リチウムイオン2次電池におけるシリコン負極の充放電反応により生成する固体電解質界面膜の大気非暴露電子顕微鏡観察

島内 優^{1,2} 池本 祥¹ 大森 滋和¹ 糸井 貴臣^{2,*}

¹JFE テクノリサーチ株式会社

²千葉大学工学部機械工学科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 84, No. 12 (2020), pp. 382-390

© 2020 The Japan Institute of Metals and Materials

Ex-Situ Electron Microscopy Study of Solid Electrolyte Interphase Formed by Charge-Discharge Reaction of Silicon Negative Electrode in Lithium-Ion Secondary Battery

Yutaka Shimauchi^{1,2}, Sachi Ikemoto¹, Shigekazu Ohmori¹ and Takaomi Itoi^{2,*}

¹JFE Techno-Research Corporation, Chiba 260-0835

²Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Chiba University, Chiba 263-8522

A SEI (Solid Electrolyte Interphase) is formed on the surface layer of the negative electrode active material of a lithium ion secondary battery (LIB) during the initial charging process, and its morphology and structure significantly affect performance and safety. In this study, by conducting *ex-situ* experiments, SEM, TEM and STEM-EELS observations were performed on Si negative electrodes under charge state within an actual battery and Si negative electrodes directly charged on a TEM thin film, revealed morphology and structure of the SEI. All of the processes from specimen preparation for electron microscopy observation to specimen transport were performed under non-atmospheric exposure conditions.

The SEI on the surface of the Si negative electrode grew thicker as the charge depth increased. On the other hands, Li_xSi amorphous phase due to the lithiation by solid-state reaction was confirmed inside the Si negative electrode. It was found that Li_2O was formed on the most surface of the Si negative electrode at the initial stage of charging, and the SEI was mainly composed of Li_2O . The SEI of about 1 μm was observed on the Si negative electrode after 40% charge, and the thickness of the SEI decreased to less than 1/5 after discharge. [doi:10.2320/jinstmet.J2020035]

(Received August 5, 2020; Accepted September 7, 2020; Published November 25, 2020)

Keywords: solid electrolyte interphase, silicon negative electrode, microstructure, *ex-situ* TEM (transmission electron microscopy), non-atmospheric exposure

1. 緒 言

リチウムイオン2次電池はエネルギー貯蔵デバイスとして中心的役割を果たしており、一層の高容量化を指向した素材開発が望まれている¹⁾。そのため、充電により、Liをより多く蓄えることのできる負極材料として炭素材料と比較して重量比で約10倍の容量増加が期待できるSiが注目されている²⁾。電気化学的なりチウム化については、第一原理計算などのシミュレーションや、*in-situ*-TEM観察、または大気非暴露法による*ex-situ*観察などにより、充電反応によるSi結晶へのLi侵入方位の異方性について報告されている³⁻⁸⁾。一方、リチウムイオン電池(LIB)中の負極と電解液の界面に主に充電時に形成される被膜はSEI(Solid Electrolyte Interphase)と呼ばれ、その性質により電池の性能や安全性が大きく変化することが知られている^{9,10)}。SEIについては、第一原理計算による形成メカニズムや構造推定も研究されており^{11,12)}、Li酸化物やフッ化物、炭酸化物などの複数の無機系または

有機系化合物で構成されていると報告されている¹³⁾。SEIは充電初期の過程において、主に負極活物質表面で電解液の還元分解によってはじまり、電子の移動により形成されるが、反応は複雑であり電極材料の種類や電解液の種類、環境温度、充電条件によって成分や構造が変化すると考えられる。負極表面上で電解液の還元分解物がそのまま負極に堆積するモデルや、還元分解物がすぐに負極表面に堆積せず、負極から少し離れた電解液中で反応して凝集した後に負極界面に凝集物が堆積するモデルなどが第一原理計算により提案されている¹⁴⁾。そのため、実験手法によるSEIの物質同定や生成する位置および形状を明らかにすることは、計算科学によるSEI形成機構の構築において重要な知見となる。SEIは充電初期ではナノサイズであることからTEM(Transmission Electron Microscopy)が強力な観察手法である。しかし、実際の電池構造を用いて充放電したSi負極上のSEI形成について直接観察して考察した例は少ない。充電状態の負極材料はLiを含むため、水分や空気に著しく活性であり、観察手法は限定的である。例えば、Nieらは、大気非暴露下において、黒鉛粒子をTEM保持台に分散させ、充電後の組織変化を観察して報告している¹⁵⁾。黒鉛を分散したTEM保持台の

