

# 高度解析技術による電池材料の解析

Analysis of Lithium Ion Battery Materials by Advanced Analysis Technology

井垣 恵美子  
Emiko Igaki

大川 真弓  
Mayumi Ohkawa

杉本 裕太  
Yuta Sugimoto

大内 暁  
Satoru Ohuchi

## 要 旨

近年の材料解析技術の進展により、微小領域における軽元素を含む原子配列や、表面・界面の状態変化を直接捉えることが実現しつつある。これらの技術を二次電池材料に適用し、材料の構造解析や表面・界面の諸現象の解明を行った。材料の構造解析には透過電子顕微鏡 (TEM) の環状明視野観察法 (ABF-STEM) を用い、正極材料  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$  のリチウム配置を直接原子像として捉えることに成功した。負極表面皮膜の分析には、約100 nm 厚の皮膜の化学状態分析を非破壊で行える硬X線光電子分光法 (HAXPES) を用い、皮膜の表層と内部の化学状態の差異を明確にした。正極/固体電解質界面の構造解析にはTEMやHAXPESなどを用い、自発的な界面層の形成を明らかにした。このような高度解析技術によるリチウムの挙動やそれに伴う状態変化の解明は、二次電池の諸課題の解決や性能の大幅な向上に貢献することが期待される。

## Abstract

It is becoming possible to directly observe atomic arrays including light elements and changes of surface chemical states thanks to improvements in materials analysis technologies. The application of these technologies to lithium ion battery materials is reported in this article. We successfully observed the positions of lithium atoms in a cathode active material,  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ , as a direct atomic image by using Annular Bright-Field Scanning Transmission Electron Microscopy (ABF-STEM). On the other hand, Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES) was used to observe the chemical states of a solid electrolyte interphase with 100 nm depth on the anode material, and the differences of chemical states between the surface and inner part of solid electrolyte interphase were clearly observed. Also, the spontaneous formation of an interface layer between the cathode active material and solid electrolyte was elucidated by Transmission Electron Microscopy (TEM) and HAXPES. Having a good understanding of the behaviors of lithium atoms and resulting changes in chemical states of the interface as a result of the advanced analysis technologies may help to resolve the issues with lithium ion batteries and realize yet higher performance.

## 1. はじめに

近年、電気自動車 (EV) やプラグインハイブリッド自動車 (PHEV) が普及し始め、車載用途におけるリチウムイオン二次電池の急速な需要拡大が見込まれている。

車載用二次電池には低コストもさることながら、長い走行距離と加速を実現するための高容量・高出力が必須であり、この高い要求が二次電池材料の研究開発を牽引 (けんいん) している。しかしながら、高容量・高出力とはすなわち化学的な活性の高さを示し、トレードオフの関係となる寿命や安全性といかに両立させるかが課題となっている。

そこで、基礎に立ち返り、電池反応のメカニズムから開発の方向を見定めようとする動きが活発である。すなわちマクロな電池特性をミクロな原子・分子レベルの反応を紐 (ひも) 解くことで理解し、本質的な課題解決に繋 (つな) げようという動きである。目に見えない微小な世界を議論していくため、この分野に果たす材料解析技術の役割は非常に大きい。

昨今の材料解析技術の進展により、ナノ・原子分解能での結晶・分子構造の解析や、表面・界面などの微小領域における化学状態の解析が可能となっている[1]。さら

には計測の時間分解能の飛躍的向上により、デバイスの駆動状態におけるこれらの時間変化の解析も可能となりつつある。電池反応の全容を解明するにはまだ十分な分解能とは言えないものの、従来は仮説や推定にすぎなかった反応現象を直接捉えることが可能となり、材料の本質的理解が進むことが期待される。

本稿では、これらの先進的な高度解析技術を種々の二次電池材料に適用し、材料の詳細な構造解析や表面・界面の諸現象の解明を試みた。解析事例をとおして、二次電池材料研究への解析技術の有用性や展開性、その将来展望を論ずる。

## 2. 正極材料の構造解析

一般にリチウムイオン二次電池の容量は正極材料のLi含有量と充放電に対する化学安定性に支配され、出力は正極材料へのLiの脱挿入がスムーズに行われるか否かに大きく左右される。

これらの正極材料の挙動の理解には、材料の結晶骨格内におけるLi原子の配置を正確に知ることがまず重要である。そこからLiの伝導経路やLi欠損に対する骨格の構造安定性を議論し、容量や出力、寿命の改善へと繋げる

