[1.5]. 特に電池容量がそれまでの蓄電池に比べて大きな LIB は, 現在の蓄電デバイス開発の中心にあり, 性能および信頼性の向

上, 小型化, 寿命拡大に向けた研究開発が産官学で積極的に取り組まれている [1.3].

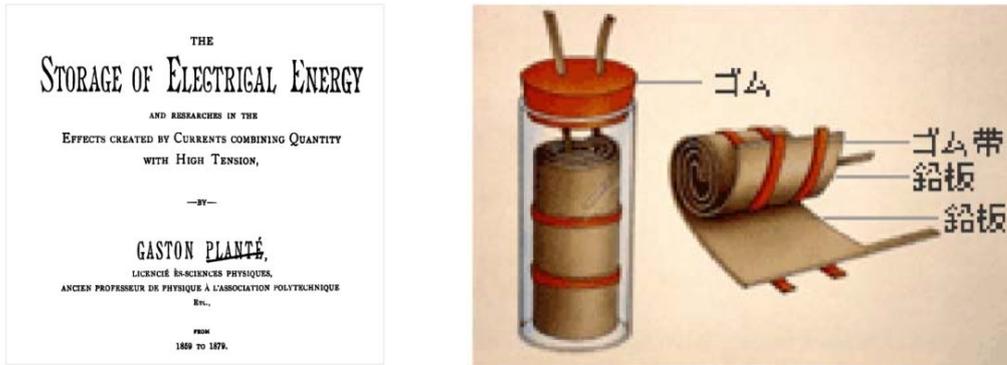


Fig.1-2 プランテにより発明された鉛蓄電池のイメージ

Fig.1-3 に 2013 年に NEDO から報告された二次電池に対する技術開発のロードマップを示す [1.4]. 電池容量, コスト, 性能, 重量などのターゲットが示されており, 本研究では, Fig.1-3 下段に示す先進 LIB における負極材料として期待される Si (Silicon) への Li 挿入・脱離に対する微細構造解析を目的としている.

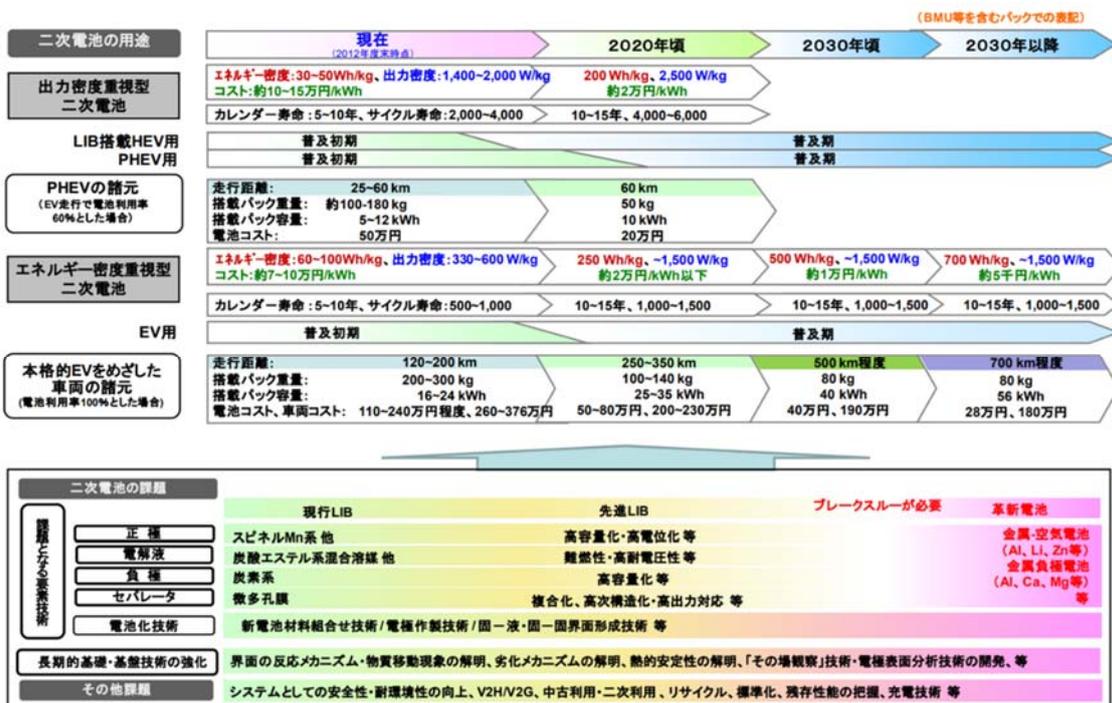


Fig.1-3 NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013 (Battery RM2013)より

近年、車載用途を踏まえた蓄電池に対する電池容量増加の要求は特に強くなってきている。電池容量は航続距離に直接影響するため、体積あたり、重量あたりの容量密度は高いほど良いとなる。Fig.1-4 に電池容量密度をプロットしたグラフを示す[1.7]。車載用、ウェアラブル用いずれで用いるにしても、現行の LIB に対して一層軽く、小さな電池が求められている。将来的には金属-空気電池が期待されるが、当面は現行 LIB の性能向上を目指す方向性が示されている。

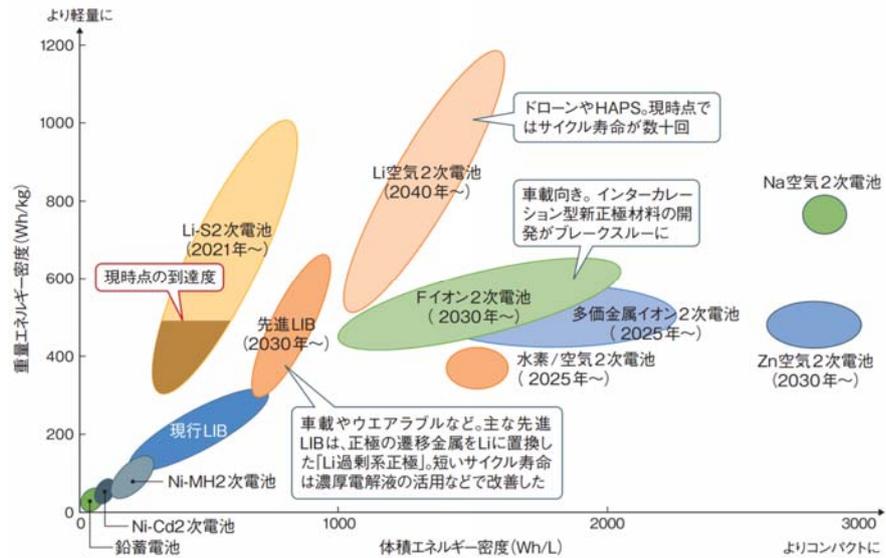


Fig.1-4 2次電池におけるエネルギー密度 [1.7]より

ここであらためて LIB 充放電時の模式図を Fig.1-5 に示す。

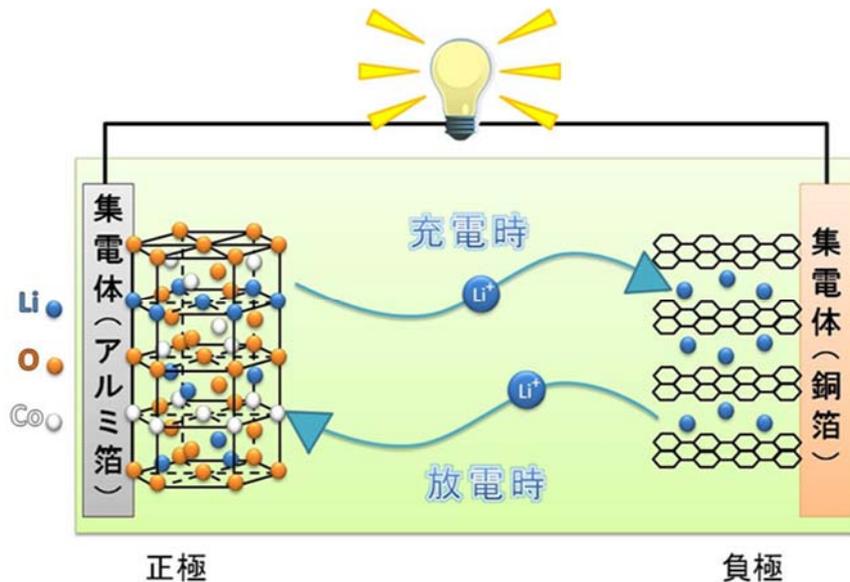
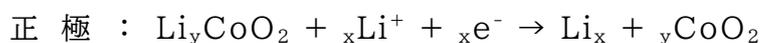
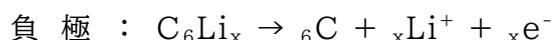


Fig.1-5 リチウムイオン二次電池充放電の模式図

LIBはLiイオンが正極／負極間を移動して充電／放電を繰り返すことが可能な蓄電池である。一般に、正極にはLiを含む複合酸化物が使われ、負極にはLiを吸蔵する材料が使われ、電解質を介して電荷の移動とともにLiイオンが移動することで電気化学反応を実現している。2019年に吉野 彰氏が当該技術によりノーベル化学賞を受賞したことは記憶に新しく、この時報告された黒鉛(炭素)を用いた負極材料による電池が現在でもLIBの基本構造となっている。代表的な充放電反応を表す反応式を(1)式に示す[1.8, 1.9]。



詳細は2章で述べるが、一般的には層状構造を持つ正極中のLiが電子の移動にともない、同様に層状構造を持つ黒鉛の層間にLiが移動し挿入された状態を維持する[1.10]。これにより正極／負極間に当初とは異なる電位差が生じることが充電状態を示すこととなる。電位差が生じた状態に放電回路が形成されると電位差を解消するように電子が流れ、黒鉛層間中のLiは元の正極中の層間に戻る。LIBは、電流印加および放電によってこの反応を安定して繰り返せることで安定した蓄電池として成立する。Li授受に寄与する物質を活物質と呼称し、(1)式に示すとおり電子の移動はLi移動量に依存することから、Liイオンを多く持つ正極活物質とLiを多く挿入できる負極活物質の組み合わせにより充放電容量は決定される。

また、Liイオンは電解液(電解質)を通じて電池内部を移動することから、移動抵抗につながる要因は性能や信頼性の低下につながることになる。Fig.1-6に Christoph R. Birklらから報告された活物質周囲に生じる劣化因子を模式化した図を論文から引用して示す[1.11]。活物質はLiイオン移動をともなうために常に膨張・収縮が生じる可能性があり、実際に現行電池においては充電・放電により約10%の膨張・収縮が生じることが知られている[1.12]。繰り返しの膨張・収縮は活物質自体の破壊につながる可能性と電極内や活物質周囲に空隙が生じる懸念

につながるため、Liイオンおよび電子の移動抵抗に直結することから、新規材料種類探索においても膨張・収縮の状態を正確に把握することはとても重要となる。また、活物質周囲に副反応で生じるSEI(Solid Electrolyte Interphase)と呼ぶ物質層が生じることも広く知られている[1.11]。SEIはLiイオンの移動に影響を与えることが報告されており[1.13~1.18]、活物質や電解液種類、電気抵抗などによって反応は変化し、SEIの厚さや生成する物質種も微細領域で変化する可能性が想定されることから、分析的な考察も重要である。

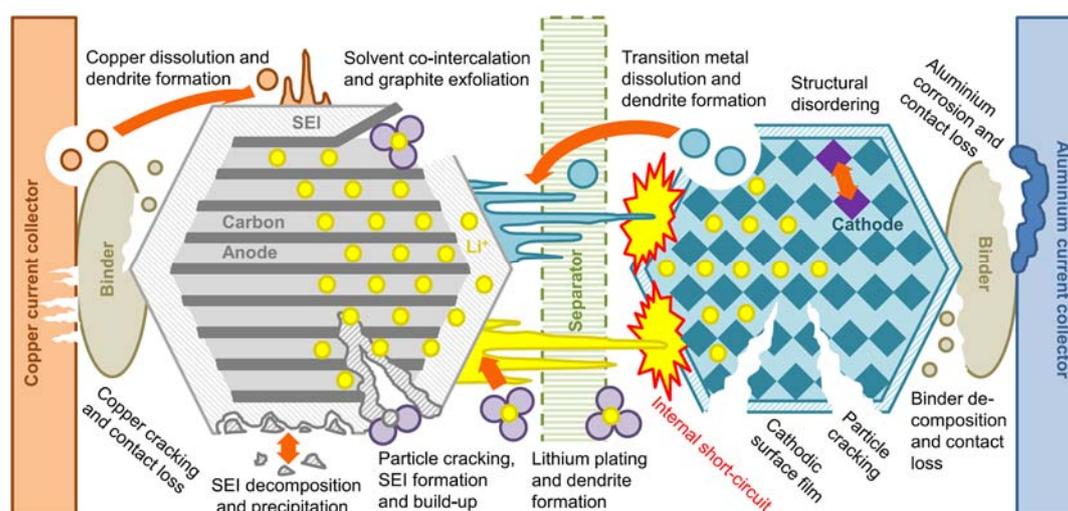


Fig1-6 LIBにおける劣化メカニズム Christoph R. Birkl et.al [1.11] 引用

現行 LIB 負極活物質は黒鉛が広く使われていて、黒鉛の種類も電池性能や使用目的に応じて使い分けるなど実験的な取り組みも進められている。黒鉛の層状にLiが挿入されることも分析的に解析が進められていて[1.19]、容量増という目的では限界にきている活物質である。理論的にLiを多く収蔵できる活物質としてSi (Silicon)が期待されている[1.20~1.25]。Siは黒鉛に比較して約 10 倍の体積密度向上が期待でき、負極部分だけは単純に 1/10 まで体積を小さくできる可能性があるということになり、実験的に黒鉛活物質にSi系活物質を微量添加して製品化されているものもある。しかし、SiはLiを吸蔵することで体積膨張してしまうなどのことが懸念されていて多量のSiに置き換えることは実現できていない。いかに効果的にSiなど高容量材料を使用することができるかが LIB 容量増のカギと言えるが、充放電にともなう反応を可視化するような基礎的な報告は少ない。

SiとLiとの反応に限らず、物質間の状態を直接考察するには電子顕微鏡で観

察し分析することが効果的である。表面状態を観察するための走査電子顕微鏡＝SEM(Scanning Electron Microscopy), より微細構造から原子レベルまでの観察, 分析が可能な透過電子顕微鏡＝TEM(Transmission Electron Microscopy)が多くの分野で広く利用され, そのマクロからマイクロ領域における考察結果から新たな製品につながる例も少なくない[1.26～1.29].

LIBにおいても, Liイオン移動にともなう状態変化を直接可視化することが期待される。TEMにおいては, 近年, Liを分析することができる電子エネルギー損失分光法＝EELS(Electron Energy Loss Spectroscopy)技術の発展がなされたことで, Liイオンの存在を直接分析により解析することも期待される。しかし, LIBは充放電した後は水分や空気と接触させずに取り扱う必要が生じると考えられるため[1.30], 充放電後の状態変化を正確に観察, 分析するには試料の取り扱いという点でも特に注意が必要であると考えられる。Fig1-7にLIBの充電および放電状態の電池を不活性雰囲気(高純度 Ar ガス雰囲気)下で解体し, 5 分間大気に暴露した前後の写真を示す。電極表面は変色し明らかに化学変化していることが確認できる。真空装置である電子顕微鏡に導入する際にいかに大気に触れずに, 電池として充放電した状態を維持して観察, 分析できるかがカギと言える。近年, 真空装置への試料移送はトランスファベッセルと呼ぶ移送治具が提供されるようになった。真空装置内での In-situ 解析も可能となってきているが, Ex-situ であってもいかに電池内部の状態を変えずに分析用試料として抽出し, 装置の能力限界まで解析結果を提供することも重要であると考え[1.31, 1.32].

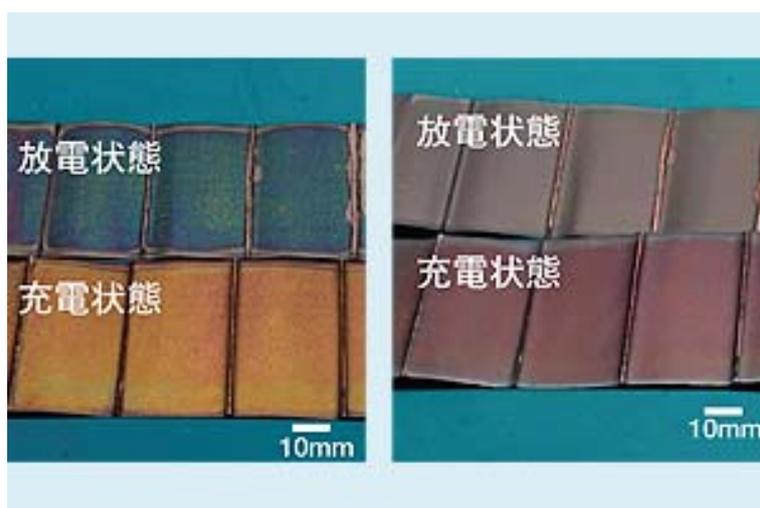


Fig.1-7 充電および放電状態の電極を不活性雰囲気下で解体し 5 分間大気に暴露した前後の写真 (a)高純度Arガス雰囲気下で解体した直後の状態 (b)大気暴露 5 分後

1.2 研究の目的

次世代 LIB 研究を加速させるため、LIB における充放電にともなう Li 移動を直接観察し、Li イオンの挙動を可視化することを目的とした。次世代負極材料として大きく期待される Si 材料を用いて Li 移動にともなう結晶構造変化、化学変化を直接観察し分析することで反応の基礎的な情報を取得することを目的とした。負極としての Si に対する Li イオン移動を考察するためには結晶構造などを単純化して考察することとし、単結晶 Si 粒子を負極活物質として用いて実際に LIB を作製して充電・放電状態を維持した状態の観察および分析をするための試料に供した。次世代 LIB の性能および信頼性向上に貢献できると考える。

Li 移動は原子レベルでの挙動であり、これを直接観察し、分析するため電子顕微鏡 (SEM, TEM, STEM) を用いて考察することとした。Li 挙動を考察するため充電・放電状態を維持したまま電子顕微鏡に試料を移送する必要がある。充電・放電後の LIB は水分、空気に対して極めて活性であることから、電池を解体してから真空装置に移送するすべての工程について大気には触れずに (大気非暴露環境を維持して) 電子顕微鏡に移送することで実現させた。

1.3 論文の構成

1 章では、一般的な LIB の構造から特徴、代表的な材料種類について述べ、次世代材料としての候補について特徴を記述する。特に高容量化のために期待される Si (silicon) について過去の知見による課題を述べる。

2 章と 3 章では、実験のために作製する一般的な LIB の材料と製造技術を述べ、作製過程から見た分析上の課題についても言及した。LIB は特に水分との反応性が高いため、製造時においても乾燥環境が必要であるが、関連して分析試料として取り扱う際にも注意が必要であることが想定される。本報告ではすべての工程において大気非暴露環境で分析試料を取り扱うことを念頭に実験を行った。一連の工程について環境や雰囲気についても記述する。

4章では、微細構造を解析するための電子顕微鏡技術について、特徴や課題について述べる。活性なLiは水分や空気と反応性が高いことが知られており、解析のためには大気非暴露下で試料を取り扱うことが必須となる。充電および放電状態を維持して解体するための環境から、大気非暴露で電子顕微鏡に移送するための技術について述べる。

5章と6章では、上記の結果を踏まえて作製した2次電池の充放電反応に関して電子顕微鏡観察により得られた結果を述べる。要旨は以下のとおりである。

負極として充電した単結晶 Si について、充電による膨張状態を観察し、同時に Li の侵入方位と Li 濃化による組織変化を調べることを目的として ex-situ 電子顕微鏡観察を行った。充電状態の単結晶 Si 粉末について電子線後方散乱解析 = EBSD (**E**lectron **B**ack **S**cattered **D**iffraction) による方位解析を行った結果、リチウム化が(101)面に沿って優先的に生じることが分かった。また、高角度暗視野散乱法 = HAADF (**H**igh **A**n timer **A**nnular **D**ark **F**ield) - STEM (**S**canning **T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy) 観察の結果、Li 原子が Si 結晶の四面体位置 (Tetrahedral site) に入り込み、{111}間の Si の結合 (zigzag chain) を切る事で結晶構造が壊れる非晶質化の初期段階が観察された。充電反応において、Li は Si 結晶の <110> 方向に沿って侵入して Tetrahedral site に入り込み、Li 濃度の増加により非晶質化するとともに <110> 方向に優先的に領域を拡大すると考えられる。

また、充電深度の増加により Si 負極表面の SEI が厚く成長し、Si 負極の内部に Li 化による線状部位の生成が確認された。線状部位では Li 化が生じ、非晶質 / 結晶界面が移動して非晶質化するレッジ構造が確認された。Si 負極界面近傍 (Si 表層) には Li_2O が生成しており、充電反応において Si 負極に生成する SEI は主に Li_2O であることが明らかとなった。充電率 40% の Si 負極表面には、主に Li_2O からなる厚さ $0.5 \sim 1.3 \mu\text{m}$ からなる SEI が観察され、放電後に SEI の厚さは 1/5 以下まで減少されていることを確認した。

7章にまとめと今後の展望を記述する。

参考文献

- [1.1] 経済産業省ホームページ
https://www.meti.go.jp/policy/trade_policy/sdgs/index.html など
- [1.2] トヨタ自動車 産業技術記念館 館報 vol.32 など
- [1.3] NEDO「リチウムイオン電池応用・実用化先端技術開発事業」など
- [1.4] NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013(Battery RM2013)
- [1.5] 電池工業会ウェブサイトより抜粋 <http://www.baj.or.jp/> など
- [1.6] 小山 昇編:「リチウムイオン二次電池の性能評価」(2019), 日刊工業新聞社 など
- [1.7] 日経エレクトロニクス 2021.01月号
- [1.8] 「低炭素社会実現に向けた政策立案のための提案書 蓄電池システム(Vol.6)ーリチウムイオン電池のエネルギー密度向上の可能性と研究課題ー」 国立研究開発法人科学技術振興機構 低炭素社会戦略センター 2019年2月発行 など
- [1.9] 小山 昇「リチウムイオン二次電池の化学的原理と超えるべき課題」現代化学, 2009年10月号, 20
- [1.10] Z.Ogumi, T.Abe, M.Inaba, S.K.Jeong:TANSO/Volume 2002 No.203, 136-140
- [1.11] C.R.Birkel, M.R.Roberts, E.McTurk, P.G.Bruce, D.A.Howey:Journal of Power Sources 341 (2017) 373-386.
- [1.12] T.Hiroko, A.Masanobu, H.Toshiya:古川電工時報 134号 43-48
- [1.13] K.Ushirogata, K.Sodeyama, Y.Okuno, and Y.Tateyama:J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 11967-11974.
- [1.14] S.Das, I, P.M. Attia, W.C.Chueh, and M.Z. Bazant :Journal of The Electrochemical Society, 166 (4) E107-E118 (2019)
- [1.15] R.Hausbrand, G.Cherkashinin, H.Ehrenberg, M.Gröting. K.Albe, C.Hess, W.Jaegermann:R.:Materials Science and Engineering B 192 (2015) 3-25.
- [1.16] K.Hankins, F.A.Soto, and P.B.Balbuena:Journal of The Electrochemical Society, 164 (11) E3457-E3464 (2017)
- [1.17] T.Jaumann, J.Balach, U.Langklotz, V.Sauchuk, M.Fritsch, A.Michaelis, V.Teltevskij, D.Mikhailova, S.Oswald, M.Klose,

- G.Stephani, R.Hauser, J.Eckert, L.Giebeler:Energy Storage Materials 6 (2017) 26-35.
- [1.18] S.J.An, J.Li, C.Daniel, D.Mohanty, S.Nagpure, D.L.Wood III:Carbon 105 (2016) 52-76.
- [1.19] C.R.Birkel, M.R.Roberts, E.McTurk, P.G.Bruce, D.A.Howey:Journal of Power Sources 90 (2000) 52-58.
- [1.20] 公益財団法人 京都高度技術研究所(委託者 近畿経済産業局):平成27年度戦略的基盤技術高度化支援事業,研究開発成果等報告書(平成28年 3月)
- [1.21] 竹川 寿弘「高容量二次電池を目指した Si 系負極に適した電解質の研究」横浜国立大学大学院工学府 博士論文(2016)
- [1.22] 菖蒲川 仁「高容量リチウムイオン二次電池用ナノサイズ Si 複合負極における充放電サイクル特性と負極表面解析」横浜国立大学大学院工学府 博士論文(2018)
- [1.23] W.Qi, J.G.Shapter, Q.Wu, T.Yin, G.Gao and D.Cui:J.Mater.Chem.A, 2017, 5, 19521-19540
- [1.24] 村山 正樹:三重県工業研究所 研究報告 No.38(2014) 1-8.
- [1.25] X.Song, X.Wang, Z.Sun, P.Zhang, and L.Gao:Material Matters (2014) 8(4) 10-14.
- [1.26] M.T.McDowell, S.W.Lee, J.T.Harris, B.A.Korgel, C.Wang, W.D. Nix, and Y.Cui:Nano Lett. 2013, 13 (2), pp 758-764
- [1.27] 吉川純, 秋田知樹, 田淵光春, 鹿野昌弘, 辰巳国昭, 香山正憲:日本結晶学会誌 54, (2012)95-100.
- [1.28] Y.He, D.M.Piper, M.Gu, J.J.Travis, S.M.George, S.H.Lee, A.Genc, L.Pullan, J.Liu, S.X.Mao, J.G.Zhang, C.Ban, and C.Wang:ACS Nano 2014, 8, 11, 11816-11823.
- [1.29] C.M.Wang, X.Li, Z.Wang, W.Xu, J.Liu, F.Gao, L.Kovarik, J.G.Zhang, J.Howe, D.J.Burton, Z.Liu, X.Xiao, S.Thevuthasan, and D.R.Baer: Nano Lett. 2012, 12, 3, 1624-1632.
- [1.30] Z.Zeng, W.I.Liang, H.G.Liao, H.L.Xin, Y.H.Chu, and H.Zheng:Nano Lett. 2014, 14, 4, 1745-1750.
- [1.31] C.F.Yao, K.L.Wang, H.K.Huang, Y.J.Lin, Y.Y.Lee, C.W.Yu, C.J.Tsai, and M.Horie:Macromolecules 2017, 50, 17, 6924-6934.
- [1.32] 吉野 彰:ぶんせき, 2013, 10. 580-584.

第2章 リチウムイオン二次電池の構造と材料

2.1 電池構造

代表的な LIB の外観をFig.2-1 に示す[2.1].

LIB は充放電できることが大きな特徴であることは言うまでもなく, スマートフォンなどの携帯機器向けから車載用途まで幅広く用いられている. 目的に応じた形状, 構造がとられていて, 本報告では比較的容易に作製できて基礎的な評価に適するとされるコイン型電池および HS 型フラットセル構造を用いて実験を行った. Fig.2-2 にそれぞれの外観と構造を示す. コイン型は市販の電池同様に表裏が正極/負極となっている. 内部構造に示すように, 正極/負極間を絶縁材料であるセパレータと呼ぶ高分子フィルム製材料で分離し, 電解液中で正極/負極に電流負荷をかけることにより極間でLiが移動し動作する 2 次電池である. これらを金属製の筐体に封止し, 各極から通電できる構造としている.

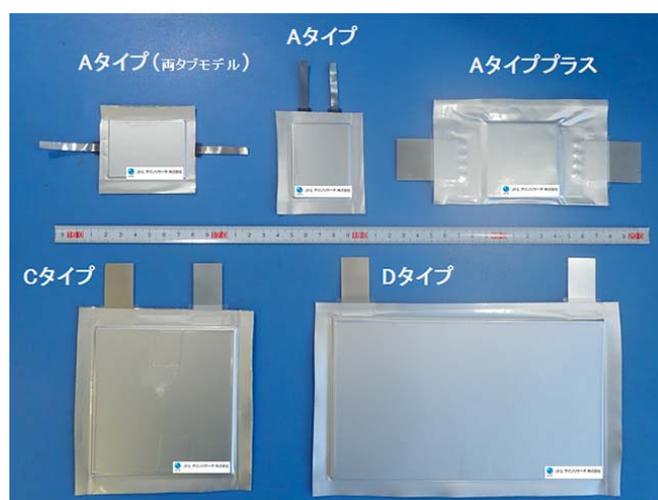


Fig.2-1 各種の電池構造 [2.1]より引用

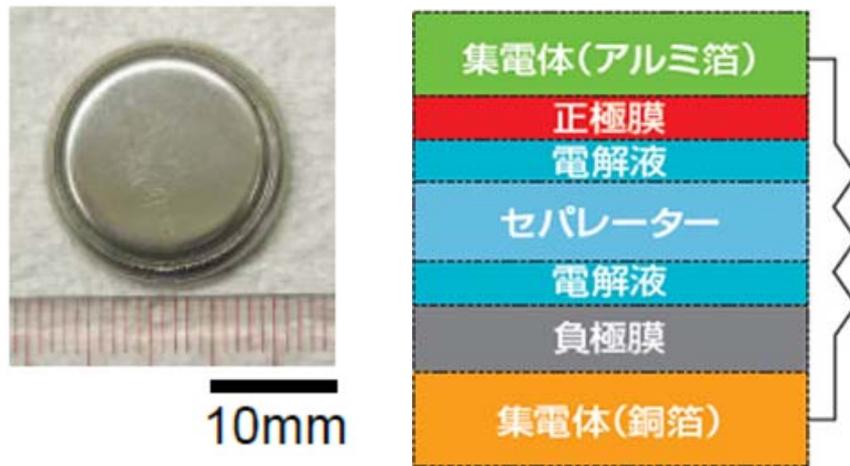


Fig.2-2 コイン型電池外観と内部構造

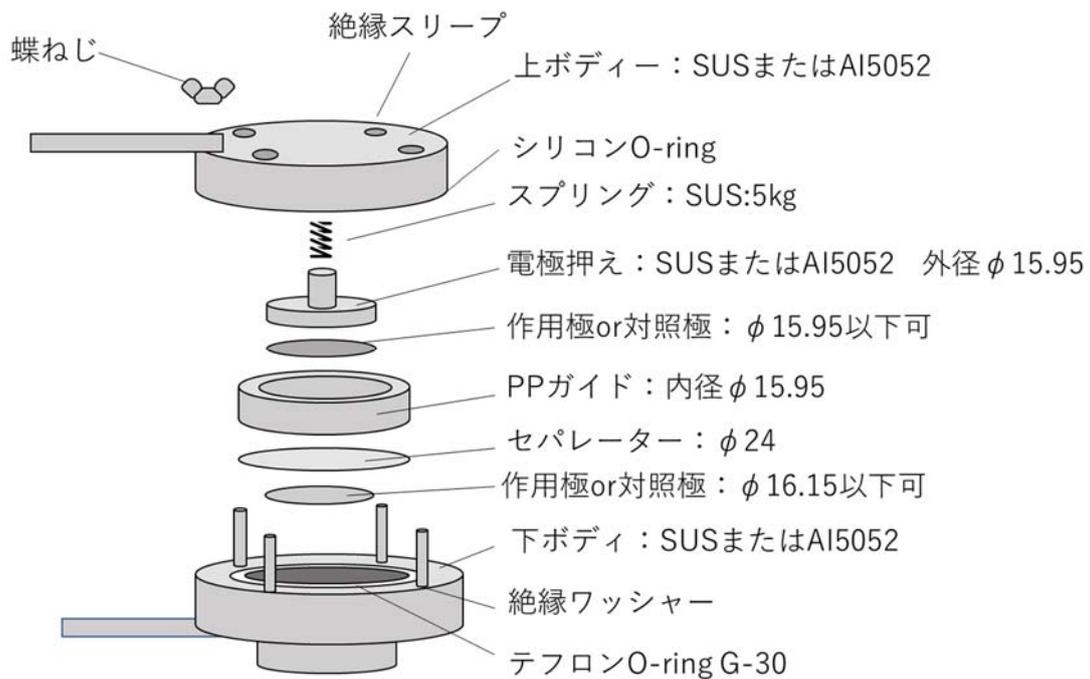


Fig.2-3 HS 型フラットセル構造

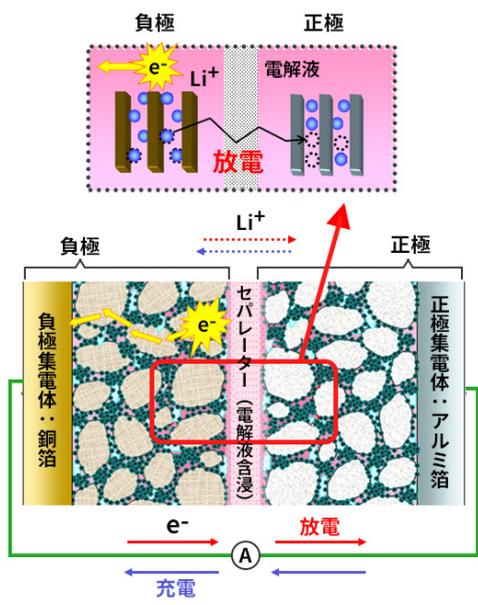
各電極は、活物質以外に導電性を確保するための導電助剤粒子で構成され、これらを一定の配合比で混合分散しバインダー樹脂で結着し集電金属箔に塗工して塗膜構造としている。特に現行の正極活物質は電気抵抗が高いため導電助剤は必須である。電極体としてLiイオン移動を損なうことなく、導電性を適切に確保し、これが剥離や破砕するなど壊れることなく安定して配置されていることが重要で

ある。なお、電池作製プロセスについては第 3 章で記述する。第 1 章 Fig.1-5 に示すように電極内部においては多くの性能劣化、信頼性低下につながる要因が想定されるが、本章では負極材料中に Li イオンが挿入される過程に生じる現象を主体に記述する。

原理的にLiイオン移動により正極、負極は膨張収縮を繰り返すことが知られており、正極では Li イオン移動により収縮し、負極では Li が収蔵されることで膨張することになる。電極中の僅かな空隙や樹脂製バインダーおよびセパレータが膨張収縮を緩和する機構を担っている[2.2~2.5]。

活物質ごとにLiを収蔵できる量は理論的に求まり理論容量と定義される。単位重量(もしくは体積)あたりに一定時間に収蔵できる電流容量で示され、単位は mAh/g(もしくは mAh/cm³)であらわされる。理論容量値が大きいことはLi移動量が大きいことと等価であるため、その分膨張収縮は顕著であることが予想できる。次世代材料として期待される理論容量値の大きな物質について、膨張収縮の状態把握から原子レベルでの構造変化を理解しておくとは、電池の構造設計をするうえでもとても重要であると言える。

LIB は化学反応による電池であるため、充放電反応により生じる Li イオン移動抵抗および電子移動に対する主な抵抗因子を Fig.2-4 に示す[2.6]。



電極内の主な抵抗因子

- ◆ **膨張・収縮による密度変化**
 ……粒子間の剥離など
- ◆ 集電箔との剥離(密着性)
- ◆ 活物質自体の損壊
- ◆ 電解液の枯渇(粘度変化)

Fig.2-4 充放電反応にともなう電池内部の抵抗因子 [2.6]より引用

Fig.2-4 に示す抵抗因子は、充放電すなわちLiイオン移動にともなう物理的な膨張・収縮現象により粒子間、集電箔間の密着は低下し、剥離などが生じた場合には電池としての機能は低下する。また、膨張・収縮は活物質自体が損壊する現象につながる場合もある。Li の吸蔵が大きい物質は、原子の移動にともない膨張・収縮は顕著であると考えられる。また、抵抗因子という意味では環境温度も踏まえ電解液が枯渇するなども想定されるが、本論分では詳細は割愛する。

これらのような充放電にともなう抵抗変化を抑制するための構造設計は重要である。当然ながら、電池として出力の源である電位(電圧)、単位重量(体積)あたりの放電(充電)容量、短時間での充電(急速充電性能)、使用できる温度範囲は広く、かつ長寿命であり、簡単には燃えない構造(安全性)など、バランスを踏まえた構造設計が必要となる。これらは構成する材料種と配合比、形状因子を含む構造と密接に関係するため、多様な材料種に対して充電・放電にともなう化学現象を正確に理解し電池を設計することがとても重要であり、例えば計算科学により効率よく研究開発を進めるためにも今後一層重要であると言える。革新電池含め次世代の電池製造には強く求められる。以降に各材料の代表的な種類と特徴について記述する。

2.2 負極材料

LIB に使われる代表的な負極活物質材料をFig. 2-5 に示す[2.7].

