

(論文)

リチウムイオン電池材料の充放電中挙動のその場観察技術

In-situ Observation of Lithium-ion Battery Material during Charging and Discharging Processes



鈴木康平*¹ (博士(工学))
Dr. Kohei SUZUKI



岡本嘉紀*²
Yoshinori OKAMOTO



射場邦夫*³
Kunio IBA



中道大介*³
Daisuke NAKAMICHI

Lithium-ion batteries have been implemented for numerous applications, including portable electronic devices and electric vehicles. There is a continuous demand to increase cell capacity, particularly in the automobile industry. A great deal of effort has been made to explore novel battery materials and structures that meet the demand. In this situation, an in-situ observation technique was expected to be an effective tool to accelerate research and development. To realize this expectation, we developed a novel in-situ observation technique by using a scanning electron microscope (SEM) and specimen holder with build-in charge/discharge circuit. An experimental observation was conducted by using silicon anode/solid state electrolyte (SE)/lithium cathode structure. It was observed that the anode layer expands in thickness by a factor of 2.5 after 24 hours of charging with $0.4\text{mA}/\text{cm}^2$ of current density. It was also revealed that the expansion is due to the formation of a Li-Si alloy layer at the Si/SE interface and the morphology of the unreacted Si layer remained unchanged. Another experimental observation was made by using Lithium/solid electrolyte/Lithium stack. A growth of lithium whiskers from Li-saturated solid state electrolyte was successfully observed in real time.

まえがき = リチウムイオン二次電池 (以下、リチウムイオン電池という) はその高容量、高エネルギー密度ゆえ、スマートフォンに代表される携帯型電子機器のみならず、電気自動車などの駆動用エネルギー源としてもその用途が拡大している。その一方で、さらなる大容量化への要求は強く、リチウムイオン電池の構成部品や構造の研究開発が現在も続けられている。このような状況下、旺盛な解析需要に対応すべく、(株)コベルコ科研 (以下、当社という) では様々な分析技術の開発に取り組んできた。本稿では、リチウムイオン電池を充放電しながら電極材料の観察を行う「その場観察」技術について述べる。

1. リチウムイオン電池の観察技術

リチウムイオン電池では、電極活物質内のリチウムが電解質中を移動して対極の活物質中に輸送されることで充放電が行われる。ここで、正極活物質としてはコバルト酸リチウム、負極にはグラファイト、電解質としてはエチレンカーボネートなどの有機溶媒にヘキサフルオロリン酸リチウムなどを溶解させたものが一般的に用いられている。リチウムイオン電池の性能向上には正極や負極を構成する材料の高性能化が必須であり、近年では負極材料としてシリコンやすずを用いる試みのほか、電解液に代えて固体電解質を用いる全固体電池の開発も進められている。

これらの新たな材料、構造を開発するなかでは様々な異常現象や劣化に遭遇する。それらの原因を解析して克服するには、材料分析技術、とりわけ電子顕微鏡による

形態観察が不可欠である。

1.1 走査型電子顕微鏡によるリチウムイオン電池の観察技術

走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, 以下SEMという) は最も一般的な構造解析手法の一つであり、材料研究の現場において広く用いられている。しかしながら、リチウムイオン電池のSEM観察を行う際には、一般的な材料の場合とは異なる特別な注意が必要となる。リチウムイオン電池材料のSEM観察を行うのは、新しい材料を使って試作した電池、あるいは耐久試験によって劣化した電池の評価の一環として行う場合がほとんどである。このため、観察に先立ってリチウムイオン電池を解体し、電極材料を取り出す作業が必要となるが、リチウムは非常に活性な元素であり、大気中の水分や二酸化炭素と容易に反応して変質する。これを避けるためには、一連の工程において試料 (リチウムイオン電池) を大気に暴露させることなく、真空中もしくは不活性ガス雰囲気中で所要の作業を実施しなければならない。そのため当社では、高純度アルゴン雰囲気のグローブボックス (図1) を複数保有している。

試料の変質を防ぐため、グローブボックス内の露点を -80°C 以下、酸素濃度を 0.1ppm 以下に保っている。また、解体作業中に正極と負極を接触させると大きな短絡電流が流れ、最悪の場合には発火に至ることもあるため、作業には高度な熟練を要する。リチウムイオン電池電極の観察を行う際、リチウムイオンの輸送方向である厚さ方向の観察が必要になる場合がある。その場合は電

