

# リチウムイオン 2 次電池の充放電挙動解明を目指した 走査型電子顕微鏡その場観察法の開発

大阪大学大学院工学研究科 応用化学専攻  
物質機能化学コース 博士前期課程 2 年  
桑畑研究室

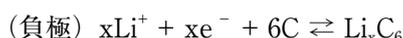
鐘 築 司

## 【緒言】

イオン液体は常温で液体の塩であり、高い化学・熱的安定性、優れたイオン伝導性、広い電位窓を有するといった特性を持つため<sup>1)</sup>、電池などの電解液への利用が盛んに研究されている。加えて、各イオンの分子構造とその組み合わせを変えることにより、物理化学的特性を容易に変化させることができるため、その他様々な分野においてその応用が期待される。当研究室では、イオン液体の有する難揮発性に着目し、イオン液体と真空技術を組み合わせた新規な材料創成や分析技術の開発に取り組んできた<sup>2)</sup>。その一例として、イオン液体を利用した電子顕微鏡観察法を挙げるができる。電気化学測定機器を接続した走査型電子顕微鏡 (SEM) 内にイオン液体を電解液とした電気化学セルを導入することで、in situ SEM 観察システム (図 1) を確立した<sup>3)</sup>。光学顕微鏡を用いた in situ 観察例

も多々報告されているが<sup>4)</sup>、光学顕微鏡に比べて SEM は遥かに高分解能な観察が可能である。当研究室では過去に、SEM を用いてポリピロール電極のレドックス反応により電極幅が変化する様子を観察し、銀の析出溶解過程のその場観察にも成功している<sup>5)</sup>。

東日本大震災以降、低環境負荷の発電プロセスで得られた電気エネルギーや余剰電力を少しでも効率よく蓄電するため、新たな高容量 2 次電池の開発が求められている。その中でも現在最も研究が盛んに進められているエネルギーデバイスがリチウムイオン 2 次電池である。一般に市販されているほとんどの小型リチウムイオン 2 次電池は、正極にコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、負極にグラファイトが用いられており、それぞれ充放電反応は以下の通りである。



グラファイト負極の理論容量は  $372 \text{ mAh g}^{-1}$  であり、理論限界にきている。更なる高容量負極材料として近年注目されているのは、合金化・脱合金化反応を蓄電反応とする合金系負極の Si、Sn、Sb などである。その中でも Si は理論容量が  $4200 \text{ mAh g}^{-1}$  とグラファイト負極の 10 倍以上もの理論容量を有するため、次世代リチウムイオン 2 次電池負極材料として研究が盛んに行われている。Si にはほとんど電子伝導性がないため、導電助剤や結着剤を混ぜた複合電極における研究が一般的であり、その研究はまだ実用化という段階まで進んでいない。また実用化まで至らない大きな原因として、Si 負極は充放電時に体積が大きく変化するため、Si 負極の剥離および微粉化が生じやすく、急激な容量低下の原因となり、サイクル特性がとれないという現象が報告されている<sup>6)</sup>。しかし実際のリチウムイオン 2 次電池系でこのような劣化過程が起こっているかどうかは不明であり、その充放電挙動をその

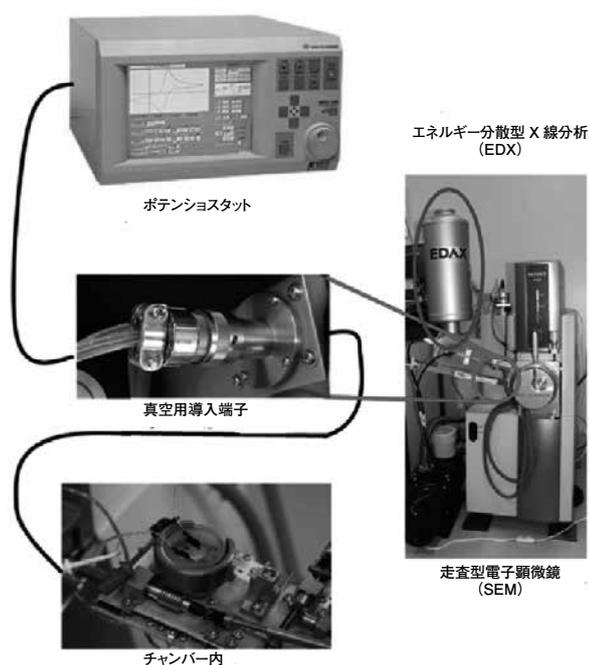


図 1 in situ SEM 観察法の概観

場観察し、正確に理解することは電池性能の改善において非常に重要である。

また近年では有機溶媒ではなく、難燃性や電気化学的に安定であるという特性から安全性に優れているイオン液体を電解液に用いたリチウムイオン2次電池の開発が進められている。イオン液体を電解液に用いたリチウムイオン2次電池は通常の電池系と同様の方法で評価することが出来るだけでなく、当研究室の in situ SEM 観察システムを用いた視覚的な評価も可能となるため、電極界面反応の最適化が容易になることが期待できる。