本項では負極活物質として現行主流の黒鉛(炭素材料)におけるこれまでの知見に加え、本論文の目的材料である Si を負極材料として用いた場合の課題を記述する。

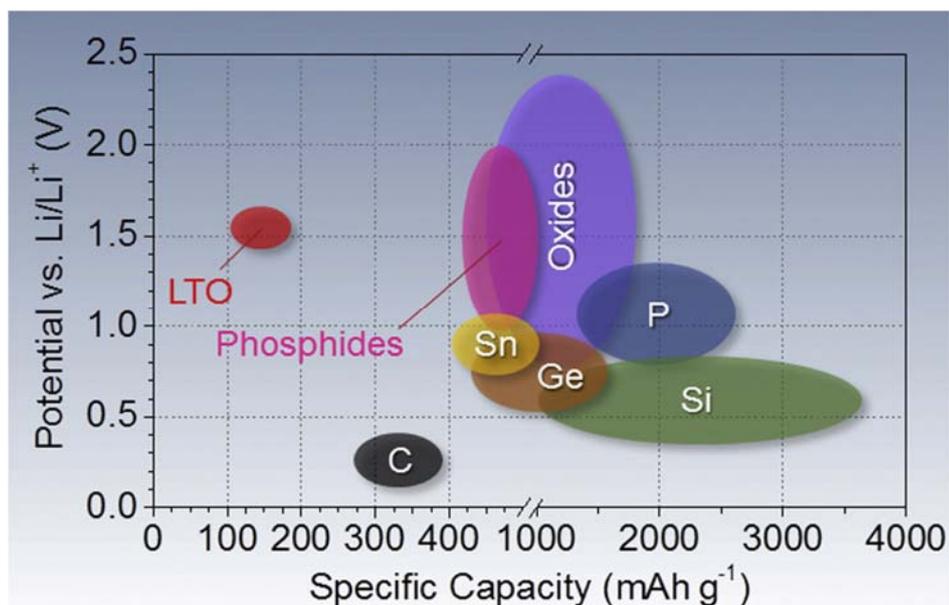


Fig.2-5 LIB 負極活物質の容量と電位 [2.7]より引用

LIBの負極材料としては、一般にC(炭素)材料が使われ特に黒鉛が代表的であり、他に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)が代表的な材料として用いられる。LTOはCに比べ高価で定電圧・低容量であるが、熱安定性が高く、サイクル特性も高く、後述する体積膨張が小さいことから電池の安全性が高いことが理由で使われている[2.8～2.10]。負極活物質として広く使われる結晶構造に六方晶構造を持つ黒鉛は、六方晶のc軸方向に沿って面状に炭素原子が規則的に並ぶ3次元的な秩序構造をとる。Fig.2-6にグラファイト構造を模式化した図を示す[2.11]。同一面内に並ぶa軸内の炭素原子はC-C共有結合で結ばれており、c軸間の炭素原子間にはファンデルワールス力が働く。1975年にHerold,Aらはこれが理想的な挿入材料ととらえ、Liイオンを黒鉛に挿入できることを発見し[2.12]、後のLIB誕生につながる。黒鉛のLi理論容量は372mAh/gである。

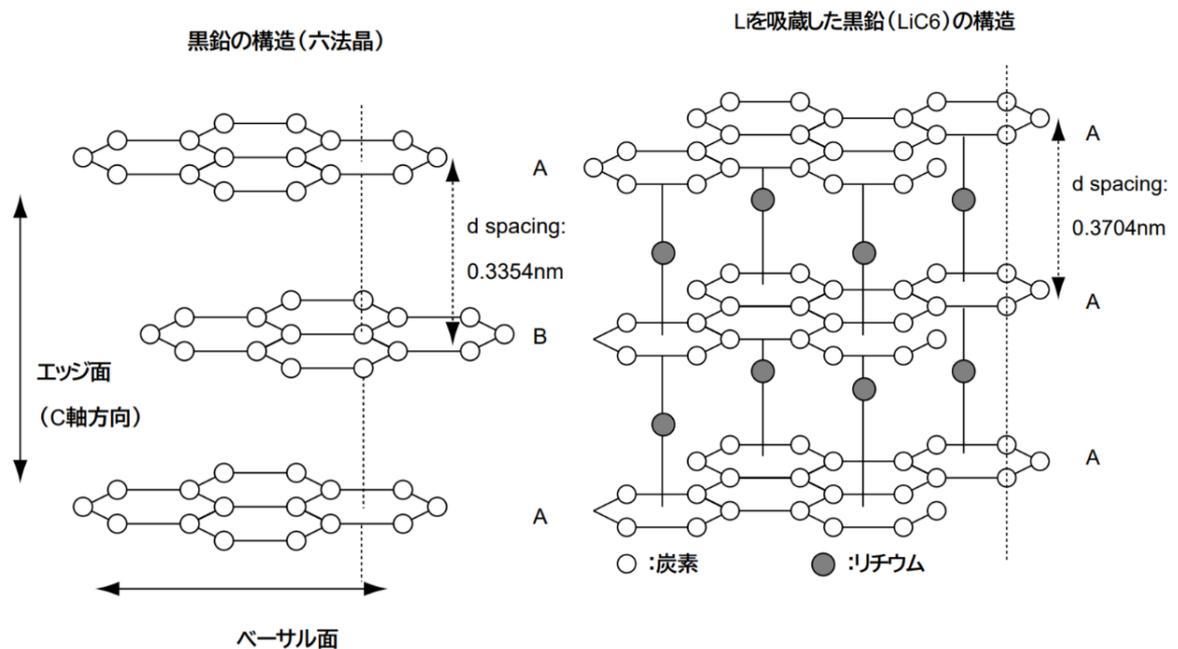


Fig.2-6 グラファイト カーボン(黒鉛)構造模式図とリチウム挿入時イメージ [2.11]より引用

LIBの充電によりグラファイトのエッジ面(c軸方向)からLiが挿入され、ベーサル面に並行に侵入しやがて飽和状態まで挿入される。図に示すとおりLiがc軸の面間に挿入されることでc軸の面間隔は押し広がる。面間隔が広がることで黒鉛は物理的に膨張することが容易に想像される。

Fig.2-7に充電過渡期における負極黒鉛のXRD測定結果を示す。この測定方法と結論について簡単に要点のみ記述する。測定はFig.2-8に示す通電可能な専用セルを用いて行った。XRD測定面にはBe箔を集電金属として利用し、X遮蔽の少ないBe箔越しに内部電極物質の結晶情報を反射回折法により測定する方法である[2.1]。Be箔の下層には、次章以降で記述する電極を試作し、充放電可能な電池構造としている。通電により充放電しながら測定した結果がFig. 2-7である。

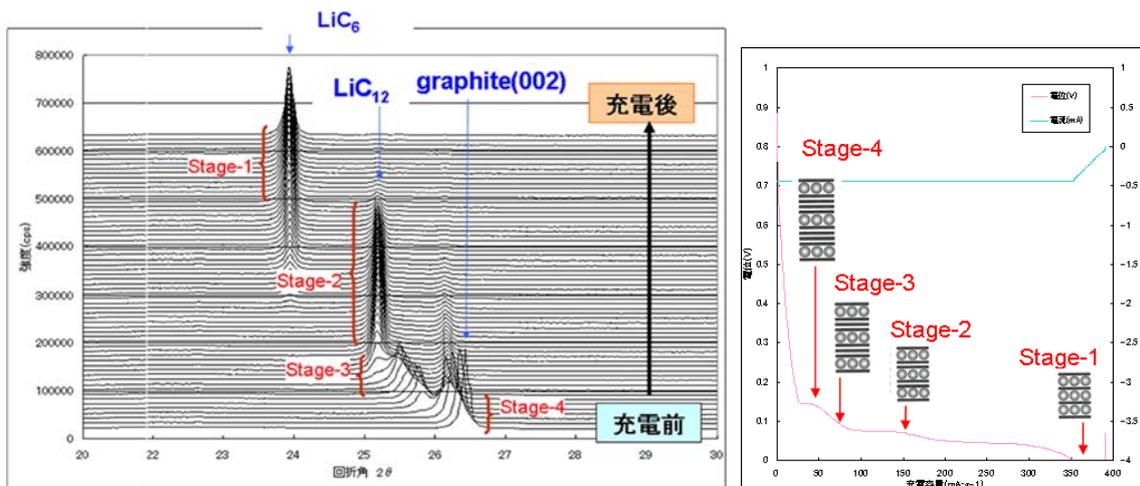


Fig.2-7 黒鉛負極の充電時における結晶構造変化(In-situ XRD 測定結果)

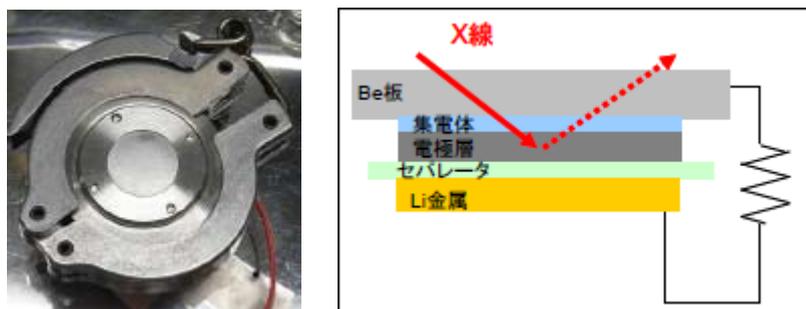


Fig.2-8 In-situ XRD測定専用セル外観(左)とXRD 測定の断面模式図

Fig.2-7 に示す電極膜に黒鉛活物質を用いた構造で充電しながら XRD 測定をした結果、黒鉛の(002)面に相当する回折角は充電により少しずつ低角側すなわち面間隔は押し広げる方向に動いているのがわかる。Fig.2-6 に記載のとおり黒鉛の(002)面は段階的に面間隔が変化しており、階段状に変化している様子がわかる。Fig.2-7 右図にStage構造の模式図を示す。Liイオンは、充電初期にc軸面間に少しずつ挿入されc軸面間は押し広げられる構造となり、やがて広げられたc軸面間に安定してLiイオンは挿入され、Stage2 で LiC_{12} 、Stage1 で LiC_6 となりLi量は飽和する。

Fig.2-9 に黒鉛の(002)面に電解質が近づき、Liイオンが層内に挿入される様子を示す[2.13]。Fig.2-9 で記載される固体電解質界面相(SEI)について、Fig.2-10 にその成長過程の模式図を示す[2.14]。SEIについて電解液種類や活物質種を限定したモデル計算による報告例はあり期待されるが[2.15, 2-16]，

活物質／電解質界面での副次的な化学反応であり過渡的な現象であることも踏まえ SEI に対して実験によって nm レベルでの微視的な分析による報告は限定的である[2.17].

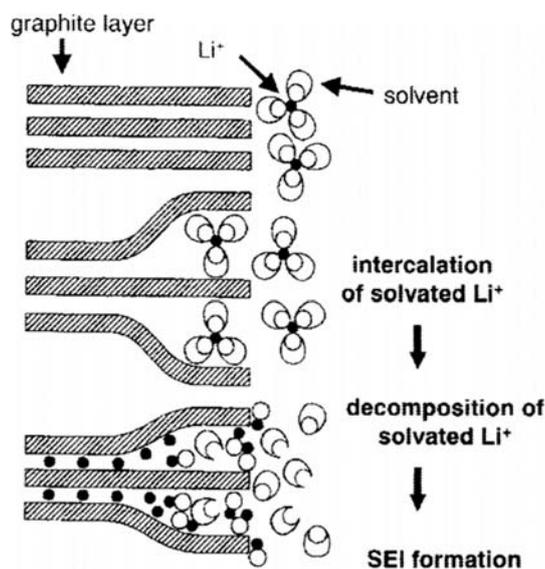


Fig.2-9 黒鉛へのLi⁺挿入および SEI 形成の模式図 [2.13]より引用

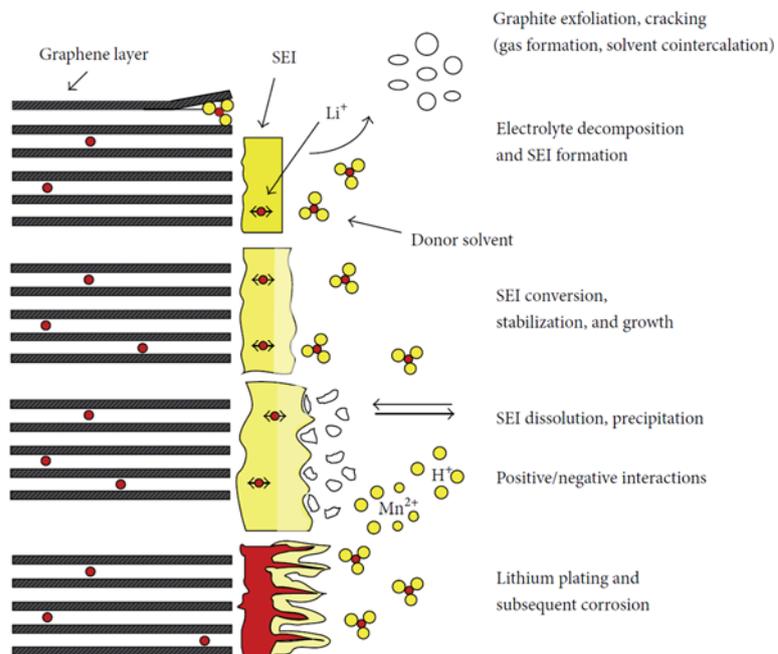


Fig.2-10 負極活物質／電解質界面における SEI の成長 [2.14]より引用

SEIは電池の性能を左右する重要な反応相であり、副次的な化学反応であることから活物質種類、電解液種類、環境温度、電子移動速度など条件によって生成される物質種類や微細構造は変化することが容易に想像される。

Fig.2-11にPeledらにより提唱されたモデルをA.Wangらが整理した模式図を示す[2.18]. 充電の初期過程において電解液の分解反応とともに電解質が負極活物質に接触し、曝された条件下で副次的な化学反応によりSEIは形成されるとされる。重要なことは、Liイオン移動に対して阻害せずむしろ効果的に安定した相として存在することである。SEIとして存在する物質種、厚さ、構造などが安定して存在していることが重要である。こうしたSEIを直接観察し物質を同定し分析的に検証することは、材料種の選定に関係する部分で有益であると言える。性能改善のために活物質を変えていくことは電位の変化をとまなうことでもあり、SEI形成も考慮するためには必然的に電解液も変える必要が生じる。

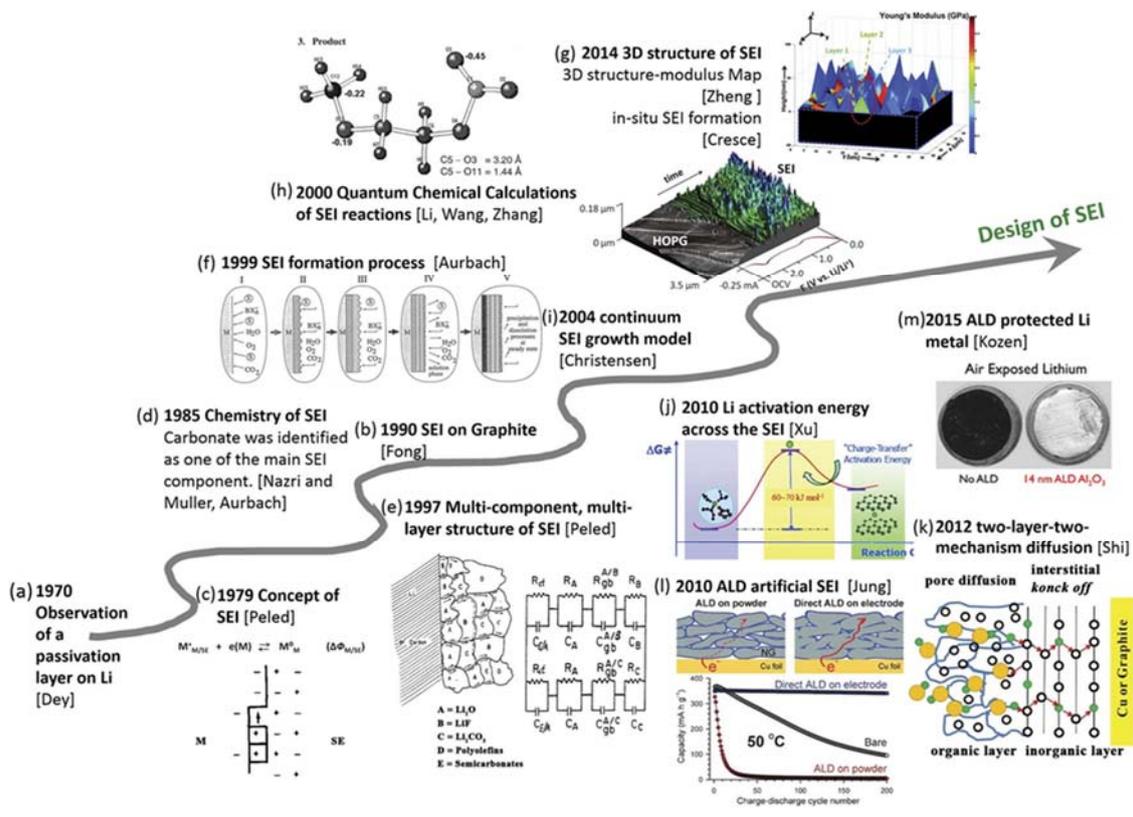


Fig.2-11 Peledらにより示されたSEI形成モデル [2.18]より引用

次世代の負極活物質材料候補として有力なSiについて記述する。Siは、Fig.2-5に示すとおり電位窓はCに近く、理論容量では約10倍向上することがで

きる。携帯機器などのコンシューマ用途では負極にSiを微量添加した製品も数年前から市場に登場している。すべてをSiに置き換えるには多くの課題があり、課題解決のためには充放電にともなう基礎的な物質としての構造変化を正確に把握し、そうした事実を電極設計に反映させる必要がある。

しかし、Si 負極を用いた電池の実用化検討が進められているものの、電気化学反応による Si と Li との基礎的な微細構造解析に関する報告例は少ない。過去の報告含め 5 章, 6 章で述べるが、広く知られている事実として Si に対する Li との反応について、過去知見をまとめられた記事から引用した模式図を Fig.2-12 に示す[2.19]。Si は、充電により顕著に膨張し、充電・放電が繰り返されることによってクラックが発生し、やがて粒子の崩壊(微粉化)につながるとされる。また、Si 粒子表面には電解液の分解生成物として SEI が形成されるが、厚い被膜が形成されることで性能低下につながるとされている。こうした状態の発生メカニズムを分析的に検証し解明することは材料設計上で有益であると考えられる。本論文では、報告例の少ないSi単結晶粒子を用いて電子顕微鏡を用いてFig. 2-12 に示すイメージを直接観察し、分析することを目的とした。

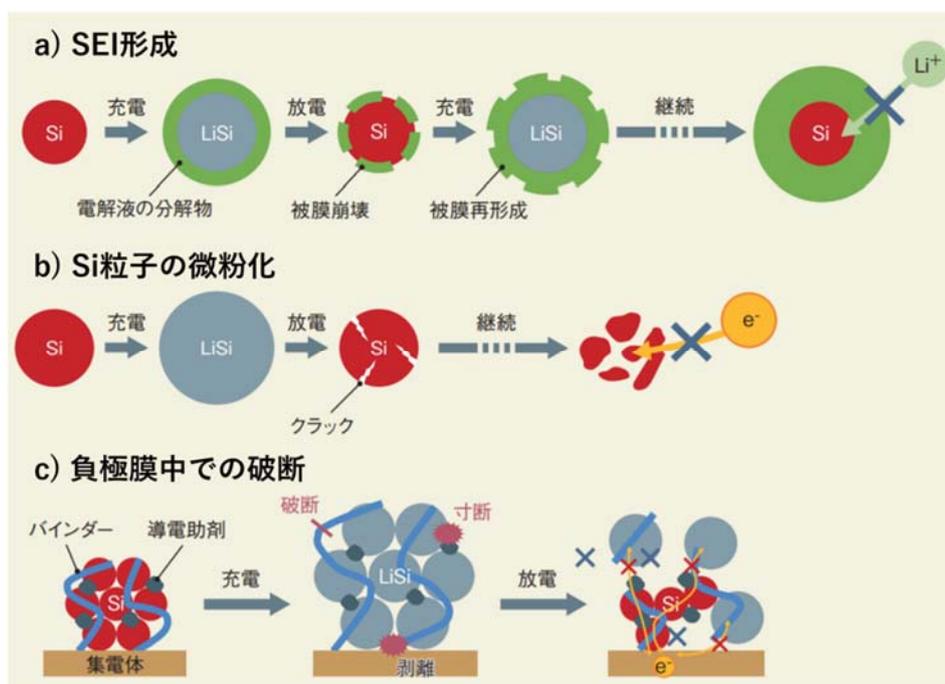


Fig.2-12 Si 負極に対する充放電過程における状態変化イメージ

[2.19]より一部加工し引用

2.3 正極材料

LIB における正極活物質材料について記述する。

現在主流の正極活物質はLiと遷移金属元素を含む酸化物系物質で構成されており、結晶構造も代表的な層状岩塩型からスピネル型構造を持つものなどが存在する。Table 2-1 に現在主流の正極活物質種について特徴を整理した。

Table 2-1 LIB 正極に使われる代表的な正極活物質の特徴(いずれも理論最大値)

正極活物質	結晶構造	電位 (V Vs Li/Li ⁺)	容量 (Ah/kg)	特徴
LiCoO ₂	層状岩塩型	3.9	137	高価なCo利用、放電曲線は平坦、満充電での安全性に課題
LiMnO ₄	スピネル型	4.0	148	安価、安全性高い、高温安定性あり
LiPFeO ₄	オリビン型	3.5	169	安価、電位は低い平坦な電位確保、燃えにくく安全性高い
LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3} O ₂	層状岩塩型	3.8	185	成分比で高電位・高容量化が可能、低温時の放電特性良良好、電位勾配あり

1980 年頃に開発された LiCoO₂(LCO)が主流であったが、高価な Co が主原料であることから、現在は Co フリー化に向けた研究開発が進められている [2.20, 2.21]. 表に示す活物質種は、用途によって使い分けられているが、最近の主流は性能バランスなどから Mn, Ni, Co から構成される 3 元系 (MNC 系) と呼ばれる材料が増えてきている。正極活物質と黒鉛との性能低下を比較するなど、組み合わせによる評価も多く報告されている [2.22]. MNC は各遷移元素の濃度比を変えることで性能や信頼性が変化する。Ni を多く含有させることで高電位に振ることができるようになることから、開発の主流となっている。最近では、MNC811 (Mn:Ni:Co=8:1:1) と高 Ni, 低 Co に振られた組成となってきている。

近年広く使われてきた LiCoO₂ の結晶構造は、酸素 (O) が六方最密充填した隙間に Co と Li が配置された構造であり、黒鉛同様に層状型構造を持つことが大きな特徴である。負極の黒鉛同様に層状に位置する Li が充電・放電により移

動しやすいことが、広く使われてきた理由である。代表的な正極活物質の結晶構造について Fig.2-13 に示す[2.23].

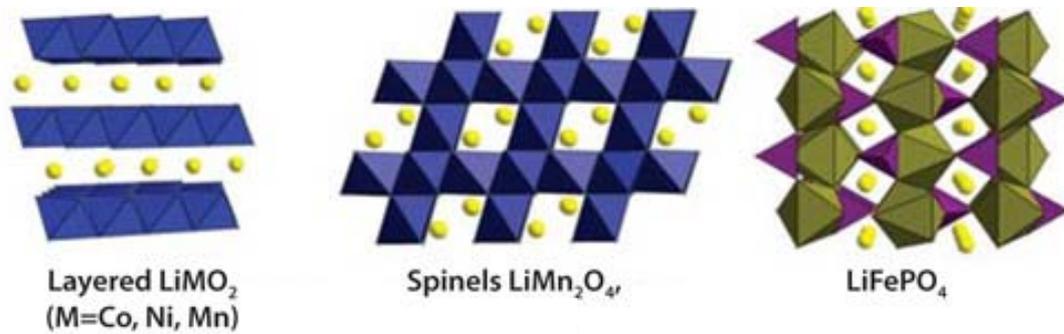


Fig.2-13 代表的な正極活物質の結晶構造模式図 [2.23]より引用

現行の正極活物質は酸化物であり物質そのものの電気抵抗が高いため、電極構造にした際に電気抵抗を下げるための導電助剤と呼ぶ微粒子を分散させる。活物質の周囲に配置し樹脂バインダーで結着させた構造としている。導電助剤は、数～数十 nm 粒子径の超微粒子カーボンが広く用いられている。

正極活物質における研究開発のロードマップを Fig.2-14 に示す。2013 年に NEDO によって整理された情報として現時点でも方向性に変更はなく、高容量であり、活物質として高い入出力特性が期待される。

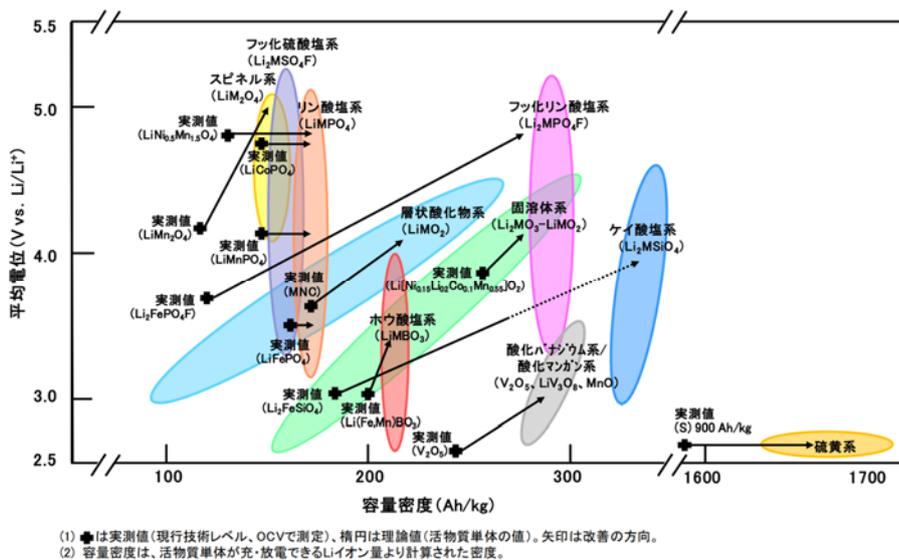


Fig.2-14 正極活物における平均電位と容量密度(NEDO RM2013 による)

2.4 セパレータ材料

正極と負極間はセパレータと呼ぶ電気抵抗の高い高分子フィルムで分離されている。コストも踏まえ、一般には微多孔体のポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)といったポリオレフィン系樹脂が使われる。セパレータの役割として、正極／負極間の絶縁分離に加え、最も基本的な電解液中をLiイオンが容易に移動し、継続して使えることが必要である。電池として瞬間的に出力を出すためには短い時間でLiイオンが移動でき、長い時間安定して同じ状態を維持できることが重要と言える。また、セパレータは電池の異常時に必要な性能として以下が挙げられる。一つ目に、外的な衝撃などにより電極が急激に曲げられたときでも電極間の短絡が発生しにくい機械的強度が必要である。二つ目に、仮に内部短絡など異常反応で局所的な発熱が生じた場合に、高分子材が一定温度以上で熔融して微多孔体がつぶれLiイオンが移動しなくなるシャットダウン性能と呼ぶ機能が重要である。三つ目に、シャットダウン後にさらに温度上昇が生じた場合にセパレータ自体の形状が維持され変形しないことで余計な電極間の短絡を抑制することも求められる。電池性能やセパレータに求められる性能から、セパレータの厚さは5～25 μm が一般的であり、使用される電解液の粘度や耐電圧、電極間に生じるデンドライト状物質耐性などを踏まえ、材質、厚さ、セパレータ表面のコーティングが施されている。リチウムイオン電池では低温でLiデンドライトが負極表面に析出しやすいなどもあるため、こうしたデンドライト耐性のために、セパレータ負極側表面に Al_2O_3 微粒子を微多孔体維持しつつコーティングしているものも使われている[2.23～2.26]。

セパレータ表面のAFM観察画像例をFig.2-15に示す[2.27]。Fig.2-15から多孔質であることがわかるが、電池の種類、性能、用途など目的に応じた製品設計が重要である。

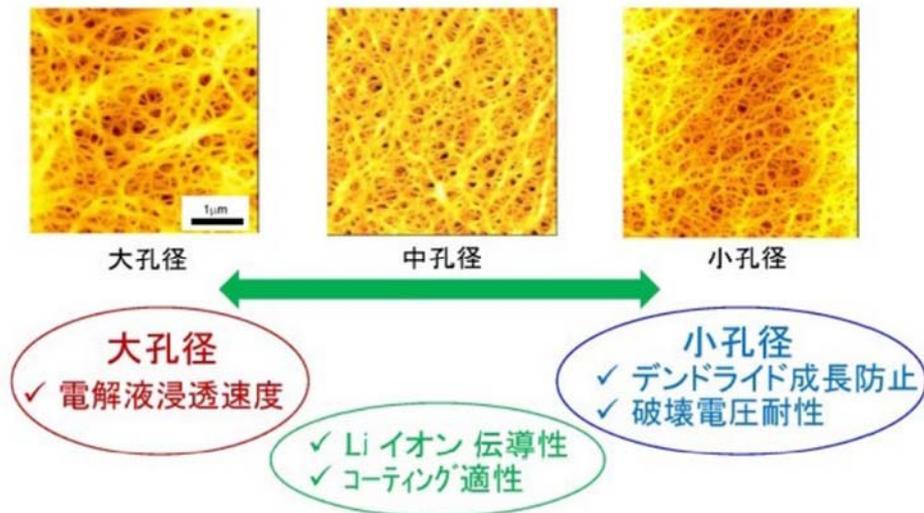


Fig.2-15 セパレータ表面の AFM 観察画像例 [2.27]より引用

2.5 電解液材料

LIB において活物質同様に電解液は重要な物質である。正極／負極間を Li イオンが可逆的に移動するため、Li イオンを含む電解質と溶媒の組み合わせで構成され、一般に電解液とまとめて呼んでいる。電解質濃度を高めればイオン伝導率は上がるが、粘度が高くなりイオン伝導性とはトレードオフとなるため、一般にはイオン伝導率が極大を示す濃度 1mol/L のLiイオンを選択する場合が多い。電解液は広い電位窓が要求され充電(酸化)、放電(還元)時に電気分解しないことが極めて重要であるが、高い電気伝導性、低い粘性、高い引火温度、熱安定性や長期間の化学的安定性も求められる[2.28~2.30]。

電解質は電気伝導性が高く、分解電圧が高く、広い温度範囲で使えることが必要である。高い耐酸化性を持つ(酸化電位として約 6.3V)六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)が広く用いられる。他に、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)や過塩素酸リチウム(LiClO₄)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(LiN(SO₂CF₃)₂:LiTFSA)が使われる場合もある。過酸化物である LiClO₄ は安全性に課題があり、LiTFSA は正極の集電箔であるAlを 3.8V以上で腐食することが確認されているなど、課題を踏まえて使われる。Fig.2-16 に Li 塩の構造を示す[2.29]。

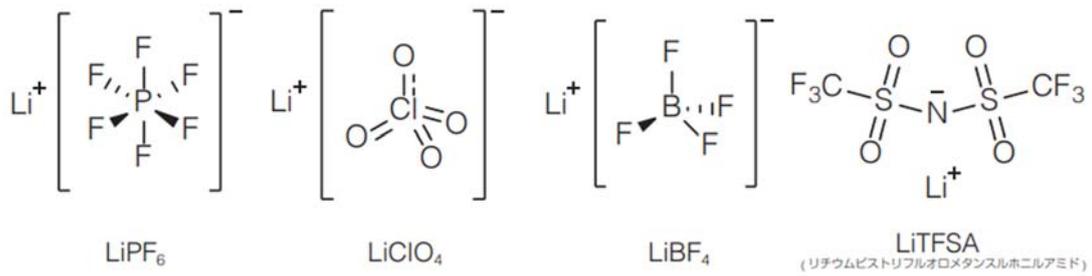


Fig.2-16 代表的な Li 塩の構造 [2.28]より引用

電解質としての Li イオンを移動させるためには媒質が必要である。前述のとおり高い電位窓が求められるため、水溶液では実現できない。水の電位窓は 3.04～4.07(vs Li⁺/Li)であり、例えば LCO 正極の上限電位(4.1V 以上)、黒鉛負極の下限電位(0.1V 以下)では電気分解してしまう。広い電位窓を持つ有機溶媒が選択されることになる。この点でカーボネート系物質が広い電位窓を持つ溶媒として広く使われている。Fig.2-17 に代表的なカーボネート系物質の分子構造式を示す。カーボネート系物質は環状化合物と鎖状化合物の 2 種類で電解液を構成することがほとんどである[2.30]。

