



リチウムイオン二次電池における 充電状態Si系負極の微細構造解析

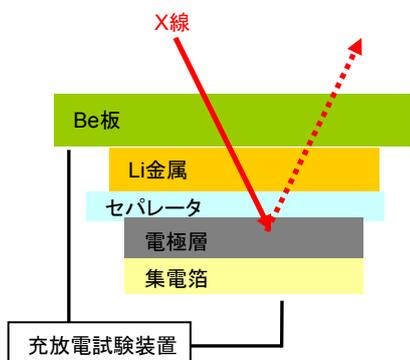
リチウムイオン二次電池用負極について収蔵されたLiの存在を明らかにし微細構造との因果関係を把握します。

リチウムイオン二次電池の研究開発において、電池性能を向上するため電極材料の開発が盛んに進められています。負極材において、充電時の材料中にLiがどのように収蔵しているかを原子レベルで構造解析することが有益ですが、これまでは十分な解析技術が確立されていませんでした。充放電状態の結晶構造をIn-situ(その場)解析するための技術をはじめ、原子レベルで観察しLiを可視化するための複数の技術を確立しました。次世代電池の開発に効果的な技術としてご紹介します。

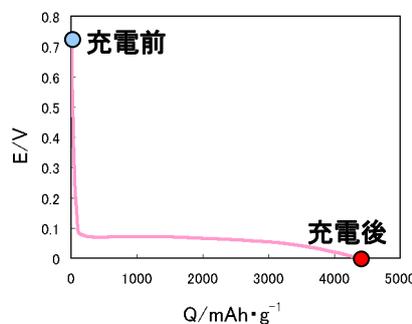
In-situ XRD

● 充放電時のその場結晶構造解析

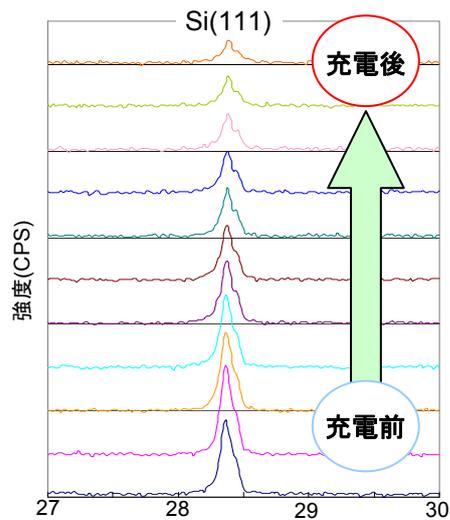
Liが収蔵していく結晶状態の変化を、充放電させながらX線回折測定する技術です。Li対極のハーフセル構造で充電しながら、XRD測定を繰り返し実施しました。充電が進むにつれ、結晶性Siの(111)ピークが小さくなっています。充電に伴う結晶性の低下を確認できました。



In-Situ XRD用充放電試験セルの構造



測定時の充電曲線

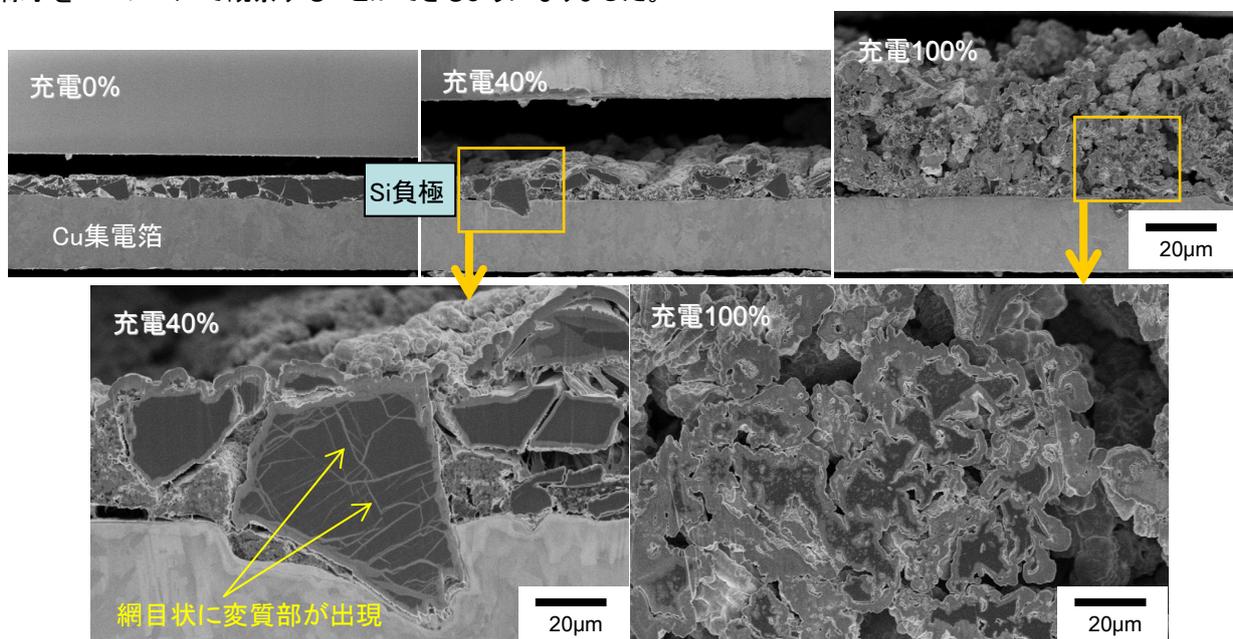


XRD分析結果

充電状態負極の断面SEM観察

● 充電状態の負極材料内部に存在するLiをSEMで可視化

従来、充電状態の負極は収蔵されたLiの反応性が高いため観察することが困難でした。下のSEM写真は、充電深度の異なるSi負極について、大気非暴露で断面イオンミリング加工し、任意の条件でSEM観察したものです。Siが充電により膨張していく様子を経時的に把握できます。また、充電40%の状態では、材料内部にLi-Si合金層と考えられる変質部が網目状に見えています。充電深度が進むと、この合金層に沿って亀裂が入っていく様子が確認でき、充電により材料内部にLiの収蔵される様子をSEMレベルで観察することができるようになりました。



