

リチウムイオン電池次世代 Si 負極材料の微細構造解析

Microscopic Structural Analysis of Advanced Anode Material for Lithium Ion Battery

大森 滋和 OHMORI Shigekazu JEE テクノリサーチ ソリューション本部 (千葉) 電池・材料解析評価センター
島内 優 SIMAUCHI Yutaka JEE テクノリサーチ ソリューション本部 (千葉) 電池・材料解析評価センター長
池本 祥 IKEMOTO Sachi JEE テクノリサーチ ソリューション本部 (川崎) ナノ材料評価センター

要旨

電子顕微鏡を用いて Si 負極材料の充放電反応における微細構造解析を行なった。初期の充電反応における Si 負極の形態観察から、Li イオンの吸蔵は均一ではなく Si [101] 方向へ Li-Si 合金化反応を伴いながら進行することが電子線後方散乱回折法を用いた結晶方位解析より判明した。さらに、Si 負極表面に生成する固体-電解液界面相(SEI)の構造分析を行なうため、新しい分析法を開発した。透過電子顕微鏡 (TEM) 観察用に加工した薄膜化電極 (Si ナノエッジ) の *ex-situ* 分析によって、充電反応で生成する SEI の主成分は Li_2O であることを電子回折と電子エネルギー損失スペクトル分析から明らかにした。

Abstract:

JFE Techno-Research has studied the microscopic structure of silicon anode at the charging state by electron microscopy measurements. Li absorption reaction into Si particle was carried out with inhomogeneous manner. Li insertion route into Si crystal was determined to [101] direction by electron backscatter diffraction measurement. In addition, JFE Techno-Research has developed a novel *ex-situ* observation technique for analyzing formation of the solid electrolyte inter-phase (SEI) on Si anode at the charging state. From electron diffraction and electron energy loss spectrum measurements of nano-scaled Si edge, which have been fabricated by Ar ion milling pre-processing, Li_2O was determined as the main component of produced SEI under charging reaction.

1. はじめに

リチウムイオン二次電池の高性能化に向けた開発¹⁾のなかで、負極では現行の黒鉛系材料に比べて飛躍的な高容量化が期待できる合金系材料の研究開発が進められている。中でも Si 負極は黒鉛の 10 倍の理論容量を持つため、次世代材料として期待され、一部実用化が進んでいる。

しかし、Si 負極は黒鉛に比べ、充放電時に容量劣化を起こしやすいことが知られている。そのメカニズムは、活物質である Si へ Li の吸蔵脱離を繰り返すうちに Si が微粉化し、活物質へ電氣的に接触できなくなり、容量劣化につながると考えられている。このため、薄膜 Si、Si ナノチューブ、SiO 材料²⁾などを用いてサイクル特性を改善させる試みがなされてきた。しかしながら、Si 活物質への Li の吸蔵や放出に関する解析の多くは電気化学特性による評価に留まり、物理解析手法による解析例は少なく、詳細な Li 吸蔵や放出の過程は明らかにされてこなかった。

また、Si 負極にも黒鉛系材料と同様に、初期の容量劣化を伴って、電解液の分解により活物質表面に固体-電解液界

面相 (SEI: Solid electrolyte interphase) を形成することが知られている³⁾。しかしながら、黒鉛系材料では SEI が以降のさらなる電解液の分解を防ぐ保護膜として機能すると考えられている一方で、Si 負極については SEI の形態や充放電に対する負極への影響がまだ明らかでなかった。

そこで、充放電時のミクロな構造変化を物理解析することで、Si 負極の Li 吸蔵や放出のメカニズムを解明することを検討した。本報告では、充電時における Li イオンの Si 負極への吸蔵構造を走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning electron microscopy) で観察し、後方散乱電子回折 (EBSD: Electron backscatter diffraction) 法にて Si 結晶の結晶方位との関係を調べた。

さらに、Si 表面に形成される SEI を球面収差補正走査型透過電子顕微鏡 (Cs 補正 STEM: Spherical aberration corrected scanning transmission electron microscopy) で観察するための新しい *ex-situ* 分析法を開発した。これまでは、負極活物質表面に生成した SEI を観察するには、TEM 観察できる厚みまで薄膜化加工した試料を分析しており、加工時のダメージにより SEI の成分が変性したり、損傷・消失したりする恐れがあった。そこで、今回は、あらかじめ集束イオンビーム (FIB: Focused ion beam) 加工で作製した薄