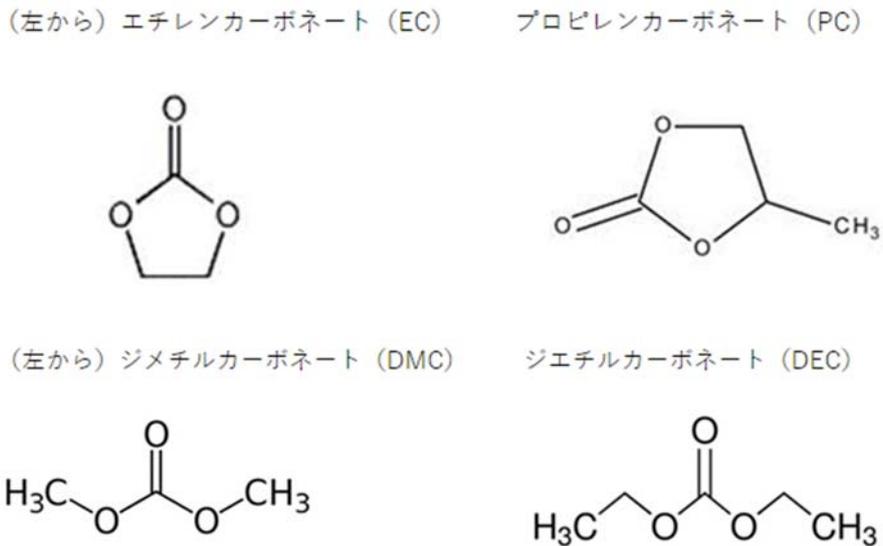


Fig.2-17 代表的な溶媒物質の構造 [2.30]より引用

これら環状カーボネート物質、鎖状カーボネート物質の種類や混合比によって負

極活物質表面に形成される SEI 物質の状態に明確な差が生じることは広く知られている。充電時に負極表面では強い還元電位にさらされることで電解液の還元分解が生じる。Fig.2-18 に負極表面における SEI の形成過程模式図を示す。溶媒和した Li^+ は電解液から負極表面に近づき、活物質表面で脱溶媒和した Li^+ が活物質中に侵入する。この際、 Li^+ と同時に溶媒和イオンは負極活物質表面で還元分解が生じる。還元分解した生成物は周囲に存在するアニオン物質との化学反応などにより二次生成物が生じることになる。この二次生成物が負極活物質表面に被膜として形成した状態を SEI と呼んでいる。電解液の種類や活物質種（還元雰囲気度合）、周囲温度、充電条件によって分解する速度や二次生成物種は状態が変化することが考えられ、組み合わせによる電池性能への影響に対する多くの報告がされている。SEI は物質種や厚さ（二次生成した量）によっては Li^+ の侵入を妨げる可能性も想定されるため、一般に初期の充電過程ではゆっくりと反応させ、 Li^+ 移動を促進させ、電気伝導度の高い物質を形成させることが重要とされる。また、活物質の膨張・収縮にともなって SEI が欠損する状態も想定されることから、安定した性能を維持するためにはとても重要な物質・状態が必要とされる。

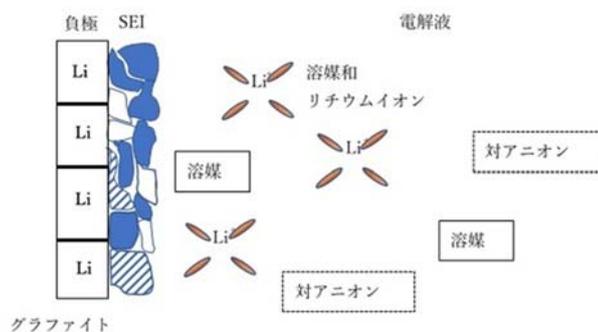


Fig.2-18 負極活物質表面における SEI 形成模式図 [2.30]より引用

記述したとおり、LIB において構成する活物質種類から、それら粒子を決着する状態、導電性の付与の仕方、使用する電解液種類や濃度、混合比など多くの関係性をもって設計する必要があり、実験的に性能確認することに加え、次世代材料を効率よく探索するためには理論的な検証や、性能だけでなく分析的な検証が重要であることは明白である。

次章では、性能に因果関係を持つ電池の製造、試作技術について記述する。

参考文献

- [2.1] JFE テクノリサーチホームページ <https://www.jfe-tec.co.jp/battery/>
- [2.2] 小山 昇編:「リチウムイオン二次電池の性能評価」日刊工業新聞社
- [2.3] 金村 聖志:「自動車用リチウムイオン電池」日刊工業新聞社
- [2.4] 金村 聖志:監修:「電池部材の高性能化と信頼性の向上」技術情報協会
- [2.5] 西野 敦他:「リチウムイオン電池における高容量化・高電圧化技術と安全対策」技術情報協会
- [2.6] トーヨーカラー株式会社HPより:https://www.toyo-color.com/ja/products/functional_dispersions/LIB_materials.html
- [2.7] N.Nitta, F.Wu, J.T.Lee and G.Yushin:Materials Today, Volume 18, Number 5_June 2015. 252-264.
- [2.8] N.Takami, H.Inagaki, T.Kishi, Y.Harada, Y.Fujita and K.Hoshina:J. Electrochem. Soc. 156 A128.
- [2.9] 高見 則雄,小杉 伸一郎,本多 啓三:東芝レビュー vol.63 No.12. 54-57.
- [2.10] 猿渡 秀郷:REAJ 誌 2017 年 39 巻 1 号 23-28.
- [2.11] K.Fukuda, T.Umeno, Y.Hara:Materials Integration Vol.17 No.1 (2004).45-50.
- [2.12] A.Herold, D.Guerard:Carbon, Volume 13, Issue 4, August 1975, Pages 337-345.
- [2.13] 小久見 善八,阿部 武志,稲葉 稔,鄭 淳基:炭素 TANSO 2002 [No. 203] 136-140.
- [2.14] C.Lin, A.Tang, H.Mu, W.ang, and C.Wang:Journal of Chemistry.2015, Article ID 104673, 11 pages
- [2.15] Y. Wang, S. Nakamura, M. Ue, P. B. Balbuena: J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 11608-11618.
- [2.16] Y. Wang, S. Nakamura, K. Tasaki, P. B. Balbuena: J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 4408-4421.
- [2.17] M. Nie, D. Chalasani, D. P. Abraham, Y. Chen, A. Bose, B. L. Lucht: Physical Chemistry. 116 (2012) 1256-1266.

- [2.18] A.Wang, S.Kadam, H.Li, S.Shi and Y.Qi:Computational Materials (2018)15. page 26
- [2.19] 日経エレクトロニクス 2018.05月号.53-60.
- [2.20] Johnson Matthey Technol. Rev., 2015, 59, (1), page 74
- [2.21] B.L.Ellis, K.T.Lee and L.F.Nazar:Chem. Mater. 2010, 22, 691-714.
- [2.22] Center for Low Carbon Society Strategy, JST, “Investigation of Degradation Behavior of Lithium-Ion Battery” Survey Report. 2020.3.
- [2.23] Sigma-Aldrich 社HPより
<https://www.sigmaaldrich.com/japan/materialscience/alternative/lithium-ion-batteries/electrode-materials-for-lithium-ion-batteries.html>
- [2.24] M.He, X.Zhang, K.Jiang, J.Wang, and Y.Wang:Applied Materials & Interfaces 2015,7,1,738-742
- [2.25] X.Zhu, X.Jiang, X.Ai, H.Yang, and Y.Cao:Applied Materials & Interfaces 2015,7,43,24119-24126
- [2.26] J.Xu, X.Xiao, S.Zeng, M.Cai, and M.W.Verbrugge:Applied Energy Materials 2018,1,12,7237-7243
- [2.27] T.Ishihara:The TRC News 201705-01(May 2017)
- [2.28] M.Ishikawa:GS Yuasa technical Report 2018.12,No.15,2 page 5
- [2.29] 多々良 涼一,渡邊 正義:工業材料,2020年4月号(Vol.68 No.4) 30-31
- [2.30] https://engineer-education.com/lithium-ion-battery06_electrolyte-lipf6-ec/

第3章 リチウムイオン2次電池の試作・評価

3.1 電池の基本構造と製造工程

本章では、電池性能や信頼性に強く関係する製造技術について一般的な方法を記述する。

2章で述べたとおり、LIBは活物質粒子を導電助剤と樹脂で結着して電極体に形成する。正極、負極ともに同様な構造体であり、各電極をセパレータで分離して電解液を含浸させて缶やラミネートフィルムに密封する。缶は円筒型、角型、コイン型が一般的に使われる。本項では、電極形成についての工程を記述する。Fig.3-1に一般的な円筒型電池内部の模式図を示す[3.1]。

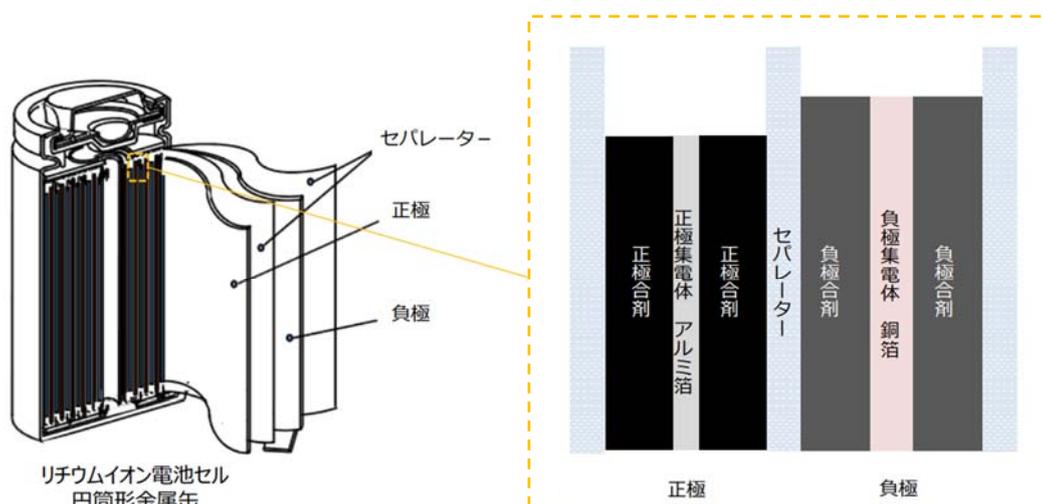


Fig.3-1 円筒型電池の内部模式図と一般的な電極の整列状 [3.1]より引用

電極として必要な状態として、厚さ、適切な密度、均一性、集電金属箔との密着性などが挙げられる[3.2, 3.3]。わずかな空隙がないと電解液が十分に含浸しな

いことや、活物質の膨張・収縮にも空隙は干渉機能として有意に働く。方や電気伝導性および Li^+ イオンの移動度を考慮すれば空隙が多いことは抵抗につながり、必然的に体積密度も低下することになる。電極厚さは厚いほうが体積密度を大きくすることができるが、厚くするほど均一性が懸念される。電気伝導性を高めるためには導電助剤を多くし結着のための樹脂は少ないほうが良いが、樹脂が少ないと結着性が悪くなり、密度が保てなくなる懸念が生じる。導電剤も多すぎれば電極中に存在する Li^+ 量が減ることになる。結着に使う樹脂は電極を塗工する工程では溶剤と混合して用い乾燥により溶剤は除去するが、有機溶剤を使うか水溶液を使うかも性能、コストと密接に関係するため、適切な方法を選択する必要がある

[3.5,3.6]. 例えば Ni を含む正極材は水溶液と接触すると活物質表面が化学反応により変質してしまうことが知られており[3.7], 活物質種や密度, 厚さなどに応じて最適設計をすることが重要である。また、電池としては電気を取り出すことが求められることから、電極中の電荷を集電し電池の外に取り出すための集電金属箔が必要になるが、当該箔との継続的な密着性確保も必要である。Fig.3-1 の右に示す電極の整列状態では負極を大きく(図中では高く)しているが、正極から移動する Li^+ が過剰になり負極中に吸蔵できなくなると Li 金属として析出してしまうため、一般に負極側を大きく設計することを意味している。 Li^+ 量, 厚さ, 面積など計算して最適化することが重要である。Fig.3-2 に電池を作製する工程の簡単なフロー図を示す。

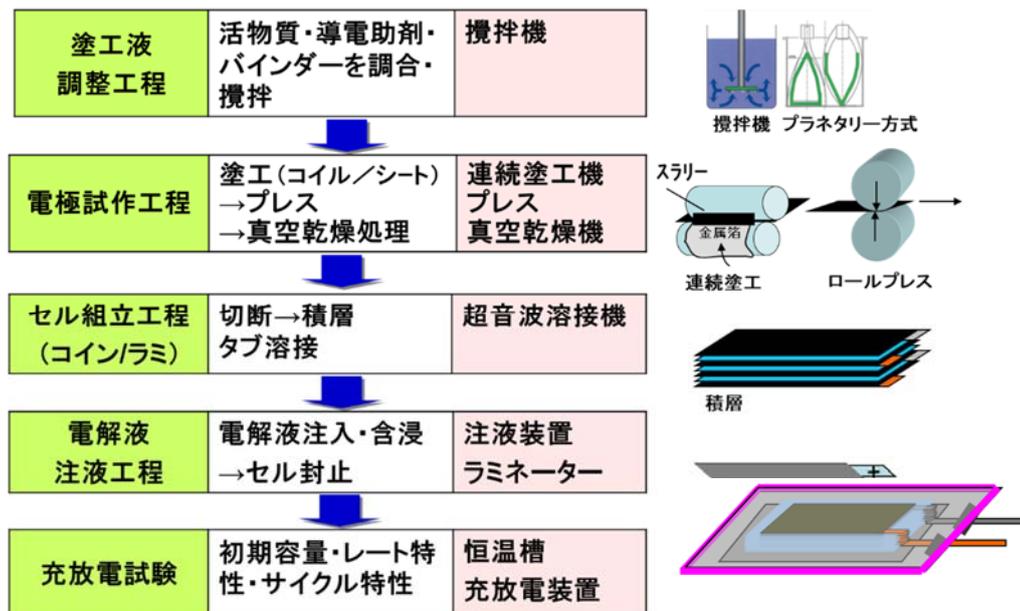


Fig.3-2 電池作製工程の簡単なフロー図

3.2 電極材の混練

活物質，導電助剤，樹脂，溶剤をスラリー状にする混練工程について記述する。

実験室で電極を作製する際に多く使用される自転公転型およびプラネタリー型混練機の写真を Fig.3-3 に示す[3.8, 3.9]. 電極は活物質，導電助剤を溶剤で溶かした少量の樹脂バインダーを混合（混練）してスラリー状にすることから始められる。材料が少量しか準備できない場合は自転公転型を用いる場合が多く，スラリー容量として数百 ml 程度準備できる場合には均一性を求めてプラネタリー型が広く用いられる。材料種と配合比に対して分散良く均一に混合することが重要であり，装置ごとに適切な条件設定が必要である。特に導電助剤に CNT (Carbon Nano Tube) のように均一分散の難しい材料を用いる場合には重要な工程となる。

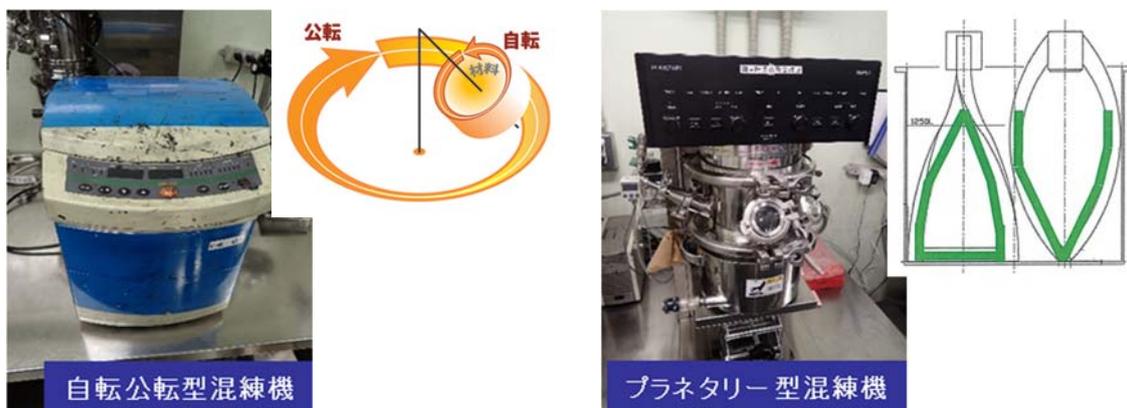


Fig.3-3 自転公転型とプラネタリー型混練機写真

本研究ではプラネタリー型混練機を使用してスラリーを作製した。Fig.3-4 に今回の実験で作製したスラリーの写真を示す。塗工工程で安定して集電箔に塗工するためにはスラリーの粘度も重要であり，実際には粘度も調整して作製している。導電助剤としてはカーボン微粒子が広く使われるが，Fig.3-5 に導電助剤としてCNTとカーボンブラックを使用してスラリーを作製し，分散状態を比較した結果を示

す. 活物質や樹脂バインダーを同一配合比で混合し, プラネタリー型混練機を使用し同一条件で混練しそのまま乾燥後に走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy)で観察した結果である. 写真からも CNT は分散状態が不十分であり活物質間に凝集し, カーボンブラックを用いたものは活物質周囲に均一分散している状態が確認できる.



Fig.3-4 本研究で作製したスラリー

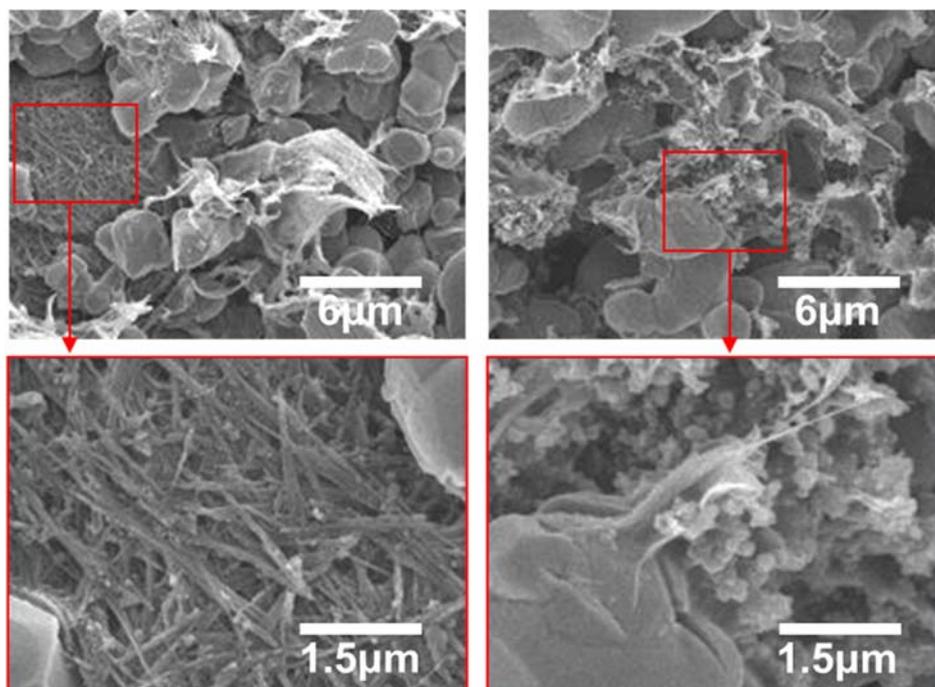


Fig.3-5 CNT(左)とカーボンブラック(右)を導電助剤として分散させた状態場合の差

3.3 電極の塗工

混練して作製したスラリーは集電箔上に塗工することで電極にする。塗工機の写真を Fig.3-6 に示す。塗工工程では混練したスラリーを液状のまま安定して目的の膜厚(目付量)で集電箔上に塗り、その後乾燥して電極状態に仕上げる。スラリーの粘度は重要であり、実際の電池では何百 m 以上もの電極長になることから、常に一定の状態ですラリー粘度や凝集などが発生しないことが必要であり、実際の製造工程では塗工機の前に攪拌機などを設ける。今回の研究では、少量のスラリーから電極を作製するために卓上塗工機を使用した。卓上塗工機での電極厚さ(目付量)は写真右に配置する上下金属製バー間の空隙厚さで制御する。少量のスラリーでも簡単に厚さを変えた電極を作製することができる。

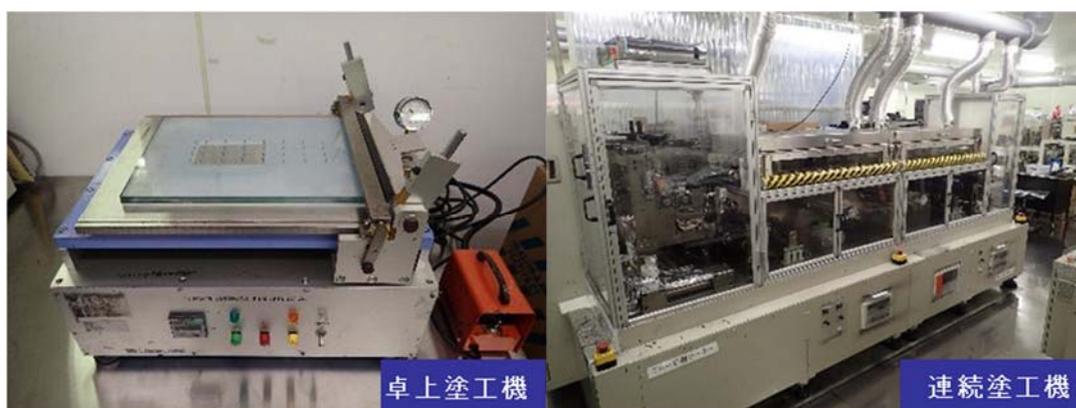


Fig.3-6 スラリーを集電箔に塗工するための装置外観



Fig.3-7 連続塗工機のスラリー投入から電極巻き取りまでの拡大

参考のため小規模な連続塗工機についてスラリー投入から電極上のスラリーを乾燥し、ロール状に巻き取る部位の写真を Fig.3-7 に示す。電池における電池容量の体積密度を高めるために集電箔上の電極厚さ(目付量)は厚いほうが良いが、乾燥が不十分であったり、関連して活物質粒子が沈降し偏析が生じたりする懸念が増加する。生産時にはスラリー粘度、塗工速度と乾燥条件は密接に関係し適切な条件設定が必要である。

3.4 電極のプレス加工

塗工した電極は乾燥により溶剤が揮発した部位は空隙となっているため、電気抵抗, Li イオン移動抵抗は高く、かつ体積密度も低い。電極として適切な性能を発現するため機械的なプレスにより電極厚さを制御する工程をとる。Fig.3-8 に実験室で使用するロールプレス機の写真を示す。

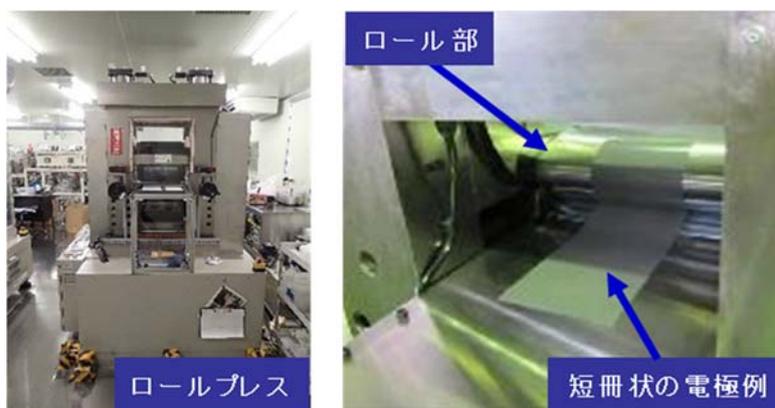


Fig.3-8 ロールプレス機

活物質がプレスによって破壊してしまえば本来の性能が発現できない。例えば正極活物質表面は導電性を付与するために薄いカーボン層を被膜形成しているような材料も使用されるが、破壊してしまえば導電性が確保できないことになる。また、電極内のわずかな空隙は、電解液を保持して常に活物質周囲を濡れた状態に

しておく目的と、活物質の膨張・収縮を緩衝させる目的であえて完全につぶさない状態を設定している場合もある。電池の継続的な使用においては集電箔との密着維持や電極状態を維持することも重要である。プレス時に加熱することで樹脂をわずかに柔らかくし活物質の破壊を防止しつつ空隙を効果的になくすことも取り入れられる場合もある。プレス工程においては、活物質、樹脂種の機械的・熱的物性も把握し、導電助剤、樹脂バインダーとの密着状態も正確に把握したうえで加圧、速度や温度条件を決定している[3.5]。

3.5 コイン電池形状への組み立て

プレスして作製した正極、負極はセパレータと一緒にコインケースやラミネートフィルム、円筒缶、角型缶に封入され電解液を注液されて電池とする。本研究では、Fig.2-2 のコイン型、Fig.2-3 のHS型フラットセル構造を使用した。

3.4までの工程で作製した電極を十分に乾燥し、すべての部材を露点温度-80℃以下のグローブボックスにて電池を組み立てた。Fig.3-9 にグローブボックスの外観写真を示す。



Fig.3-9 グローブボックス外観写真

LIB 用電解質として一般に広く使用される LiPF_6 は水分と反応してフッ化水素を発生することを 2 章で記述した。電池中に水分が不純物として混入すると、電池

内部でフッ化水素が発生し集電箔や金属缶は腐食により信頼性低下につながる。同時にフッ化水素ガスにより電池は膨らみ電極間の密着は保持できなくなり、やがて抵抗上昇により発熱にともなう安全性の懸念が生じる。このため、電池を組み立てる工程において水分の除去はとても重要である。本研究では Si を活物質として取り上げていることもあり、フッ化水素による Si 溶解の影響は排除する必要があることから、組み立て前の各部材は真空中 85℃で 12 時間乾燥してから直ちにグローブボックスに移送して使用した。電解液は水分 10ppm 以下の開栓前のものをグローブボックス中で開栓して使用した。グローブボックス中の環境は、露点温度 -80℃以下、酸素濃度 1ppm 以下を維持して実験を行っている。なお、電極は乾燥後にコイン缶および HS 型フラットセルに適切な形状に打ち抜いてから電池に挿入した。打ち抜き機、カシメ機の外観写真を Fig.3-10 に示す。



Fig.3-10 コイン電池の組み立てに使用した器具

電解液はマイクロシリンジを用いて量り取り、一定量をコイン缶、HS 型フラットセルに設置したセル内部に注液(注入)した。注液後にコイン缶はカシメにより密封し、HS 型フラットセルはねじ込みにより電池内部を外気と遮断した。

3.6 充放電処理

LIBは外部機器と電気回路を形成させ電子の供給を受けて充電される。このとき回路内を移動する電子と等量の Li^+ が電極間を電解質中で移動する。外部回

路から供給する電子の速度を制御することで Li^+ の移動も制御することになる。また、電気回路に電子の移動を制御する抵抗負荷を与え充電とは逆方向に通電することで放電される。 Li^+ は負極中に挿入された状態から正極に戻ることで可逆的な状態を維持する。前述のとおり LIB は正極活物質種類で上限電位と容量とが決まり、負極活物質種類で下限電位と放電容量が決まる。上限電位以上まで通電してしまうと負極表面には過剰な Li 金属が析出し、かつ正極中から電子の供給が継続されると正極結晶構造を保持できなくなる。また一定の下限電位以下まで通電してしまうと、負極集電箔として使用する Cu の溶出が生じることで、いずれも性能、寿命に影響をきたすことになる[3.10]。正極活物質、負極活物質種類によって上限電位、下限電位を決定しておくことが重要である。一般に、上限電位における充電容量を満充電 = SOC (State Of Charge: 充電率) 100% としている。仮に、容量が 2000mA の電池において 1000mA まで充電した状態は SOC 50% となる。

Fig.3-11 に充放電処理に使用した装置外観写真を示す。コイン電池は通電時における接触抵抗の影響も考慮し専用治具で拘束して測定した。



Fig.3-11 充放電試験装置

一般的な充放電曲線を Fig.3-12 に示す[3.11]。定電流充電により電池の電圧は緩やかに上昇し、正極活物質の上限電位で通電を停止し、一定の負荷による定電流放電により電位は下降する。

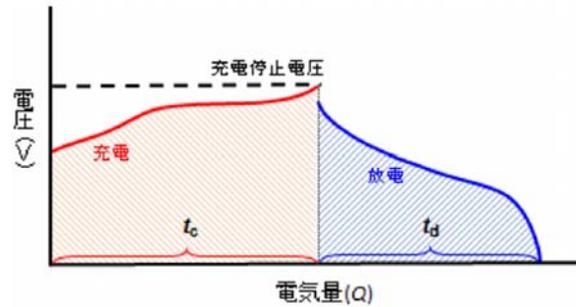


Fig.3-12 LIB の典型的な充放電曲線例, 温度依存性例 [3.11]より引用

t_c : 充電時間, t_d : 放電時間

これまで述べたように LIB は充電／放電により Li^+ の移動をともなうことが基本構造であるため, 電子の移動速度 = Li^+ の移動速度や環境温度が性能, 寿命に影響する. 活物質表面では Li^+ および電子の移動をともなう副反応により SEI が生成されることを述べた. SEI が生成する反応も Li^+ 移動の速度によって厚さや成分に影響を受ける. 負極活物質表面から活物質内に挿入できない速度であれば Li 金属として析出することになる. これらの化学反応は環境温度に強く影響される. 一般に電池の充放電速度による性能はレート特性として評価される. 満充電, 完全放電まで 1 時間で定電流通電する条件を基本とし 1C としてあらわす. 高速(急速)につれ数字は大きくなり, 30 分の場合(満充電, 完全放電まで 2 倍の速度)を 2C, 6 分の場合を 10C として評価する. 逆に 2 時間をはける場合 0.5C, 10 時間かける場合 0.1C としている. Fig.3-13 にレート特性の評価結果例を示す. 正極活物質は LiCoO_2 , 負極は天然黒鉛, 電解液 1mol LiPF_6 (EC:DEC = 1:1) でラミネート型電池を試作し 25°C で放電した結果を表している. ゆっくりと放電したほうが急速に放電するよりも容量が大きいことが確認できる.