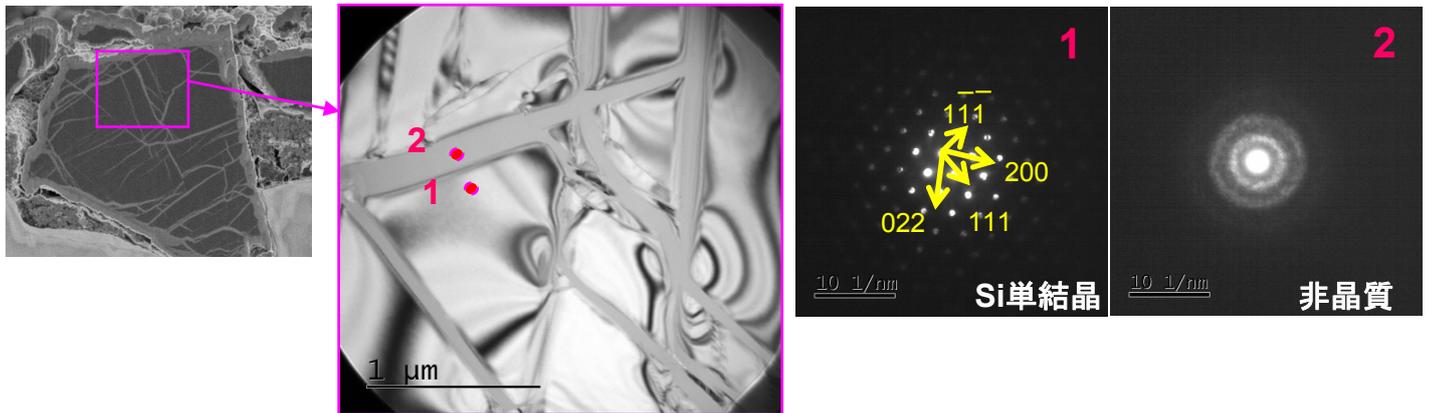
充電状態Si負極の断面SEM観察像

原子レベルでのLi可視化（大気非暴露）

● 充電状態のSi負極についてLiを可視化し、その構造を把握

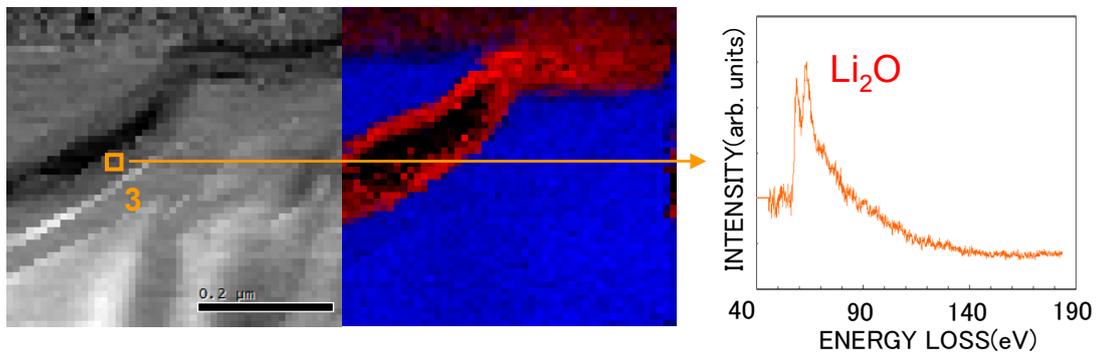
SEMで網目状に見られた充電40%のSi負極について、Li-Si合金と考えられる部分を収差補正STEMにより観察しました。網目状部では、Siは非晶質化していることが確認され、そこにLiが存在していることがEELS法により確認できました。Li収蔵により結晶性が低下していることが裏付けられ、In-situ_XRDで測定した結果を裏付けています。

また、網目状組織部を高エネルギー分解能EELS法（エネルギー分解能：0.3eV以下）で分析した結果、Liは合金状態で存在していることが確認できました。さらに、微細化の起点となっていると考えられる活物質表層の亀裂先端では、Liは酸化物と考えられる状態で存在していることが確認できます。



TEM観察結果と電子回折法による結晶構造解析

※ ポイント1のSi結晶に対して、ポイント2では非晶質化している様子が確認できます。



EELS法による亀裂先端部の面分析結果とLiスペクトル

※ Liスペクトルの形状から面分析で赤く見えている部位は、Li₂Oに近い構造であることが確認できます。

まとめ

リチウムイオン二次電池の負極について、充電時のLiを可視化する複数の技術を開発しました。

- In-situ(その場分析)でのX線回折法によりマクロ的な結晶構造変化を直接捉えることができます。
- 充電状態の材料断面をSEMで観察することで、材料内部へLiが収蔵される様子を比較的簡易に観察できます。
- 収差補正STEM-EELS法を用いることで、原子レベルでのLi可視化が可能となり、微細領域におけるLiの状態解析が可能となりました。