膜化電極 (Si ナノエッジ) に対して充電前後での TEM 観察を行なうことで、加工時の影響を排除した状態で Si 負極の充放電前後の SEI の状態を観察・分析することに成功した。この新手法を用いて、Si 活物質上に生成した SEI を観察・分析した結果を報告する。

2. 実験方法

Li を吸蔵した Si 負極の微細構造を分析するために、以下に示す試料を作製した。Si 単結晶粉末 (平均粒径: 数マイクロメートル): アセチレンブラック (AB: Acetylene black): ポリフッ化ビニリデン (PVdF)=80:10:10 mass% の混合物に N メチルピロリドン (NMP) を加えて混合したものを、Cu 集電体箔 (20 μm 厚) に塗布・乾燥後、プレスして負極電極とした。負極膜厚は Si 粉末が単層に並ぶように 10 μm 以下とした。電解液に 1 mol/l LiPF_6 (EC:DEC=1:1 v/v%) 電解液を、対極に Li を用いてコイン電池を作製した。作製した電池に対して定電流充放電試験を行ない、充電深度 (SOC: State of charge) 0, 20, 40, 60, 80, 100% の Si 負極を準備した。充放電後のコイン電池を Ar グローブボックス中で解体し、充電状態の負極電極を回収し、イオンミリング装置で断面加工して、負極断面の SEM 観察を行なった。また、SOC 40% の負極断面に対して EBSD 解析を実施した。さらに、SOC 40% の試料と、SOC 40% から 1.5 V (v.s. Li) まで放電した負極試料について、FIB 加工で薄膜試料を作製して、Cs 補正 STEM 観察および電子エネルギー損失スペクトル (EELS: Electron energy loss spectrum) を取得した。

一方、SEI の微細構造を分析するために、負極の組成を Si 粉末: AB: PVdF=76:12:12 wt% に設定し、負極の単位面積当たりの重量は約 2.06 mg/cm^2 とした電極を作製した。直径 3 mm ϕ に打ち抜いた負極に対して、Ar イオンを斜め照射することで、電極の一部を薄膜化加工した電極を作製した。加工後に TEM 観察で分析位置を決定した後、薄膜化電極を用いて電池を作製し SOC 25% まで充電を行なった。充電後に電池から薄膜化電極を取り出し Cs 補正 STEM 観察によって形態観察、電子回折測定および EELS 分析を行なった。

なお、電池作製・解体・試料加工・観察は、すべて大気非暴露環境下で実施した。

3. 実験結果

3.1 Li を吸蔵した Si 負極の微細構造解析

写真 1 に SOC 0, 40, 100% における Si 負極断面の SEM 観察結果を示す。Si 負極は、SOC 0% から 100% にかけて膜厚が 5 倍程度増大していた。SOC 40% 以上では、Si 結晶の形状が崩れ粒子間に数マイクロメートルから数十マイクロメートル程度の空隙が多数現れていた。また、負極膜が集

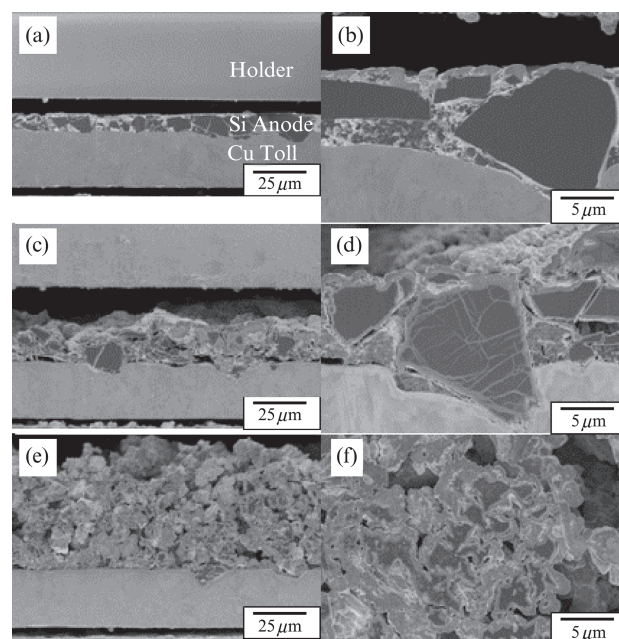


写真 1 SOC 0% ((a), (b)), 40% ((c), (d)), 100% ((e), (f)) での Si 負極断面像

Photo 1 Si Anode images at state of charge (SOC) 0% ((a),(b)), 40% ((c),(d)), 100% ((e),(f))