以上を踏まえ、本研究ではイオン液体を電解液に用い、in situ SEM 観察が可能となるようリチウムイオン2次電池セルを構築し、Si 負極の充放電時挙動を観察し、リチウムイオンの挿入脱離メカニズムの解明を試みた。

### 【実験】

図2のように、電解液を十分に含浸させたセパレータ（ガラス繊維フィルター）の両面をSi負極およびLiCoO<sub>2</sub>正極で挟み込み、その外側にスライドガラスを配置し、クリップで固定した2極式セルを本実験の電池セルとした。（本セルは実際のリチウムイオン2次電池と同様の構成を有しているため、実電池系における充放電挙動を観察することが可能である。）なお、電解液には1M Li[Tf<sub>2</sub>N]を溶解させた[C<sub>2</sub>mim][(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]を用いた。SEM内で充放電を繰り返しながら、負極部分を真上からリアルタイムで観察し、ビデオ撮影も行った。C/5の電流値（5時間で満充放電可能な電流値を示す。）で充放電を行い、その際のSi負極の in situ SEM 観察を行った。初回充電の時間は2時間、2回目以降は充電時間を1時間に設定し、放電はカットオフ電圧に達するまで行った。カットオフ電圧は下限（充電時）を-4.2 V vs.LiCoO<sub>2</sub>、上限（放電時）を-2.5 V vs.LiCoO<sub>2</sub>に設定した。

### 【結果および考察】

in situ SEM 観察の結果が図4であり、セパレータ | Si 負極界面部分のSEM像である。電極内部から充

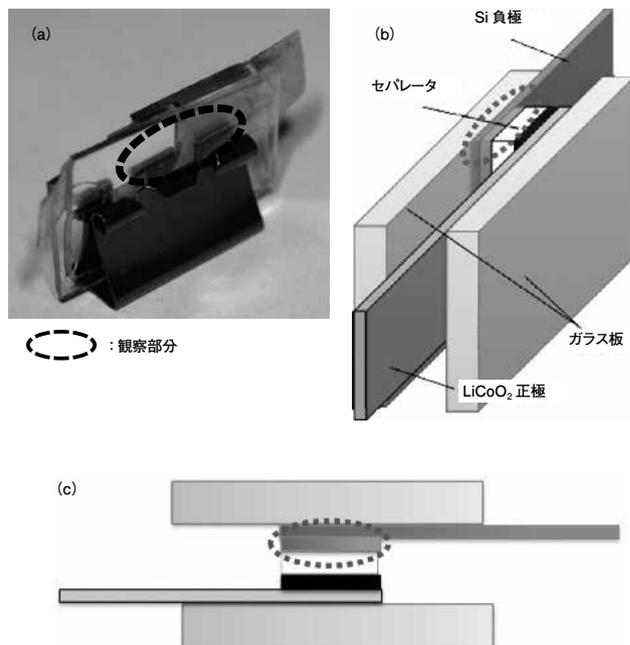


図2 (a) 実際の in situ SEM 観察用セルの写真  
(b) in situ SEM 観察用セルの概略図  
(c) セルを真上から見た概略図  
(正極: LiCoO<sub>2</sub>、負極: Si、セパレータ: ガラス繊維フィルター)

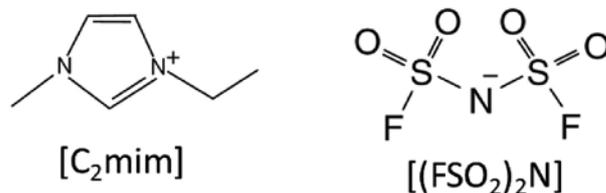


図3 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルフォニル)アミド [C<sub>2</sub>mim]<sup>+</sup> [(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>

電時の膨張でSi負極が押し出されてくる様子を確認することができた。また放電では、充電と逆の方向に収縮して戻っていく様子や粒子として細かい粒子に変化する様子も見られた。図5に充放電の回数とSi負極の電極幅の変化をまとめた結果を示す。全体的に充電反応による体積変化の割合に比べて、放電による収縮変化は非常に小さいという現象がよく分かる。この結果から合金化したLiがSi負極から電解液中にイオンとして戻る際の活性化エネルギーが非常に高いことが予想される。