*¹ (株)コベルコ科研 エレクトロニクス事業部 *² (株)コベルコ科研 エレクトロニクス事業部 物理解析センター *³ (株)コベルコ科研 LEO事業本部 技術部



図1 電池解体用グローブボックスの外観
Fig. 1 Grove box for disassembling lithium ion battery cell

極試料の断面加工を行うが、水分との反応が懸念される一般的な湿式研磨を用いることはできない。このため、アルゴン雰囲気中での切断やイオンミリング法による断面加工を用いる。

このようにして調製を行った試料は専用の気密試料台に封入され、SEMに搬送される。SEMについてもリチウムイオン電池の観察に対応した大気非暴露仕様の装置(図2)が必要である。試料を搭載した気密試料台は蓋を閉じた状態でSEMのロードロック室に導入され、予備排気される。ロードロック室の上方には先端はおねじになっているロッドとつまみとが設けられており、予備排気が完了するとロッド先端のおねじを気密試料台の蓋に設けられたためねじにねじ込み、ロッドを上方に引き上げることによって気密試料台の蓋を開ける。その後、試料挿入棒によって試料台のみを鏡筒に導入する。以上の手順により、試料を大気に触れさせることなくSEMに導入することができる。

1.2 リチウムイオン電池のその場観察

その場観察とは、観察装置の中で試料に反応を生じさせ、その様子をリアルタイムに観察することである。その場観察の利点としては、

- ①同一箇所における反応の推移を観察できる
- ②時間の経過と反応の進展の相関が分かる

ことが挙げられ、その結果として現象の理解が格段に進む。とりわけリチウムイオン電池においては、充放電に伴う電極材料の変質や劣化のメカニズム解明に大きな威力を発揮すると期待される。その一方で、電子顕微鏡に代表される観察装置の多くは真空機器であり、その中に反応を持ち込むには様々な困難を伴う。

1.3 リチウムイオン電池のその場観察用SEM試料台の開発

リチウムイオン電池のその場観察を行うためには、

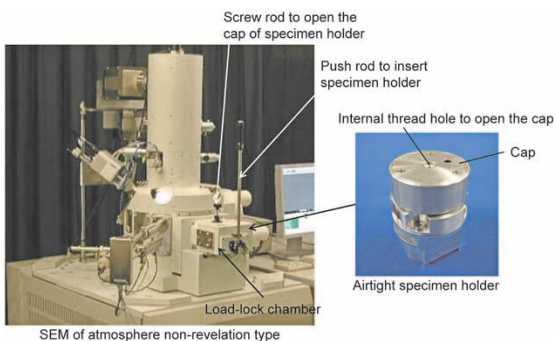


図2 大気非暴露仕様の走査型電子顕微鏡(左)と気密試料台(右)
Fig. 2 SEM of atmosphere non-revelation type (left) and airtight specimen holder (right)

SEM中のリチウムイオン電池試料に対して何らかの方法で電流を流して充放電しなければならない。最も簡単な方法としてはSEM外部に充放電装置を設置し、SEM本体に設けた電流導入端子を介して試料と接続する方法が考えられる。しかし、試料は気密試料台の中に封入されているため、外部機器と電氣的に接続するための機能が必要になる。市販の装置にはそのような機能を備えたものはなく、また既存装置を活用するにはSEM本体の大規模な改造が必要になるため、多額の費用がかかるという問題に直面する。

そこで当社は、気密試料台の内部に超小型の充放電回路を組み込むことで上記の問題を解消する方法を考案した¹⁾。ここで問題となった点がある、すなわち、SEM観察中の試料台は真空中に置かれることから、その内部に組み込まれている充放電回路を構成するICや抵抗、コンデンサなどの電子部品も真空中に置かれることになる。一方でこれらの電子部品は一般に、真空中での動作が保証されていないため、充放電回路は大気圧中に置かなければならないという点である。そこで、気密試料台を上部の試料室と下部の回路室とに分け、回路室を気密構造としてSEM装置内でも大気圧を維持できるようにした。図3にその概念図を示す。