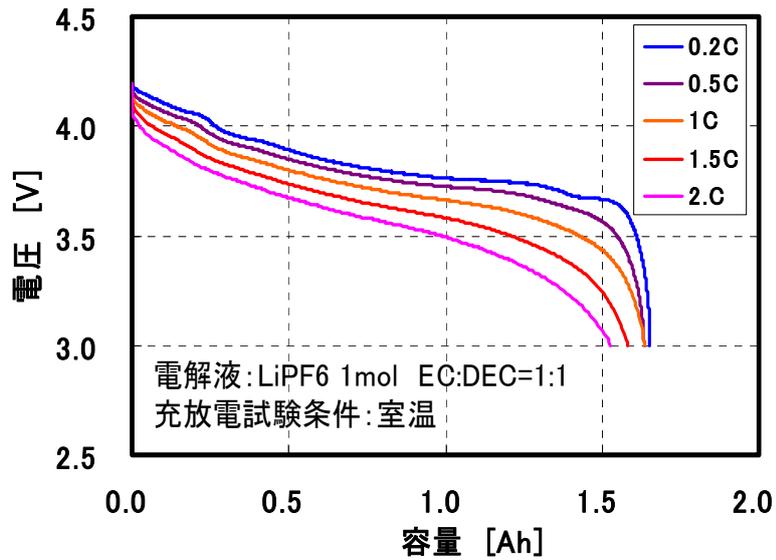


Fig.3-13 レート特性評価例

LIBは充電/放電を繰り返すとLiの挿入/脱離(Li移動度)に対して抵抗が上がり、やがて放電容量は低下してくる。活物質の膨張/収縮にともなう電極内の空隙発生や、活物質の結晶構造変化から欠損・破壊、SEIの厚膜化に伴う高抵抗化、電解液濃度や粘度の変化など多くの理由が挙げられる[3.6]。充電/放電を繰り返し試験して評価する特性はサイクル特性として示される。Fig.3-14にサイクル特性評価例を示す[3.12]。

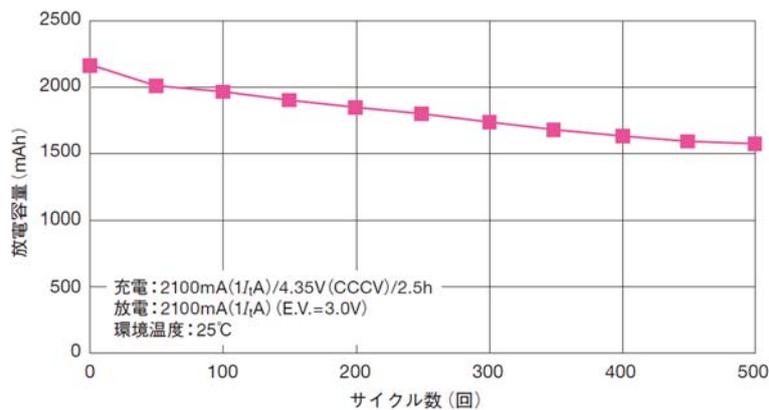


Fig.3-14 市販 LIB のサイクル特性評価例 [3.12]より引用

マクセル社のカタログより抜粋した結果であり、初期の放電特性に比べ500回充電/放電を繰り返した結果、約25%の容量低下が確認できる。

化学反応による電池であるため環境温度によっても性能は影響を受ける。
Fig.3-15 に環境温度を変えて放電曲線を測定した評価例を示す。

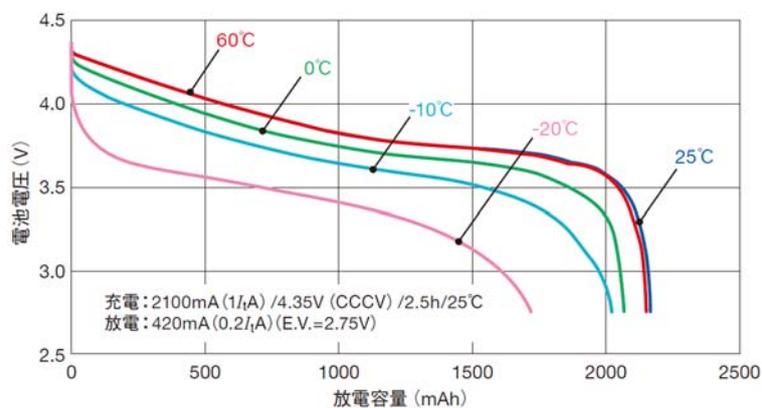


Fig.3-15 市販 LIB の温度依存性評価例 [3.12]より引用

環境温度により放電曲線は変わり、電解液の粘度など物性変化もともない電池内部で生じる化学反応は影響され、特に-20°Cでは放電開始とともに電圧降下もあることが確認できる。

電池の性能は充放電特性で評価され、他にも交流インピーダンスや充電／放電曲線の極点から電池内部の状態を考察する方法が報告されている。次章で記述する分析的な検証結果を組み合わせることで、性能、寿命向上のための研究開発に寄与しており、正確な評価をすることが重要である。

参考文献

- [3.1] (一財)電池工業会 HP より <https://www.baj.or.jp/>
- [3.2] 「高性能リチウムイオン電池開発最前線」(2013), エヌ・ティー・エス社
- [3.3] 「電池ハンドブック」(電池技術委員会編)(2010), オーム社
- [3.4] 「低炭素社会実現に向けた政策立案のための提案書」, 技術開発編 蓄電池システム (Vol.6)(平成 31 年), JST, LCS
- [3.5] 「次世代自動車用リチウムイオン電池の設計法」(2013), 科学情報出版社
- [3.6] 「データに学ぶ Li イオン電池の充放電技術」(2020), CQ出版社
- [3.7] Y.Kim, H.Park, J.H.Warner, and A.Manthira:Energy Letters, 2021, 6, 3, 941-948.
- [3.8] シンキー社HPより <https://www.thinkymixer.com/ja-jp/about/rotation-revolution-technology/>
- [3.9] プライミクス社HPより <http://www.primix.jp/index.html>
- [3.10] 小山 昇編:「リチウムイオン二次電池の性能評価」(2019), 日刊工業新聞社 など
- [3.11] Y.Satou, Y.Oosawa:Electrochemistry, (2014), 82(9), 782-786
- [3.12] マクセル社HPより マクセル電池総合カタログより
https://biz.maxell.com/ja/rechargeable_batteries/pdf/PrismaticLi-ion1508j.pdf

第4章 電子顕微鏡技術と試料調整技術

4.1 電子顕微鏡と付帯分析装置

本章では、進化する電子顕微鏡観察および分析技術と、そのための試料調整技術について記述する。

走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy:SEM)および透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy:TEM)は、材料の研究開発において欠かすことのできない技術である。観察しながら局所分析ができるという点で、基礎研究から故障解析まで幅広く利用されている。1931年 E.Ruska により TEM が発明され[4.1], 数年遅れて 1935 年に M.Knoll により SEM の原形が発明されるが, SEM の実用化は 1942 年と比較的に新しい技術である。付帯する分析装置として欠かすことのできないエネルギー分散型特性 X 線分析装置(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy:EDX)については, 1968 年に Fitzgerald から最初の報告がされてから[4.2], 実用化は半導体検出器の性能が飛躍的に向上する 1970 年代になってからとなる。

電子顕微鏡技術は進歩の著しい技術であるが, 特にこの 20 年ほどで飛躍的な進歩を遂げている。照射する電子線が材料に対してダメージを与えないようにするため加速電圧を下げつつ分解能を維持・向上するための工夫から, 分析時における低濃度域の感度向上, 元素分離能であるエネルギー分解能の向上, 極微小領域を観察し直接分析可能な空間分解能の向上など, 多様な材料に対して確かな情報を取得できるべく開発が進められている[4.3~4.5]。

Fig. 4-1に本実験に使用した SEM の外観写真を示す。



Fig.4-1 FE-SEM 外観写真 日立ハイテク社製 S-4800

電子線を固体試料表面に照射することで生じる現象をFig.4-2 に示す。

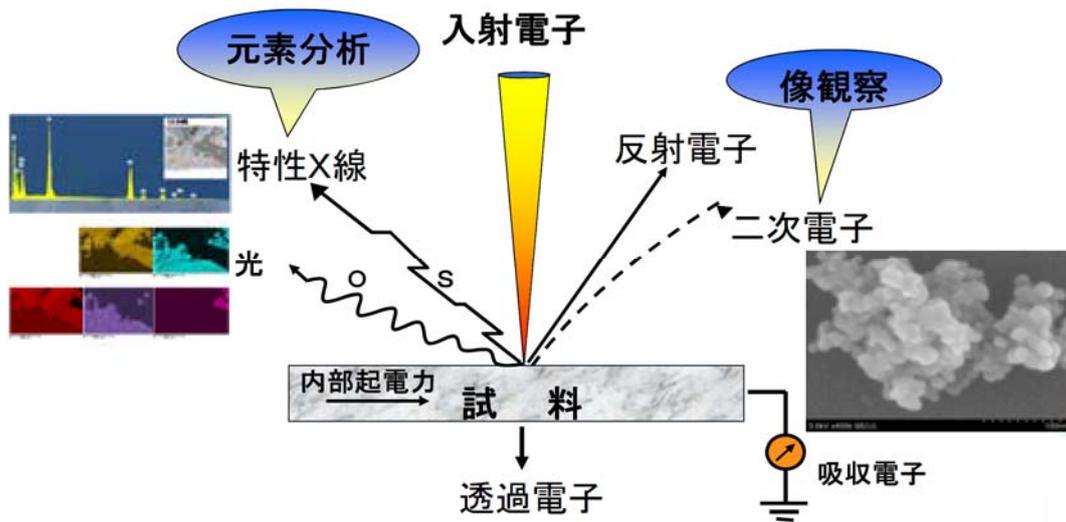


Fig.4-2 電子顕微鏡の観察, 分析原理イメージ

FE-SEM(**F**ield **E**mission-SEM)は電子線を固体試料表面に点で照射し、それを一定領域に走査して画像および元素情報等を得る方法である。電子線を放出する電子銃の部分は電界放出型と呼ばれる方法が開発され nm 領域まで絞ることが可能となった。Fig.4-3 に FE-SEM の電子銃から電子線を絞る磁界レンズ部分のモデルを示す([4.6]より引用)。SEM の空間分解能は球面収差や色収差, 回折現象などにより決定されるがここでは割愛する。

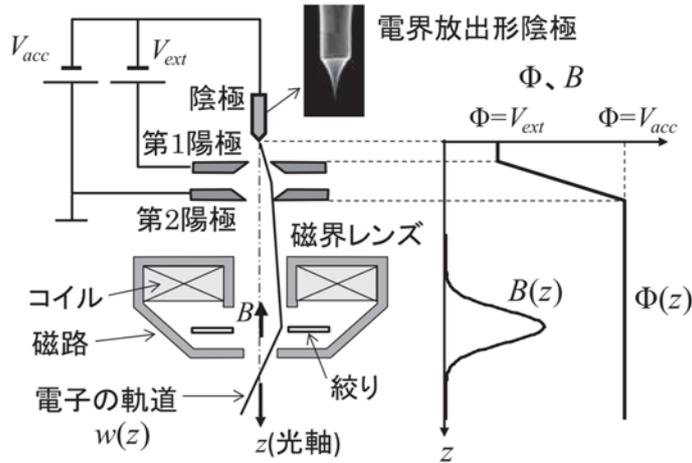


Fig.4-3 電子工学系モデル [4.6]引用

電子線を試料表面に照射すると試料表面からは2次電子, 反射電子が発生し, 検出器を用いて各信号強度をコントラストに表し画像化する. 得られる信号は, 加速電圧, 電流強度などの照射強度に加え, 試料までの距離や試料の傾斜, 凹凸によっても影響を受けるため, 目的に応じた条件設定が重要である. Fig.4-4にSEMの対物レンズと検出器の配置についてモデルを示す([4.7]より引用).

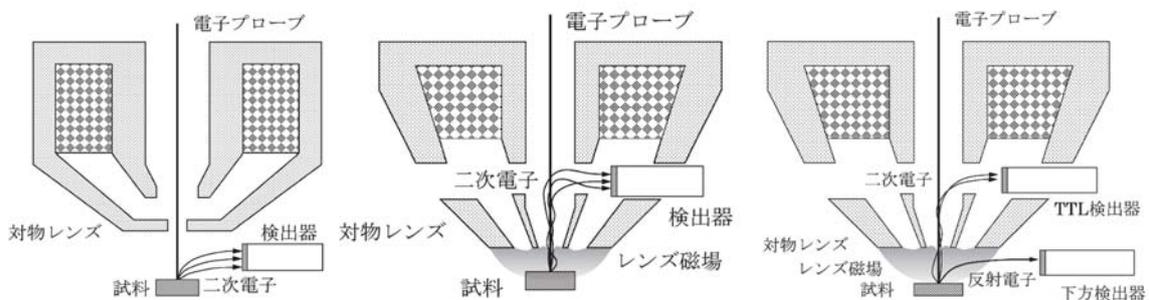


Fig.4-4 対物レンズと検出器配置モデル [4.7]引用

対物レンズの下層に配置した一般的なアウトレンズ型検出器に加え, 対物レンズ内に2次電子および反射電子を検出できる検出器を配置する装置が汎用化されてきた. こうした装置では各検出器に入射した電子強度比を加減算して一つの画像に表現することが可能であり, 試料表面を構成する物質差や僅かな濃度差, 結晶構造の違い, 凹凸を強調するなどをコントラストとして現出させ画像化することが可能となっている. また一様な物質を観察する場合においても, 条件によって得られる画像が異なることから, 目的に応じた条件設定に加え, 複数の条件による結果

を考察することも重要になる。本編とは関係ない材料であるが、Fig. 4-5～4-8に観察条件を変えて撮影した観察例を示す。電子線の照射条件に加え、検出器を変えることで、画像のみにおいても目的に応じた考察が可能であることがわかる。

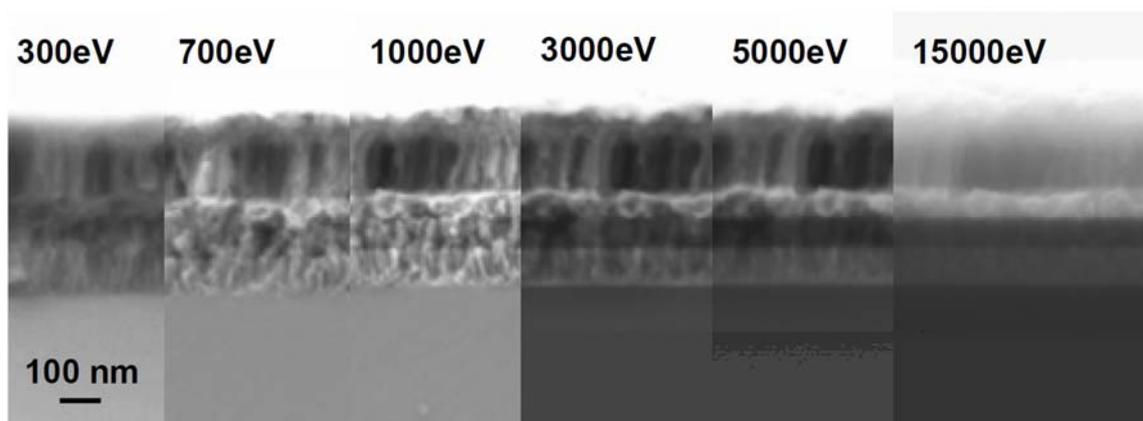


Fig.4-5 Si基板上に3層製膜した断面SEM画像

Fig. 4-5において、同じ試料を加速電圧 300～15000V まで変えて撮影した2次電子画像であり、加速電圧 1000eV の画像が膜内の微細構造まで把握でき、加速電圧を高くすると表面の情報が消失している。微細構造を観察するためには加速電圧を低くし、最適な条件で撮影すること重要である。

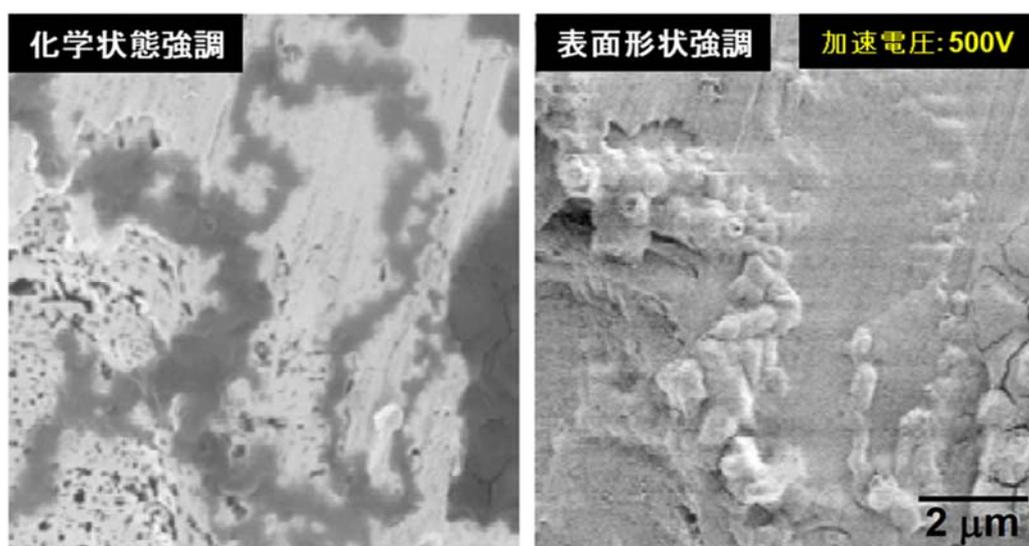


Fig.4-6 鉄の表面が腐食した状態を観察したSEM画像

Fig. 4-6において、腐食した同一視野について検出器を変えて撮影した画像で

あり, 物質差を強調して撮影した画像(左)と表面形状を強調して撮影した画像(右)から, 同一視野でも酸化して変化した物質が膨張し一部割れが生じていることがわかる. 状態変化を考察するためには複数の検出器を組み合わせる考察することが重要である.

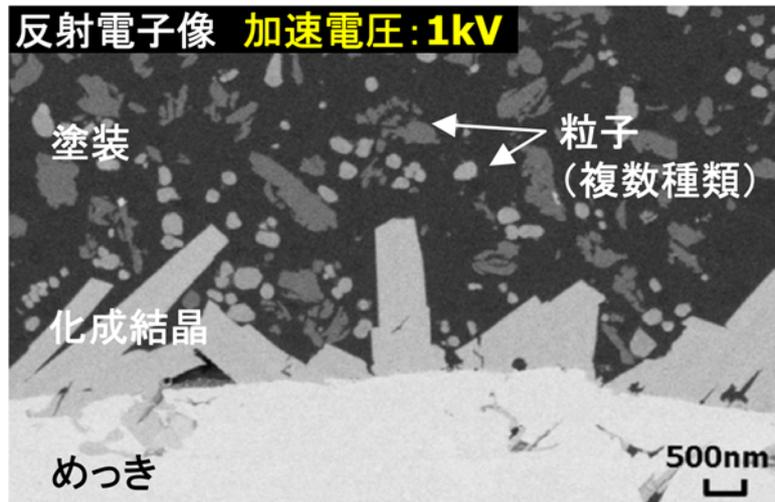


Fig.4-7 めっき表面の塗装膜を断面観察した SEM 画像

Fig. 4-7 において, めっき表面の化成結晶がめっき上に形成され, さらに塗装膜中の粒子について, コントラスト, 形状から複数添加されていることがわかる. 最適な条件を設定することで観察画像だけでもおおよその構造が把握できる.

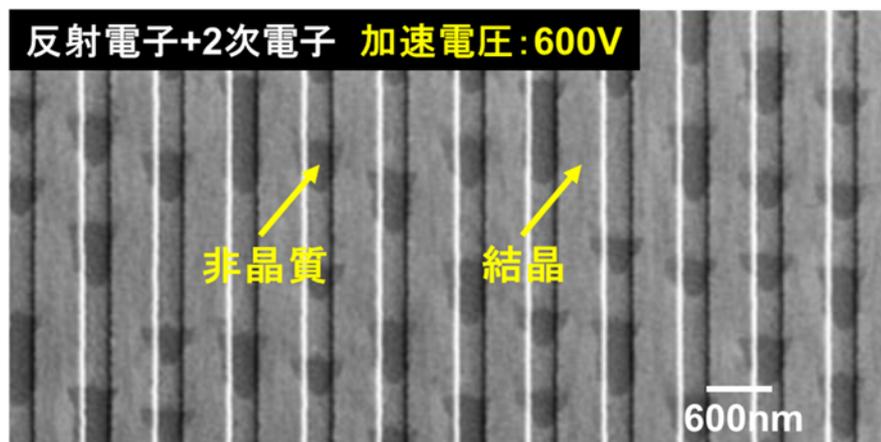


Fig.4-8 市販 DVD-RW について書き込み後の記録層表面を観察した SEM 画像

Fig.4-8 において, レーザ照射により書き込みされた記録膜の結晶部位が非晶

質化している状態が観察でき書き込み条件などの最適化には効果的である。

これら例のように、目的に応じて加速電圧や試料までの距離(焦点距離), 検出器種類など複合的な見方で物質を考察することができ, 電池などの機能材料に対する微細構造の解析には有効なツールである。

SEM 同様に汎用化され, さらに微細構造を観察し分析するための観察手段として使用するTEMについて記述する。

今回の実験に使用した STEM(Scanning Transmission Electron Microscopy)の外観写真を Fig.4-9 に示す。TEM と併用することができる装置である。



Fig.4-9 Cs-corrected STEM 外観写真 JEOL社製 JEM-ARM200F

今回の研究では, Si 結晶を原子レベルで観察し分析するため, 高分解能な観察が可能な収差補正型走査透過電子顕微鏡 (Cs-corrected STEM) を使用した。Fig.4-10 に Cs-corrected STEM の装置構成について模式図を示す。電子顕微鏡における球面収差を補正するため, Corrector を電子線の通り道である鏡筒内に配置することで電子線をより絞って細くしている[4.8~4.10]。この細くした電子線を走査して透過像を結像させ原子レベルの高分解能 STEM 画像を得ることができる。STEM画像の結像にはHAADF(High Angle Annular Dark Field)検出器, ABF(Annular Bright Field)検出器が配置され, 通常のTEM画像も同一視野で撮影できるような工夫がされており, 目的に応じた撮影条件が選択できる[4.11]。SEM のように簡単には加速電圧を変えることができないが, 検出器の条件設定などは比較的細かく設定が可能である。

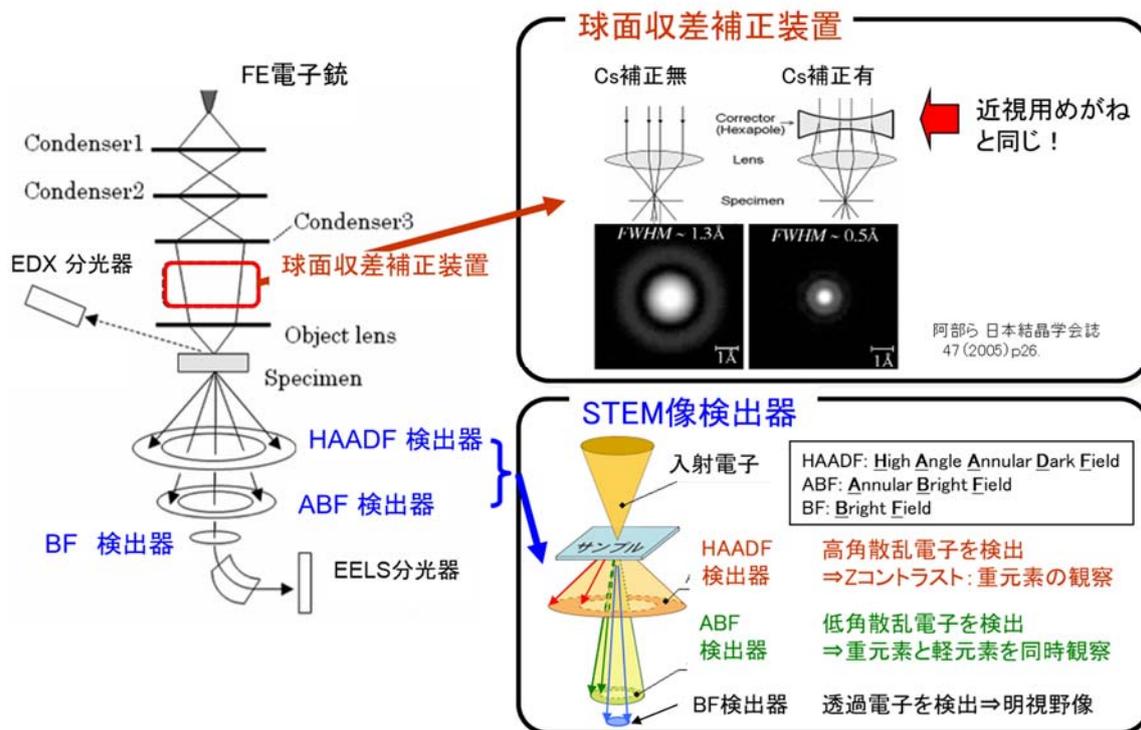


Fig.4-10 Cs-corrected STEM の装置構成イメージ ([4.1][4.8]より引用)

SEM, STEMともに電子線を局所に照射することで発生する特性X線を検出するEDXを使用することで同一視野の元素情報を把握することができる。本論文ではEDXは補足的に使用するのみであり、実験結果には掲載しないことから詳細は割愛する。装置名称のとおり、特性X線のエネルギーを横軸に分離して元素分析するための装置であり、検出器の感度向上にともないSEM画像同様に加速電圧を下げて分析することでSEMでもnm領域に近づく元素分布が把握できるようになっている。参考のため、Fig.4-11にSi基板上に製膜した複合膜の元素分布をEDXで面分析した結果を示す。Si基板上にTa酸化膜が製膜された後、W、Crを交互に製膜した構造であり、Cr/Wの各膜厚は約30nmである。分析時の加速電圧は2.7kVと各元素の特性X線が励起できる最低条件とし、面分析時の倍率は140,000倍で行った。分析結果のとおり、Cr/W各元素が分離して面分析結果としてあらわされている。近年、SEM装置付帯のEDX分析を駆使することで、こうしたnm領域の元素分布から微細領域における物質種の存在や複合・接合界面における化学反応を考察することが容易となり、各種機能材料に対する機能発現のための内部構造把握には欠かせない。

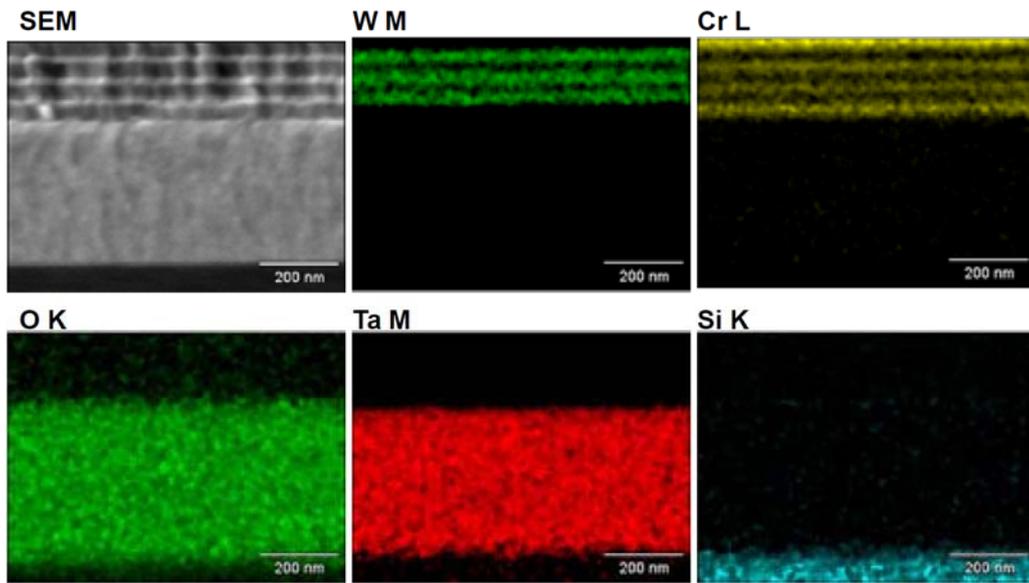


Fig.4-11 Si 基板上の複合膜断面における SEM-EDX 面分析結果
 加速電圧:2.7kV, 分析時倍率:×140,000

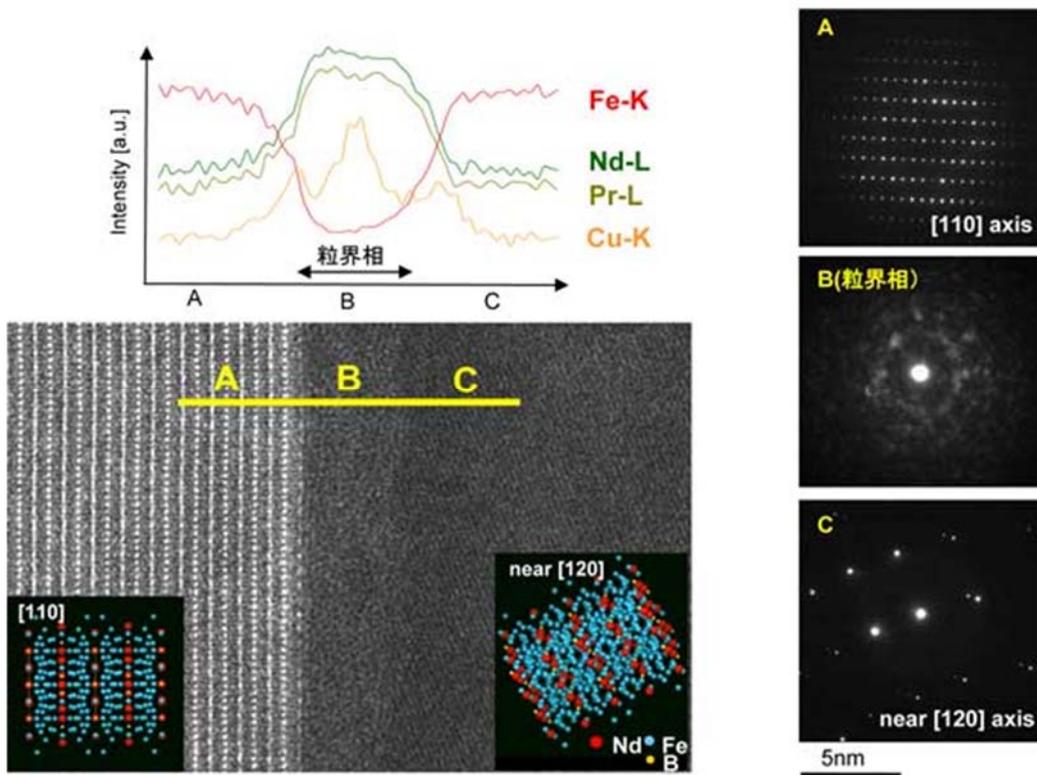


Fig.4-12 市販ネオジム磁石の HAADF-STEM 像および粒界を挟んだ EDX 線分析結果
 および A~C における電子線回折像

Fig.4-12 には, 市販の希土類磁石を薄膜に試料調整し Cs-corrected STEM で観察した結果を示す. 詳細は割愛するが, 主相での原子配列を直接観察し, 粒界相を挟んで EDX の線分析を実施した結果を示している. 主相に比べ 3 ~ 5nm 厚さの粒界相で Nd, Pr, Cu が濃化していることがわかる. TEM(および STEM)におけるEDX分析における空間分解能は nm 領域以下まで可能となっている.

本論文では SEM に付帯する分析装置として後方散乱電子回折 (Electron Back Scattered Diffraction pattern:EBSD) を使用しているため, EBSD について記述する. Fig.4-13 に SEM-EBSD に関する模式図を示す.

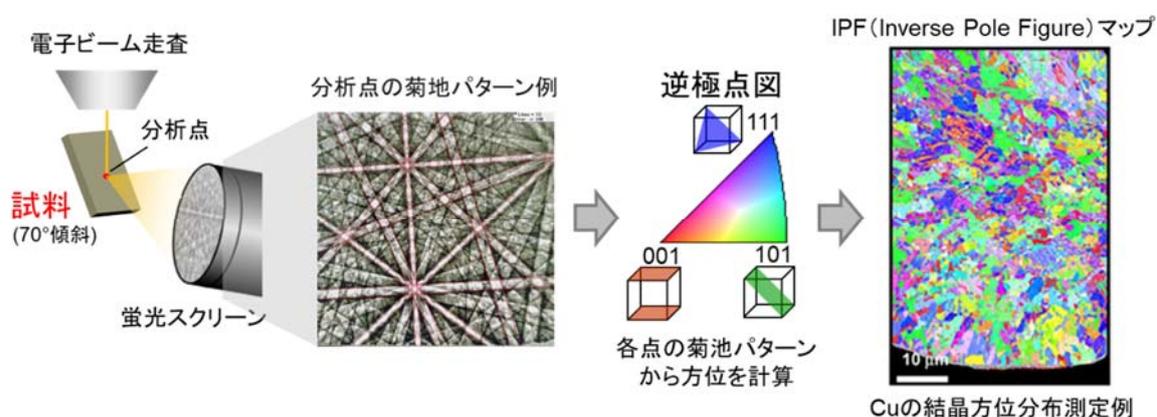


Fig.4-13 SEM-EBSD 測定の模式図 Cu 材における結晶方位分布測定結果の例(右図)

結晶性物質に電子線を照射すると結晶構造に依存した回折コントラストが発生する. SEM に配置した検出器に回折コントラストを投影し, 結晶パラメータから算出した理論値から各点の方位を計算し, 走査した各点の結果を方位分布図としてみらわす方法である. 塑性加工における結晶変化など広く用いられている[4.11~4.13]. 後述するが, 本実験では Si 単結晶における Li 挿入時の方位を考察するために使用している.

TEM に付帯する電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy:EELS) について記述する. Fig.4-14 に STEM-EELS の模式図を示す. EELS は電子が TEM 内で薄膜試料を透過した際に物質との相互作用で生じるエネルギー損失を分光測定する方法である. 近年電子銃のエネルギーの広がりを抑制することでエネルギー分解能は飛躍的に向上した[4.14~4.16].

STEM 装置は電子銃を細く絞って走査照射するため、透過した電子のエネルギー分光できる検出器を装置下層に配置することで EELS を実現できる。試料の厚さや条件によって結果に影響を与えるため注意が必要であり経験が必要な分析方法であるが、近年広く用いられるようになってきている。

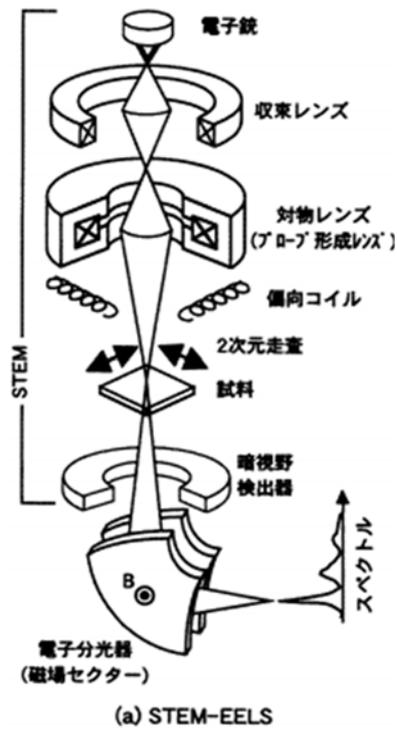


Fig.4-14 STEM-EELS の模式図 [4.15]より引用

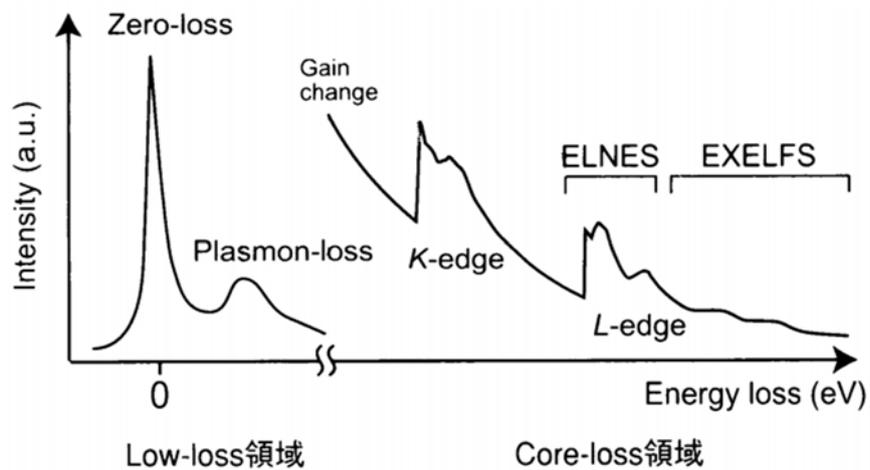


Fig.4-15 EELS 形成原理の模式図 [4.16]より引用

Fig.4-15 に電子分光の形成原理の模式図を示す([4.16]引用). 相互作用なく透過した電子および弾性散乱したエネルギーをゼロ(Zero-loss)として補正する. Fig.4-15 に示す Core-loss 領域が物質由来の内殻順位にある電子を励起され分析に用いる. 実際には Low-loss 領域のスペクトルからなだらかに形成される結果となるため, 縦軸は拡大して解析することになるため, 検出感度を確保するための試料や測定条件設定が重要となる. Core-loss 領域のスペクトル形状から元素情報にとどまらず, 同じ部位の共存元素を踏まえ例えば酸化物など物質の構造解析にも用いることができる. 本論文で用いるSiについても, Si, SiO₂, Si₃N₄, で配位や価数の変化, 共存元素も考慮した結合状態の解析に有効とされる [4.15].

