

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 24 日現在

機関番号：84502

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656410

研究課題名(和文)電池電極の充放電ダイナミクス解析のための、研究基盤構築

研究課題名(英文)Fundamental study for carrier dynamics of batteries

研究代表者

小嗣 真人(Kotsugi, Masato)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・研究員

研究者番号：60397990

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、電池における充放電の詳細解析に向けて、光電子顕微鏡に対応した試料ホルダーの研究開発を行うものである。光電子顕微鏡は試料の電子状態を高い空間分解能で直接可視化できるため、二次電池の充放電メカニズムの解明に有用と考えられる。その一方で、従来の光電子顕微鏡システムでは、二次電池に対応した測定システムとして整備されておらず、試料へのバイアス印加、絶縁物への対応、液体試料からのデガスなど検討すべき課題は多い。そこで、本課題では電池用にカスタマイズされた試料ホルダーの設計と開発を行い、電極界面におけるPEEM解析に繋げることを目標にする。

研究成果の概要(英文)：This project is aimed to develop a new sample holder of photoemission electron microscope (PEEM) for detailed analysis of carrier dynamics in Li ion batteries. Photoemission electron microscopy is a powerful tool for the visualization of local electronic structure with high lateral resolution, and it would be useful for the investigation the carrier dynamics of batteries. On the other hand, PEEM is not yet well maintained for the study of Li ion batteries, i. e. bias application, insulator and wet specimens. Here, we planned to design and develop a new sample holder which is customized for batteries, and set out to direct analysis of battery interface.

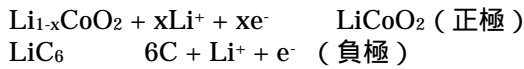
研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：光電子顕微鏡 放射光 二次電池 界面ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

二次電池には高いエネルギー密度と高い出力密度が求められている。この実現には、充放電の現場である電極界面の電気化学反応を直接「その場観察」する事が極めて重要である。充放電は界面での電気エネルギーと化学エネルギーの相互変換であり、



のように記述されるが、現実には構成元素や電極形状あるいは界面状態に大きく依存し、目標性能が達成されていない。問題の一つは、界面の充放電現象の本質が理解されていない事である。従来のSEMや充放電測定では、断片的な乾燥状態やマクロ情報しか得られず、実反応を直接捉えられない。このため性能向上の指針や劣化の原因が不明確なまま、手探りの材料開発が強いられている。そこで我々は、放射光による「その場観察」システムを構築し、界面の電気化学反応のメカニズムを直接捉えることを創案した。

我々の光電子顕微鏡(PEEM)では、試料の電子状態を高い空間分解能で直接可視化することが可能なことから、このような二次電池の充放電メカニズムの解明に有用と考えられる。

2. 研究の目的

本課題では、充放電の動的観察が可能な二次電池用の試料ホルダーの開発と検討を計画した。

このような試料ホルダーと我々が所持している光電子顕微鏡(PEEM)を組み合わせて活用することができれば、高い空間分解能で任意の元素の電子状態の空間マッピングと時間発展を解析できることが期待されるため、電池電極の形状のみならず、界面における化学結合状態のマッピング、あるいは導入サイトの動的挙動を追跡し、充放電におけるダイナミクスの「その場観察」の実現が期待される。

本システムでは、二次電池の基本素子を格納した試料ホルダーに、入射光として放射光を導入し、PEEMを用いて実空間情報を拡大投影することが一つの特徴であり、電気化学反応で最も重要とされる、化学結合状態・元素分布・結晶構造を直接取得できる可能性がある。

その一方で、従来の光電子顕微鏡システムでは、二次電池に対応した測定システムとして整備されておらず、試料へのバイアス印加、絶縁物への対応、液体試料からのデガスなど検討すべき課題は多い。そこで、本課題では電池用にカスタマイズされた試料ホルダーの設計と開発を行い、電極界面におけるPEEM解析に繋げることを目標にする。