* Corresponding author. E-mail: itoi@faculty.chiba-u.jp

周囲を一般的な黒鉛負極で囲ってリチウムイオン電池の構成とし、充電してから観察しているが、TEM 保持台と周囲電極との電気抵抗差などから均一な充電反応が生じるかについては検討が必要である。このように、充電状態の負極の取り扱いが難しく負極の充放電反応による組織変化についてのオペランド実験は困難な場合が多い。

本研究では、リチウムイオン2次電池の負極活物質として高容量材として期待される Si を用いて実電池を作製し、充放電反応による SEI の形成過程と Si 負極の内部組織変化について電子顕微鏡による組織観察を行った。TEM 試料は観察位置を適切に評価するために FIB 法で作製し、充電および放電後の SEI について比較して考察した。充電時に負極活物質表層に形成される SEI の観察においては、FIB 法によるイオンビームによるダメージが懸念される。そこでイオンミリングにより薄片化した TEM 薄膜(Si 負極膜)に直接充電可能なセルを作製し、試料全体に均一な充電反応を生じさせた後に TEM 観察を行った。電池の充放電状態を観察・分析するにあたり、電池の解体から電顕試料の作製、その輸送に至るまで大気と接触しない厳密な環境下での *ex-situ* 実験を行った。

2. 実験方法

2.1 リチウムイオン2次電池の作製

負極材料として、Si 単結晶粉末：アセチレンブラック：ポリフッ化ビニリデン=80：10：10 mass%を用いて厚さ 20 μm の集電金属箔(Cu 箔)に塗布し、乾燥後にプレスして電極とした。アセチレンブラックは電極の電気抵抗を低減するために使用した。Si 単結晶粉末は平均粒子径が 10 μm の粒子を用い、電極としての塗工量は単位面積あたり 2.1 mg/cm^2 とした。今回の実験では負極材料のみを評価することから、正極物質の影響を排除するため対極(正極)には Li 金属箔を使い、厚さ 20 μm のポリエチレン製セパレータを用いて2次電池構造とした。電極は $\phi 16\text{ mm}$ に打ち抜き、これらを用いてコイン型電池を作製した。Fig. 1 に作製した電池の外観写真を示す。電解液は Ethylene carbonate と Diethyl carbonate を体積比で 1：1 の溶媒に対し、1 mol/L の LiPF₆ の電解質を混合して使用した。

Fig. 1 Image of the coin-type battery.

2.2 リチウムイオン2次電池の充放電処理および解体

Si 粒子に対して Li の挿入・脱離状態を任意の充電率(SOC : State of charge)で観察して分析を行った。Si の理論容量値を 4.2 Ah/g として充放電装置により SOC を調整した。充放電装置は Ivium Technologies 社製 Compact Stat を使用した。充電状態の違いを SEM 観察するため SOC40%および 100%充電状態の電池を準備した。さらに SOC40%まで充電した後に放電処理した電池も準備した。充電後のコイン型電池を高純度 Ar ガスで十分に置換したグローブボックス内で解体した。グローブボックス内の環境は露点温度 -80°C 以下および酸素濃度 1 ppm 以下を維持した。コイン型電池は充電後または放電後に速やかにグローブボックス中で解体し、分離した負極のみを採取してから清浄な Dimethyl carbonate により電解質を十分に洗浄し乾燥してから分析に供した。

2.3 SEM 観察

グローブボックス内で解体後に、洗浄した負極の断面を FE-SEM((株)日立ハイテック製 S-4800)により観察した。断面観察試料はイオンミリング装置((株)日立ハイテック製 IM4000)を用いて作製した。グローブボックスからイオンミリング装置への移送は専用のトランスファベッセルを用いた。この治具は試料周囲の不活性雰囲気や真空を維持できる密閉構造を持ち、一貫して大気に曝さずに装置間を移送することが可能である。同様の治具を用いて SEM への移送も大気に触れずに行った。充電後の負極は特に大気との反応が顕著であり、時間経過とともに変質が懸念されることから、解体してから SEM 観察まで一連の作業は迅速に連続して行った。なお、イオンミリングは加速電圧 4.0 kV、ビーム電流 0.2 mA で行った。