Cs-corrected STEM による空間分解能を踏まえ, 微小領域の構造解析にはとても効果的なツールであると言える. 5 章, 6 章に Cs-corrected STEM を用いて観察し, EELS 分析により結果を考察しているの, ここでの分析例は割愛する.

4.2 断面観察用試料加工技術

こうした観察装置側の改善が進む中, 観察するための試料調整技術も重要な要素技術である. 断面形成や薄膜試料の作製には化学研磨, 機械研磨およびイオンビームによる加工が用いられる. 電子顕微鏡においてイオンビームによる加工方法が汎用化され観察技術の向上とともにイオンビーム加工装置も年々機能向上している [4.17].

イオンビーム加工装置の例として外観写真と加工時の模式図を Fig.4-16 に示す. イオンビーム加工は試料の断面を形成するため, 一時的に平板試料を形成してから, 断面形成したい部位に遮蔽版を配置させ, 遮蔽版上から Ar⁺を照射し続けることで試料をイオンビームでスパッタリングにより除去して観察断面を作製する. 研磨に比べ機械的なダメージがなく, 約 0.5mm 程度の領域について平滑な断面を作製することができるため, SEM 観察用の試料加工装置として広く用いられる. イオンビーム照射による熱ダメージを排除するため試料の冷却機構を持たせる工

夫もされている装置もあり, 試料材質によってイオンビーム照射条件を変えることで適切な観察断面を作製する. 本論文においても電極の断面SEM観察には当該イオンミリングを用いて観察用断面を作製した.

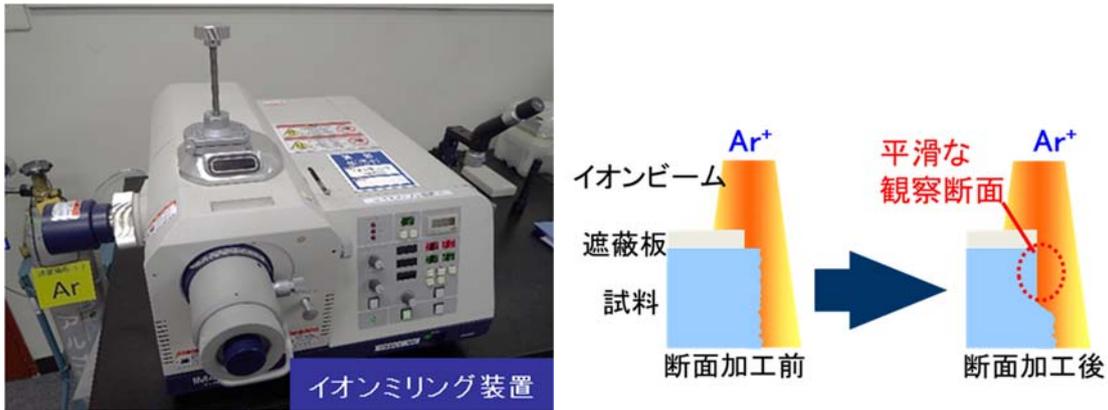


Fig.4-16 イオンミリング装置外観写真と加工模式図 日立ハイテク社製 IM4000

電子顕微鏡のように試料表面を観察しながら断面形成する部位を決定し, 当該部位の断面を位置精度よく加工することができる集束イオンビーム加工観察装置 (**F**ocused **I**on **B**eam:FIB)も広く用いられる. イオンミリング装置ほど広い領域を加工できないが, 例えば観察対象をミクロンサイズの異物などの断面を形成するときに簡便に実施することができ目的に応じて選択することが重要である.

FIB は, 半導体分野の発展にともない, この 20 年ほどで使いやすい装置として発展し電子顕微鏡用の観察装置として使われるようになった[4.18, 4.19].

Fig.4-17 に FIB の外観写真と加工模式図を示す.

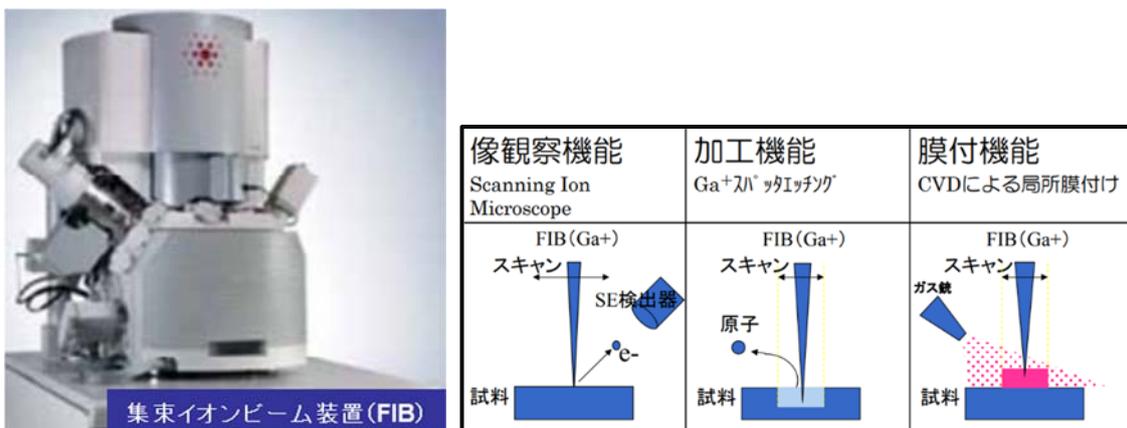


Fig.4-17 FIB の外観写真と特徴模式図 FEI社製 Versa 3D DualBeam

FIBは、Fig.4-17 の右模式図に示すとおり、Gaは 29.8℃と低融点でありイオンソースを液化温度まで加熱し、電界により Ga^+ を引き出してから細く絞って試料表面に照射し走査することで、試料表面上で生じる現象を利用する。イオン銃には高融点なタングステン(W)を用いるが、Ga は W と反応しないことも重要な要素である。一つ目の特徴として、イオン照射により発生する2次電子をSEM同様に検出器で捕捉することで画像化することで試料表面を観察することが可能である。また、本来の目的とする Ga^+ によるイオンスパッタリングで試料表面を削り取ることができ。さらに、真空中に反応性ガスを適量導入し Ga^+ との反応を利用して化学気相成膜法(CChemical Vapor Deposition:CVD)によりイオン照射範囲に膜を付与することが可能である。特定の部位について表面の保護膜形成したうえで精密に断面作製することが可能という特徴を持つことで、進化とともに広く使用されるようになった。イオンビームによる2次電子像はSIM(SScanning Ion Microscopy)像と呼ばれSEM像と区別されている。Fig.4-18 に試料表面にある突起部の中央について表面に保護膜を形成した後、FIB でスパッタリングし、断面形成した突起部の断面をSIM観察およびSEMで観察した例を示す。突起部は約 $8\mu\text{m}$ で存在しており、SIM像では試料状にめっき組織が観察され、その上部に突起部が付着している様子と考察できる。比較のためにSEM観察した画像(c)も示す。SIM像では多結晶体の場合には結晶組織ごとの方位にともなうコントラストが画像に顕在化されており、観察ツールとしても広く使用される[4.20]。

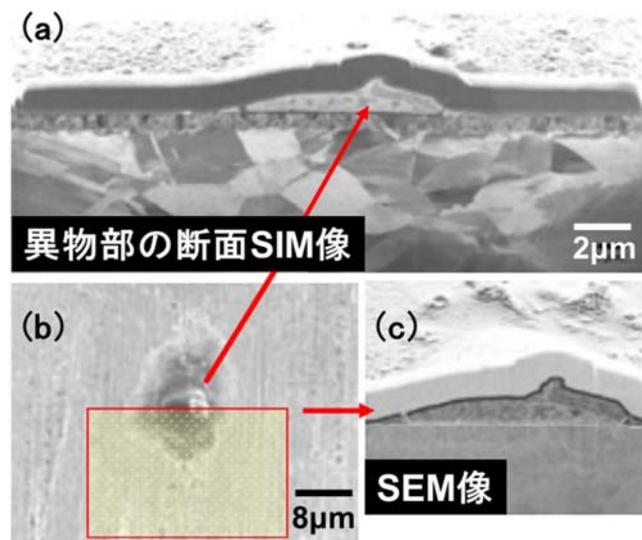


Fig.4-18 表面突起部の断面観察例

(a)断面 SIM 観察像 (b)表面突起部の SEM 観察像 (c)(a)の SEM 観察像

FIB を使用して TEM 観察用の薄膜切片を作製する模式図を Fig.4-19 に示す。

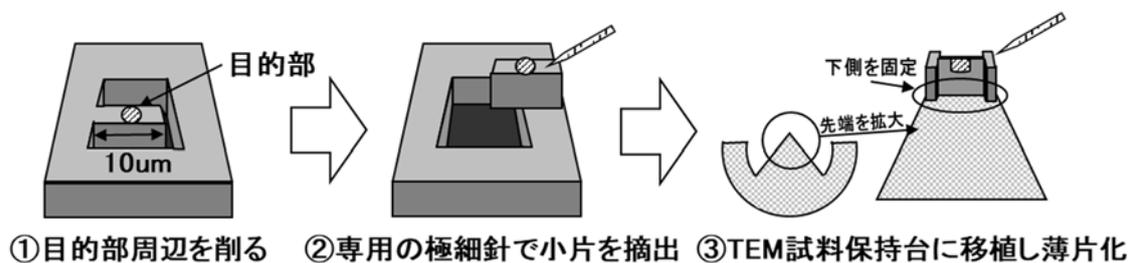


Fig.4-19 FIB による目的部位からの薄膜試料模式図

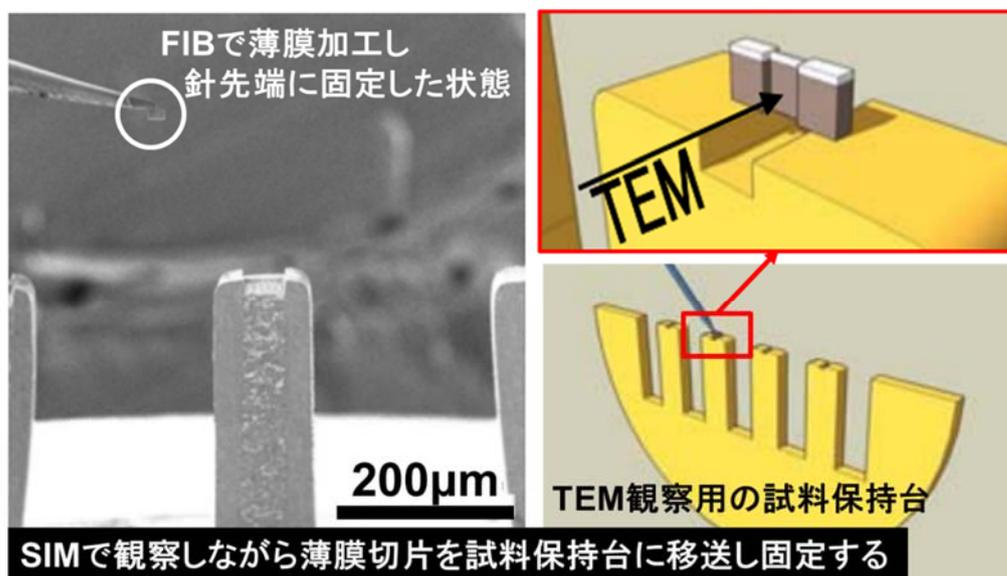


Fig.4-20 TEM 観察用薄膜試料加工の模式図

※ Fig.4-19, 20 に示すように、FIB にて観察対象部の周囲、両端を加工により除去し薄膜のみとして、FIB 装置内に設置したマニピュレータ(針)に保護膜機能を使って固定し、TEM 専用保持台(右模式図)に移送させ、保持台上に固定する。保持台上で仕上げの加工を施して TEM 装置に移送することで観察用に供する。

Fig.4-21 に市販の GaN 系化合物半導体について TEM 観察した結果例を示す。FIB は試料表面にイオンビーム照射するため、試料表面では熱を帯びる懸念がある。イオンビームダメージおよび熱ダメージを軽減するためには試料自体を冷却することが効果的と考えられることから、FIB の試料台を液体窒素(LN₂)で冷却して加工する方法(クライオ機構)が実用化されている。

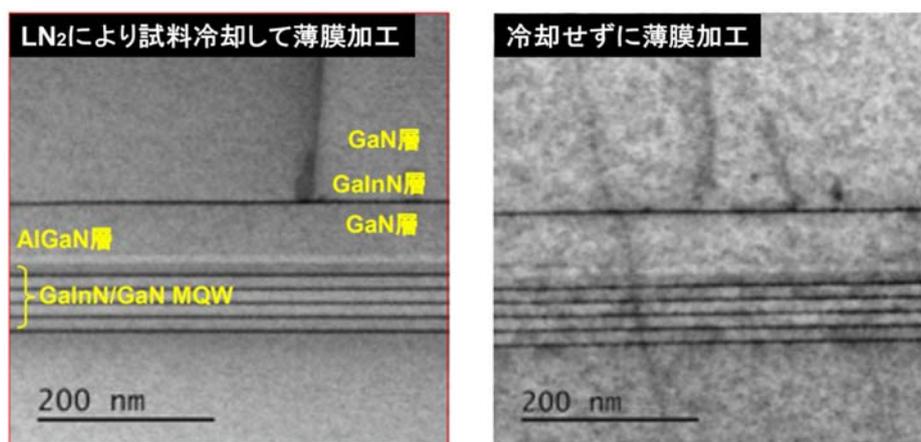


Fig.4-21 GaN系化合物半導体におけるFIB加工時の熱ダメージ比較

※ 左の画像はFIBで薄膜試料を作製する際に液体窒素(LN₂)で冷却しGa⁺照射による熱ダメージを逃がして加工しABF-STEM観察した画像であり、化合物半導体の積層構造が明瞭に確認できる。冷却せずに加工した右画像ではイオンビームに損傷しやすい化合物半導体中に熱ダメージと考えられる微細変質部が点在している。LIBにおいてもLi化合物が熱ダメージに弱い可能性が高いことから、LN₂による試料冷却は重要であると考えられる。

Fig.4-19～21に示すように対象材料のイオンビーム損傷を考慮しつつ、TEM観察用の薄膜試料をFIBで加工することができるようになり、電池材料、半導体材料など微細領域の構造解析が容易に考察できるようになり、機能発現との関係を考察するうえで欠かせない技術であると言える。

4.3 大気非暴露技術

充放電後のLIBにおいて、分析対象とする試料を変質させることなく取り扱うことはとても重要である。SEMなどは真空装置であるが、試料交換は大気で行う必要があるため、特殊な環境を構築する必要がある。本章では対象試料を真空装置に移送するための特殊な仕組みについて記述する。

充電状態や充放電にともないLi⁺は電池内部を移動し、例えば黒鉛活物質に挿入されるとLiC_n化合物となる。このときLiは電子の移動にともない可逆的な状態で存在しており、化合物中でもLi原子はアルカリ金属であり水とは容易に反応

してしまうと考えられる。また、電池内部には充放電にともなう副反応により SEI など Li 化合物が多く存在する。これら物質も水には可能であると考えられ、対象試料が水分を含む空気に曝すことは避けなければ正しい解析を行うことはできない。広く使用される LiPF_6 電解質も水と反応しフッ化水素を発生するなど、水分は完全に排除して観察、分析することがとても重要である。

Fig.4-22 に SOC100% (満充電状態) の電池を解体し、大気に触れずに負極を取り出し、イオンミリングで断面加工してから SEM 観察し、さらに一度 SEM 観察した試料を大気中に 1 分間放置して再度 SEM 観察した結果を左右比較に比較して示す。写真に示すとおり、

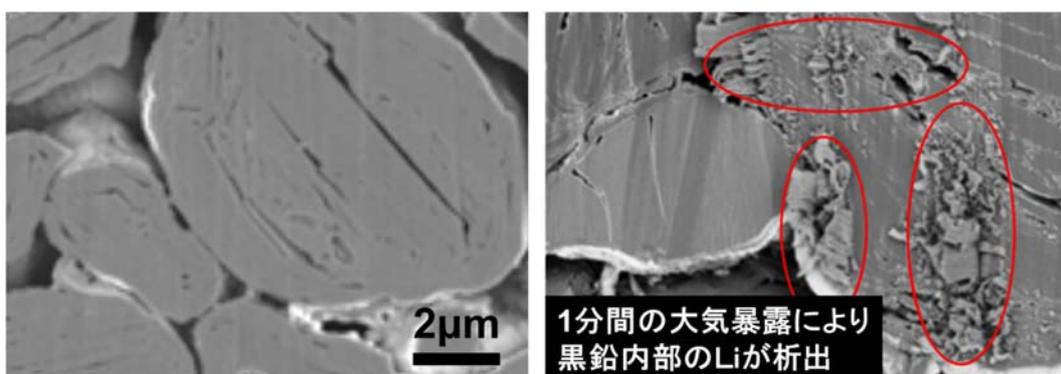


Fig.4-22 SOC 100% 状態の電池を解体し断面観察した例

Fig.4-22 の写真左は解体から SEM 観察するまで一切大気に触れずに作業した結果である。充電状態の黒鉛が観察されている。写真右は、左で観察した試料を装置から取り出し大気中 (温度:298K, 湿度:45%) に 1 分間暴露してから再度 SEM 観察した結果である (観察位置は異なるが同じ倍率で撮影した画像である)。1 分間大気に暴露した結果、黒鉛内部に存在する Li が水分、空気と反応して断面形成した黒鉛表面に反応物が析出してしまっている。このように LIB の観察、分析には大気に暴露しないことがとても重要となる。次に電池を解体してから試料を SEM 等の装置に移送する技術について記述する。

電池解体後の観察・分析試料は高純度かつ低露点の不活性ガス雰囲気中で行うのが最良である。一般には高純度 Ar ガスを充満させたグローブボックス中で行う。グローブボックスから取り出す際に、SEM、イオンミリングなどの各装置に移送するためのトランスファベッセルと呼ぶ治具に試料を取り付けることで大気から遮断する方法である [4.21]。Fig.4-23 に SEM 用のトランスファベッセルの外観写

真と内部構造の模式図を示す。



Fig.4-23 SEM およびイオンミリング装置用のトランスファベッセル(同じメーカー製の装置を移送する場合には共用できる構造としている)

Fig.4-24 左写真に示すようにトランスファベッセルは SEM 装置の試料台をキャップで密閉を保持する構造である。キャップにはOリング等で密閉状態を維持できるようにになっていて、不活性ガス雰囲気中で置換したグローブボックス中で試料を試料台ベースに固定しキャップで試料周囲の不活性雰囲気を維持する。右模式図のとおり、SEM アタッチメントとする部分はイオンミリング装置にも導入できる構造であり共用できる工夫がされている。仮に、異なる装置メーカーで作業をする場合、各装置メーカーが提供するトランスファベッセルをその都度グローブボックスで作業することが必要となる。



Fig.4-24 試料採取から SEM 観察までの流れ

※ Fig.4-23 に示すトランスファベッセルで装置間を移送させる

イオンミリング、SEM とともに装置内でトランスファベッセルのキャップを外すことができる機構を設けている。グローブボックスからトランスファベッセルで移送し、試料露出前に周囲を真空排気し、真空中でキャップを外すことで不活性雰囲気から真

空に移送することになる。FIBやTEMでも同様に大気非暴露で移送できる構造を持つ専用試料台が設計され使用できるようになり、LIBの解析において正しい解析ができるようになった。Fig.4-25に装置間の試料移送イメージを示す。

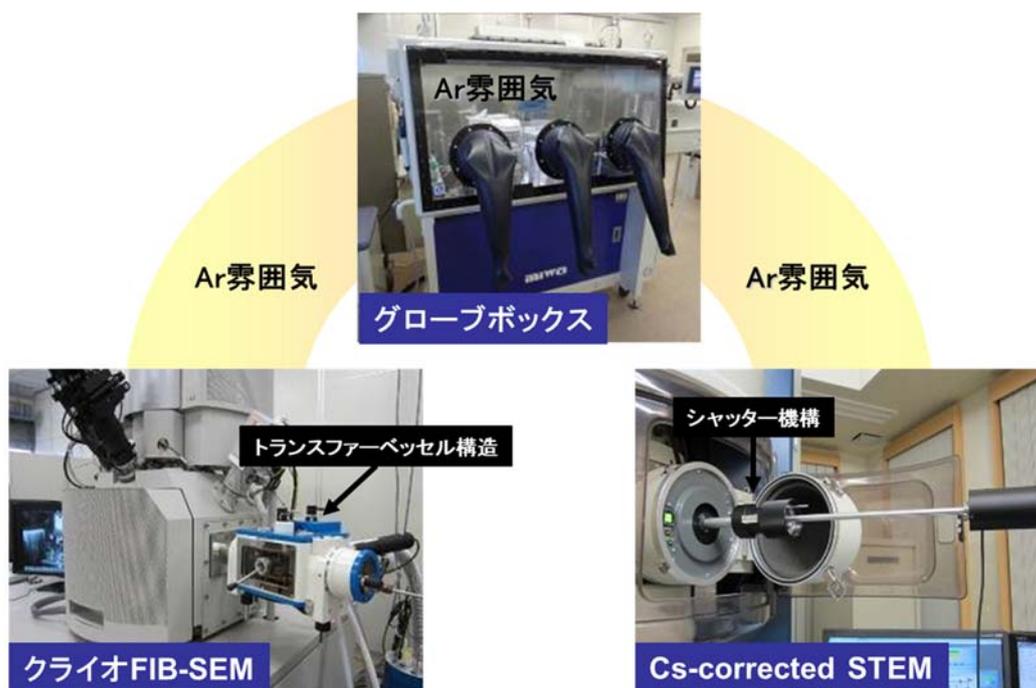


Fig.4-25 グローブボックス/FIB/Cs-corrected STEM 間の試料移送イメージ

記述のとおり、LIBの解析において試料を大気に触れずに観察・分析に供することは重要であり、本論文で報告する実験結果のすべてにおいて大気非暴露下で試料を取り扱った。

4.4 観察, 分析するための電池解体手順

4.4.1 解体時の留意事項と使用する器具類

本節では, 充電および放電処理した LIB を解体し, 観察・分析用の試料に供するための方法と注意する点を記述する.

これまで記述のとおり, 充放電した LIB の電極表面は水分や空気に活性が高い状態であるため, 観察・分析する試料として取り扱うためにはすべての工程において水分や空気に暴露しないことが必要である. 本論文ではコイン型電池もしくは HS 型フラットセル構造による実験を行っているが, いずれの電池もグローブボックス中で電池を解体することが必要である. あらためてグローブボックスの外観写真を Fig.4-26 に示す.



Fig.4-26 グローブボックス外観写真 美和製作所社製 パージ式グローブボックス

グローブボックス内は一般に高純度 Ar ガスで置換している. 不活性雰囲気としての基準として, 露点温度 -80°C 以下, O_2 濃度 1ppm 以下を目安としている. LIB や周囲機器をグローブボックス内に持ち込むことで露点や O_2 濃度が上昇することも懸念されるため, 高純度 Ar ガスを置換するだけでなく常に乾燥塔を通して内部のガスを循環させることで露点や O_2 濃度を一定以下に保つようになっている.

電池の解体の際、正極／負極間を接触させ短絡させてしまうと、瞬間的な発熱をとめない化学状態を変化させてしまう。このため、セル構造を機械的に解体し電極を取り出すためには正極／負極間を短絡させないように、使用する器具は絶縁性のものを準備する必要がある。なおコインセルは専用の分解器具が市販されているので Fig.4-27 の右写真に示す専用分解器具を使用した。



Fig.4-27 短絡防止のため先端はセラミック製の器具を使用

すでに製品として使用されている LIB は充電状態においても比較的長期間充電率 (State Of Charge: SOC) を維持できるが、先端材料を用いた実験においては化学的な不安定にとめない不確かな部分もあり短時間で自然放電してしまう懸念もある。このため、例えば SOC100% の LIB を作製し、化学状態を維持して電極を取り出す際には充電処理後ただちにグローブボックス内で電極を取り出したほうが良い。本論文での実験において、充電／放電処理した LIB は所定の SOC に電池を調整した後ただちにグローブボックス中で解体し正極／負極を分離し化学状態の変化はないように留意した。

4.4.2 解体と洗浄, 乾燥手順

解体の手順について記述する。

上述のとおり、解析に供する試料として用いる LIB を充電もしくは放電してから、直ちに Fig. 4-26 に示すグローブボックス内に持ち込む。同様に必要な器具類 1

式をすべて導入する。Fig.4-28 に観察・分析用の電極を取り出す大まかな手順を記載する。一連の作業はすべてグローブボックス内で行う。



Fig.4-28 解体の主な手順

コイン電池もしくは HS 型フラットセルをグローブボックス内で解体した後、正極と負極が接触して短絡しないように慎重に各極を分離する。分離後に電解質を含む電解液で濡れた状態が乾燥しないように直ちに電解質を洗浄液で洗浄する。本論文における実験では、洗浄液として電解液の溶媒として用いる DMC (DiMethyl Carbonate) を使用した。DMC は融点が 2~4℃で室温において液体であり、かつ沸点が 90℃と低いことから洗浄後の乾燥に有利である。新しい十分な量の DMC を 3~5 回使って十分に電解質を洗い流してから、グローブボックス内で 1 時間以上乾燥させてから観察・分析用の試料として必要なサイズに切断する。

充電状態にある負極材料は取り扱いにより変質してしまうことを 4-4 節 Fig.4-22 で示した。次章以降で記述する実験においても、電池解体から観察、分析まで一連の作業で留意して実験を行った。

参考文献

- [3.13] 日本電子 HP より <https://www.jeol.co.jp/words/semterms/>
- [3.14] Fitzgerald.R Science, 159, p528-530(1968)
- [3.15] K. Kanaya and S. Okayama, J. Phys. D. Appl. Phys., 5, p.43-58 (1972)
- [3.16] I. Mullerova and M.Lenc, Ultramicroscopy, 41, p. 399-410(1992)
- [3.17] L. Frank and I. Mullerova, J. Electron Microscopy, 48, p.205-219 (1999)
- [3.18] 佐藤 貢 : 顕微鏡 Vol.51, No.1 (2016), 37-42.
- [3.19] 小野 昭成, 柴田 昌照 : 顕微鏡 Vol.43, No.3 (2008), 162-165.
- [3.20] 阿部 英司, S.J.Pennycook:日本結晶学会誌 Vol.47, No.1 (2005), 26-31.
- [3.21] 高柳 邦夫, 大島 義文, 李 少淵, 田中崇之, 谷城康真:表面科学 Vol. 34, No. 5 (2013), 226-233.
- [3.22] 田中 信夫:顕微鏡 Vol.46, No.3 (2011), 175-180.
- [3.23] 斎藤 晃:日本結晶学会 Vol.47, No.47 (2005),9-14.
- [3.24] B.L.Adams, S.I.Wright, and K.Kunze:Metallurgical Transactions A, Vol24A(1993), 819-831.
- [3.25] 鈴木 清一:エレクトロニクス実装学会誌, Vol.13, No.6 (2010), 469-474.
- [3.26] R. F. Egerton,:Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope 2nd ed. Plenum Press, New York (1996)
- [3.27] 木本 浩司:日本結晶学会誌 Vol.44, No.6 (2002), 355-364.
- [3.28] 木本 浩司:日本結晶学会誌 Vol.47, No.1 (2005), 67-72.
- [3.29] T.Kaito:J. Vac. Soc. Jpn. Vol.46, No.2 (2003), 81-86.
- [3.30] Kirk, E.C.G., Williams, D.A. and Ahmed, H.: Inst. Phys. Conf Ser., 100 (1989), 501-506.
- [3.31] Bender, H.:Inst. Phys. Conf. Ser., 164(1999), 593-602.
- [3.32] 大西 毅:「分析の原理 41 電子顕微鏡④」(一社)日本分析機器工業会 JAIMA Season 2017 Summer
- [3.33] 佐藤 高広, 森川 晃成, 鈴木 裕也, 岩堀 敏行:顕微鏡 Vol.46, No.4 (2011), 266-269.

第5章 Si 負極への充電過程における

Li 挿入方位の観察

5.1 はじめに

1章で述べたようにリチウムイオン電池(LIB)は,電気自動車や各種携帯機器をはじめとして多くの分野で使われている.例えば電気自動車向けでは,電池の放電容量は航続距離に直接影響する特性であり,一層の高容量化を目指した素材開発が必須となっている[5.1].充電によりLiを多く蓄えられる負極材料として,従来の炭素材料に対して重量比で約10倍の容量増加が期待できるSiが着目されている[5.2].しかし,Si負極を用いた電池の実用化検討が進められているものの,電気化学反応によるSiとLiとの基礎的な微細構造解析は必ずしも十分でない.高温化での固体反応と比べて,反応が結晶方位に対して異方性を持つことが多く報告されている.電気化学的なりチウム化については,第一原理計算等のシミュレーションにより,結晶Siに対してリチウム化が{110}面で優先的に反応し,やがて非晶質化する過程を原子レベルで考察した結果が報告されている[5.3~5.5].Liは<110>方向に沿って拡散して{110}面のTetrahedral siteに入り込み,Li濃度が増加するにつれて{111}面間のSi-Si結合が破壊されzigzag chainを切る事で結晶構造が壊れて非晶質化する.また,結晶方位の異なる単結晶Siナノピラーを作製し,そのリチウム化過程をin-situ SEM(Scanning Electron Microscopy)観察により調べた結果,リチウム化によってa-Li-Si(非晶質)相の膨張速度が結晶方位により異なり,<110>方向が最も速いことも報告されている[5.7].このような結晶Siのリチウム化による非晶質相の形成とその膨張速度の結晶方位異方性は,単結晶Siナノワイヤー(軸方向に対して<100>,<110>,<111>および<112>方向を持つ)の充電反応によるリチウム化過程を調べた結果においても明らかにされている[5.8].他にも核磁気共鳴

(NMR)[5.9, 5.10], 特殊な Si 構造を用いた実験による報告[5.11~5.13]はされているが, 実際の電池構造を用いて充電した Si 負極について Li の侵入方位と Li 濃化による組織変化を原子レベルで直接観察し考察した例は見られない.

3 章で述べたように, SEM, STEM や FIB を利用した顕微鏡解析は成熟期を迎え, 複合材料の微細構造をミクロンレベルから原子レベルに至るまで可視化して解析することが可能となった. さらに, 原子レベルにおける EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) の感度向上により Li をはじめとする軽元素成分の検出が比較的容易になり, 限定的ながら in-situ TEM (Transmission Electron Microscopy) 観察による報告例もされている[5.14, 5.15]. 機能材料における性能発現と微細構造との因果関係を電子顕微鏡により明らかにすることは大変に重要となっており, 実際の電池構造を用いた LIB の反応解析においても利用価値を高めていく必要がある. これまで述べてきたように, LIB は使用する材料が水分や空気に著しく活性である為, 充電状態の電池を大気に曝した場合, どの程度の時間まで組織が安定な状態が維持されるかがわからない. 所定の充電・放電状態の電池を解体し, 電子顕微鏡で観察・分析するための試料を作製し, その輸送に至るまで大気と接触しない厳密な環境下での ex-situ 実験が必要となる.

本章では, この点に着目し, 電子顕微鏡観察に用いる充電状態の Si 粉末試料の作製と顕微鏡への試料輸送の一切を大気非暴露下にて行った. Si 粉末を用いた負極を作製した後に, LIB に組み込んで充電し, 解体後にその充電状態の Si 粉末を ex-situ SEM および ex-situ STEM 観察によりミクロンレベルから原子レベルまでの組織変化を調べた結果を報告する.