この機能を具体化させるための詳細設計を行い、その場観察用SEM試料台(以下、試料台という)を製作した(図4)。試料台の外形は、当社が保有する走査型電

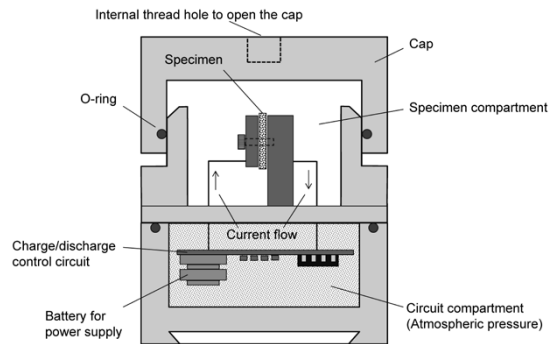


図3 充放電回路を内蔵した試料台の概略図
Fig. 3 Schematic diagram of SEM specimen holder with a built-in charge/discharge circuit

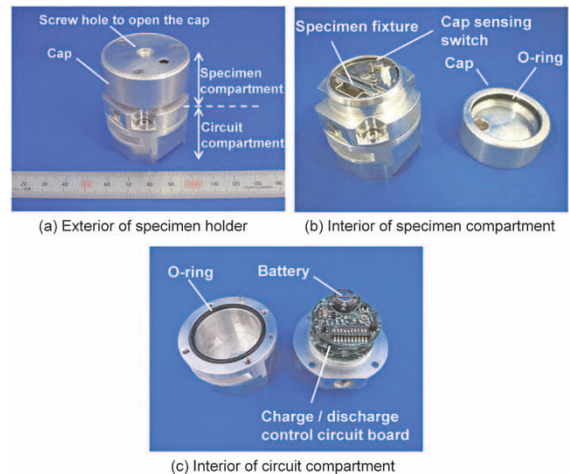


図4 その場観察用SEM試料台
(a) 外観 (b) 試料室の内部 (c) 回路室の内部
Fig. 4 In-situ SEM specimen holder with built-in charge/discharge circuit

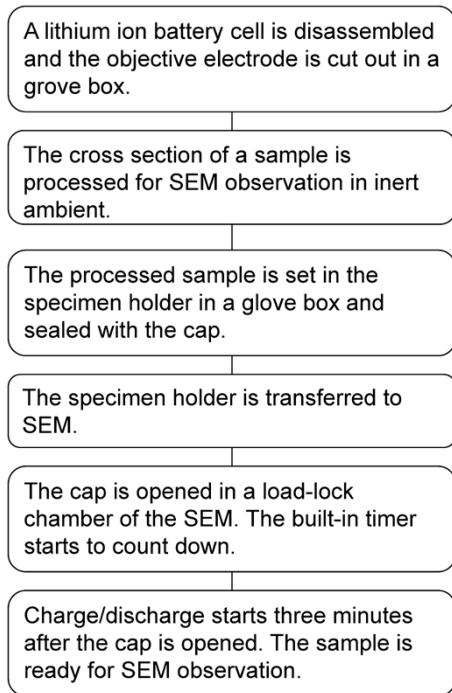


図5 リチウムイオン電池のその場観察の作業フロー
Fig. 5 Operation sequence of in-situ SEM observation

子顕微鏡の大気非暴露型純正試料台と同一となるように設計した。先に述べたように試料台は、観察試料を固定する試料室、試料室を気密封止するための気密蓋、および充放電回路を実装した回路室から構成されている。試料室の内部には試料を固定するための押さえ板があり、これは試料を充放電回路に接続するための電極を兼ねている。この位置への観察試料の取り付けを図1で示したグローブボックスの中で行い、気密蓋を閉じた状態でSEMに搬送する。試料室には気密蓋の開閉を検知するスイッチを設けているが、この機能については後述する。回路室の内部には電源となるコイン電池、充放電制御回路、過電圧・過放電保護回路などを搭載した回路基板を収めている。わずか10cm³足らずの空間にこれらを実装する必要があるため、1005サイズ(1.0×0.5mm)の極小チップ抵抗や携帯電話などで使用される電源監視ICなどを採用することによって小型化を図った。充電/放電の切り替えおよび充放電電流の設定は回路基板上のディップスイッチにより行う。先に述べたように回路室は大気圧となっているため、真空中に置かれる試料室との隔壁に設けた貫通端子によって観察試料との電気的な接続を行っている。

