

令和 2 年 7 月 12 日現在

機関番号：84502

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18443

研究課題名（和文）深さ分解X線吸収分光によるLiイオン電池・Si負極固体電解質界面の反応機構の解明

研究課題名（英文）Elucidation of reaction mechanism at solid electrolyte interface of Li-ion battery/Si negative electrode by depth-resolved X-ray absorption spectroscopy

研究代表者

鶴田 一樹 (Tsuruta, Kazuki)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・分光・イメージング推進室・研究員

研究者番号：50783510

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000 円

研究成果の概要（和文）：リチウムイオン電池にシリコンを利用することでエネルギー密度の向上が期待されるが、現在は課題が多い。そこで本研究は大容量が期待されるシリコンの充放電中の挙動を明らかにすることを目指して、放射光を利用した軟X線深さ分解吸収スペクトル法を開発した。電池の充放電中の化学状態を分析するために、深さ分解法と合わせて真空中でも使用可能な電気化学セルも製作した。結果として数nmの分解能でリチウムイオン電池の挙動を分析可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リチウムイオン電池は高容量化が1つの課題であり、さらなる高容量化に向けて理論的には現在使用されているグラファイトより10倍の容量が期待されているシリコンに焦点をあてる点に特色がある。これまでの分析手法では、表面から数nmの表面分析であったため、シリコンを使用すると生成されるSEIと呼ばれる膜の生成機構を明らかにできなかった。本分析手法の開発により、数100nmの深さまで分析でき、全体像を明らかにすることが可能となった。

研究成果の概要（英文）：The use of silicon for lithium-ion batteries is expected to improve energy density, but there are many problems at present. Therefore, in this study, we have developed a soft X-ray depth-resolved absorption spectrum method using synchrotron radiation with the aim of clarifying the behavior of silicon, which is expected to have a large capacity, during charge and discharge. In order to analyze the chemical state of the battery during charging and discharging, we also fabricated an electrochemical cell that can be used even in vacuum in combination with the depth decomposition method. As a result, it became possible to analyze the behavior of the lithium-ion battery with a resolution of a few nm.

研究分野：放射光

キーワード：深さ分解

様 式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19（共通）

1．研究開始当初の背景

近年持続可能な社会の構築が重要視され、エネルギー供給の安定化、効率化や環境負荷低減への取り組みが積極的に行われている。その中で、リチウムイオン電池（LIB）はパソコンや携帯電話などのモバイル機器をはじめとする様々な用途で使われているが、電気自動車の走行距離延長や再生可能エネルギーによる電力系統安定化を目指した電力貯蔵電池などへの使用が期待され、より高容量な LIB の開発が求められている。

現在、LIB 用負極材料として用いられているグラファイトは、その理論容量が約 370 mAhg^{-1} とリチウム金属などと比較すると小さく、高エネルギー蓄電デバイスとしての要望を満たすことができない。そのため、以前から高エネルギー密度やサイクル特性改善に向けた検討が行われており、最先端の負極材料の中で、グラファイト系負極材料の代替材料としてシリコンが注目されている。その主な理由は、理論容量が 4200 mAhg^{-1} であり、容積あたりの容量が 9786 mAhcm^{-3} と極めて高い、作動電圧が比較的低い、天然に豊富に存在するためコストが低く、環境に優しい、などが挙げられる。グラファイト負極に対して、約 10 倍もの容量を持つシリコン負極は非常に魅力的な材料であるが、初期充電過程での不可逆反応と充放電後の微粒子による繰り返し特性の低さが課題として挙げられる。初期充電過程において、正極から供給されるリチウムが電解液の不可逆的な還元分解により負極上に SEI（Solid electrolyte interphase、固体電解質界面層）として堆積し、SEI 内で不活性化したりリチウム量に応じて電池容量が減少する。そのためリチウムの不活性化を抑制することは、高性能デバイスの開発にとって必要不可欠である。しかし、シリコン負極で生成される SEI の反応機構は未だ明らかではなく、10 年以上開発研究が行われているが実用化が実現できていない。SEI は更なる電解液の分解を抑制できる役割を担うが、厚すぎると不活性なリチウム量が増えてしまう。そのため電池性能を左右する重要なパラメータの 1 つと考えられている。

シリコン負極の SEI に関する先行研究として、電子顕微鏡写真を用いた最表面の形態変化観察による報告がある。しかし、深さ方向についてのより多くの情報を得る手法として、アルゴンエッチングなどによって試料を破壊しながら観測する手法はあるものの、非破壊で SEI の深さ方向の情報を得ることは非常に困難であった。また、準大気圧光電子分光法を用いた SEI の分析がなされているが、数 10 nm の SEI に対し、分析可能な深さは表面から数 nm 程度である。SEI の構成元素は、透過型電子顕微鏡による電子エネルギー損失分光法によって、主に酸化リチウムで構成されており、電解質に含まれる酸素やフッ素などの軽元素の存在が示唆されている。

軟 X 線は電子線より透過能が高いため試料を加工する必要がなく、非破壊にて表面から数 100 nm までの測定に適した実験方法と言える。さらに、軽元素の K 吸収端のエネルギー領域である軟 X 線の蛍光法を利用することで、シリコン負極 SEI に含まれている微量軽元素分析ができ、その場観察することで SEI の反応機構解明が可能である。