2.4 TEM, STEM 観察および EELS 分析

2.3 節で SEM 観察した SOC40%および、その後に放電処理したそれぞれの負極中の Si 粒子について断面を 200 kV の加速電圧で TEM, STEM(日本電子(株)製 ARM200F)観察および EELS(GATAN 社製 Enfinium)分析を行った。SEM 観察と同様にグローブボックス内で電池を解体し、洗浄、乾燥した負極について FIB 用のトランスファベッセルを用いて FIB (FEI 社製 VERSA 3D)に移送し TEM 観察用薄膜を作製した。FIB による薄膜作製条件は、薄膜厚さ 500 nm までは加速電圧 30 kV、ビーム電流約 30 nA とし、段階的にビーム電流を落としてビーム径を絞り、200 nm 以下からは加速電圧 10 kV、ビーム電流を数 pA まで落として加工した。TEM 装置へは FIB 装置からそのまま大気非暴露雰囲気を維持して移送することができないため、FIB 装置からいったんグローブボックスを介して大気非暴露ホルダにセットした。

2.5 TEM 観察用の専用負極作製から充電処理および TEM 観察

SEI は FIB での TEM 観察用の薄膜試料作製におけるイオンビーム照射により変質が懸念されることから、Si 負極について薄膜化後に充電を行い、SEI を観察した。2.1 節で作

製した電極膜(Si 負極膜)の一部を $\phi 3$ mm に打ち抜き、Ar イオンミリング装置(GATAN 社製 Dual Ion Mill 600)を用いて照射角度 12° 試料回転 5 rpm, 加速電圧 4.0 kV, ビーム電流 0.4 mA にて液体窒素冷却下で薄膜加工した。薄膜化した Si 負極膜について充電前に TEM 観察した後に充電処理を行い、その後に充電前と同位置について TEM 観察し、充電後に形成した SEI を調べた。Fig. 2 に(a)HS(Hohsen)フラットセルの外観写真および(b)充電処理に用いた HS フラットセル内部の構造の概略図を示す。2.1 節の実験と同様に対極(正極)は Li 金属箔を用いハーフセル構造とし、厚さ 20 μm のポリプロピレン製セパレータを用いて電池構造とした。電解液は Ethylene carbonate と Diethyl carbonate を体積比で 1:1 の溶媒に対して、1 mol/L の LiPF₆ の電解質を混合して使用した。電池の充電処理は IviumTechnologies 社製 Compact Stat を使用した。作製した TEM 観察用の薄膜について重量を測定し、電極膜の配合比から理論容量値に対する充電率を算出し SOC20%まで充電処理してから TEM 観察を行った。今回の実験では充電により Si 粒子が膨張して薄膜状態を維持できないことが懸念されることから SOC20%までとした。電池を解体してから TEM 装置への移送は 2.4 節と同様にグローブボックス内で大気に触れないように行った。

3. 実験結果と考察

3.1 充電および放電後の SEM 観察

Fig. 3 に SOC40%まで充電し、その後放電した電池の充放電曲線を示す。充電および放電速度は 0.1 C 相当とし、SOC40%までの充電・放電時間は約 4 h とした。この図から、充電前の開回路電圧(OCV: Open Circuit Voltage)である 2.8 V 付近から充電により電圧降下し、SOC40%相当の約 1.7 Ah/g まで充電した後の放電では約 1.2 Ah/g しか放電されていないことがわかる。これは、充電により Si 負極内に移動した Li が残存し不可逆容量が生じていると考えられる。

Fig. 4 に(a)充電前および(b)充電後(SOC40%), (c)満充電

(SOC100%), および(d)SOC40%から放電後の Si 負極断面の SEM 像をそれぞれ示す。充電前の初期状態断面である Fig. 4(a)において、負極密度向上および電気抵抗の低減のため、Si 粒子(c-Si)がプレス装置により圧力を加え銅箔に押し込まれている状態がわかる。SOC40%充電後の Fig. 4(b)からは、矢印で示すように SEI がグレーのコントラストとして観察され、約 0.5–1.3 μm の厚さで Si 粒子の周囲に一様に存在していること、そして Si 粒内に線状のコントラスト(Li 侵入痕)が観察される。Si 単結晶に対して充電による Li 挿入は結晶方位依存性と考えられる規則性が確認される。Fig. 4(c)では、Fig. 4(b)と比較して、矢印で示した濃いグレーコントラストで観察されるように、さらに SEI は厚く成長しており、Si 粒子は破壊され元の形状を維持できず Li 侵入により膨張していることがわかる。充電前と比較して満充電後は電極膜厚として約 5–6 倍に増大することが報告されている⁸⁾。Fig. 4(b)の状態(SOC40%)から放電した Fig. 4(d)では、SEI や Li 侵入痕が少なくなっており、Li が脱離していることが確認できた。

Fig. 3 Charging and discharging curves of an Si negative electrode.