リチウムイオン電池のその場観察においては、試料の経時変化を正確に把握するため、充放電を開始するタイミングと観察を開始するタイミングを一致させる必要がある。しかし、SEM中に挿入された試料台に対してスイッチ操作などの手段によって充放電を開始させるのは困難であることから以下の工夫を行った。すなわち、グローブボックス中で試料をセットし、気密蓋を閉じるとマイクロスイッチが蓋を検知して充放電制御回路に内蔵したタイマ回路をリセットする。ただし、この段階ではまだ充放電は始まらない。試料台をSEMの予備排気室に挿入して気密蓋を外すとタイマがカウントダウンを開

始し、3分後に充放電が始まる。SEMのオペレータはその間に試料台を鏡筒に挿入し、SEMの電子ビームの軸調整やフォーカス合わせなどの観察準備を行う。図5に試料調製を含めた一連の作業フローを示す。

2. リチウムイオン電池電極材料のその場観察事例

本章では、リチウムイオン電池電極材料のその場観察事例を2例紹介する。いずれもその場観察でなければ得られない貴重な知見が得られており、本技術の有用性を示すものといえる。

2.1 シリコン系負極材料の充電中挙動

現在の負極材料の主流はグラファイト系であるが、実用化されている材料の容量は理論容量の372mAh/gに近づいており、さらなる大容量化のために代替材料の開発が不可欠となっている。そこで近年、新たな負極材料としてグラファイトの約10倍の理論容量を持つシリコン系負極が注目されているが、以下の理由により耐久性に課題があるといわれている。すなわち、グラファイト負極の場合は層間にリチウム原子が挿入・脱離(インタカレート)されるだけで大きな構造変化を伴わないのに対し、シリコン系負極の場合は充放電時に合金化・脱合金化とそれに伴う大きな体積変化が生じ、それによって粒子の割れやはがれが生じる。この問題に対処するため、シリコンを非晶質化する対策、あるいは有機バインダを添加する対策などが研究されているが、その挙動については様々な議論がある^{2), 3)}。この現象を詳細に調査するため当社は、図6に示す模擬的な構造の試料を作製し、SEM中で充電しながら断面観察を行った。固体電解質(Solid state electrolyte, 以下SEという)にはここでは市販の酸化物系を用いた。このときの観察結果を図7に示す。0.4mA/cm²の電流密度にて定電流充電を行ったところ、12時間後にはシリコン層と固体電解質層の間にLi-Si合金と思われる層が観察された。さらに充電を進めると、24時間後にはLi-Si合金層の厚みが2.5倍程度にまで増加した。このときの合金層は図中に示すように組織の異なる2層構造のように見えるが、それぞれの詳細な構造解析は今後の課題である。断面組織をさらに注意深く観察すると、初期状態のチタン/シリコン層界面(図の四角形で囲んだ箇所)に見られる結晶組織が24時間後には表面側に移動している。このことから、リチウムと