ことが望まれる。

本章では、このような電池の諸課題の解決の第一歩としての、原子レベルでの正極材料の構造解析の事例について述べる。

## 2.1 解析方法

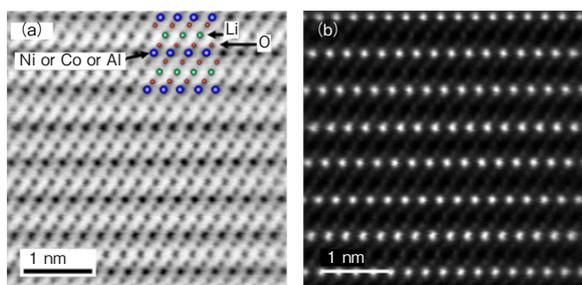
原子レベルに至る微細構造の解析ツールとしては透過電子顕微鏡（TEM：Transmission Electron Microscope）が昔から知られているが、最近では特に局所領域の構造観察能力に優れ、粒界や異種接合界面などの原子配列を直接観察することが可能な走査透過電子顕微鏡（STEM：Scanning Transmission Electron Microscopy）が広く用いられている。

従来、STEMでは高角度散乱暗視野法（HAADF-STEM：High-Angle Annular Dark Field-STEM）が主流であったが、電子散乱角の違いを利用した環状明視野法（ABF-STEM：Annular Bright Field-STEM）の登場により、軽元素と比較的重い元素を同時に結像させることが可能となった。これはOやLiなどの軽元素と遷移金属などの重い元素で構成される正極活物質の解析には非常に好適である。

## 2.2 結晶構造の解析例

上記のABF-STEM法の有用性を確認するために、層状岩塩構造のリチウム遷移金属酸化物である正極活物質 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ の観察をABF-STEM法、および比較としてHAADF-STEM法で行った。観察には照射系球面収差補正装置を搭載した透過電子顕微鏡JEM-ARM200F（日本電子（株）製）を用い、電子線の加速電圧は200 kV、集束角は22 mrad、ABF取り込み角は11 mrad~22 mrad、HAADF取り込み角は77 mrad~312 mrad、入射方位は $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ の[1120]とした。

観察結果を第1図に示す。HAADF-STEM法では遷移金属元素のNi, Coの原子配置を捉えることはできているものの、軽元素のO, Liは全く見えていない。これに対し



第1図  $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$  のSTEM像  
(a) ABF-STEM像, (b) HAADF-STEM像

Fig. 1 STEM image of  $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$   
(a) ABF-STEM image, (b) HAADF-STEM image

ABF-STEM法ではO, Liの原子配置まで明確に捉えられていることがわかる。

本手法は粒子の表面・界面などの微細領域の構造や、カチオンミキシングなどの解析にも適用が可能である。軽元素の原子配置は二次電池材料の安定性やイオン伝導度にも大きく影響を及ぼすことから、本手法を適用した微細領域の詳細な構造解析により、電池の諸課題の要因解明と対策が進むことが期待される。

## 3. 負極皮膜の解析

リチウムイオン二次電池の黒鉛負極では、初回の充電の際に電解液の還元分解により表面皮膜（SEI：Solid Electrolyte Interphase）が形成されることが知られている[2]。SEIはイオン伝導性をもつが電子伝導性をもたないため、負極/電解液界面でSEIを介してのLiの脱挿入は可能である。しかしながら、電解液の過剰な分解は容量の低下に繋がるため、適切な膜厚・膜質のSEIの形成方法を検討するためにも、SEIの形成過程やその膜質を調べることが重要である。

### 3.1 解析方法

SEIの化学結合状態などの評価にはX線光電子分光法（XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy）が広く用いられている。しかしながら、検出深さは入射X線のエネルギーに依存し、Al K $\alpha$ やMg K $\alpha$ などの一般的なラボ用X線源では表面から深さ数nmの情報しか得られず、約100 nm程度の厚みと言われるSEI全体からの情報を得ることができない。厚み方向の情報を得る方法の1つにスパッタリングと計測を繰り返すデプス分析があるが、スパッタリングによりSEIの化学結合状態が変化し正確な情報が得られないことが懸念される。

一方、エネルギーの高い放射光を用いた硬X線光電子分光法（HAXPES：Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy）を用いた場合、より深い位置からの情報も検出することができるため、非破壊でSEI全体の情報を捉えられる可能性がある。