本システムが実現すれば、電極活物質と電解液の界面での接触メカニズムの本質的な解明に繋がり、二次電池の容量増大や安全性の向上が期待される。

また本システムの実現から、外場印加によるオペランドPEEM測定が可能になるため、二次電池以外にも、グラフェンデバイスやイオン液体など、電子デバイスから省エネルギー発光素子まで幅広い波及効果が期待できる。

3. 研究の方法

本課題では、二次電池電極界面における電気化学反応のオペランド解析の実現を目指し、二次電池用PEEMサンプルホルダーの開発を行った。電池試料をPEEM測定チャンバーに導入し、電極界面におけるキャリアの振る舞いを可視化するためには、試料素子に電圧印加を行いながら、界面のX線吸収構造を取得することが必要である。このことから、本サンプルホルダーの研究開発は、大きく分けて3つの要素で構成される。一つ目は二次電池を格納するセルの開発であり、二つ目は絶縁体試料の測定技術の確立、三つ目は電圧印加が可能なサンプルキャリアの開発である。

(1) 二次電池セルの検討

まず、多くの二次電池では電極界面においてLiイオンを出し入れすることから、液体試料をPEEM装置内に導入でき、かつ溶液からの光電子を十分な強度で捉える必要がある。ただし、昨今はヨウ化銀などを電解質として用いる全固体型電池も登場していることから、溶液にこだわらずに試料セルの開発を検討した。

実験では、放射光を試料に導入するため、まずSiN膜の利用から検討した。光電子の脱出深さとPEEMの対物レンズに適合する、開口サイズや膜厚などの諸条件を探索する必要がある。一般的に、光電子の透過率は伝導帯の状態密度で決定付けられることが、低速電子線透過率測定で示されているため、ブロードな状態密度を持つものが最適と考えられる。

(2) 絶縁体PEEM測定技術の確立

電解質/電極間界面のPEEMイメージングを正確に行うためには、表面のチャージアップは禁物であり、絶縁体表面の計測技術の確立が必要不可欠である。特に、光電子放出における光電子のエネルギーおよび空間的ゆらぎは、測定データの信頼性に大きな影響を与えることから、これを回避する必要がある。このことから、我々は試料表面に薄い導電性膜を蒸着することや、あるいはギャップ形状を持つ導電性膜の蒸着を試み、絶縁性試料の計測技術を検討した。

実験では、Au蒸着を種々の基板に対して行い、チャージアップの有無を検証すると共に、

最適な膜厚やギャップ幅の見積もりを行った。また試料表面の最適化だけでなく、汎用性を有する蒸着装置の開発と整備も合わせて行い、今後の利用実験に備えた。

(3) 電圧印加可能なサンプルキャリアの開発

二次電池のオペランド測定を行う上で、試料に外場印加を行うことは必要不可欠である。従来の PEEM の試料ホルダーと互換性がありつつ、上記のセル構造に電極を接続可能な、サンプルキャリアの設計と開発を行った。

試料キャリア全体は ICF70 ポートを搬送する必要があるため、30 以内に納める必要があり、また PEEM マニピュレータにマウントできる形状でなければならない。PEEM 装置には、元々、電子衝撃加熱フィラメント用途に 2 系統、試料温度計測の熱電対用途として 2 系統の、電流導入端子とケーブルが装備されていることから、これを流用することから始めた。このような既存のシステムを活用しつつ、試料セルに電気的な接続を確立するため、試料セルの固定台および端子台の作成を行った。

4. 研究成果

(1) 二次電池セルの検討

二次電池の PEEM 測定を実現するため、SiN 膜を用いたセルの開発から着手した。第一段階として、ドライ環境の試料セル用途を想定した設計を行い、基板として Ni を用い、また透過窓として SiN を用いた。問題となるのは X 線を十分に透過し、なおかつ光電子放出に十分な膜厚を見積もることであるが、一般的に光電子の透過率は伝導体の状態密度で決定づけられることが、低速電子線透過率測定で示されているため、ブロードな状態密度を持つものが最適と考え、SiN ベースの薄膜から検討を始めた。数 nm~50nm まで、種々の膜厚を有する SiN 膜を Ni 基板上に蒸着し、テスト試料を作成した。試料を PEEM チャンバーに導入し、PEEM 計測を行ったところ、真空排気の点では問題は見られなかったが、その一方で試料表面でチャージアップが生じ、また膜厚が光電子の脱出深度以上に厚く、基板からの十分な光電子信号を得ることはできなかった。これを受け、固体電池にターゲットを切り替え、以降の研究開発を行うこととした。