Fig. 2 (a) Image of an HS flat cell. (b) Schematic diagram of the structure inside the HS flat cell used for charging.

3.2 充電および放電後の TEM, STEM 観察と EELS 分析

SEM 観察した充電状態および放電状態の Si 粒子に対して、表層部と内部の構造について FIB 法を用いて薄膜を作製し TEM, STEM 観察および EELS 分析を行った。

Fig. 5 に SOC40% の Si 粒子について FIB 法で薄膜を作製し、観察した (a) TEM 像および (b) 線状部位 (Li 侵入痕) の拡大 TEM 像を示す。拡大 TEM 像は [110] 入射により撮影した。Fig. 5(b) には領域 i) および ii) で得られた電子線回折 (ED) パターンを合わせて示す。Fig. 5(a) 中に矢印で示すように、充電により Li は結晶方位に依存して $\langle 110 \rangle$ 方向に平

行に侵入するために板状組織の形状には規則性が見られる。Fig. 5(b) より、板状組織は幅 50–200 nm であり、白丸で示した領域 (20 nm) の i) と ii) から得られたナノビーム回折像を比較すると、領域 ii) からはハローパターンが観察されることから、板状組織は Li 化により非晶質化していることが分かる。一般的に、Si 結晶の Li 化による非晶質化はよく知られており、さらに Li 濃度が増加すると非晶質化後に $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 相 ($\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ Prototype, Space group: $I\bar{4}3d$) が形成される⁵⁾。

Fig. 6 に Fig. 5(b) 中に白枠で囲った領域の (a) HAADF-STEM 像、(b) (a) と同視野で撮影した BF-STEM 像、(c) (b) 中に白枠で囲った領域の高分解能 BF-STEM 像、および (d)

Fig. 4 Cross-sectional SEM images of the Si negative electrodes with different SOC. (a) 0% (before charging), (b) 40%, (c) 100% (fully charged), and discharged (SOC 40% to 0%) states.

Fig. 5 (a) Cross-sectional TEM image of the Si negative electrode with SOC 40%. The lithiated linear parts are indicated by arrows. (b) Enlarged image of lithiated linear parts observed in the [110] direction. The nano-beam diffraction patterns taken in the regions i) and ii) are also shown in figure.

Fig. 6 (a) HAADF-STEM image of the region enclosed in a white square in Fig. 5(b). (b) BF-STEM image taken in the same area of Fig. 6(a). FFT images taken from upper-side (a-Li_xSi) and lower-side (c-Si) are also shown in the figure. (c) High-resolution BF-STEM image of the region enclosed in a white square in Fig. 6(b). Ledge structure in one atomic layer at the interface between a-Li_xSi and c-Si are indicated by the arrows. (d) Schematic image of the ledge structure formed by lithiated at a-Li_xSi/c-Si interface.

Si への Li 侵入による非晶質化の模式図を示す。HAADF-STEM 像の像コントラストは原子番号 z の 2 乗に比例する。従って Fig. 5(a) の像から観察されるコントラストは、白い部分は Si ($z=14$) であり、板状組織として観察される黒いコントラストを示す部分には Si に加え Li ($z=3$) が含まれると考えられる。このことから、Fig. 6 中に矢印で示す位置が a-Li_xSi と c-Si の境界であると考えられる。Fig. 6(b) においても、矢印で示す位置を境界として、Li が濃化した領域では明瞭な結晶格子が観察されず、Li 化した領域と Si 結晶の領域の FFT 像からは、Li 化した領域ではハローパターンを示しており、非晶質化していることがわかる。また、Fig. 6(c) からは、矢印で示すように a-Li_xSi と c-Si の界面において $(1\bar{1}\bar{1})$ が 1 原子層でステップ(レッジ構造)を形成している様子がわかる。

Liu らは Si ナノワイヤーを用いた充電反応によるリチウム化について *in-situ* TEM 観察を行い、Li 化による a-Li_xSi 相の形成について調べており、非晶質/結晶界面において固相反応によるレッジの移動により Si は 1 原子層で剥離を生じながら Li 化して非晶質相となると報告している¹⁶⁾。Fig. 6(c) 中に矢印で示す $\{111\}$ ファセット(晶壁)面のエッジから固相反応により界面が移動して非晶質化が進行すると考えられる。MD 計算においても、この様な電気化学的なリチウム化について、隣接する $\{111\}$ 面の層間に Li を挿入すると $\{111\}$ ファセットの剥離とその後の非晶質化によって界面移動が生じる過程が原子レベルで明らかとなっている¹⁷⁾。Si の $\{111\}$ 面は他の結晶面と比較して表面エネルギーが低くへき開しやすいため、Fig. 6(d) の模式図に示したように、Li は Si 結晶の Tetrahedral site に侵入し、Li 濃度の増加とともに、