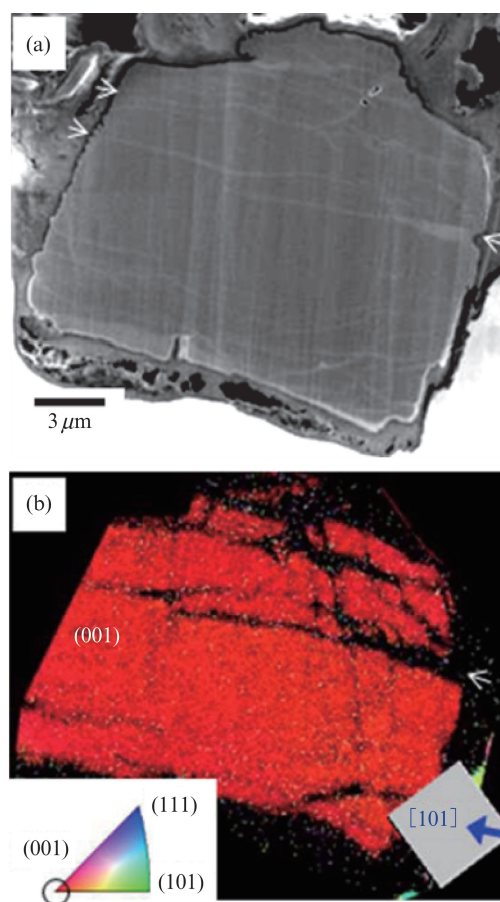


写真 2 SOC 40% 充電後の Si 結晶の SEM 像 (a) および EBSD マップ (b) (逆極点図と [101] 方向を図中に記載)

Photo 2 Scanning electron microscopy (SEM) image (a) and electron backscatter diffraction (EBSD) map (b) with inverted pole figure and [101] of Si crystal after charged at state of charge (SOC) 40%

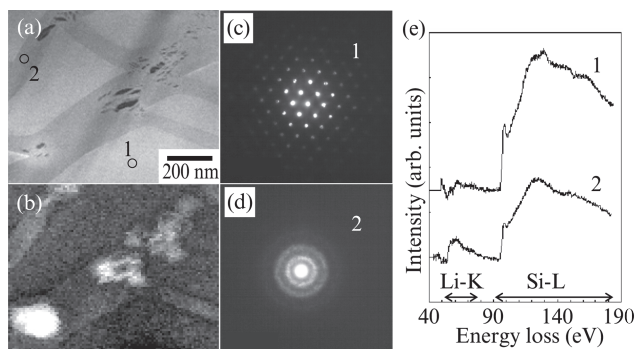


写真3 SOC40%充電後のSi結晶の(a) STEM像と(b) Li-K EELS マッピング, 点1, 2の(c, d) 回折図形と(e) EELS スペクトル

Photo 3 (a) Scanning transmission electron microscopy (STEM) image, (b) mapping of Li-K (Electron energy loss spectrum: EELS), and (c), (d) diffractions with (e) EELS spectra at points 1, 2 for Si anode (State of charge (SOC) 40%)

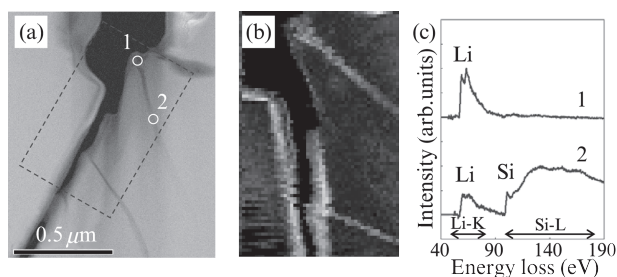


写真4 SOC40%から0%へ放電後のSi結晶の(a) STEM像と(b) Li-K EELS マッピング, 点1, 2の(c) EELS スペクトル

Photo 4 (a) Scanning transmission electron microscopy (STEM) image, (b) mapping of Li-K (Electron energy loss spectrum: EELS), and (c) EELS spectra at points 1, 2 for Si anode after discharged from state of charge (SOC) 40% to 0%