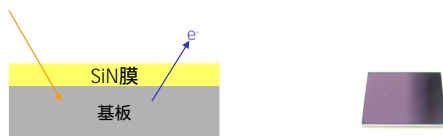


図 1 : 試験基板の構造および作成基板

(2) 絶縁体測定技術の検討

二次電池の電極と電解質界面を PEEM 観測するために、試料表面のチャージアップを解決する技術の検討を行った。第一に、試料表面に薄く金属を蒸着することから始めた。試料はアルミナを採用し、その上に Pb を薄く蒸着し、Al からの X 線吸収スペクトルの取得を試みた。Pb 蒸着源は PEEM メイン槽に装備されており、蒸着しながら XAS-PEEM 計測が可能である。実験の結果、平坦膜の蒸着では試料表面のチャージアップを回避することができず、試料表面の導電性を確保することが困難であることが示唆された。

そこで、我々は考え方を変えて試料にストライプ蒸着を施すことでチャージアップの回避を試みた。この方法では、一旦観測領域にワイヤー等でマスキングを行って、その上から Au 蒸着を厚く行い、その後ワイヤーを取り外すことで、観測領域（絶縁物）の露出部分を最小限に抑え、チャージアップを回避するという考えである。アルミナ基板に Au によるストライプ蒸着を施し、XAS 測定を行ったところ、アルミナの Al からの X 線吸収スペクトルを明瞭に観測することができた。様々なギャップ幅における XAS 測定を行った結果、30um 以下のギャップ幅で、チャージアップを回避することができることが明らかとなり、ストライプ蒸着法が有効であることが示唆された。現在は、本技術を用いて、岩石やフェライト磁石など、様々な絶縁物試料への水平展開が進んでいる。また現在はより効率的な表面蒸着を行うため、蒸着装置の開発と整備を合わせて進めている。

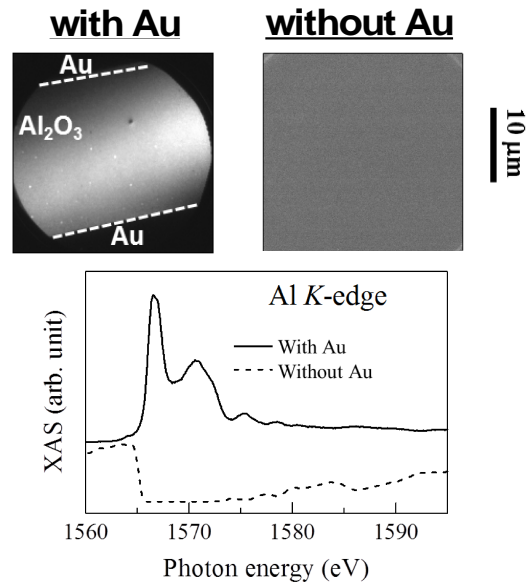


図 2 : ストライプ Au 蒸着による絶縁物計測の一例

(3) サンプルキャリアの作成

本サブテーマでは、バイアス印加を目的とした、サンプルキャリア部分の作成を行った。二次電池の充放電過程を調査するためには、測定中にオペランドで電圧印加を行える設備が必要不可欠である。PEEM の従来のサンプルホルダーには、加熱と測温のために、4 系