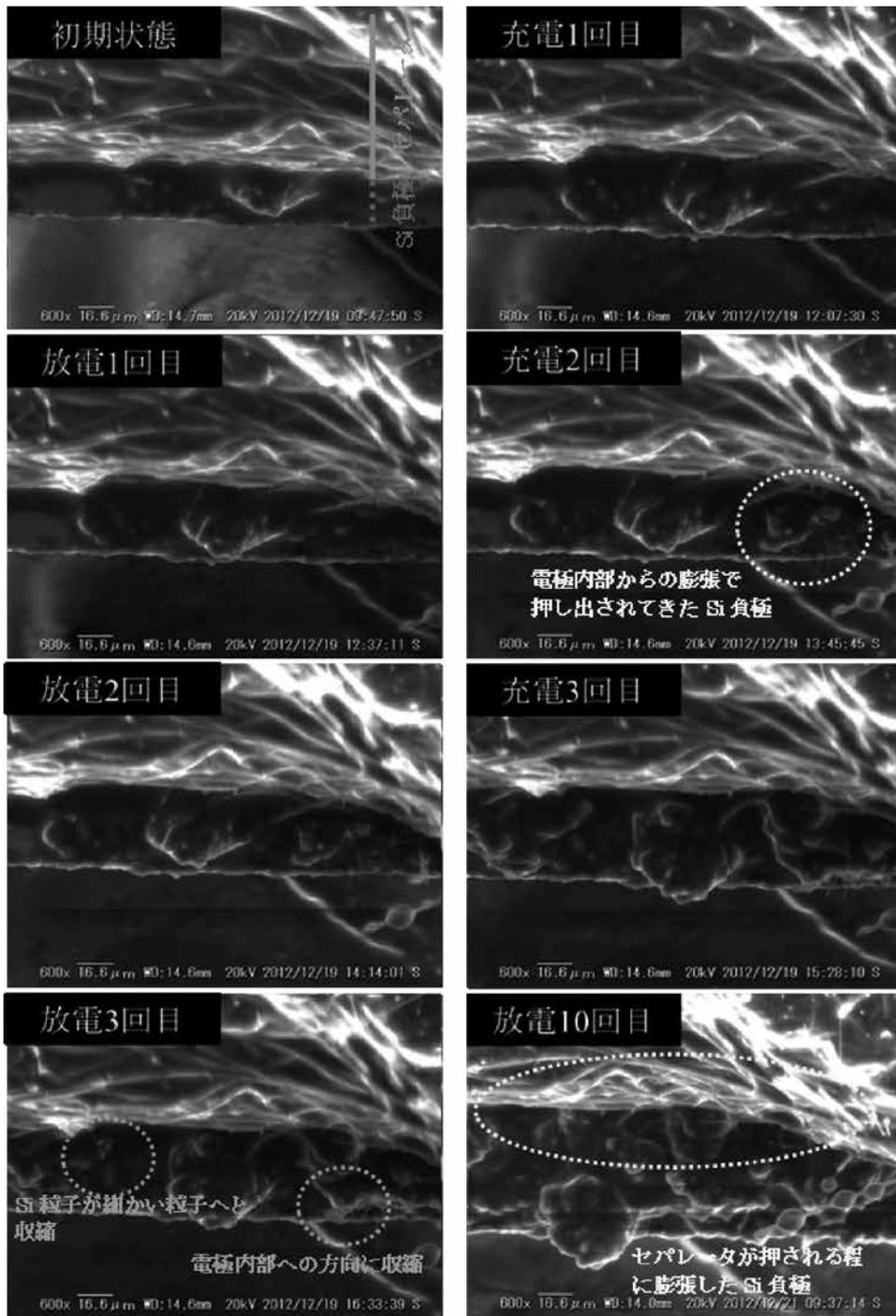


図 4 各充放電後の Si 負極表面形態の比較 (1)

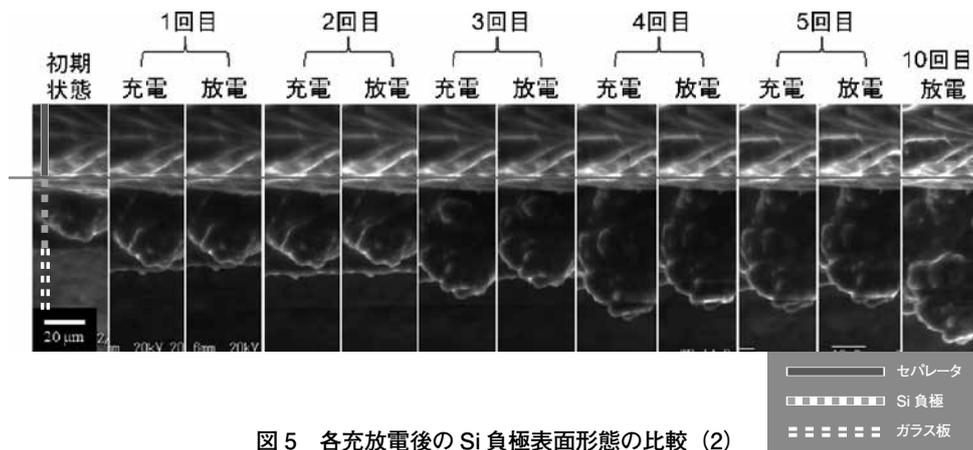


図 5 各充放電後の Si 負極表面形態の比較 (2)