5.2 実験方法

5.2.1 実験用 LIB の作製

3 章で述べた方法で実験用の LIB を作製した. LIB に用いた材料および電極作

製時の配合比を以下に示す。負極として、Si 粉末：アセチレンブラック：ポリフッ化ビニリデン=80：10：10 wt.%を用いて厚さ 20 μ m の集電金属箔(Cu 箔)に塗布し、乾燥後にプレスして電極とした。負極活物質としての Si 粉末は、平均粒子径が 10 μ m の単結晶を用い、電極としての塗工量は単位面積あたり 2.1mg/cm²とした。正極は Li 金属箔を使い Li 対極のハーフセル構造とし、厚さ 20 μ m のポリエチレン製セパレータを用いて電池構造とした。本実験では正極材料の性能すなわち化学反応の寄与を排除するために正極活物質は使用せず、Li 金属箔を正極として使用した。作製した電極は ϕ 15mm に打ち抜き、コイン型電池を作製した。Fig.5-1 に作製したコイン型電池の外観 Fig.を示す。電解液は、Ethylene carbonate と Diethyl carbonate を体積比で 1:1 の溶媒に対して、1mol/L の LiPF₅ の電解質を混合して使用した。



Fig.5-1 コイン型電池の外観図

5.2.2 LIB の充電および解体

電池の充電処理は Ivium 社製 Compact stat 装置を使用した。Si を負極に用いた場合の LIB としての理論容量上限を 4.2Ah/g として電極材料としての配合量と体積から充電容量率(SOC:State of charge)を決定した。同じ構造の複数電池を作製し、SOC 0(充電前)、20、40、50、80、100%(満充電)まで 1 回充電した電池を準備し、各 SOC の電池を5章に述べた方法で解体し観察および分析に用いた。

Fig.5-2 に SOC 100%まで充電した電池における充電曲線を示す。

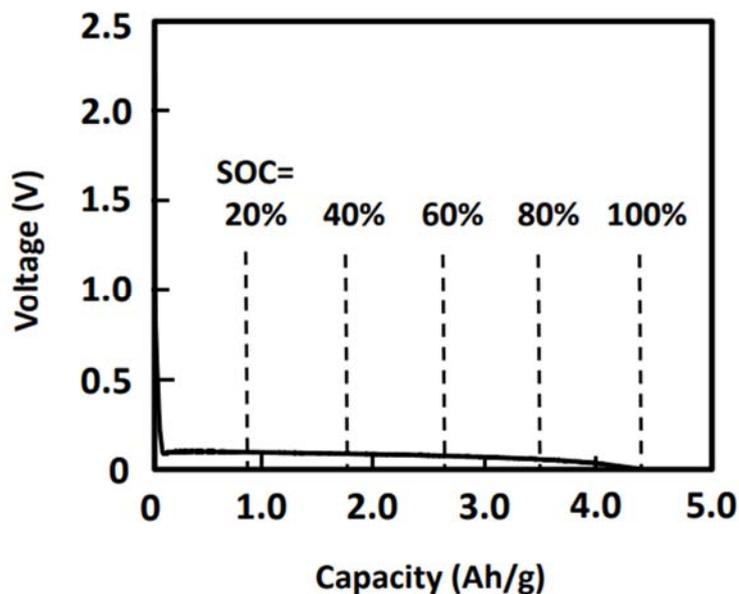


Fig.5-2 Si 負極の充電曲線

Fig.5-2において、電圧は充電開始とともに急激に低下し、電位がほぼゼロであり充電容量として 4.2Ah/g まで充電したものを SOC 100%とした。充電後のコイン型電池を高純度 Ar ガスで十分に置換したグローブボックス中で解体した。グローブボックスの雰囲気は、露点温度 -80°C 以下および酸素濃度 1ppm 以下を維持した。コイン型電池は充電後速やかにグローブボックス中で解体し、分離した負極のみを採取してから Dimethyl carbonate により 3 回洗浄してから分析に供した。

5.2.3 SEM 観察

グローブボックス中で解体して洗浄した負極の断面について走査型電子顕微鏡 (SEM: S-4800) を用いて観察した。SEM 観察試料はイオンミリング装置 (IM4000) により負極の断面を形成した。イオンミリング装置に充電状態の負極を移送する際、4 章に示した専用のトランスファベッセルを用いた。コイン型電池をグ

グローブボックス内で解体後に Fig.4-23 に示すイオンミリング装置および SEM 共有のトランスファベッセルにセットし、キャップ構造で空間を密閉してから IM4000 に移送し、加速電圧 4.0kV および電流 0.2mA で Ar イオンミリングにより断面加工を施した。加工した後、あらためてトランスファベッセルのキャップ構造で密閉し、ただちに SEM に移送して観察および分析を行った。手順は Fig.4-24 に示したとおりとした。負極の充電による Si 粉末の組織変化を調べるため、SOC の異なる試料(0%, 20%, 40%, 50%, 80%, および 100%)について、それぞれ同様の手順で SEM 観察した。さらに、Si 粉末に対してリチウム化と結晶方位との関係を考察するため、40%の充電を行った Si 負極試料(SOC 40%)に対して電子線後方散乱回折(EBSD: Electron Backscatter Diffraction)法により TSL 社製の OIM を用いて結晶方位解析を行った。

5.2.4 TEM および STEM 観察

SOC 40%の電池を準備し、5.2.3 同様の手順で透過型電子顕微鏡(TEM: ARM200F)を用いて加速電圧 200kV にて TEM および Cs-corrected STEM 観察を行った。さらに、電子エネルギー損失分光(EELS)法により組成分析を行った。薄膜試料は集束イオンビーム装置(FIB:FEI VERSA 3D)を用いて作製し、SEM 観察の場合と同様に専用のトランスファベッセルを使用して TEM まで移送した。FIB による薄膜作製条件は、薄膜厚さ 500nm までは加速電圧 30kV、ビーム電流約 30nA とし、段階的にビーム電流を落としてビーム径を絞り、200nm 以下からは加速電圧 10kV、ビーム電流を数 pA まで落として加工した。なお、各装置のトランスファベッセルは試料保持構造が異なるため、Fig.4-25 のイメージのとおり装置間を移送する際には一度グローブボックスで各トランスファベッセルに乗せ換えて大気非暴露状態を維持した。

5.3 結果と考察

5.3.1 SEM 観察

Fig.5-3 に Si 負極の(a)(g) SOC 0%(充電前), (b)(h) SOC 20%, (c)(i) SOC 40%, (d)(j) SOC 50%, (e)(k) SOC 80%, および (f)(l) SOC 100%(満充電)の SEM 像を示す.

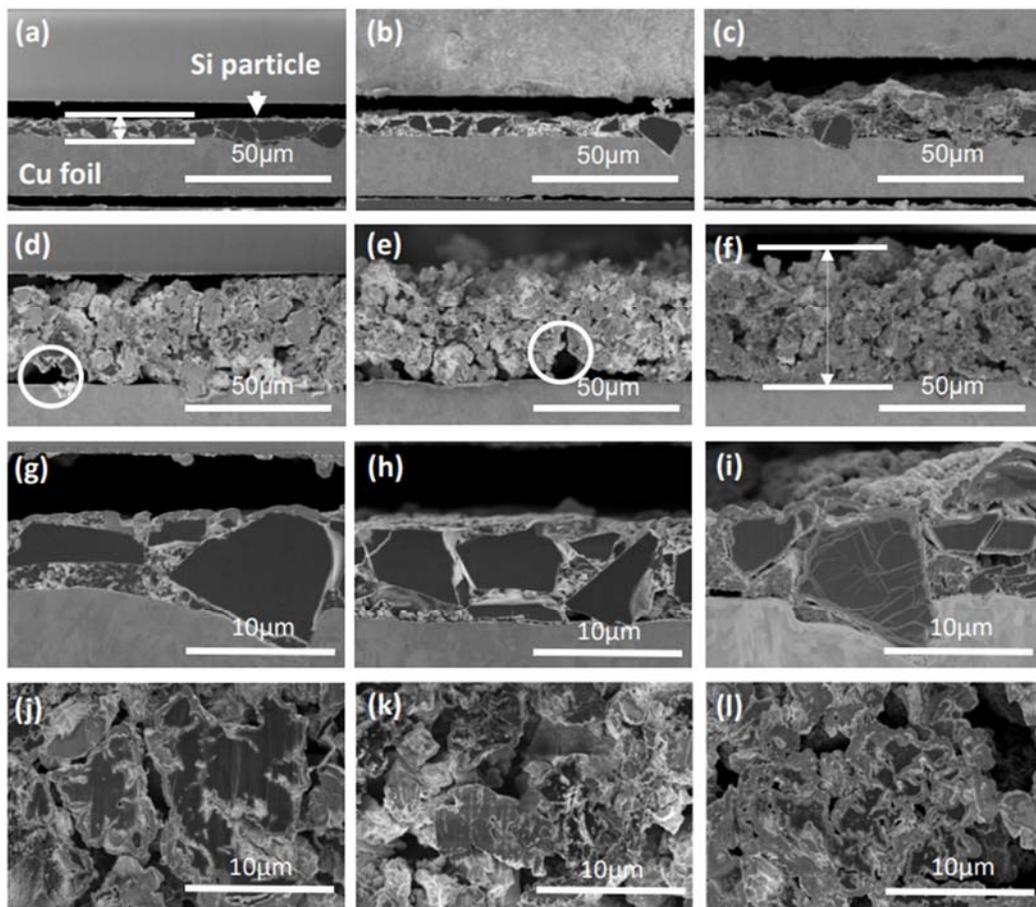


Fig.5-3 充電率の異なる Si 負極の断面 SEM 像. (a)(g)SOC 0%(充電前), (b)(h)SOC 20%, (c)(i)SOC 40%, (d)(j)SOC 60%, (e)(k)SOC 80%, (f)(l)SOC 100% (満充電). (g)~(l)は(a)~(f)における Si 粉末内部の拡大 SEM 像.

電極膜厚全体を観察した SEM 像の Fig.5-3(a)~(f)において、Si 粉末が充電深度の増加によるリチウム化に伴い膨張していく様子が確認できる。Si 粉末は SOC 40%から膨張しはじめ、(f)SOC 100%では (a)SOC 0%と比較して Fig. 中に矢印で示すように電極膜厚として約 5~6 倍に増大していることがわかる。また、(d)SOC 60%および(e)SOC 80%中に○で示した領域では、Si 粉末が膨張により、集電金属箔(Cu 箔)から剥離している様子も観察された。Fig.5-3(g)~(l)に Fig.4(a)~(f)における Si 粉末内部を拡大した SEM 像を示す。Fig. 5-3(h)SOC 20%においては Fig.5-3(g)SOC 0%の Si 粒子と比べて大きな違いは見られない。しかし、Fig. 5-3(i)SOC 40%では Si 粒子内部に明るいコントラストの線状部位が観察され、また Si 粒子間に数 μm の空隙が多数出現していることがわかる。Fig. 5-3(j)SOC 60%では Si 粒子内部に広い範囲で明るいコントラストが観察され、リチウム化により充電前の Si の組成が変化していると考えられる。Fig. 5-3(j)~(l)からわかるように、SOC 60%以上の試料では、Si 粒子がリチウム化により充電前の形状を維持できずに微粉化が進行し、SOC 100%ではほとんどの Si 粒子が微粉化している。充電深度が増加するにつれて、Si 粒子の微粉化にともない、Si 粒子間の密着性が低下している部分も観察された。このようにリチウム化による体積膨張は Si 粒子の破壊による微粉化を引き起こし、急速な容量低下をもたらす。

5.3.2 EBSD 解析

Fig. 5-3(i)に示す SOC 40%の Si 粒子の拡大 Fig.を Fig.5-4 に示す。

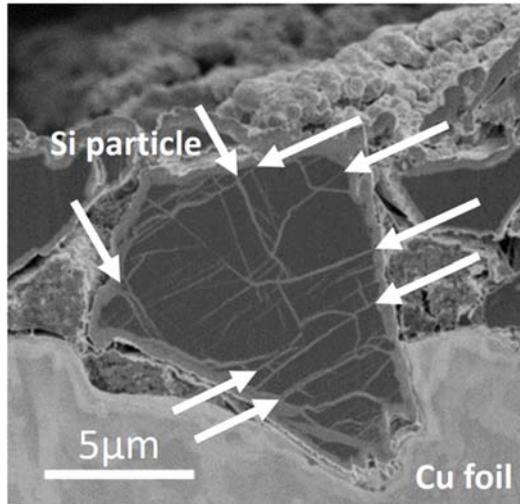


Fig.5-4 図 4(i)SOC 40%の Si 粉末内部の拡大 SEM 像.

Fig.5-4 においてリチウム化による線状部位は、矢印に示すように互いに平行またはほぼ 90°の角度で方位関係を持っているように見える。この様にリチウム化は Si の結晶方位に異方的に進展しているように見える事から、Li の侵入経路と結晶方位は関連があると推測される。この事を考察するために SEM 装置付帯の EBSD を用いて結晶方位解析を行った。

Fig.5-5 に Si 粒子の(a)SEM 像, (b) IPF (Inverse Pole Figure) マップ, および(c) Si 結晶格子を用いた Li 侵入方位の模式 Fig.を示す。

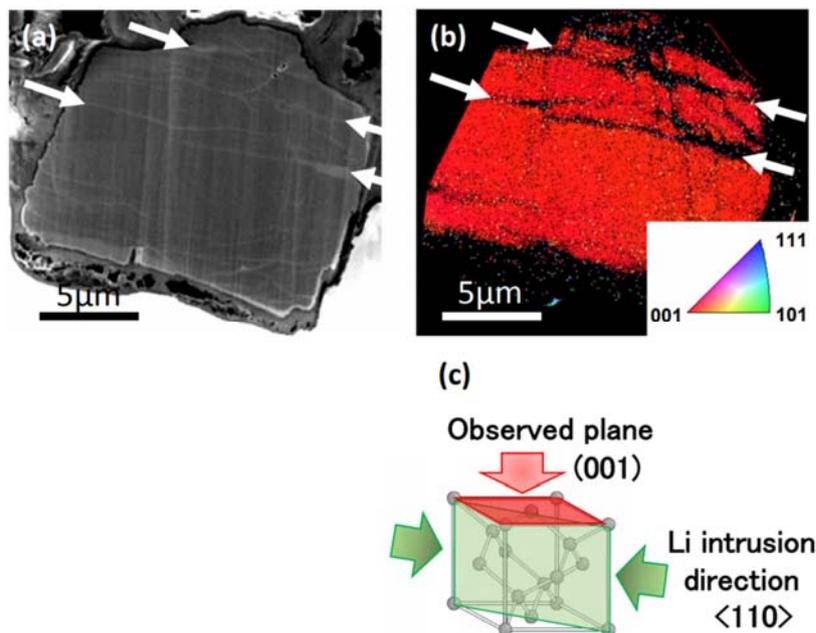


Fig.5-5 SOC 40%Si 粉末内部の(a) 断面 SEM 像, (b)EBSD 解析結果, および(c) Si

結晶格子に模式的に示した Li 侵入方位. 測定面を(001)とした際, Li は(101)面に沿って Si に侵入している.

Fig.5-5(a)の SEM 像からは, 矢印で示す様に線状部位の多くは Si 粒子内で互いに平行に進展している様子が観察され, Fig.5-4 と同様にリチウム化に異方性がある事がわかる. Fig.5-5 (b)の IPF マップからは Si の(001)面が観察され, この Si 粒子が単結晶である事がわかり, また線状部位は IQ (Image Quality) 値が低く黒く示されている. この結果から, リチウム化により生じた線状部位は(101)面に沿って進展していることがわかり, Fig.5-5(c)の Si 結晶格子に模式的に示すように Li は[101]方向に平行に侵入していると考えられる. なお, 複数の Si 粒子に対して EBSD 測定し解析した結果から, 考察しやすい測定面の粒子を抽出して示している. Yang らは, 軸方向に対して $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ および $\langle 112 \rangle$ 方向を持つ単結晶 Si ナノワイヤーを作製し, 充電によるリチウム化に伴う体積膨張の結晶方位依存性を調べた[5.8]. 充電後にリチウム化した Si 単結晶ナノワイヤーの断面を観察した結果, リチウム化による体積膨張には異方性があり, $\langle 110 \rangle$ 方向へ優先的($\langle 111 \rangle$ は $\sim 20\%$ で $\langle 110 \rangle$ は $\sim 170\%$)に膨張すると報告している. この事は, Li の拡散が $\langle 110 \rangle$ 方向へ速く生じることを示しており, 上記の EBSD より調べた結晶方位解析結果と一致する. そこで, より詳細に Li の拡散経路を明らかにするために TEM および STEM 観察を行った.

5.3.3 TEM および STEM 観察, EELS 分析結果

Fig.5-6 に SOC 40%の Si 粒子について[110]入射により観察した TEM 像を示す.

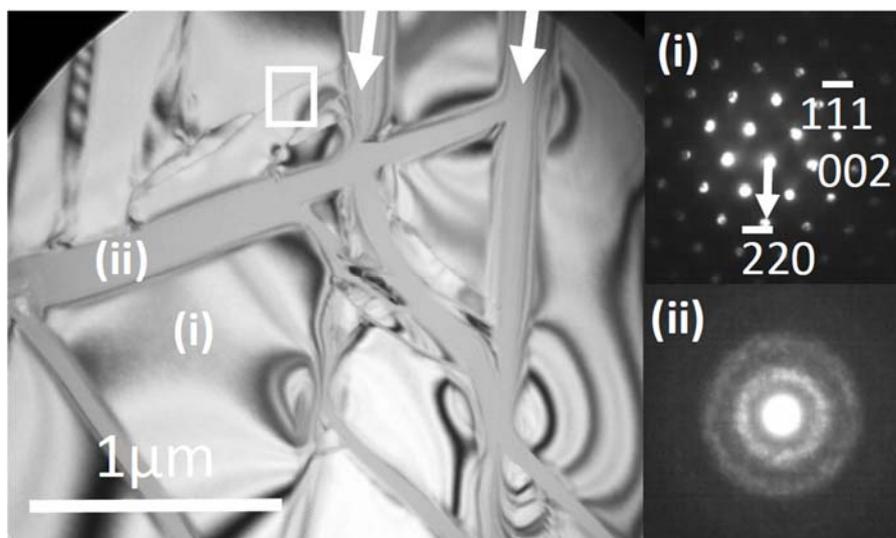


Fig.5-6 SOC 40%Siの線状部位の断面 TEM 像. 図中には領域(i)および(ii)で得られた電子回折パターンを合わせて示す.

Fig.5-6 中には、領域(i)および(ii)で得られた電子線回折(ED)パターンを合わせて示す。Fig.5-5 からは 100~200nm の幅を有する板状組織が観察され、SEM で観察されたリチウム化した線状部位の幅とほぼ同じであることから、リチウム化した領域であると考えられる。領域(i)の ED パターンからは Si の格子反射が観察されるが、板状組織の領域(ii)からはハローパターンが観察され、非晶質相であることが分かる。領域(i)の ED パターンより、Fig.中に矢印で示した板状組織は $[\bar{1}10]$ 方位に平行に生成していると考えられる。Fig.5-5(b)の IPF マップでは線状部位は IQ 値が低く黒く表示されていた。これは TEM 観察の結果から、リチウム化による線状部位の非晶質化による結晶性の低下に起因すると考えられる。

Fig.5-7(a)に SOC 40%の Si 粒子の HAADF-STEM 像、および (b)に同視野で得られた STEM-EELS 分析結果を示す。

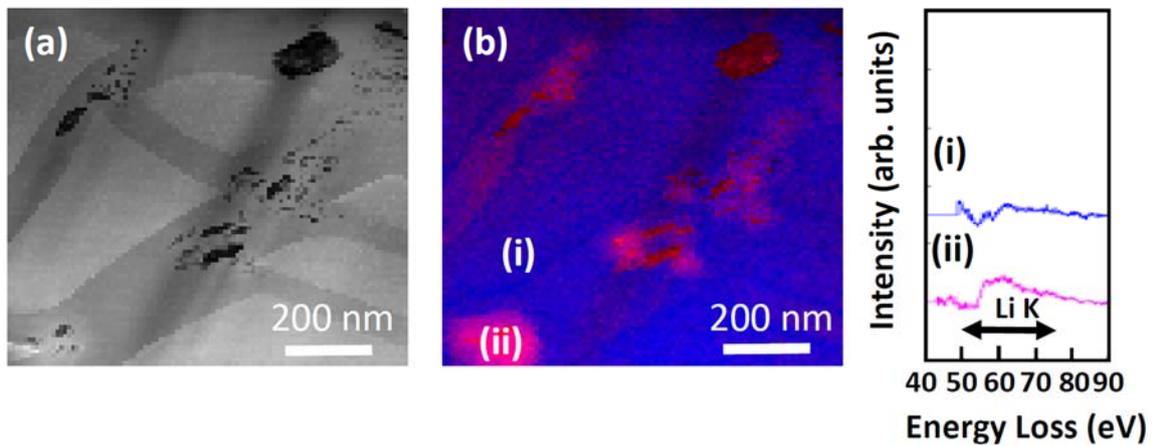


Fig.5-7 SOC 40%Siの(a)断面 HAADF-STEM 像, (b) STEM-EELS 面分析結果 (赤: Li, 青: Si). 図中には領域(i)および(ii)で得られた EELS スペクトルを合わせて示す.

HAADF-STEM 像のコントラストは原子番号 z の 2 乗に比例するため, この像から観察されるコントラストは, 白い部分が Si ($z=14$) である. Fig.5-7(b) の Li マップからは, 板状組織には赤色で強調されるように Li が濃化している様子が伺える. Fig.5-7(b) 中の領域(i)と(ii)から得られた EELS による分析結果からは, ともに Si-Li エネルギー範囲にスペクトルが観察されるが, 領域(ii)では領域(i)と比較して Li-K エネルギー範囲に高いスペクトルが観察される. 以上の結果から板状組織は Si と比較して Li 濃度の高い組成を有し, Fig.5-6 の領域(ii)の ED パターンから考えると, 板状組織は Li の濃化により非晶質化していることが明らかとなった. Fig.5-7(b)からは, 特に板状組織が交差する部分で, 赤で示される領域に濃淡差が観察され, 板状組織内においても Li 濃度差が生じていると示唆された. Si 結晶のリチウム化による非晶質化はよく知られており, Li 濃度が増加すると非晶質化後に $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 相 ($\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ Prototype, Space group: $\bar{1}43d$) が形成される [5.5]. Wang らは Si の充電反応によるリチウム化について in-situ TEM 観察を行い, a-Li-Si 相の形成について, Li 濃度の増加に伴い, 2 相の a-Li-Si 相が生成していると考えしている [5.15]. このような Li 濃度の増加に起因した電気化学反応による構造変化は非平衡状態で生じるため, 結晶化に至るまでの濃化に伴い, 非晶質状態においても Li 濃度が異なる組成を有する状態が存在するかもしれない.

Fig.5-8(a)に Fig.5-6 中に白枠で囲った線状組織の高分解能 TEM 像を示す.

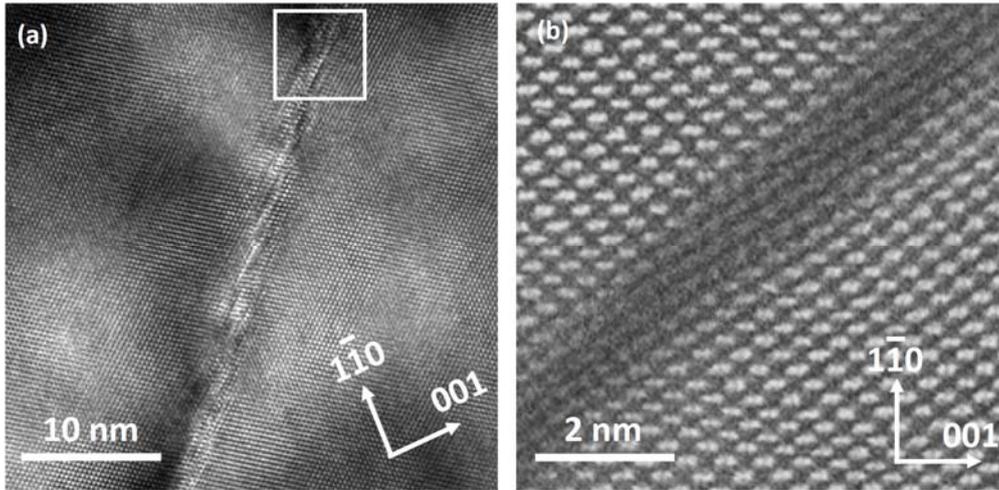


Fig.5-8 (a)Fig.5-5 の白枠で囲った領域の TEM 像, (b)は(a)の白枠で囲った領域の高分解能 HAADF-STEM 像.

Fig.5-6 に見られるように, この線状組織は板状組織に接触しており, また, その幅が狭いことから, Si 結晶格子に Li が侵入している初期状態を示す部位であると考えられる. さらに, この像からは幅約 2nm で Si 結晶格子の乱れが生じている様子が確認できる. Fig.5-8(b)には Fig.5-8(a)中に白枠で囲った部分の拡大 HAADF-STEM 像を示す. この像からは, Si 結晶格子の乱れている領域では{111}面に沿って黒いコントラストが観察され, 周囲と比較して Li 濃度が高く, また Li の侵入に伴い Si の結晶格子が破壊されていると考えられる.

Fig.5-9(a)に Fig.5-8 (b)の HAADF-STEM 像に Low-Pass フィルター処理を施した像を, (b)に[110]方向から観察した Si 結晶格子の模式図を示す.

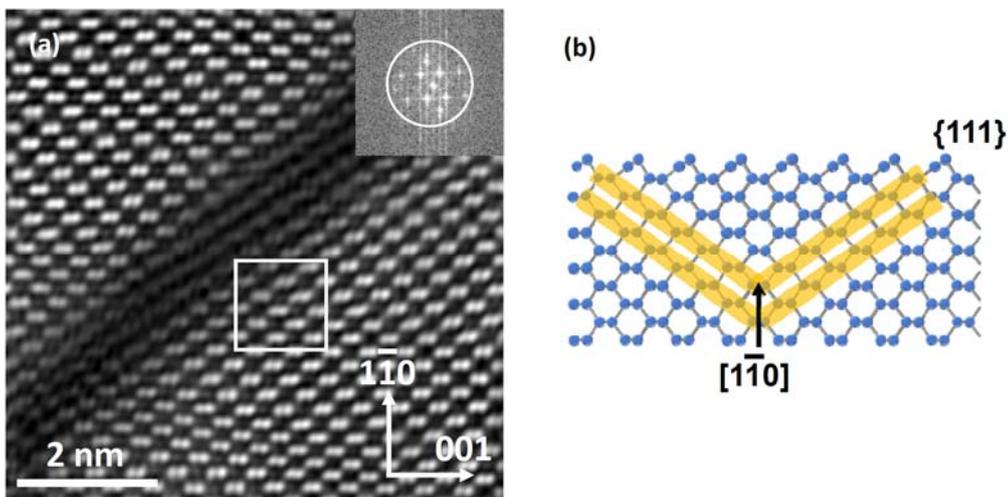


Fig.5-9 (a) Fig.5-8(b)の Low-Pass フィルター処理を施した像. (a)中には Fig.5-8(b)

のフーリエ変換像を合わせて示す。図中に白枠で囲った領域で, Tetrahedral site に Li 原子と推察される粒状コントラストが観察される。(b) [110]方向から観察した Si 結晶格子の模式図。図中の黄色線は{111}面を示し, Li 原子はこの面間に侵入する。

HAADF-STEM 像からは, Si 結晶格子において Si-Si ダンベル(0.136nm)が明瞭に観察される。注目すべきは, Li の侵入によって格子の乱れている領域にも, 部分的に Si-Si ダンベルが残存している様子が観察されることである。このような Si 結晶格子の乱れは, その後の Li 濃度の増加による非晶質化の初期段階だと考えられる。また, Fig.5-9(a)中に白枠で示した領域に, Si 結晶格子は乱れていないものの, Tetrahedral site に粒状コントラストが観察され, これは, Li 原子の可能性があると示唆される。Fig.5-9(b) の模式図に示したように, HAADF-STEM 像から Li 原子は図中に黄色線で示した{111}面間に侵入していると考えられる。

Fig.5-10(a) に本研究結果から考察した Li の侵入による Si 結晶格子の非晶質化の模式図を示す。

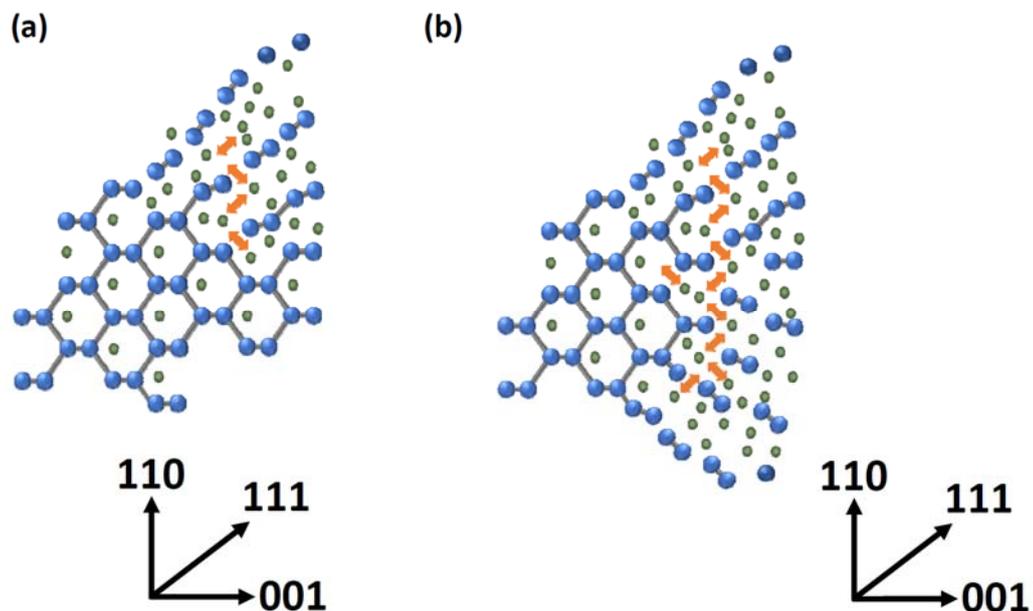


Fig.5-10 Li 原子の侵入による Si 結晶格子の非晶質化過程の模式図。(a) Li 原子が Si 結晶格子の zigzag chain を切って非晶質化する様子。(b) Li の濃化による非晶質相の形成とその<110>方向への成長。

Fig.5-10 に示すように, Li は $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って侵入して $\{110\}$ 面の Tetrahedral site に入り込み, Li 濃度の増加とともに, 図中に矢印で示すように zigzag chain を切るように $\{111\}$ 間の Si の結合を切る事で結晶構造が壊れて非晶質化が進行すると考えられる. Si の $\{111\}$ 面は他の結晶面と比較して表面エネルギーが低くへき開しやすいため, リチウム化に伴う非晶質化の初期段階において zigzag chain への分解が生じる際に Si-Si ダンベルが残存すると報告されている[5.9]. また, Si への水素注入に関しても ab initio 計算において, $\{111\}$ 面間の Si の結合が水素原子によって破壊されることがあり, 注入後に $\{111\}$ 面で微小の亀裂伝播を生じることも報告されている[5.17]. Si 等のダイヤモンド構造を有する物質は, $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って格子間隙間が大きいいため, イオン注入プロセスにおいてはよく知られたイオンチャンネルである[5.18]. 充電深度が増加して, Si 中の Li 濃度が増加すると, Fig.5-10(b)の模式図に示すように, Tetrahedral site への Li の侵入の増加による結晶格子の破壊により非晶質相が形成され $\langle 110 \rangle$ 方向に優先的に成長して領域を拡大すると考えられる. Fig.5-4 および Fig.5-5 の SEM 像に見られる数ミクロンの線状部位の異方性はこのような非晶質相の成長異方性に起因するものであるといえる.

本研究では, 充電状態の Si 負極について, ex-situ 電子顕微鏡観察を行い, 充電深度に伴うリチウム化による Si 粒子の形状変化を調べるとともに, Si 結晶への Li の侵入方位と非晶質化過程を原子レベルで実験的に明らかにした. これは Si のリチウム化における第一原理計算の結果[5.3~5.5]を裏付ける結果であるといえる. また, Si ナノワイヤーのリチウム化における in-situ TEM 観察結果と同様に, 実際の電池構造の負極を用いた ex-situ 実験においても, 非晶質化と非晶質相の $\langle 110 \rangle$ 方向への成長異方性が確認された事から, 本研究の Si 負極の組織観察における大気非暴露実験の有効性が明らかとなった.

5.4 まとめ

本章では, Si 単結晶粒子を用いて実際の LIB を作製し, Si への Li の挿入方位と Li 濃化による組織変化を調べた. 電池の解体から, 電子顕微鏡観察に用い

る充電状態の試料作製と顕微鏡への試料移送の一切を大気非暴露下にて行い、充電後の Si 粉末について ex-situ 電子顕微鏡観察を行った。得られた結果を以下に示す。

- 1) 4 章 Fig.4-22 に示したとおり、満充電状態(SOC 100%)の炭素負極は 1 分間の暴露で大気と反応した。活性なリチウムを含む負極試料の組織観察においては、大気非暴露による不活性状態を維持する事が重要である。
- 2) Si 負極を充電した結果、電極膜厚は満充電状態(SOC 100%)では充電前(SOC 0%)と比較して約 5~5 倍に膨張した。また、充電深度が増加するにつれてリチウム化に伴い Si 粒子は微粉化し、粒子間および集電薄膜との密着性が低下した。
- 3) SOC 40%の Si 粒子について SEM 観察を行った結果、粒子内には Li 化に伴う線状部位が確認され、互いに平行またはほぼ 90°の角度で方位関係を持って生成した。EBSD 解析の結果、リチウム化により生じた線状部位は(101)に沿って進展しており、Li は Si 結晶の<101>方位に侵入すると考えられる。
- 4) TEM 観察および STEM-EELS 分析の結果、SEM で観察された線状部位は、Li と Si からなる非晶質相であった。HAADF-STEM 観察の結果、充電に伴い Li 原子が Si の Tetrahedral site に入り込み、zigzag chain を切るように{111}間の Si の結合を切る事で結晶構造が壊れて非晶質化すると考えられる。このリチウム化による Li の侵入方位と非晶質化過程は、第一原理計算により提唱されているリチウム化を裏付ける結果だと考えられる。
- 5) 実際の電池構造を用いた充電状態の Si 負極についてグローボックス内での電池解体とトランスファベッセルを用いた観察試料の移送を併用し、ex-situ 電子顕微鏡観察を行った結果、Si のリチウム化による非晶質化と非晶質相の<110>方向への成長異方性が明らかとなり、1)の結果とともに、大気非暴露実験の有効性が明らかとなった。

参考文献

- [5.1] R. Noorden : Nature., 507. (2014) 26-28.
- [5.2] U. Kasavajjula, C. Wang, A. J. Appleby : J. Power Sources., 163. (2007) 1003-1039.
- [5.3] W. Wan, Q. Zhang, Y. Cui, E. Wang : J. Phys. Cond. Matt., 22. (2010) 415501.
- [5.4] K. Zhao, W. L. Wang, J. Gregoire, M. Pharr, Z. Sou, J. J. Vlassak, E. Kaxiras : Nano lett., 11 (2011)2962-2967.
- [5.5] M. K. Y. Chan, C. Wolverton, J. P. Greeley : J. Am. Chem. Soc., 134. (2012) 14362-14374.
- [5.6] E. D. Cubuk, W. L. Wang, K. Zhao, J. J. Vlassak, Z. Suo, E. Kaxiras : Nano lett., 13 (2013) 2011-2015.
- [5.7] S. W. Lee, M. T. McDowell, J. W. Choi, Y. Cui : Nano Lett., 11. (2011) 3034-3039.
- [5.8] H. Yang, S. Huang, X. Huang, F. Fan, W. Liang, X. H. Liu, L. Q. Chen, J. Y. Huang, J. Li, T. Zhu, S. Zhang : Nano Lett., 12. (2012) 1953-1958.
- [5.9] B. Key, R. Bhattacharyya, M. Morcrette, V. Seznec, Jean. M. Tarascon, and C. P. Grey : J. Am. Chem. Soc.,131 (2009) 9239-9249.
- [5.10] B. Key, M. Morcrette, J. M. Tarascon, C. P. Grey : J. Am. Chem. Soc.,133. (2011) 503-512.
- [5.11] Z. Wang, M. Gu, Y. Zhou, X. Zu, J. G. Connell, J. Xiao, D. Perea, L. J. Lauhon, J. Bang, S. Zhang, C. Wang, and F. Gao : Nano Lett., 13. (2013) 4511-4516.
- [5.12] K. Ogata, E. Salager, C. J. Kerr, A. E. Fraser, C. Ducati, A. J. Morris, S. Hofmann & C. P. Grey : Nature Communications., 5. (2014) 3217.
- [5.13] F. Shi, Z. Song, P. N. Ross, G. A. Somorjai, R. O. Ritchie, K. Komvopoulos : Nature Communications., 7. (2015) 11885.