統の電流導入機構がマニピュレータに装備されているため、まずこれを活用することを土台にした。そして、試料ホルダーに絶縁碍子を介して、4系統の接続端子を設置し、これを通じて電流印加および電圧印加が行えるようにした。絶縁碍子は、10mm×10mm×10mmのブロック形状で、4本のタップ穴を立てることで、電流導入端子を固定することができる。またカギ爪状の電流導入端子で接触することで、電気的な導通を取ることができる。

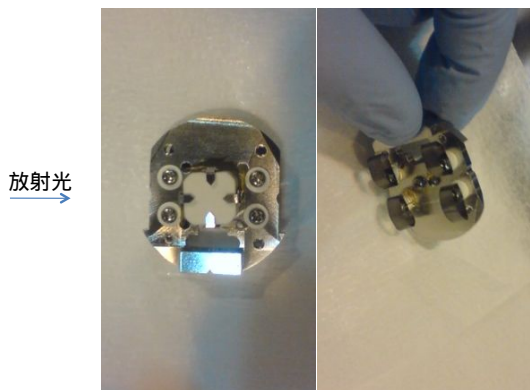


図3：外場印加用試料ホルダー試作品

また試料の固定は、先述のカギ爪かカーボンテープを用いて固定することができる。PEEM測定時は試料面が下方方向を向くため、落下の危険性があったが、先述の固定方式で落下が無いことも確認している。試験測定の結果、試料にバイアスをかけながら、PEEM像を得ることが確認できた。ただし、電源の問題で、極性の反転は現時点では難しい。よって電源の高度化は今後の検討課題とする。現在は本システムのさらなるバージョンアップが進められており、排気スピードの向上等、より効率化と安定化が図られており、既にグラフェンやスピントロニクス材料への展開が進んでいる。例えば、グラフェンを用いたデバイス構造のオペランド計測 (Scientific Reports 4 (2014) 3713) など、実用測定での利用が行われている。また、二次電池への展開については、現在電力会社との調整を進めており、近い将来、実用ベースの全固体二次電池を用いた PEEM オペランド解析を進める計画にしている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔学会発表〕(計 8 件)

[1] 小嗣真人 他 “放射光によるナノ磁性解析とその応用研究(招待講演)” 日本物理学会 2014年3月27日(東海大学、日本)

[2] 小嗣真人 他 “SPring-8における光電子顕微鏡を用いた顕微ナノ材料研究の現状(招待講演)” 顕微

ナノ材料研究会
2013年12月26, 27日
(東北大学、日本)

[3] 小嗣真人 他 “Recent progress of spectromicroscopy using PEEM in SPring-8(招待講演)” Nano-spectroscopy workshop 2013年10月24日(Geongju、韓国)

[4] 小嗣真人 他 “光電子顕微鏡を用いたナノ材料顕微分光研究(招待講演)” 化合物新磁性材料研究会 2012年1月27日(東京、日本)

[5] 小嗣真人 他 “光電子顕微鏡を用いたナノ材料解析(招待講演)” KRI クライアントコンファレンス&ワークショップ '11, 2011年10月28日(京都、日本)

[6] 小嗣真人 他 “Microspectroscopic analysis using photoemission electron microscopy (PEEM) for materials science and planetary science(招待講演)”, 4th International Workshop on Imaging Techniques with Synchrotron Radiation (ITSR2011) 2011年9月26日(Bordeaux, France)

[7] 小嗣真人 他 “鉄隕石の磁区構造解析と磁気異方性(招待講演)” 日本物理学会シンポジウム講演 2011年9月23日(富山大学、日本)

[8] 小嗣真人 他 “はやぶさから iPad まで、ナノがつなぐ新しいサイエンス(招待講演)” 文科省台52回科学技術週間サイエンスカフェ、2011年4月24日(大阪、日本)

〔図書〕(計 1 件)

小嗣真人(分担執筆) “ブルーボックス、放射光が解き明かす驚異のナノ世界” pp. 209-212 講談社 2011年4月

〔その他〕

第8回 日本物理学会若手奨励賞受賞(2014)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小嗣 真人 (KOTSUGI MASATO)
公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・研究員
研究者番号：60397990

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者