また図6に示すように初期状態と7回目の放電後のSi負極の様子を比較すると、明らかにSi複合電極部分が大きく膨張して崩壊し、集電体から剥離している様子が分かる。これらのSEM像から、Si負極の充電時の大きな体積膨張と放電時の僅かな収縮の繰り返しによって、負極は充放電サイクルを繰り返すごとに膨張し、結果として、集電体から活物質が剥離して電子伝導パスが取れなくなるという劣化の過程を視覚的かつin situで確認することができた。一方、LiCoO<sub>2</sub>正極は充放電時の体積変化が非常に小さいことが知られており、充放電を繰り返しても大きな形態変化は見られなかった。

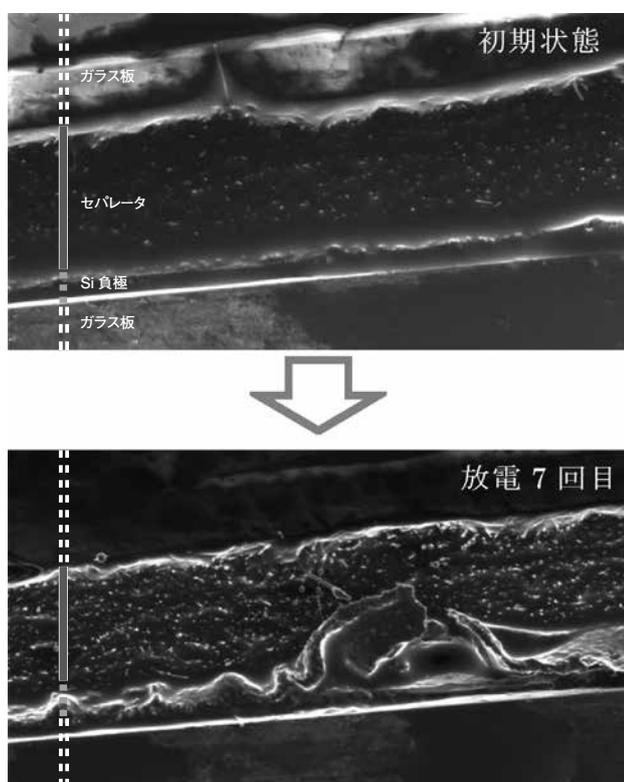


図6 初期状態と7回目の放電のSi負極劣化の様子

### 【総括】

イオン液体を電解液に用いた電池セルを作製し、実際のリチウムイオン2次電池系における“走査型電子

顕微鏡によるその場観察法”を開発することが出来た。本手法は光学顕微鏡に比べて遥かに高分解能で観察することが可能であり、電子顕微鏡内に導入可能なセルの自由度が高く、非常に簡便な方法であるため、電池電極挙動をin situで観察する上で非常に有用な手法となりうると考えられる。本研究では、次世代高容量負極として期待できるSi負極のin situ SEM観察を行い、充電時には大きな体積膨張と放電時には僅かな収縮を確認することが出来た。よって充放電サイクルを繰り返すことでSi負極全体として膨張し、集電体から活物質が剥離して電子伝導パスが次第に失われることがリチウムイオン2次電池系における劣化過程であることが分かった。

### ＜参考文献＞

1. Ohno, H. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*; Wiley Interscience: New York, 2005.
2. Kuwabata, S.; Tsuda, T.; Torimoto, T. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010, 1, 3177–3188.
3. Arimoto, S.; Kageyama, H.; Torimoto, T.; Kuwabata, S. *Electrochem. Commun.* 2008, 10, 1901–1904.
4. Sano, H.; Sakaebe, H.; Matsumoto, H. *Chem. Lett.* 2013, 42, 77–79.
5. Arimoto, S.; Sugimura, M.; Kageyama, H.; Torimoto, T.; Kuwabata, S. *Electrochim. Acta.* 2008, 53, 6228–6234.
6. 電気化学会、電池技術委員会 電池ハンドブック；オーム社



現在は旭化成ケミカルズ株式会社にて食塩電解槽イオン交換膜の製造に携わっています。ものづくりの現場を肌で感じることの出来る“製造”に、研究室時代とは違ったやり甲斐を感じています。

(応化 平成23年卒 25年前期)