- [5.14] C. Shen, M. Ge, L. Luo, X. Fang, Y.Liu, A. Zhang, J. Rong, C. Wang, C. Zhou : Scientific Reports., 5. (2015) 31334.
- [5.15] M. T. Mcdowell, S. W. Lee, J. T. Harris, B.A. Korgel, C. Wang, W. D. Nix, Y. Cui : Nano Lett., 15. (2013) 754-754.
- [5.16] J. W. Wang, Y. He, F. Fan, X. H. Liu, S. Xia, Y. Liu, C. T. Harris, H. Li, J. Y. Huang, S. X. Mao, T. Zhu : Nano Lett., 13. (2013) 709-715.
- [5.17] Y. Q. Tong, K. Gutjahr, S. Hopfe, U. Gosele, T. H. Lee : Appl. Phys. Lett., 70. (1997), 1390-1392.
- [5.18] S. A. Campbell : The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication, 2nd ed., Oxford University Press, New York. (2001).

第6章 LIBにおけるSi負極の充放電反応 により生成する固体電解質界面膜の観察

6.1 はじめに

これまで述べてきたとおり、リチウムイオン電池(LIB)はエネルギー貯蔵デバイスとして中心的役割を果たしており、一層の高容量化を指向した素材開発が望まれている[6.1]. 充電により、Liをより多く蓄えることのできる負極材料として炭素材料と比較して重量比で約10倍の容量増加が期待できるSiが注目されており[6.2], 6章では充電によるSiへのLi挿入方位について電子顕微鏡を用いて考察した. これまでの報告により、電気化学的なりチウム化については、第一原理計算等のシミュレーションや、in-situ-TEM観察、または大気非暴露法による ex-situ 観察などにより、充電反応によるSi結晶へのLi侵入方位の異方性について報告されている[6.3-6.8]. 一方、LIB中の負極と電解液の界面に主に充電時に形成される被膜はSEI(**S**olid **E**lectrolyte **I**nterphase)と呼ばれ、その性質により電池の性能や安全性が大きく変化することが知られている[6.9,6.10]. SEIについては、第一原理計算による形成メカニズムや構造推定も研究されており[6.11,6.12], Li酸化物やフッ化物、炭酸化物などの複数の無機系または有機系化合物で構成されていると報告されている[6.13]. SEIは充電初期の過程において、主に負極活物質表面で電解液の還元分解によってはじまり、電子の移動により形成されるが、反応は複雑であり電極材料の種類や電解液の種類、環境温度、充電条件によって成分や構造が変化すると考えられる. 負極表面上で電解液の還元分解物がそのまま負極に堆積するモデルや、還元分解物がすぐに負極表面に堆積せず、負極から少し離れた電解液中で反応して凝集した後に負極界面に凝集物が堆積するモデルなどが第一原理計算により提案されている[6.14]. そのため、実験手法によるSEIの物質同定や生成する位置および形状を明らかにする事

は、計算科学による SEI 形成機構の構築において重要な知見となる。SEI は充電初期ではナノサイズであることから TEM (Transmission Electron Microscopy) が強力な観察手法である。しかし、実際の電池構造を用いて充放電した Si 負極上の SEI 形成について直接観察して考察した例は少ない。充電状態の負極材料は Li を含むため、水分や空気に著しく活性であり、観察手法は限定的である。例えば、Nie らは、大気非暴露下において、黒鉛粒子を TEM 保持台に分散させ、充電後の組織変化を観察して報告している [6.15]。黒鉛を分散した TEM 保持台の周囲を一般的な黒鉛負極で囲って LIB の構成とし、充電してから観察しているが、TEM 保持台と周囲電極との電気抵抗差などから均一な充電反応が生じるかについては検討が必要である。このように、充電状態の負極の取り扱いが難しく負極の充放電反応による組織変化についてのオペランド実験は困難な場合が多い。

本章では、LIB の負極活物質として高容量材として期待される Si を用いて実電池を作製し、充放電反応による SEI の形成過程と Si 負極の内部組織変化について電子顕微鏡による組織観察を行った結果を報告する。TEM 試料は観察位置を適切に評価するために FIB 法で作製し、充電および放電後の SEI について比較して考察した。充電時に負極活物質表層に形成される SEI の観察においては、FIB 法によるイオンビームによるダメージが懸念される。そこでイオンミリングにより薄片化した TEM 薄膜 (Si 負極膜) に直接充電可能なセルを作製し、試料全体に均一な充電反応を生じさせた後に TEM 観察を行った。電池の充放電状態を観察・分析するにあたり、電池の解体から電顕試料の作製、その輸送に至るまで大気と接触しない厳密な環境下での ex-situ 実験を行った。

6.2 実験方法

6.2.1 実験用 LIB の作製

負極材料として、Si 単結晶粉末：アセチレンブラック：ポリフッ化ビニリデン = 80：10：10 wt.% を用いて厚さ $20\mu\text{m}$ の集電金属箔 (Cu 箔) に塗布し、乾燥後にプレスして電極とした。アセチレンブラックは電極の電気抵抗を低減するために使用した。Si 単結晶粉末は平均粒子径が $10\mu\text{m}$ の粒子を用い、電極としての塗工量は単位面積あたり $2.1\text{mg}/\text{cm}^2$ とした。今回の実験では負極材料のみを評価することから、正極物質の影響を排除するため対極 (正極) には Li 金属箔を使い、厚さ $20\mu\text{m}$ のポリエチレン製セパレータを用いて 2 次電池構造とした。電極は $\phi 16\text{mm}$ に打ち抜き、これらを用いて 5 章 Fig.5-1 に示すコイン型電池を作製した。電解液は Ethylene carbonate と Diethyl carbonate を体積比で 1:1 の溶媒に対し、 $1\text{mol}/\text{L}$ の LiPF_6 の電解質を混合して使用した。

6.2.2 LIB の充放電処理および解体

Si 粒子に対して Li の挿入・脱離状態を任意の充電率 (SOC: State of Charge) で観察して分析を行った。Si の理論容量値を $4.2\text{Ah}/\text{g}$ として充放電装置により SOC を調整した。充放電装置は Ivium 社製 Compact Stat を使用した。充電状態の違いを SEM 観察するため SOC40% および 100% 充電状態の電池を準備した。さらに SOC40% まで充電した後に放電処理した電池も準備した。充電後のコイン型電池を高純度 Ar ガスで十分に置換したグローブボックス内で解体した。グローブボックス内の環境は露点温度 -80°C 以下および酸素濃度 1ppm 以下を維持した。コイン型電池は充電後または放電後に速やかにグローブボックス中で解体し、分離した負極のみを採取してから清浄な Dimethyl carbonate により電解質を十分に洗浄し乾燥してから分析に供した。

6.2.3 SEM 観察

グローブボックス内で解体後に、洗浄した負極の断面を FE-SEM(SEM:S-4800)により観察した。断面観察試料はイオンミリング装置(IM4000)を用いて作製した。グローブボックスからイオンミリング装置への移送は専用のトランスファベッセルを用いて、一貫して大気に触れずに装置間を移送した。同様の治具を用いて SEM への移送も大気に触れずに行った。充電後の負極は特に大気との反応が顕著であり、時間経過とともに変質が懸念されることから、解体してから SEM 観察まで一連の作業は迅速に連続して行った。なお、イオンミリングは加速電圧 4.0kV、ビーム電流 0.2mA で行った。

6.2.4 TEM, STEM 観察および EELS 分析

6.2.3 で SEM 観察した SOC40%および、その後に放電処理したそれぞれの負極中の Si 粒子について断面を 200kV の加速電圧で TEM, STEM (ARM200F)観察および EELS(GATAN 社製 Enfinium)分析を行った。SEM 観察と同様にグローブボックス内で電池を解体し、洗浄、乾燥した負極について FIB 用のトランスファベッセルを用いて FIB(VERSA 3D)に移送し TEM 観察用薄膜を作製した。FIB による薄膜作製条件は、薄膜厚さ 500nm までは加速電圧 30kV、ビーム電流約 30nA とし、段階的にビーム電流を落としてビーム径を絞り、200nm 以下からは加速電圧 10kV、ビーム電流を数 pA まで落として加工した。TEM 装置へは FIB 装置からそのまま大気非暴露雰囲気を維持して移送することができないため、FIB 装置からいったんグローブボックスを介して大気非暴露ホルダにセットした。

6.2.5 TEM 観察用の専用負極作製から充電処理および TEM 観察

SEI は FIB での TEM 観察用の薄膜試料作製におけるイオンビーム照射により変質が懸念されることから, Si 負極をこれまでと同様に作製してから薄膜にした状態にしてから薄膜を負極として電池を組んで充電を行い, SEI を観察した. 6.2.1 で作製した電極膜 (Si 負極膜) の一部を $\phi 3\text{mm}$ に打ち抜き, Ar イオンミリング装置 (GATAN 社製 Dual Ion Mill 600A) を用いて照射角度 12° 試料回転 5rpm , 加速電圧 4.0kV , ビーム電流 0.4mA にて試料を液体窒素冷却下で薄膜加工した. 薄膜化した Si 負極膜について充電前に TEM 観察した後に充電処理を行い, その後に充電前と同位置について TEM 観察し, 充電後に形成した SEI を調べた. Fig.6-1 に (a) HS (Hohsen) 型フラットセルの外観写真および (b) 充電処理に用いた HS フラットセル内部の構造の概略図を示す.

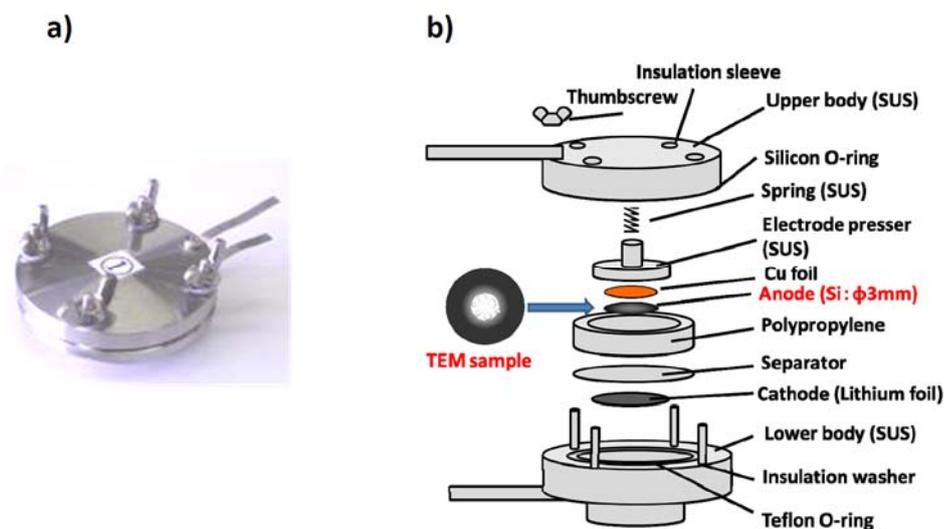


Fig.6-1 (a)HS フラット型セル外観 (b)HS セル内部の構造概略図

6.2.1 の実験と同様に対極 (正極) は Li 金属箔を用いハーフセル構造とし, 厚さ $20\ \mu\text{m}$ のポリプロピレン製セパレータを用いて電池構造とした. 電解液は Ethylene carbonate と Diethyl carbonate を体積比で 1:1 の溶媒に対して, 1mol/L の LiPF_6 の電解質を混合して使用した. 電池の充電処理は Ivium 社製 Compact Stat を使用した. 作製した TEM 観察用薄膜試料の重量を測定し, 重量と電極膜の配合比から理論容量値に対する充電率を算出し

SOC20%まで充電処理してから TEM 観察を行った. 今回の実験では充電により Si 粒子が膨張して薄膜状態を維持できないことが懸念されることから SOC20% までとした. 電池を解体してから TEM 装置への移送は 6.2.4 と同様にグローブボックス内で大気に触れないように行った.

6.3 結果と考察

6.3.1 充電および放電後の SEM 観察

Fig.6-2 に SEM 観察用に準備したコイン電池を SOC40%まで充電し, その後放電した電池の充放電曲線を示す.

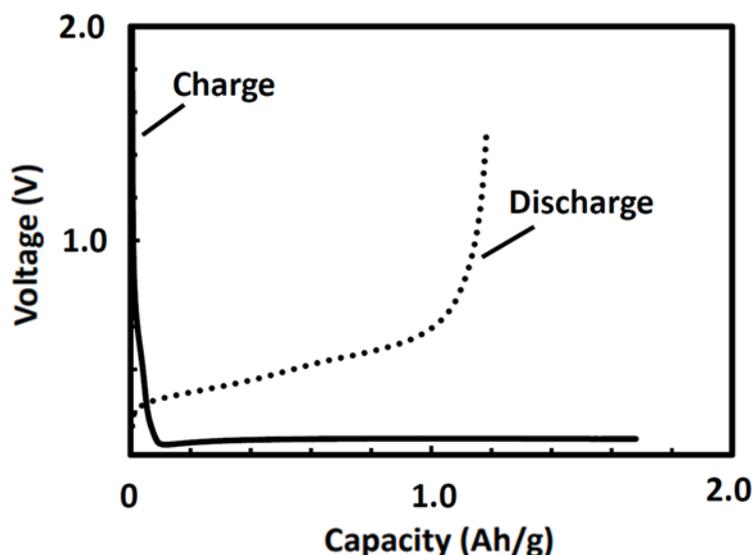


Fig.6-2 コイン電池の充電および放電曲線

充電および放電速度は 0.1C 相当とし, SOC40%までの充電・放電時間は約 4 時間とした. この図から, 充電前の開回路電圧 (OCV: Open Circuit Voltage) である 2.8V 付近から充電により電圧降下し, SOC40%相当の約 1.6Ah/g まで充電した後の放電では約 1.2Ah/g しか放電されていないことがわ

かる。これは、充電により Si 負極内に移動した Li が残存し不可逆容量が生じていると考えられる。

Fig.6-3 に(a)充電前および(b)充電後(SOC40%), (c)満充電(SOC100%), および(d)SOC40%から放電後の Si 負極断面の SEM 像をそれぞれ示す。

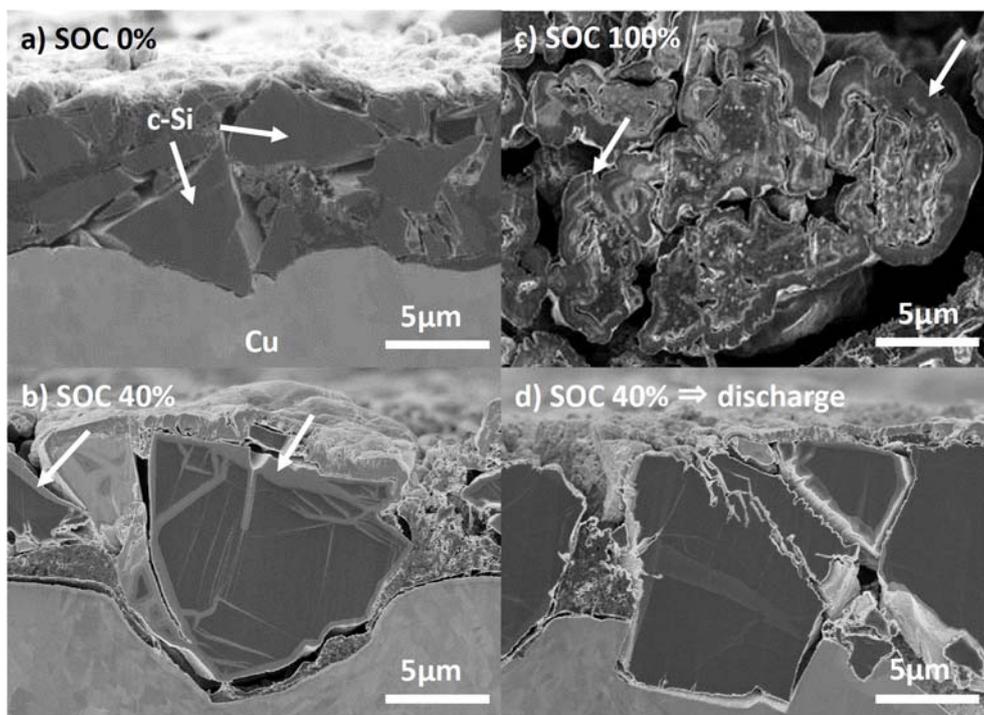


Fig.6-3 SOC の異なる Si 負極における断面 SEM 像 (a)初期(充電前) (b)SOC40% (c)SOC 100%(満充電) (d)SOC40%から放電後

充電前の初期状態断面である Fig.6-3 (a)において、負極密度向上および電気抵抗の低減のため、Si 粒子(c-Si)がプレス装置により圧力を加え銅箔に押し込まれている状態がわかる。SOC40%充電後の Fig.6-3 (b)からは、矢印で示すように SEI がグレーのコントラストとして観察され、約 $0.5\sim 1.3\mu\text{m}$ の厚さで Si 粒子の周囲に一様に存在していること、そして Si 粒内に線状のコントラスト(Li 侵入痕)が観察される。5 章で記述したとおり Si 単結晶に対して充電による Li 挿入は結晶方位依存性と考えられる規則性が確認される。Fig.6-3 (c)では、Fig.6-3 (b)と比較して、矢印で示した濃いグレーコントラストで観察されるように、さらに SEI は厚く成長しており、Si 粒子は破壊され元の形状を維持できておらず Li 侵入により膨張していることが分かる。充電前と比較して満充電後は電極膜厚として

約 5~6 倍に増大することが報告されている[6-8]. Fig.6-3 (b)の状態 (SOC40%)から放電した Fig.6-3 (d)では, SEI や Li 侵入痕が少なくなっており, Li が脱離していることが確認できた.

6.3.2 充電および放電後の TEM, STEM 観察と EELS 分析

SEM 観察した充電状態および放電状態の Si 粒子に対して, 表層部と内部の構造について FIB 法を用いて薄膜を作製し TEM, STEM 観察および EELS 分析を行った.

Fig.6-4 に SOC40%の Si 粒子について FIB 法で薄膜を作製し, 観察した (a)TEM 像および(b) 線状部位(Li 侵入痕)の拡大 TEM 像を示す. 拡大 TEM 像は[110]入射により撮影した.

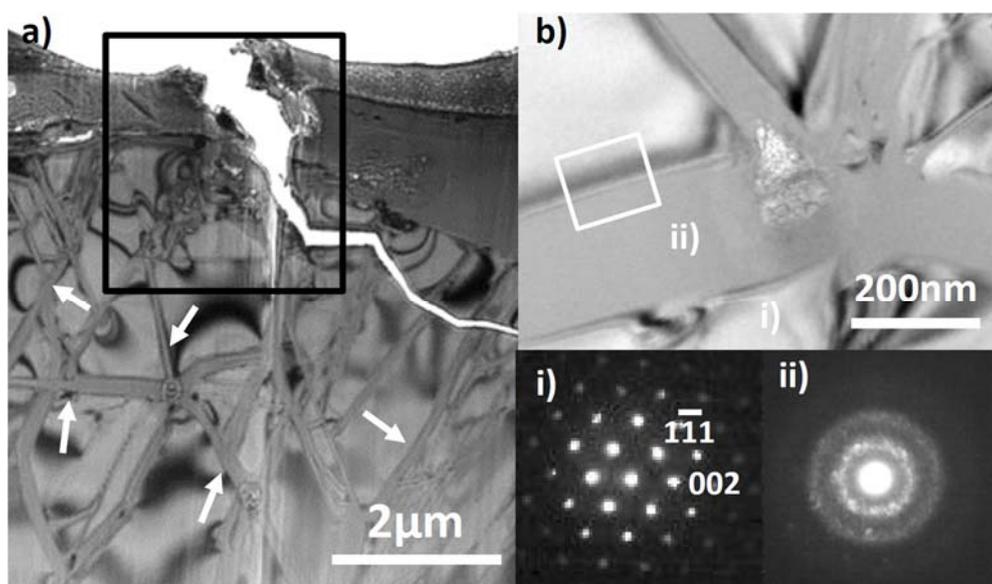


Fig.6-4 (a)SOC40%の Si 負極断面 TEM 像 リチウム化した板状組織を矢印で示す.

(b)[110]方向で観察されたリチウム化した板状組織の拡大 TEM 像. 図中には領域(i) および(ii)で得られたナノビーム電子回折パターンを合わせて示す.

Fig.6-4(b)には領域(i)および(ii)で得られた電子回折パターンを合わせて示す。Fig.6-4(a)中に矢印で示すように、充電によりLiは結晶方位に依存して $\langle 110 \rangle$ 方向に平行に侵入するために板状組織の形状には規則性が見られる。Fig.6-4(b)より、板状組織は幅50nm~200nmであり、白丸で示した領域(20nm)の領域(i)と(ii)から得られた電子回折像を比較すると、領域(ii)からはハローパターンが観察されることから、板状組織はLi化により非晶質化していることが分かる。5章で記述した結果と同様である [6-5]。

Fig.6-5にFig.6-4(b)中に白枠で囲った領域の(a)HAADF-STEM像、(b)(a)と同視野で撮影したBF-STEM像、(c)(b)中に白枠で囲った領域の高分解能BF-STEM像、および(d)SiへのLi侵入による非晶質化の模式図を示す。

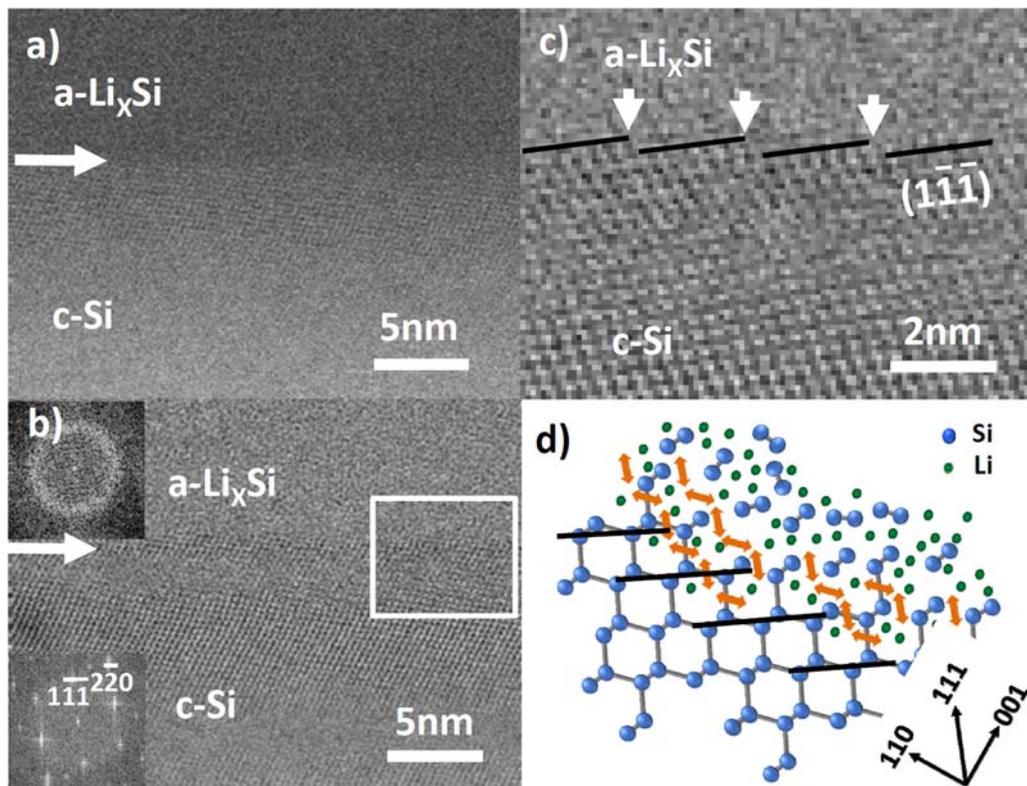


Fig.6-5 (a)Fig.6-4(b)の白枠で囲った領域のHAADF-STEM画像。(b)Fig6-5(a)と同じ領域のBF-STEM画像。図中には(a)上側 a-Li_xSi のフーリエ変換画像, 下側 c-Si のフーリエ変換画像を合わせて示す。(c)Fig6-5(b)の白枠部の拡大BF-STEM画像。図中には a-Li_xSi と c-Si の界面にある1つの原子層のレゾ構造を合わせて矢印で示す。(d)a-Li_xSi / c-Si 界面でリチウム化されて形成されたレゾ構造の概略図。

HAADF-STEM 像の像コントラストは原子番号 z の 2 乗に比例する。従って Fig.6-5(a)の像から観察されるコントラストは、白い部分は Si($z=14$)であり、板状組織として観察される黒いコントラストを示す部分には Si に加え Li($z=3$)が含まれると考えられる。このことから、図中に矢印で示す位置が a-Li_xSi と c-Si の境界であると考えられる。Fig.6-5(b)においても、矢印で示す位置を境界として、Li が濃化した領域では明瞭な結晶格子が観察されず、Li 化した領域と Si 結晶の領域の FFT 像からは、Li 化した領域ではハローパターンを示しており、非晶質化していることがわかる。また、Fig.6-5(c)からは、矢印で示すように a-Li_xSi と c-Si の界面において(111)が 1 原子層でステップ(レッジ構造)を形成している様子がわかる。

Liu らは Si ナノワイヤーを用いた充電反応によるリチウム化について in-situ TEM 観察を行い、Li 化による a-Li_xSi 相の形成について調べており、非晶質/結晶界面において固相反応によるレッジの移動により Si は 1 原子層で剥離を生じながら Li 化して非晶質相となると報告している[6.16]。Fig6-5(c)中に矢印で示す{111}ファセット(晶壁)面のエッジから固相反応により界面が移動して非晶質化が進行すると考えられる。MD 計算においても、このような電気化学的リチウム化について、隣接する{111}面の層間に Li を挿入すると{111}ファセットの剥離とその後の非晶質化によって界面移動が生じる過程が原子レベルで明らかとなっている[6.16]。Si の{111}面は他の結晶面と比較して表面エネルギーが低くへき開しやすいため、Fig6-5(d)の模式図に示したように、Li は Si 結晶の Tetrahedral site に侵入し、Li 濃度の増加とともに、Fig6-5(d)中に矢印で示すように zigzag chain を切るように{111}間の Si 結晶の結合を切る事で結晶構造が壊れて非晶質化が進行して界面移動すると考えられる。充電深度が増加して、Si 結晶中の Li 濃度が増加すると、Tetrahedral site への Li の侵入の増加による結晶格子の破壊により非晶質相が形成され <110>方向に優先的に成長して領域を拡大する[6.8]。Fig6-3 の SEM 像および Fig6-4 の TEM 像に見られる数ミクロンの線状部位の異方性はこのような非晶質相の成長異方性に起因すると考えられる。Si ナノワイヤーのリチウム化における in-situ TEM 観察結果と同様に、実際の電池構造の負極を用いた ex-situ 実験においても、レッジ構造が観察されて Li 化に起因した固相反応による非晶質化が確認された事から、本研究の Si 負極の組織観察における大気非暴露実験の有効性も明らかとなった。

Fig6-6 に Fig6-4(a)中に黒枠で囲った領域の SOC40%について, SEI を含む Si 粒子表面付近の(a)HAADF-STEM 像, (b)(a) 中に白枠で囲った領域の拡大 HAADF-STEM 像, (c)(b) 中に白枠の破線で囲った領域の EELS マップ(赤:リチウム, 青:シリコン), および(d)(c)中の領域 i)で得られた EELS 分析結果を示す.

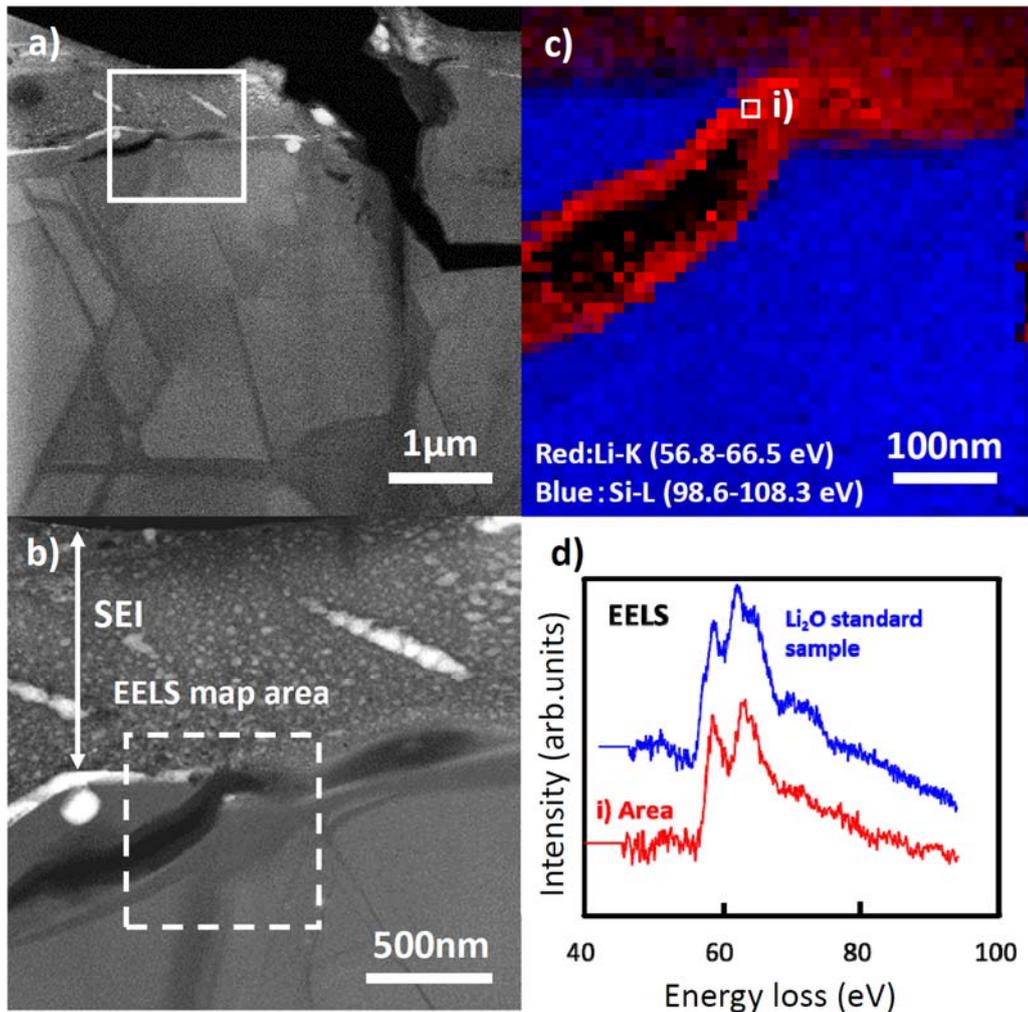


Fig6-6 (a) Fig6-4(a)中の黒枠で囲った領域の HAADF-STEM 像(SOC40%).

(b)Fig.6-6(a)中の白枠部を拡大した HAADF-STEM 像.(c) Fig.6-6(b)中の白枠点線部を EELS により面分析した結果.(d)(i)部および Li_2O 標準試料の EELS 分析結果

Fig6-6(a)から, Fig6-4(a)中で観察された線状部位には黒いコントラストが観察され, Li 濃度が高い領域であることが確認できる. Fig6-6(b)の拡大像からは, SEI は約 $1\mu\text{m}$ の厚さで形成されており Fig6-3(b)の SEM 観察の結果とほ

ば一致した。また、像コントラストから考えると、SEI 中に白いコントラストで観察される数十 nm の組成の異なる構成物も含んでいることもわかる。

Peledらによれば、電解液と Li との反応により負極表面に生成する SEI は単一の酸化物ではなく、LiF, Li_2CO_3 , Li_2O などの無機および有機系化合物により複合的に構成されていると考えられている[6.13]。そこで、Si 粒子表面に形成した SEI を含む破線枠の領域で EELS 面分析を行った。Fig.6-6(c)からは、SEI には主に Li が含まれることがわかる。また Fig.6-6(c)中の領域(i)において得られたスペクトルは、60eV 付近に Li-K の吸収端が観察され、高エネルギー側の吸収端が低エネルギー側の吸収端より大きく、 Li_2O の標準試料から得られたスペクトルと近似しており、SEI は主として Li_2O で構成されていると考えられる。上記の微細な構成物については、同定には至っておらず、FIB 加工による Ga イオンの影響も示唆される。

SOC40%から放電した Si 負極について Fig.6-6 と同様に FIB 法で薄膜試料を作製した。Fig.6-7 に SEI を含む Si 粒子表面付近の(a)HAADF-STEM 像、(b)(a) 中に白枠で囲った領域の拡大 HAADF-STEM 像、(c)(b)中に白枠の破線で囲った領域の EELS 面分析、および(d)(c)中の領域(i), および(ii) で得られた EELS 分析結果を示す。

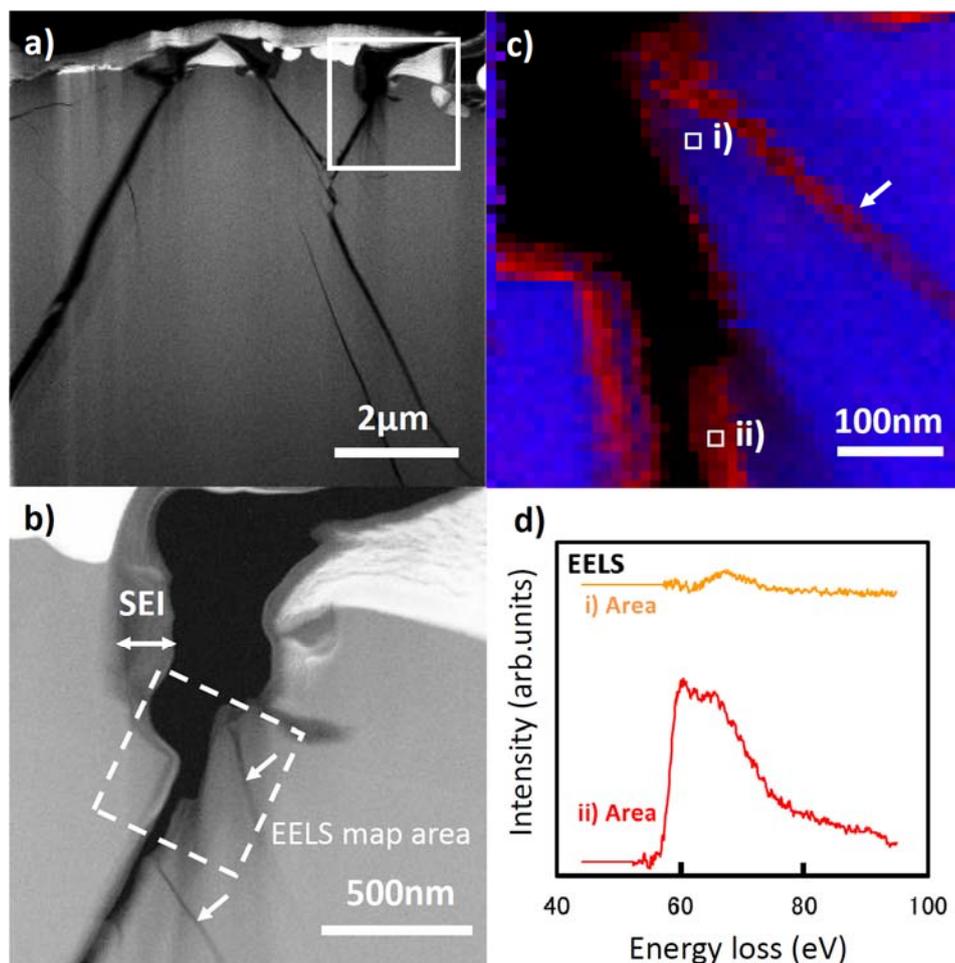


Fig6-7 (a) SOC40%から放電した後のSi粒子表面付近 HAADF-STEM像.