Fig. 6(d) 中に矢印で示すように zigzag chain を切るように $\{111\}$ 間の Si 結晶の結合を切ることで結晶構造が壊れて非晶質化が進行して界面移動すると考えられる。充電深度が増加して、Si 結晶中の Li 濃度が増加すると、Tetrahedral site への Li の侵入の増加による結晶格子の破壊により非晶質相が形成され $\langle 110 \rangle$ 方向に優先的に成長して領域を拡大する⁸⁾。Fig. 4 の SEM 像および Fig. 5 の TEM 像に見られる数ミクロンの線状部位の異方性はこのような非晶質相の成長異方性に起因すると考えられる。Si ナノワイヤーのリチウム化における *in-situ* TEM 観察結果と同様に、実際の電池構造の負極を用いた *ex-situ* 実験においても、レッジ構造が観察されて Li 化に起因した固相反応による非晶質化が確認されたことから、本研究の Si 負極の組織観察における大気非暴露実験の有効性も明らかとなった。

Fig. 7 に Fig. 5(a) 中に黒枠で囲った領域の SOC40% について、SEI を含む Si 粒子表面付近の (a) HAADF-STEM 像、(b) (a) 中に白枠で囲った領域の拡大 HAADF-STEM 像、(c) (b) 中に白枠の破線で囲った領域の EELS マップ(赤: リチウム, 青: シリコン)、および (d) (c) 中の領域 i) で得られた EEL スペクトルを示す。Fig. 7(a) から、Fig. 5(a) 中で観察された線状部位には黒いコントラストが観察され、Li 濃度が高い領域であることが確認できる。Fig. 7(b) の拡大像からは、SEI は約 1 μm の厚さで形成されており Fig. 4(b) の SEM 観察の結果とほぼ一致した。また、像コントラストから考えると、SEI 中に白いコントラストで観察される数十 nm の組成の異なる構成物も含んでいることもわかる。

Peled らによれば、電解液と Li との反応により負極表面に生成する SEI は単一の酸化物ではなく、LiF, Li₂CO₃, Li₂O

Fig. 7 (a) Cross-sectional HAADF-STEM image of the Si negative electrode with SOC 40% enclosed in a black square in Fig. 5(a). (b) Enlarged image enclosed in a white square in Fig. 7(a). (c) Enlarged STEM-EELS map (red: Li, blue: Si) enclosed in a broken line in Fig. 7(b). (d) The EEL spectra obtained in an area i) in Fig. 7(c) and Li₂O standard sample.

などの無機および有機系化合物により複合的に構成されていると考えられている¹³⁾。そこで、Si 粒子表面に形成した SEI を含む破線枠の領域で EELS 面分析を行った。Fig. 7(c)からは、SEI には主に Li が含まれることがわかる。また Fig. 7(c)中の領域 i) において得られたスペクトルは、60 eV 付近に Li-K の吸収端が観察され、高エネルギー側の吸収端が低エネルギー側の吸収端より大きく、Li₂O の標準試料から得られたスペクトルと近似しており、SEI は主として Li₂O で構成されていると考えられる。上記の微細な構成物については、同定には至っておらず、FIB 加工による Ga イオンの影響も示唆される。

SOC40%から放電した Si 負極について Fig. 7 と同様に FIB 法で薄膜試料を作製した。Fig. 8 に SEI を含む Si 粒子表面付近の (a) HAADF-STEM 像、(b) (a) 中に白枠で囲った領域の拡大 HAADF-STEM 像、(c) (b) 中に白枠の破線で囲った領域の EELS マップ、および (d) (c) 中の領域 i)，および ii) で得られた EEL スペクトルを示す。

Fig. 8(a)からは、Fig. 7(a)の充電状態で観察されたような線状部位は観察されず、充電により Li が Si 内部から正極に拡散して移動したことがわかる。また、放電による体積の収縮により Si 内部に亀裂が生じている。Fig. 8(b)の拡大像から、SEI は厚い部分でも約 200 nm であり、放電後に厚さが減少したことがわかる。また、Si 粒子表面および矢印で示