電体箔から剥離している部分も存在した。SOC40%では、Si結晶の形状を保っているものの、活物質周縁部や内部にコントラストが異なる変性部が出現した。変性部はSi結晶表面から活物質内部に向かって一様に広がるのではなく、数百ナノメートル以下の幅で網目状に形成されていた。

写真2にSOC40%のSi結晶に対して、EBSD解析を行なった結果を示した。分析を行なったSi結晶の断面は、(001)面であった。結晶方位を解析することで、Si結晶に観測された線状の変性部は[101]方向に発達していることが明らかとなった。

一方、SOC40%のSi負極の環状暗視野(ADF: Annular dark field)-STEM観察結果(写真3)においてもSEM観察結果と同様に、コントラストの異なる網目状組織が観察された。網目状組織の幅は数十ナノメートルから数百ナノメートルであった。組織内部には亀裂が発生しており、Li-K EELS面分析結果(写真3(b))から亀裂の近傍ではLi濃度が特

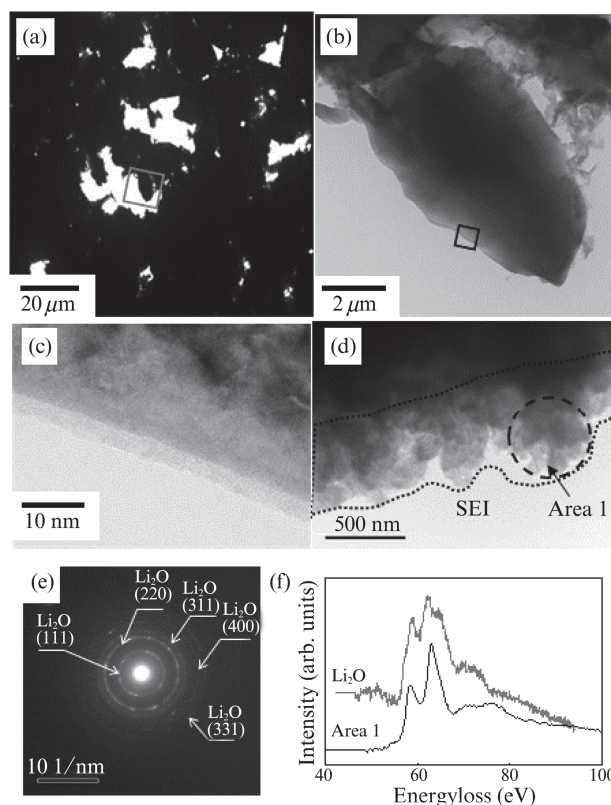


写真5 充電反応前(a)~(c)と反応後のTEM像(d)およびSEI領域の電子線回折図形(e)およびLi-K EELS スペクトル(f)

Photo 5 Transmission electron microscope (TEM) images of Sinano-edge before (a)~(c) and after (d) charging reaction with (e) diffraction and (f) EELS spectrum of (1) solid electrolyte inter-phase (SEI) region with (2) reference Li_2O

に高い領域が見出された。また、網目状組織の構成元素はEELS分析(写真3(e))によりLi-Siと判明した。電子回折測定(写真3(c, d))から網目状組織は非晶質と判明した。また、網目状組織の外側ではLiは検出されず結晶構造もSi結晶と一致することが分かった。

SEMおよびSTEM観察結果をまとめると、Liイオンは充電反応の初期段階においてSi[101]方位から優先的に挿入され、網目状のLi-Si合金層を形成していくことが明らかになった。

写真4にSOC40%から0%まで放電後のSi負極のSTEM観察結果を示す。ADF-STEM像において、幅数ナノメートル程度に筋状に変性部が観察され、Li-K EELSスペクトル形状(写真4(c)中の2)からLi-Si相と判明した。このことから、SOC40%の充電で生じたLi-Si相のLiは、放電時にすべて放出されず数ナノメートル幅のLi-Si相として残留したと考えられた。網目状組織の活物質表面近傍領域1は、幅が内部よりも広がっており、EELSスペクトルにおいてSi-Lが観察されないことやEDX分析でOが検出されるなど、SEIと推定される成分となっていた。

3.2 Si 負極 SEI の微細構造解析

SEI 観察用に作製した充電前の薄膜化負極の TEM 観察結果を写真 5 に示す。薄膜化電極の中央部 (a) は部分的に貫通していた。薄膜化電極上の貫通部に見られた Si 結晶粒子 (b) の一部を拡大すると (c) Si の格子像も観察され、TEM による SEI の観察に適した Si ナノエッジが形成されていることが確認できた。