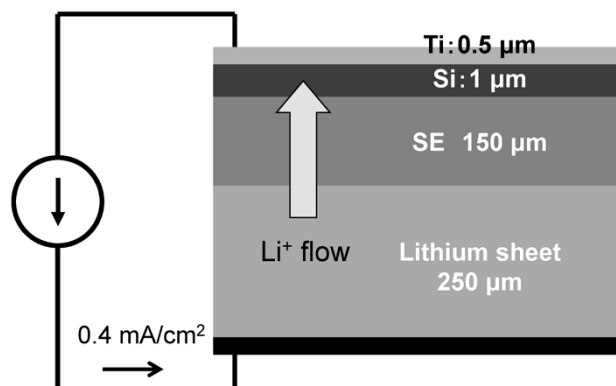


図6 シリコン負極を模擬した試料構造
Fig. 6 Experimental structure simulating silicon anode

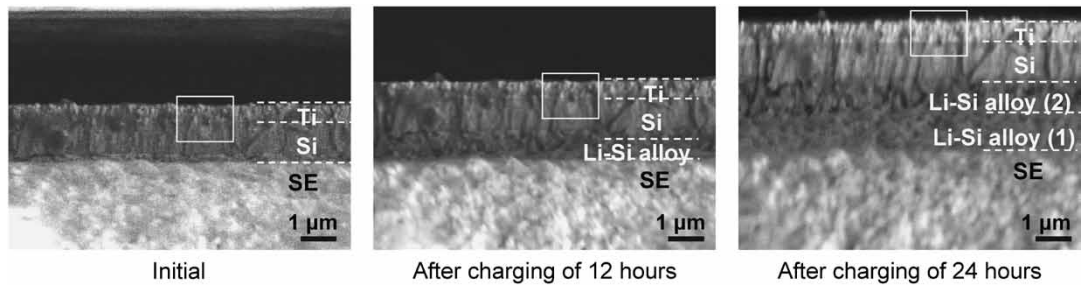


図7 シリコン負極を模擬した構造の充電にともなう膨張のその場観察結果
 Fig. 7 In-situ observation of silicon anode showing expansion in thickness during charge operation

シリコンの合金化反応はもっぱら界面において進行し、界面から遠い部分のシリコン層が未反応のまま残ることが分かる。つぎに、充電状態でのリチウムの析出がファラデーの法則⁴⁾に従うとしてリチウムの析出量を見積もる。

$$n = \frac{It}{zF} \dots\dots\dots (1)$$

ここに、

n (mol) : 物質量, I (A) : 電流,
 t (s) : 時間, z = イオン価数,
 F : ファラデー定数 (9.6485×10⁴(C/mol))

式(1)より、0.4mA/cm²の電流密度で24時間の充電を行ったときのリチウムの析出量は3.58×10⁻⁴ mol/cm²と算出される。リチウムの原子量を6.941、比重を0.534g/cm³として上記の析出量がすべて金属リチウムとして析出したと仮定すると、その厚さは4.65×10⁻³ cmすなわち46.5μmと算出される。この厚さは観察されたLi-Si合金層の厚さよりもはるかに大きい。このことから、固体電解質層中には未反応のリチウム原子が相当量残っていることが示唆される。

2.2 固体電解質中のリチウムの析出挙動

近年、次世代の車載用二次電池として従来の電解液に代えて固体電解質を用いた全固体電池の研究が進められている。全固体電池は、①有機系溶媒を用いないため安全性に優れる、②バイポーラ電池を構成することでエネルギー密度を高められる、などの利点があるとされている。全固体電池を実用化する上で重要となる物質は固体電解質である。このため、リチウムイオンに対するイオン伝導度が高く、かつ安定性に優れる物質の探求が現在も続いている。一方、固体電解質のリチウムイオンのイオン伝導度はまだ従来の電解液には及ばないため、充放電レートを高くすると電極間を移動できないリチウムイオンが金属リチウムとして析出し、正極-負極間をショートさせる可能性がある。これが全固体電池を実用化する上での一つの課題と考えられている。

金属リチウムの析出は、主に固体電解質の粒界や割れ目に沿って発生すると一般的には考えられているが、その様子を実際に捕えた例⁵⁾は少ない。そこで当社では、図8に示すような構造の試料を作製し、その場観察によってリチウムの析出挙動を動的に捕えることに成功した。なお、ここでも固体電解質には市販のものを使用している。図9に観察結果のスナップショットを示す。リチウムの析出は充電開始20秒後に既に認められ、その形

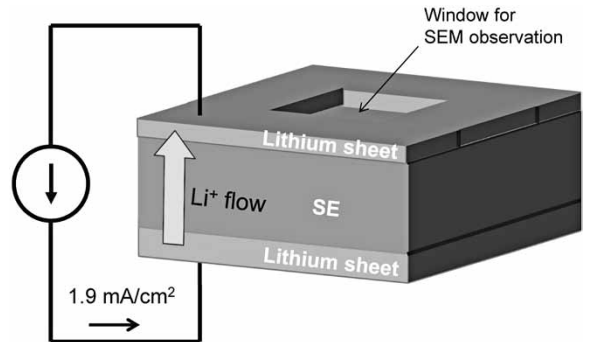


図8 固体電解質からのリチウム析出をその場観察するために試作した試料構造
 Fig. 8 Experimental structure prepared for in-situ observation of lithium precipitation