す位置に黒いコントラストが観察され、放電後も Si 内部に組成差が生じている。SEI を含む破線枠の領域で EELS 面分析を行った結果、Fig. 8(c)からは、SEI や矢印で示す位置に Li が含まれることがわかる。Fig. 8(c)の領域 i) Si 内部の EEL スペクトルからは Si 内部はほとんど Li を含んでいないが、図中に矢印で示す線状部位には Li が残存している。充電時の Li 侵入経路について結晶方位異方性があることは述べたが、充電状態と比較して、幅が減少した線状部位が残存していることから、放電時にも Li は Si 内部の同経路をたどり、SEI を経由して正極へ拡散すると考えられる。領域 i) の EEL スペクトル中にわずかに観察される Li は、面分析上で Si 領域と線状部位の境界近傍を分析していることから、TEM 薄の膜厚さ方向に a-Li_xSi に起因する Li がわずかに検出されたと考えられる。領域 ii) で得られた EEL スペクトルは、Fig. 7(d)で観察された Li₂O 標準試料のスペクトル形状と近似しており、Si 粒子表面に Li₂O が残存していると考えられ、SEI は放電後に厚さが減少することがわかる。

Li イオンは充放電反応において、これらの SEI の内部や界面を拡散して負極内部へ侵入と離脱を繰り返す。SEI は初期充電後に形成され、充放電により離脱着を繰り返すが、放電後も負極表面に残存し、充放電を繰り返すことで徐々に厚さが増加することが知られている¹⁸⁾。充放電における Si 粒子の組織観察を行い比較した結果、SOC40%では Si 結晶内

に Li 化による $\alpha\text{-Li}_x\text{Si}$ からなる板状組織と表層部に約 $1\ \mu\text{m}$ の SEI が観察された。Si 粒子界面近傍(Si 直上)には Li_2O が生成しており、SEI は Li_2O を主成分としていた。放電後は SEM や TEM で確認されるように、Si 内から Li イオンが移動して線状部位が消失して SEI の厚さも $1/5$ 以下に減少する。SEI は負極との反応を円滑にする役割もあるが不可逆容量の原因となり寿命にも影響するため、構成物質の同定や生成する位置および形状を明らかにすることが重要である。Fig. 7(c) や Fig. 8(c) からは、Si 粒子界面近傍には Li_2O が存在していることがわかる。SEI の性質や負極への接着力は初期構造依存性が高いと考えられており¹⁴⁾、このことから、観察位置を適切に評価するための FIB 法による TEM 試料作製は適切であった。黒鉛負極では Li_2O などの無機系構成物が負極界面近傍の inner-SEI に多くいるとの実験報告があり、負極の物質が異なっても同じ傾向があることは興味深い¹⁹⁾。

3.3 TEM 薄膜(Si 負極薄膜)への充電処理および充電前後の TEM, STEM 観察および EELS 分析

FIB 法では Ga イオンを高エネルギー照射(30 kV)して試料を薄膜化するため SEI の構造にダメージを与えることが懸念される。そこで、本研究において FIB 法による SEI へのダメージを確認するため、2.5 節に述べた方法で充電前後の Si

負極の TEM 観察を行った。

Fig. 9 に作製した TEM 薄膜を Fig. 2 に示すフラットセルで充電した時の充電曲線を示す。図中には作製した試料形状の模式図と観察した試料の低倍の TEM 観察像を示す。この様に TEM 観察試料として薄膜化した状態で充電を行った。薄膜としたため充電による膨張で負極膜の形状が維持できず

Fig. 9 Charging curve of TEM thin film (Si negative electrode) charged using the flat cell shown in Fig. 2. A schematic diagram of a TEM sample shape and a low-magnification TEM image of the thinned Si negative electrode are shown in the figure.

Fig. 8 (a) Cross-sectional HAADF-STEM image of the Si negative electrode discharged (SOC 40% to 0%) state. (b) Enlarged image enclosed in a white square in Fig. 8(a). Linear parts with gray contrasts are indicated by arrows. (c) Enlarged STEM-EELS map (red: Li, blue: Si) enclosed in a broken line in Fig. 8(b). Lithiated linear part is indicated by arrow. (d) The EEL spectra obtained in areas i) and ii) in Fig. 8(c).