次に、この Si ナノエッジを含む薄膜化電極に対して、SOC 25%まで充電を行なった後に、Cs 補正 STEM で観察した結果を写真 5 (d) に示した。Si 活物質の表面には、SEI が形成している様子が確認できた。SEI は均一な層でなく、Si 活物質上にランダムに成長しており、厚みは約 500 nm であった。SEI 中の Area 1 について電子回折測定を行なったところ、微結晶を示す回折リングが得られた (e)。各回折リングは、 Li_2O の各面間隔と誤差 2%以内で一致した。また、Area 1 の EELS 分析を行なった結果、60 eV 付近に Li-K の吸収端が検出された ((f) スペクトル 1)。この Li-K プロファイルは Li_2O 標準試料のスペクトル ((f) スペクトル 2) や、既報の Li_2O スペクトル⁴⁾とも非常によい一致を示し、Si 負極表面には Li_2O が SEI として生成していることが明らかになった。一方、SEI の EDX 分析結果からは、O とともに Si, C, F も僅かに検出されており、SEI は Li_2O のみからなるのではなく、上記元素を含む化合物の複合構造であることが示唆された。

4. 考察

実験結果から、Si 負極における Li イオンの充放電過程を考察する。Li イオンは、充電初期においては Si 結晶中に均質に吸蔵されるのではなく、Si 結晶の [101] 方位に網目状に Li-Si 合金を形成しながら内部へ進入していくことが判明した。SOC 40%では、Si 結晶は幅数十~数百ナノメートルの網目状の Li-Si 組織でいくつかのドメインに分断されており、Li-Si 層には微粉化の前駆現象と考えられる Li のさらなる高濃度化と亀裂の発生が確認された。さらに充電反応が進むと、Si 結晶構造は不明瞭になり、微粉化とが進行していく様子が確認できた。その結果、Si 結晶の一部は集電体箔からの電氣的接続が失われて不可逆容量になると考えられる。

また、Si が結晶構造を維持している SOC 40%から 0% (1.5

V vs. Li) まで放電処理を行なったとしても、網目状の Li-Si 組織は数ナノメートル程度の幅で残留していることが今回確認できた。網目状組織の表面近傍部には Li, Si の他に O が検出され、SEI が表面だけでなく網目状組織を通じて結晶内部へ侵入していると考えられる。この SEI の形成が、結晶内部の Li-Si 相の残留と Si 結晶の微粉化を助長する要因となっていると推定される。

そこで、SEI の正確な形態観察を行なうために、TEM 観察用に加工した薄膜化電極を作製し、充電反応時の *ex-situ* 分析を行なったところ、SOC 40%充電後の Si 表面には、 Li_2O 微結晶の集合体を主成分とする SEI が不均一に形成することが判明した。一方、SEI の組成として Li, O とともに Si, C, F も僅かに検出されているため、SEI はこれらの複合物であることが判明した。

5. おわりに

JFE テクノリサーチでは Si 負極の充放電反応における微細構造変化を物理解析することで、充電初期における Li 吸蔵反応は Si 結晶方位に選択的であることを EBSD 解析などから明らかにした。さらに、一方で、今回新たに TEM による SEI の *ex-situ* 分析法を開発し、Si 表面に生成する SEI の主成分は Li_2O 微結晶であることを明らかにした。

これからも、次世代の負極材料として期待される Si 負極の可能性と課題を、構造解析より明らかにしていきたい。

参考文献

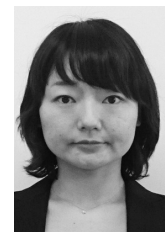
- 1) 河本洋. 自動車用高出力・大容量リチウムイオン電池材料の研究開発動向. 科学技術動向. 2010.
- 2) 電気化学会 電池技術委員会. 電池ハンドブック. オーム社, 2010.
- 3) Schroder, K. W.; Colio, H.; Webb, L. J.; Stevenson, K. J. J. Phys. Chem. C. 2012, vol. 116, p. 19737.
- 4) Cosandey, F.; Su, D.; Sina, M.; Pereira, N.; Amatucci, G. G. Micron. 2012, vol. 43, no. 1, p. 22.



大森 滋和



島内 優



池本 祥