(b) Fig.6-7(a)中の白枠部を拡大した HAADF-STEM 像. (c) Fig.6-7(b)中の白枠点線部を EELS により面分析した結果. (d) (i)部および(ii)部の EELS 分析結果.

Fig.6-7(a)からは、Fig.6-7(a)の充電状態で観察されたような線状部位は観察されず、充電により Li が Si 粒子内部から外に移動したことがわかる。また、放電による体積の収縮により Si 内部に亀裂が生じている。Fig.6-7(b)の拡大像から、SEI は厚い部分でも約 200nm であり、放電後に厚さが減少したことがわかる。また、Si 粒子表面および矢印で示す位置に黒いコントラストが観察され、放電後も Si 内部に組成差が生じている。SEI を含む破線枠の領域で EELS 面分析を行った結果、Fig.6-7(c)からは、SEI や矢印で示す位置に Li が含まれることがわかる。Fig.6-7(c)の領域 (i) Si 内部の EELS 分析結果からは Si 内部はほとんど Li を含んでいないが、図中に矢印で示す線状部位には Li が残存している。充電時の Li 侵入経路について結晶方位異方性があることは述べたが、充電状態と比較して、幅が減少した線状部位が残存していることから、放電時にも Li は Si 内

部の同経路をたどり、SEI を経由して正極へ移動すると考えられる。領域(i)の EELS 分析結果にわずかに検出されている Li は、面分析上で Si 領域と線状部位の境界近傍を分析していることから、TEM 薄膜の膜厚さ方向に a-Li_xSi に起因する Li が検出されたと考えられる。領域(ii)で得られた EELS分析結果は、Fig.6-5(d)で観察された Li₂O 標準試料のスペクトル形状と近似しており、Si 粒子表面に Li₂O が残存していると考えられ、SEI は放電後に厚さが減少することが分かる。

Li イオンは充放電反応において、これらの SEI の内部や界面を拡散して負極内部へ侵入と離脱を繰り返す。SEI は初期充電後に形成され、充放電により離脱着を繰り返すが、放電後も負極表面に残存し、充放電を繰り返すことで徐々に厚さが増加することが知られている[6.18]。充放電における Si 粒子の組織観察を行い比較した結果、SOC40%では Si 結晶内に Li 化による a-Li_xSi からなる板状組織と表層部に約 1 μm の SEI が観察された。Si 粒子界面近傍(Si 直上)には Li₂O が生成しており、SEI は Li₂O を主成分としていた。放電後は SEM や TEM で確認されるように、Si 内から Li イオンが移動して線状部位が消失して SEI の厚さも 1/5 以下に減少する。SEI は負極との反応を円滑にする役割もあるが不可逆容量の原因となり寿命にも影響するため、構成物質の同定や生成する位置および形状を明らかにする事が重要である。Fig.6-5(c)や Fig.6-7(c)からは、Si 粒子界面近傍には Li₂O が存在していることがわかる。SEI の性質や負極への接着力は初期構造依存性が大きいと考えられており[6.14]、このことから、観察位置を適切に評価するための FIB 法による TEM 試料作製は適切であった。黒鉛負極では Li₂O 等の無機系構成物が負極界面近傍の inner-SEI に多くいるとの実験報告があり、負極の物質が異なっても同じ傾向がある事は興味深い[6.19]。

6.3.3 TEM 薄膜への充電処理前後の TEM 観察および EELS 分析

FIB 法では Ga イオンを高エネルギー照射(30kV)して試料を薄膜化するため SEI の構造にダメージを与えることが懸念される。そこで、本研究において FIB 法

による SEI へのダメージを確認するため、6.2.5 に述べた方法で充電前後の Si 負極の TEM 観察を行った。

Fig.6-8 に作製した TEM 薄膜を Fig.6-1 に示す HS 型フラットセルで充電したときの充電曲線を示す。

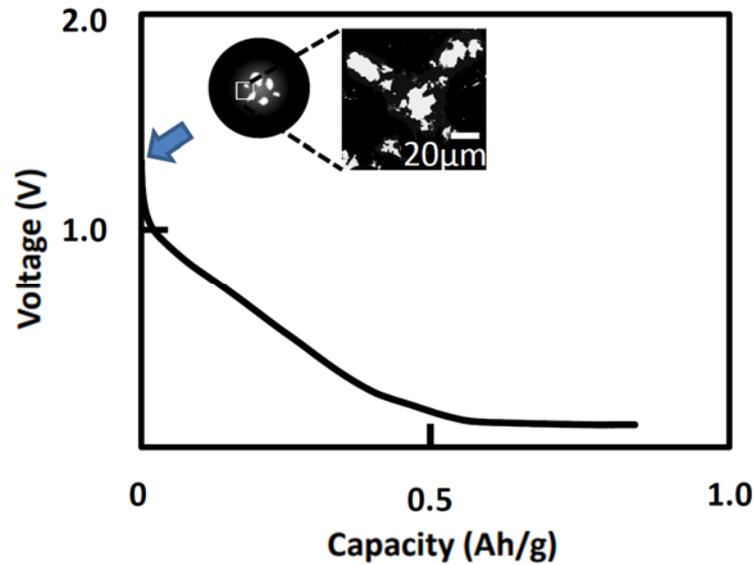


Fig.6-8 TEM 薄膜を負極として HS 型フラットセルにより充電したときの充電曲線

図中には作製した試料形状の模式図と観察した試料の低倍の TEM 観察像を示す。この様に TEM 観察試料として薄膜化した状態で充電を行った。薄膜としたため充電による膨張で負極膜の形状が維持できず一部が消失してしまう懸念があるため約 SOC20%までの 0.85 Ah/g まで充電した。

Fig.6-9 に充電後 (SOC20%) に形成した SEI について同視野において得られた (a) 電子線照射前, (b) 電子線照射後 (120 秒間) の TEM 像をそれぞれ示す。

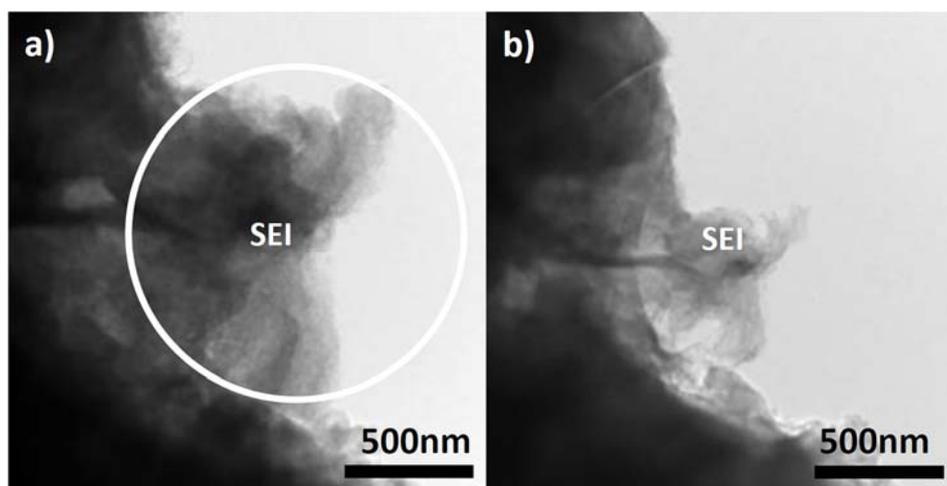


Fig6-9 SOC20%まで充電し形成したSEI部のTEM像。(a)電子線照射前(観察直後).
(b)(a)部に電子線を120秒照射後のTEM像.

Fig.6-9(a)のTEM像中に白丸で示した領域(1.3 μm)にTEMにより電子線を照射したところ, Fig.6-9(b)に見られるような照射痕が観察されSEIは形状が変化しており, その構造も変化した可能性も考えられる. この事はSEIがTEM観察による電子線照射により変質することを意味している. Basakらは, 非大気暴露により Li_2O_2 粉末粒子についてTEM観察を行い, 電子線の照射時間の増加により Li_2O_2 が Li_2O に還元する様子をEELS分析にて詳細に調べている[6.20]. また, 非弾性散乱断面積は加速電圧に反比例するため80kVよりも200kVでの観察が適していると報告している. 従って, Fig.6-9の実験に示す様に, 本試料を用いてイメージ及び電子線回折にてSEIの変質が生じなかった60秒以内で観察を行う事とした.

Fig.6-10に(a)充電前のTEM像, (b)(a)における領域i)の拡大像, (c)(b)と同視野における充電後(SOC20%)のTEM像, (d)(a)の領域ii)における充電後(SOC20%)の拡大TEM像を示す. また, (c)の領域iii)から得られた(e)EDパターンと(f)EELS分析結果をそれぞれ示す.

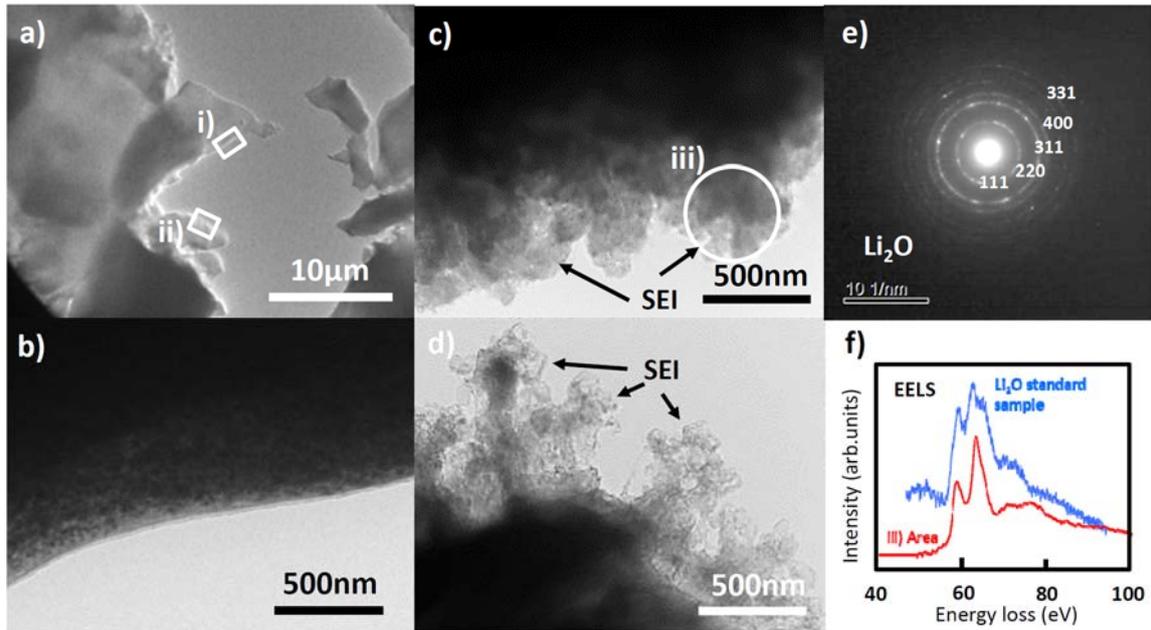


Fig6-10 TEM 像 (a)充電前. (b)充電前の領域(i)拡大像. (c)(b)と同視野における充電後の TEM 像(SOC20%). (d)(a)の領域(ii)における充電後(SOC20%)の拡大TEM 像. (e)(c)の領域(iii)から得られた電子回折像(ED). (f)領域(iii)およびLi₂O標準試料における EELS 分析結果.

観察及び分析は電子線照射後に 60 秒以内で行い, SEI の状態変化がないことを確認した後にデータを得た. Fig.6-10(a)からは, イオンミリング後に薄膜試料に酸化物が形成されていないことが分かり, また Fig.6-10(b)からも, 充電前の Si 表層部がフラットであることから大気非暴露下の試料の取り扱いが適切なことがわかる. 一方, Fig.6-10(c)からは, 充電前と比較して, 試料表面に凹凸が観察され, SEI が局所的に約 800nm の厚さまで形成されていることが分かる. また, Fig.6-10(d)からもわかるように, 観察場所を変えても, 数十 nm の SEI 粒子が Si 負極表面に形成している様子が明らかとなった. Fig.6-10(e)の ED パターンからは, Li₂O(Space group: $Fm\bar{3}m$)の(111)(220)(311)(400)および(331)のデバイリングが観察された. それぞれの面間隔を調べた結果, 0.272nm, 0.166nm, 0.141nm, 0.116nm および 0.106nm であり, 既知として知られる Li₂O の格子間隔とほぼ同じであった. Fig.6-10(f)の EELS 分析の結果, Li₂O の標準試料から得られたスペクトルや Fig.6-5(d)の SEI から得られたスペクトルと類似していることが分かる. つまり, 充電後(SOC20%)の Si 負極表面には SEI として主に Li₂O が形成されていると言える.

以上の結果から、いずれの実験による充電反応においても、Si 粒子負極表面近傍 (Si 粒子直上) には Li_2O が生成しており、充電反応において生成される SEI は主に Li_2O であることが明らかとなった。このことから、上記の Fig.6-5 と Fig6-7 に示した、SOC 40% の FIB による TEM 試料作製条件 (薄膜化) も SEI 観察において適切であったと考えられる。また、Basak らは、 Li_2O_2 の観察では、より低照射が実現できる STEM 観察が適しているとも指摘しており [6.20]、本研究結果からも、TEM 観察中に Li_2O が変質したことから、SOC40% から充放電した Si 負極の STEM-EELS 法による観察方法も適切であったと考えられる。

6.4 まとめ

- 1) Si 負極中の Si 粒子について SEM 観察により充放電後の違いを比較した結果、充電後は、Si 内部には Li 化に伴う線状部位とその周囲に SEI が観察された。満充電 (SOC 100%) 後は SEI の成長と、Si 内部への Li の侵入による膨張により、充電前の形状を維持できずに破壊した。放電後は線状部位や SEI が減少し、Si 内部から Li が脱離していることが確認された。
- 2) SOC 40% の Si 粒子内部に観察された線状部位について BF-STEM および HAADF-STEM 観察を行った結果、Li と Si からなる非晶質相であり、非晶質/結晶界面の固相反応において {111} 間の Si の結合を切る事で結晶構造が壊れて非晶質化が進行して界面移動するレッジ構造が確認された。
- 3) 実電池により充電した SOC 40% の STEM-EELS 分析の結果、Si 粒子負極表面近傍 (Si 直上) には Li_2O が生成しており、SEI は主に Li_2O で構成されていた。Si 粒子表面には、厚さ約 $1\mu\text{m}$ の SEI が観察され、放電後には 200nm 以下まで減少した。放電後の Si 内部には Li を含む線状部位が観察されるものの、充電状態と比較して幅が減少したことから、放電時にも Li イオンは Si 内部の充電経路をたどり、SEI を経由して正極へ拡散すると考えられる。

- 4) HS 型フラットセル内で直接充電した TEM 薄膜 (SOC 20%) の組織観察を行ったところ, SEI は TEM 観察中の電子線照射 (120 秒間) により変質した. SEI の変質が生じない時間内で TEM 観察を行った結果, Si 負極表面に局所的に約 800nm の SEI が観察された. 電子線回折および EELS 分析の結果, SEI は主に Li_2O であることがわかった.
- 5) 実電池により充放電した Si 負極の断面 STEM-EELS 分析の結果 (FIB 法による薄膜作製), および TEM 薄膜に直接充電処理を施した Si 負極の TEM 観察結果から, Si 負極界面近傍 (Si 直上) には Li_2O が生成しており, 充電反応において Si 負極に生成する SEI は主に Li_2O であることがわかった. SEI は電子線照射により変質するため, 低照射が実現できる STEM 観察は適切であると考えられる.

参考文献

- [3.34] R. Noorden: *Nature*. 506 (2014) 26-28.
- [3.35] U. Kasavajjula, C. Wang and A. J. Appleby: *J. Power Sources*. 163 (2006) 1003-1039.
- [3.36] W. Wan, Q. Zhang, Y. Cui and E. Wang: *J. Phys. Cond. Matt.* 22 (2010) 415501.
- [3.37] K. Zhao, W. L. Wang, J. Gregoire, M. Pharr, Z. Sou, J. J. Vlassak and E. Kaxiras: *Nano lett.* 11 (2011) 2962-2966.
- [3.38] M. K. Y. Chan, C. Wolverton and J. P. Greeley: *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 14362-14364.
- [3.39] E. D. Cubuk, W. L. Wang, K. Zhao, J. J. Vlassak, Z. Suo and E. Kaxiras: *Nano lett.* 13 (2013) 2011-2015.
- [3.40] S. W. Lee, M. T. McDowell, J. W. Choi and Y. Cui: *Nano Lett.* 11 (2011) 3034-3039.
- [3.41] Y. Shimauchi, S. Ikemoto, S. Ohmori, T. Itoi: *Mater. Trans.* 11 (2019) 2328-2335.
- [3.42] D. Aurbach: *J. Power Sources*. 89 (2000) 206-218.
- [3.43] P. Verma, P. Maire, P. Novak: *Electrochim Acta*. 55 (2010) 6332-6341.
- [3.44] Y. Wang, S. Nakamura, M. Ue, P. B. Balbuena: *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 11608-11618.
- [3.45] Y. Wang, S. Nakamura, K. Tasaki, P. B. Balbuena: *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 4408-4421.
- [3.46] E. Peled, D. Golodnisky, G. Ardel: *J. Electrochem. Soc.* 144 L208 (1996) DOI: 10.1149/1.1836858.
- [3.47] K. Ushirogata, K. Sodeyama, Z. Futera, Y. Takeyama, Y. Okuno: *J. Electrochem. Soc.* 162 A2660 (2015) DOI: 10.1149/2.0301514jes.
- [3.48] M. Nie, D. Chalasani, D. P. Abraham, Y. Chen, A. Bose, B. L. Lucht: *Physical Chemistry*. 116 (2012) 1256-1266.

- [3.49] X. H. Liu, h. Zhang, L. Zhong, S. Hang, K. Karki, L. Q. Zhang, Y. Liu, A. Kushima, W. T. Liang, W. Wang, J. H. Cho, E. Epstein, S. A. Dayeh, S. T. Picraux, T. Zhu, J/ Li, J. P. Sullivivan, J. Cuming, C. Wang, S. X. Mao, Z. Z. Ye, S. Zhang, J. Y. Huang: Nano lett. 11 (2011) 3312-3318.
- [3.50] Y. Q. Tong, K. Gutjahr, S. Hopfe, U. Gosele, T. H. Lee : Appl. Phys. Lett., 60. (1996), 1390-1392.
- [3.51] Y. Tao, S. Shigeki, T. Ozaki, T. Inamura, H. Yoshida, R. Okuyama: GS Yuasa Technical Report, 10 (2013) 8-15.
- [3.52] P. Niehoff, S. Passerini, M. Winter: Langmuir. 29 (2013) 5806-5816.
- [3.53] S. Basak, J. Jansen, Y. Kabiri, H. W. Zandbergen: Ultramicroscopy 188 (2018) 52-58.

第7章 総括

7.1 LIBの高容量化について

高容量化, 長寿命化が期待される LIB について, 材料に強く依存することを述べた. 負極材料として, Siは従来材である黒鉛に比べ理論的に約 10 倍の容量増が期待できる. 黒鉛については分析的な検証も一部で進んでいるが, Siは十分な知見が得られていないことから, 適切な環境でLIBを作製し, 性能発現に関する基礎的な情報を分析的に検証することが重要であることを整理した.

7.2 大気非暴露環境下での観察・分析技術

LIB の負極に Si を用いた場合の充放電にともなう化学反応を可視化するため, 電子顕微鏡技術について述べた. 適切な条件で観察, 分析することでLiを原子レベルで捉え, 直接分析できる可能性を示唆した.

また, 充放電した LIB について, 特に充電後の負極は空気や水分に短時間で化学反応し物質が変化してしまうため, こうした大気活性な物質を真空装置である電子顕微鏡で取り扱うためにトランスファベッセルが必要であることを述べた.

7.3 Si 負極への充電過程における Li 挿入方位について

Si 単結晶粒子を用いて実際の LIB を作製し, Si への Li の挿入方位と Li 濃化による組織変化を調べた. 電池の解体から, 電子顕微鏡観察に用いる充電状態

の試料作製と顕微鏡への試料移送の一切を大気非暴下にて行い、充電後の Si 粉末について ex-situ 電子顕微鏡観察を行った。得られた結果を以下に示す。

- 6) 4 章 Fig.4-22 に示したとおり、満充電状態(SOC 100%)の炭素負極は 1 分間の暴露で大気と反応した。活性なリチウムを含む負極試料の組織観察においては、大気非暴露による不活性状態を維持する事が重要である。
- 7) Si 負極を充電した結果、電極膜厚は満充電状態(SOC 100%)では充電前(SOC 0%)と比較して約 5~5 倍に膨張した。また、充電深度が増加するにつれてリチウム化に伴い Si 粒子は微粉化し、粒子間および集電薄膜との密着性が低下した。
- 8) SOC 40%の Si 粒子について SEM 観察を行った結果、粒子内には Li 化に伴う線状部位が確認され、互いに平行またはほぼ 90°の角度で方位関係を持って生成した。EBSD 解析の結果、リチウム化により生じた線状部位は(101)に沿って進展しており、Li は Si 結晶の<101>方位に侵入すると考えられる。
- 9) TEM 観察および STEM-EELS 分析の結果、SEM で観察された線状部位は、Li と Si からなる非晶質相であった。HAADF-STEM 観察の結果、充電に伴い Li 原子が Si の Tetrahedral site に入り込み、zigzag chain を切るように{111}間の Si の結合を切る事で結晶構造が壊れて非晶質化すると考えられる。このリチウム化による Li の侵入方位と非晶質化過程は、第一原理計算により提唱されているリチウム化を裏付ける結果だと考えられる。

7.4 Si 負極の充放電反応により生成するSEIの観察について

Si 単結晶粒子を用いた負極膜を作製し、充放電反応による SEI の形成過程と Si 負極の内部組織変化について電子顕微鏡による組織観察を行った結果、以下を明らかにした。

- 6) Si 負極中の Si 粒子について SEM 観察により充放電後の違いを比較した結果、充電後は、Si 内部には Li 化に伴う線状部位とその周囲に SEI が観察された。満充電(SOC 100%)後は SEI の成長と、Si 内部への Li の侵入によ

る膨張により, 充電前の形状を維持できずに破壊した. 放電後は線状部位や SEI が減少し, Si 内部から Li が脱離していることが確認された.

- 7) SOC 40%の Si 粒子内部に観察された線状部位について BF-STEM および HAADF-STEM 観察を行った結果, Li と Si からなる非晶質相であり, 非晶質/結晶界面の固相反応において{111}間の Si の結合を切る事で結晶構造が壊れて非晶質化が進行して界面移動するレッズ構造が確認された.
- 8) 実電池により充電した SOC 40%の STEM-EELS 分析の結果, Si 粒子負極表面近傍 (Si 直上)には Li_2O が生成しており, SEI は主に Li_2O で構成されていた. Si 粒子表面には, 厚さ約 $1\mu\text{m}$ の SEI が観察され, 放電後には 200nm 以下まで減少した. 放電後の Si 内部には Li を含む線状部位が観察されるものの, 充電状態と比較して幅が減少したことから, 放電時にも Li イオンは Si 内部の充電経路をたどり, SEI を経由して正極へ拡散すると考えられる.
- 9) HS 型フラットセル内で直接充電した TEM 薄膜 (SOC 20%)の組織観察を行ったところ, SEI は TEM 観察中の電子線照射 (120 秒間)により変質した. SEI の変質が生じない時間内で TEM 観察を行った結果, Si 負極表面に局所的に約 800nm の SEI が観察された. 電子線回折および EELS 分析の結果, SEI は主に Li_2O であることがわかった.
- 10) 実電池により充放電した Si 負極の断面 STEM-EELS 分析の結果 (FIB 法による薄膜作製), および TEM 薄膜に直接充電処理を施した Si 負極の TEM 観察結果から, Si 負極界面近傍 (Si 直上)には Li_2O が生成しており, 充電反応において Si 負極に生成する SEI は主に Li_2O であることがわかった. SEI は電子線照射により変質するため, 低照射が実現できる STEM 観察は適切であると考えられる.

7.5 今後の展望

Si 単結晶粒子を用いて LIB を作製し, 充電時における Si への Li 挿入方位, 充放電過程における SEI の物質変化を明らかにした. LIB 作製から観察および分析まで一連の工程で大気に触れずに試料を取り扱い, 適切な条件により観察, 分析することで明らかにできた事実である. これまで計算科学により推定されていたこ

とが, 分析的に検証できたことは有益であると考える.

LIB において高容量化は必須の課題であり, 負極材料として Si は大きな期待がもたれる. 今後 Si 負極を実用化するにあたり, 粒子サイズや材料の異方性などを考慮し, 電極の構造設計を改善するなど, 開発の方向性に対する基礎的な情報提供に貢献できたと考える. 非晶質 Si や Si 化合物, 表面被覆処理, 複合材料などに対する同様な追加検証も, 積極的な利用を推進するための実験として効果的と考えられる. 自身や後継による追加研究も踏まえ, LIB 性能および信頼性向上に大いに期待する.

謝辞

本論文は、著者が千葉大学博士後期課程に2017年(平成29年)4月にJFE テクノリサーチ株式会社にて在職のまま入学し、共同研究者とともに同社での実験結果をもとに成果をまとめたものである。会社として支援して下さった松岡才二社長をはじめ諸先輩に対して、この場を借りてあらためて感謝申し上げます。企業活動の傍ら論文を書くことの難しさを踏まえ、多くのご指導をいただきました。同僚には温かい激励ももらいました。何とか完成に至ったのも、皆さまのおかげです。深く感謝いたします。

主指導教官である糸井 貴臣 教授には、入学時より研究成果のまとめ方や論文執筆に至るまできめ細かいご指導を賜りました。心から感謝の意を表します。また、学位論文審査に際して多大なるご尽力と的確なご助言をいただきました主査である魯 云 教授に感謝の意を表します。同様に田中 学 教授および松坂 壮太 准教授より貴重なご指導を賜りました。感謝申し上げます。

本研究は、大森 滋和氏(現 JFE テクノリサーチ株式会社)、池本 祥氏(同)と進めました。また、研究成果の多くは波内 祐美子氏(当時同社在職)と多くの議論のもとに試行錯誤を続けた結果です。共同研究者と元共同研究者である波内 祐美子氏の協力なしには成しえなかった成果であり、心から感謝の意を表します。

最後に、長い時間学生を続けることを温かく見守ってくれた妻と子供たちに感謝します。

2021年8月

島内 優

付録

本研究に関する投稿論文

- Yutaka Shimauchi, Sachi Ikemoto, Shigekazu Ohmori, and Takaomi Itoi,
Ex Situ Electron Microscopy Study of the Lithiation of Single-Crystal Si Negative Electrodes during Charge Reaction in a Lithium-Ion Battery :
Materials Transactions, Vol. 60, No. 11 (2019) pp. 2328 to 2335.

- 島内 優, 池本 祥, 大森 滋和, 糸井 貴臣,
リチウムイオン 2 次電池におけるシリコン負極の充放電反応により生成する固体電解質界面膜の大気非暴露電子顕微鏡観察
日本金属学会誌 第 84 巻 第 12 号(2020)pp. 382-390.

- 島内 優, 池本 祥, 大森 滋和, 糸井 貴臣,
リチウムイオン電池における単結晶シリコン負極の充電反応によるリチウム化の大気非暴露電子顕微鏡観察
日本金属学会誌 第 85 巻 第 5 号(2021)pp. 182-189.

- Yutaka Shimauchi, Sachi Ikemoto, Shigekazu Ohmori, and Takaomi Itoi,
Ex situ electron microscopy study of solid electrolyte interphase formed by charge-discharge reaction of silicon negative electrode in lithium-ion secondary battery :
Materials Transactions, (Accepted)

本研究に関する受賞

- 第 69 回 日本金属学会組織写真賞 優秀賞(2019 年 3 月 20 日)
リチウムイオン電池 Si 単結晶負極を用いた充電反応による Li 侵入方位の可視化
島内 優, 池本 祥, 大森 滋和, 糸井 貴臣,
- 第 68 回 日本金属学会論文賞 受賞論文 (2020 年 9 月 15 日)
Ex Situ Electron Microscopy Study of the Lithiation of Single-Crystal Si Negative Electrodes during Charge Reaction in a Lithium-Ion Battery
島内 優, 池本 祥, 大森 滋和, 糸井 貴臣

第69回 日本金属学会金属組織写真賞 優秀賞 (2019年3月20日)

〔第3部門〕 リチウムイオン電池 Si 単結晶負極を用いた充電反応による Li 侵入方位の可視化

JFE テクノリサーチ株式会社 島内 優君 大森 滋和 池本 祥君
千葉大学 糸井 貴臣 君

電気自動車や携帯機器向けのリチウムイオン電池は、エネルギー密度向上が強く期待されているため、従来の黒鉛材料に比べ体積密度で約10倍の容量増が期待できる Si 系材料の実用化開発が旺盛である。従って、Li を収蔵する高容量負極材の活用は必須であり実用化のための基礎研究が望まれている。これまで Si への充電による Li の侵入については理論計算¹⁾や NMR 分析²⁾、特殊な電極構造を用いた実験³⁾によって考察されているが、実電池を用いた電子顕微鏡による可視化は報告例がない。充電状態を維持した電極を電子顕微鏡で観察するには、試料作製から観察まで一貫して大気非暴露下で取り扱うことや適切な条件設定が重要であり、種々検討の結果を踏まえて実験した結果を以下に示す。

図1に充電率40%の Si 単結晶負極の断面 SEM 像とその EBSD 解析結果を示す。SEM 像より Si 単結晶には筋状に見える線状痕跡が確認できる。EBSD による方位解析結果から線状痕跡は[101]方位に並行に生じていることが確認できる。図2には同様に断面を STEM 観察した結果と EELS 法により面分析を行った結果および、線状痕跡(反応相)の電子線回折像を示す。EELS の結果から図1に示す線状痕跡部には Li が存在し、電子線回折像から Si は非晶質化していることが確認できる。図3は線状痕跡部の TEM および HAADF-STEM 像を、また図4には図3(c)の HAADF-STEM 像を FFT 処理した画像を示す。これらの結果から、充電にもよらない Si 単結晶に対して Li イオンが Tetrahedral Site に入り込み、ZigZag chain を切るように(111)間の Si 結合を切る事で結晶構造が壊れ、やがて Li 濃度が増加してアモルファス化すると考えられる。

本研究では、実電池を充電し、大気非暴露下で顕微鏡観察できる試料を作製し、SEM-EBSD 解析、そして高分解能 HAADF-STEM 観察まで行うことで、これまで別手法で考察された知見を直接観察により裏付けることができた。

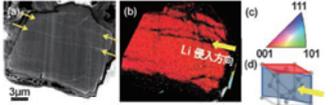


図1 充電率40%の Si 単結晶負極の断面 SEM 像および EBSD による結晶方位解析像。充電により生じた線状痕跡は結晶方位依存性があり[101]方位に並行である。

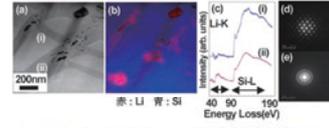


図2 充電率40%の Si 単結晶負極の STEM-EELS 面分析結果。SEM で観察された線状痕跡には Li が存在して非晶質化している。

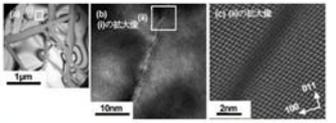


図3 充電率40%の Si 単結晶負極の (a), (b)TEM 像(a), (b)および (c)HAADF-STEM 像。
□内に観察された線状痕跡では、Li の挿入により Si の結晶構造が乱れ(壊れ)ていることがわかる。

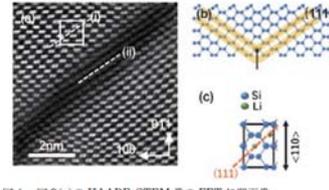
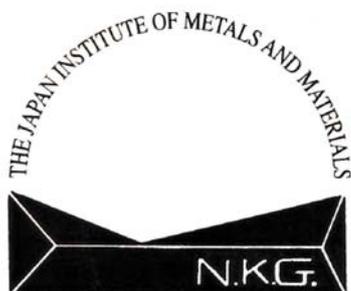


図4 図3(c)の HAADF-STEM 像の FFT 処理画像。線状痕跡は[110]方位に並行して(111)を縫うように生じている。

文献
(1) M. K.Y.Chan, *et al.*: J. Am. Chem. Soc., **134**(2012), 14362-14373.
(2) B. Key, *et al.*: J. Am. Chem. Soc., **131**(2009), 9239-9249.
(3) S. Woo Lee, *et al.*: Nano Lett., **11**(2011), 3034-3039.





論 文 賞

島 内 優 殿

組織部門

論文題目 *Ex Situ* Electron Microscopy Study of the Lithiation of Single-Crystal Si Negative Electrodes during Charge Reaction in a Lithium-Ion Battery

著 者 島 内 優 池 本 祥 大 森 滋 和
糸 井 貴 臣

日本金属学会は2019年において、
本学会誌または欧文誌に発表され
た論文中、上記論文を特に優秀なも
のと認め、ここに日本金属学会論文
賞を贈る。

2020年9月15日

公益社団法人 日本金属学会会長

高 梨 弘 毅