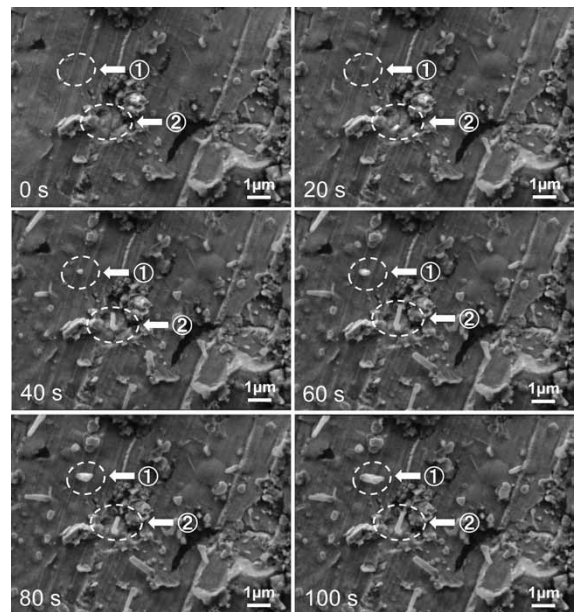


図9 固体電解質からのリチウム析出のその場観察結果
 Fig. 9 In-situ observation of lithium precipitation from solid state electrolyte

態はウイスカと呼ぶにふさわしい特徴的な針状をしている。またその生成箇所は、平滑に見える固体電解質を突き破って成長する場合(図9中①)もあれば、固体電解質の割れ目を基点としている場合(図9中②)もあった。図10にリチウムの析出密度の充電時間依存性を示す。ここで析出密度は、一つの視野中に認められる析出物の個数を視野の面積(ここでは1.02×10⁻¹⁰m²)で割ることで求めた。図10に見られるように、充電の初期においてはリチウムの析出密度は時間の経過とともに増加するが、その後は飽和して一定値にとどまるという特異な挙

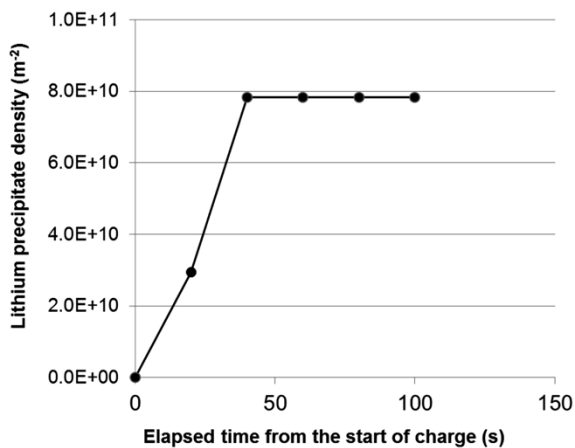


図10 リチウムの析出密度の充電時間依存性

Fig.10 Relation between elapsed time from the start of charging and Lithium precipitate density

動を示すことが分かった。このように、本技術を活用することにより固体電解質の組成や性状によるリチウム析出の状況を詳細に知ることができ、今後の材料開発に大きく資するものと期待される。

むすび＝リチウムイオン電池を対象に、走査型電子顕微鏡の中で充放電しながらその構成材料を観察できる「その場観察」技術を開発した。本技術を用いてシリコン系負極の観察を行い、合金層の形成と膨脹の関連を明らかにした。また、全固体電池を模擬した構造を作製し、過剰リチウムが固体電解質から析出する挙動を観察することに成功した。いずれも、その場観察でなければ得られない貴重な知見が得られており、本技術がリチウムイオン電池の研究開発に大きく貢献することが期待される。今後はさらにリチウムイオン電池の分析技術開発を加速させ、高度な解析需要に答えてゆきたいと考えている。

参考文献

- 1) 特願2011-271613.
- 2) M. N. Obrovac et al. Electrochemical and Solid-State Letters. 7 (5) A93-A96 (2004)
- 3) 岡本嘉紀. 日本顕微鏡学会第70回記念学術講演会予稿集 (12pmB_SM4-09). 千葉, 2014年.
- 4) 田島 榮. 電気化学通論. 共立出版, 1953.
- 5) Sagane et al. J. Power Source. 225 (2013) 245-250.