一部が消失してしまう懸念があるため約 SOC20% までの $0.85 \text{ Ah} \cdot \text{g}^{-1}$ まで充電した。

Fig. 10 に充電後 (SOC20%) に形成した SEI について同視野において得られた (a) 電子線照射前, (b) 電子線照射後 (120 s) の TEM 像をそれぞれ示す。Fig. 10(a) の TEM 像中に白丸で示した領域 ($1.3 \mu\text{m}$) に照射したところ, Fig. 10(b) に見られるような照射痕が観察され SEI は形状が変化しており, その構造も変化した可能性も考えられる。このことは SEI が TEM 観察による電子線照射により変質することを意味している。Basak らは, 非大気暴露により Li_2O_2 粉末粒子について TEM 観察を行い, 電子線の照射時間の増加により Li_2O_2 が Li_2O に還元する様子を EELS 分析にて詳細に調べている²⁰⁾。また, 非弾性散乱断面積は加速電圧に反比例するため 80 kV よりも 200 kV での観察が適していると報告している。従って, Fig. 10 の実験に示すように, 本試料を用い

てイメージおよび電子線回折にて SEI の変質が生じなかった 60 s 以内で観察を行うこととした。

Fig. 11 に (a) 充電前の TEM 像, (b) (a) における領域 i) の拡大像, (c) (b) と同視野における充電後 (SOC20%) の TEM 像, (d) (a) の領域 ii) における充電後 (SOC20%) の拡大 TEM 像を示す。また, (c) の領域 iii) から得られた (e) ED パターンと (f) EEL スペクトルをそれぞれ示す。観察および分析は電子線照射後に 60 s 以内で行い, SEI の状態変化がないことを確認した後にデータを得た。Fig. 11(a) からは, イオンミリング後に薄膜試料に酸化物が形成されていないことがわかり, また Fig. 11(b) からも, 充電前の Si 表層部がフラットであることから大気非暴露下の試料の取り扱いが適切なことがわかる。一方, Fig. 11(c) からは, 充電前と比較して, 試料表面に凹凸が観察され, SEI が局所的に約 800 nm の厚さまで形成されていることがわかる。また, Fig. 11(d) からわ

Fig. 10 TEM images of the SEI on the Si negative electrode with SOC20% charged by the flat cell (a) before electron beam irradiation and (b) after electron beam irradiation for a 120 s.

Fig. 11 TEM images of (a) before charge, (b) enlarge image of i) in a white square in Fig. 11(a). (c) TEM image of SOC 20% taken from same area of Fig. 11(b). (d) TEM image of SOC 20% taken from same area of ii) in Fig. 11(a). (e) ED pattern and (f) EEL spectrum obtained in area iii) in Fig. 11(c). The EEL spectrum of the Li_2O standard sample also shown in the Fig. 11(f).

かるように、観察場所を変えても、数十 nm の SEI 粒子が Si 負極表面に形成している様子が明らかとなった。Fig. 11(e) の ED パターンからは、 Li_2O (Space group: $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) の (111) (220)(311)(400) および (331) のデバイリングが観察された。それぞれの面間隔を調べた結果、0.272 nm, 0.166 nm, 0.141 nm, 0.116 nm および 0.106 nm であり、既知として知られる Li_2O の格子間隔とほぼ同じであった。Fig. 11(f) の EELS 分析の結果、 Li_2O の標準試料から得られたスペクトルや Fig. 7 (d) の SEI から得られたスペクトルと類似していることがわかる。つまり、充電後(SOC20%)の Si 負極表面には SEI として主に Li_2O が形成されていると言える。

以上の結果から、いずれの充電方法による反応においても、Si 負極界面近傍(Si 直上)には Li_2O が生成しており、充電反応において生成される SEI は主に Li_2O であることが明らかとなった。このことから、上記の Fig. 7 と Fig. 8 に示した、SOC 40% の FIB による TEM 試料作製条件(薄膜化)も SEI 観察において適切であったと考えられる。また、Basak らは、 Li_2O_2 の観察では、より低照射が実現できる STEM 観察が適しているとも指摘しており²⁰⁾、本研究結果からも、TEM 観察中に Li_2O が変質したことから、SOC40% から充放電した Si 負極の STEM-EELS 法による観察方法も適切であったと考えられる。

4. 結 言

(1) Si 負極中の Si 粒子について SEM 観察により充放電後の違いを比較した結果、充電後は、Si 内部には Li 化に伴う線状部位とその周囲に SEI が観察された。満充電(SOC100%)後は SEI の成長と、Si 内部への Li の侵入による膨張により、充電前の形状を維持できずに破壊した。放電後は線状部位や SEI が減少し、Si 内部から Li が脱離していることが確認された。