2．研究の目的

本研究の目的は、高容量リチウムイオン電池実現に向けて実用化に多くの課題を持つ、シリコン負極の界面電気化学現象を解明することである。シリコン負極と電解質界面に形成される SEI に軟 X 線を用いた蛍光深さ分解 XAFS（X-ray absorption fine structure）法を適用する。充放電過程の負極表面をその場（in situ）で測定することで、SEI の形成過程や反応機構、電池性能との関係を解明する。そして、シリコン負極高容量リチウムイオン電池の実用化に向けた設計指針の提案につなげる。

3．研究の方法

電子収量法による深さ分解 XAFS 法の原理はすでに確立され一般的に用いられている[例えば K. Amemiya et al., J. Phys., 15, S561 (2003).]。申請者は、蛍光 X 線による深さ分解 XAFS 法を確立した。その原理を図 1 に示す。X 線を試料に直入射し、試料と垂直かつ X 線と平行になるように検出器である背面照射型 CCD カメラを設置する。試料から放出された蛍光 X 線では固体中の透過距離の制約により検出角に依存して脱出角が異なることを利用し、深さ方向の分析が可能である。最表面からの蛍光 X 線は、検出器のすべての領域で観測できるが、蛍光 X 線の放出箇所が深くなるほど CCD カメラの検出される領域は限られる。隣り合った領域の差をとることで深さごとの XAFS スペクトルが得られる。また、真空中で使用可能なその場観察用の電気化学セルを製作した。このセルを利用することで充放電中の電池のその場測定から界面状態の化学状態分析を実施した。

4．研究成果

図 2 に示す Si と SiO_2 が交互に積層された標準試料に対して、深さ分解 XAFS 法の試験測定を実施した。図 3 に示す Si の K-edge で見ると、 SiO_2 由来の 1846 eV 付近のピークが出現と消失を繰り返している。上から出現と消失を繰り返しており、第 4 層まで Si の吸収スペクトルを測定できている。図 4 に示す O の K-edge で見ると、最も深い 5 層目まで酸素の有無が交互に確認できる。100 nm の試料に対して少なくとも 20 nm 以上の分解能で深さ分解を行うことに成功した。その場観察用の製作した電気化学セルのポンチ絵を図 5 に示す。SiN メンブレンを真空窓として使用することで、蛍光 X 線が検出可能である。その場測定を目指して、電気化学セルでの充放電を実施したが、真空中での安定した充放電が難しく深さ分解測定を実施するまでには至って

いない。

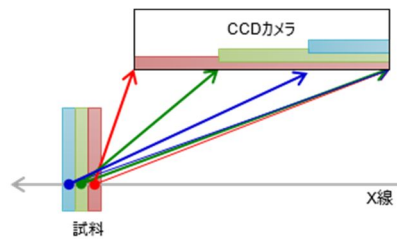


図 1. 深さ分解の原理

SiO ₂	20.5 nm
Si	20.0 nm
SiO ₂	20.5 nm
Si	19.9 nm
SiO ₂	20.4 nm
Si substrate	

図 2. 標準試料概要

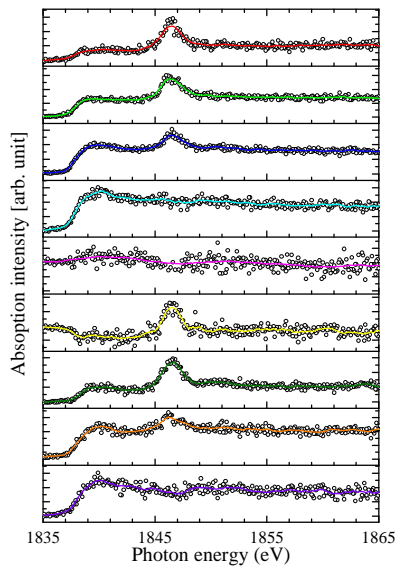


図 3. Si K-edge での吸収スペクトル

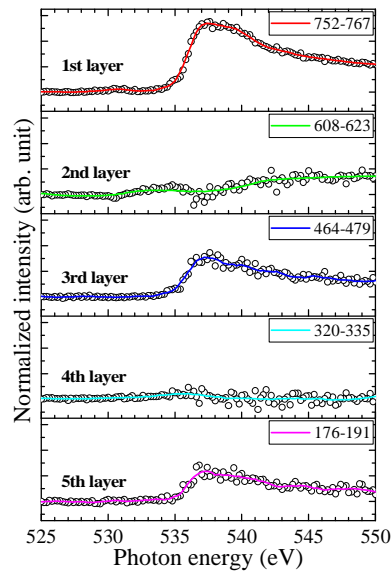


図 4. O K-edge での吸収スペクトル

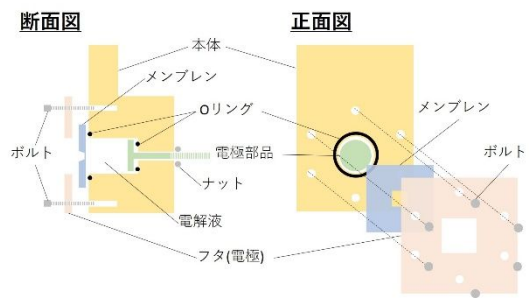


図 5. 電気化学セル

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1 . 発表者名 鶴田一樹、為則雄祐
2 . 発表標題 界面の電子状態分析のための深さ分解吸収分光測定法の開発
3 . 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 鶴田一樹、為則雄祐
2 . 発表標題 軟X線蛍光を利用した深さ分解吸収分光法の開発
3 . 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4 . 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6 . 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----