(2) SOC 40% の Si 粒子内部に観察された線状部位について BF および HAADF-STEM 観察を行った結果、Li と Si からなる非晶質相であり、非晶質/結晶界面の固相反応において {111} 間の Si の結合を切ることで結晶構造が壊れて非晶質化が進行して界面移動するレジ構造が確認された。

(3) 実電池により充電した SOC 40% の STEM-EELS 観察の結果、Si 粒子界面近傍(Si 直上)には Li_2O が生成しており、SEI は主に Li_2O で構成されていた。Si 粒子表面には、厚さ約 1 μm の SEI が観察され、放電後には 200 nm 以下まで減少した。放電後の Si 内部には Li を含む線状部位が観察されるものの、充電状態と比較して幅が減少したことから、

放電時にも Li イオンは Si 内部の充電経路をたどり、SEI を経由して正極へ拡散すると考えられる。

(4) フラットセル内で直接充電した TEM 薄膜(SOC 20%)の組織観察を行ったところ、SEI は TEM 観察中の電子線照射(120 s)により変質した。SEI の変質が生じない時間内で TEM 観察を行った結果、Si 負極表面に局所的に約 800 nm の SEI が観察された。電子線回折および EELS 分析の結果、SEI は主に Li_2O であることがわかった。

(5) 実電池により充放電した Si 負極の STEM-EELS 観察、および TEM 薄膜に直接充電処理を施した Si 負極の TEM 観察結果から、Si 負極界面近傍(Si 直上)には Li_2O が生成しており、充電反応において Si 負極に生成する SEI は主に Li_2O であることがわかった。SEI は電子線照射により変質するため、低照射が実現できる STEM 観察は適切であると考えられる。

文 献

- 1) R.V. Noorden: *Nature* **507** (2014) 26–28.
- 2) U. Kasavajjula, C. Wang and A.J. Appleby: *J. Power Sources* **163** (2007) 1003–1039.
- 3) W. Wan, Q. Zhang, Y. Cui and E. Wang: *J. Phys. Condens. Matter* **22** (2010) 415501.
- 4) K. Zhao, W.L. Wang, J. Gregoire, M. Pharr, Z. Suo, J.J. Vlassak and E. Kaxiras: *Nano lett.* **11** (2011) 2962–2967.
- 5) M.K.Y. Chan, C. Wolverton and J.P. Greeley: *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 14362–14374.
- 6) E.D. Cubuk, W.L. Wang, K. Zhao, J.J. Vlassak, Z. Suo and E. Kaxiras: *Nano lett.* **13** (2013) 2011–2015.
- 7) S.W. Lee, M.T. McDowell, J.W. Choi and Y. Cui: *Nano Lett.* **11** (2011) 3034–3039.
- 8) Y. Shimauchi, S. Ikemoto, S. Ohmori and T. Itoi: *Mater. Trans.* **60** (2019) 2328–2335.
- 9) D. Aurbach: *J. Power Sources* **89** (2000) 206–218.
- 10) P. Verma, P. Maire and P. Novák: *Electrochim. Acta* **55** (2010) 6332–6341.
- 11) Y. Wang, S. Nakamura, M. Ue and P.B. Balbuena: *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 11708–11718.
- 12) Y. Wang, S. Nakamura, K. Tasaki and P.B. Balbuena: *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 4408–4421.
- 13) E. Peled, D. Golodnisky and G. Ardel: *J. Electrochem. Soc.* **144** L208 (1997) DOI: 10.1149/1.1837858.
- 14) K. Ushirogata, K. Sodeyama, Z. Futera, Y. Takeyama and Y. Okuno: *J. Electrochem. Soc.* **162** (2015) A2670–A2678.
- 15) M. Nie, D. Chalasani, D.P. Abraham, Y. Chen, A. Bose and B.L. Lucht: *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 1257–1267.
- 16) X.H. Liu *et al.*: *Nano lett.* **11** (2011) 3312–3318.
- 17) Q.-Y. Tong, K. Gutjahr, S. Hopfe, U. Gösele and T.-H. Lee: *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 1390–1392.
- 18) Y. Tao, S. Yamate, T. Ozaki, T. Inamasu, H. Yoshida and R. Okuyama: *GS Yuasa Technical Report* **10** vol.2 (2013) 8–15.
- 19) P. Niehoff, S. Passerini and M. Winter: *Langmuir* **29** (2013) 5806–5816.
- 20) S. Basak, J. Jansen, Y. Kabiri and H.W. Zandbergen: *Ultramicroscopy* **188** (2018) 52–58.