本章では、二次電池の保存試験前後における負極表面状態変化の解析にXPSとHAXPESを併用し、SEIの表層と内部の化学状態の差異を解明した事例[3]を紹介する。

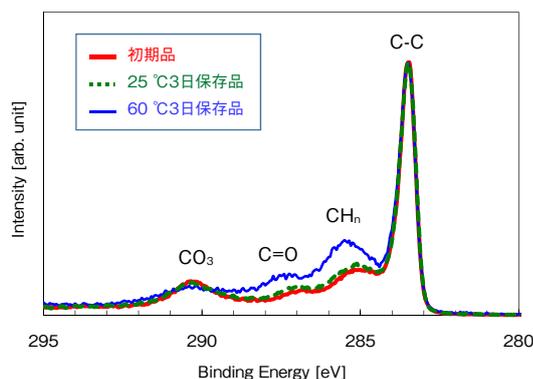
### 3.2 化学状態の解析例

正極材料に $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 、負極材料に黒鉛、電解液に1M-LiPF<sub>6</sub>/カーボネート系溶媒を用いたラミネート型リチウムイオン二次電池を作製し、4.2 Vまで充電した後、以下の3つの条件で保存試験を行った。

- (i) 初期 (保存なし)
- (ii) 25 °C 3日保存 (4.2 V-CV充電保持)
- (iii) 60 °C 3日保存 (4.2 V-CV充電保持)

試験後の電池を解体し、取り出した黒鉛負極の表面化学状態の解析をHAXPESおよびXPSで行った。HAXPESは大型放射光施設SPring-8の産業用専用ビームラインBL16XUを、XPSはVersaProbe<sup>(注1)</sup>(アルバック・ファイ(株)製)を用いた。

第2図にC 1sのHAXPESスペクトルを示す。いずれの試料もSEIの下層の黒鉛に由来するC-C結合ピーク(283.5 eV付近)が強く、したがってSEI全体からの情報を検出できていることがわかる。初期品と25 °C 3日保存品はほとんど差がない一方、60 °C 3日保存品ではCH<sub>n</sub>(285 eV付近)、C=O(287 eV付近)のピーク強度の増加が確認できる。



第2図 黒鉛負極のC 1s軌道のHAXPESスペクトル  
Fig. 2 HAXPES spectra near C 1s binding energy from graphite anode samples

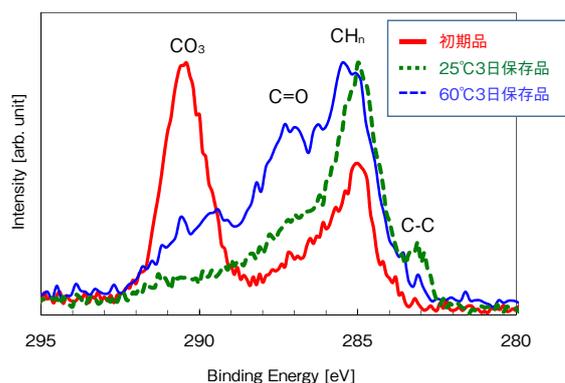
第3図にC 1sのXPSスペクトルを示す。HAXPESで見られた黒鉛由来のピーク(283.5 eV付近)は初期品においても見られず、SEIの全体ではなく表層からの情報のみを捉えていることがわかる。

初期品はCO<sub>3</sub>(290.5 eV付近)のピークが特に強く、主にLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>がSEI表層を覆っていると考えられる。一方、25 °C 3日保存品ではCH<sub>n</sub>(285 eV付近)、60 °C 3日保存品ではCH<sub>n</sub>(285 eV付近)およびC=O(287 eV付近)のピークが強く、保存によりCH<sub>n</sub>やC=Oの構造を有する化合物が形成され表面に堆積したと推定される。

HAXPESとXPSの結果を比較すると、SEIの膜質は厚み方向に一様ではないことがわかる。また、保存による化学変化は主に表層から進行していくと推定される。

以上のように、XPSではSEIの厚み方向に対し十分な情

(注1) アルバック・ファイ(株)の商標。



第3図 黒鉛負極のC 1s軌道のXPSスペクトル  
Fig. 3 XPS spectra near C 1s binding energy from graphite anode samples

報が得られない一方、HAXPESではSEI全体の情報が得られることがわかる。また、XPSとHAXPESを併用することで、SEIの表層と内部の化学状態の差異を明確にすることも可能である。

本手法を種々の正負極材料や電解液に展開し、各種試験条件下での化学状態の差異を明らかにできれば、SEIの形成過程やその安定性に関する知見が得られ、初期特性や寿命特性の改善へ繋がると期待される。

#### 4. 全固体電池の正極/固体電解質界面の解析

近年、次世代の二次電池として全固体リチウムイオン二次電池(以下、全固体電池)の研究開発が進められている。全固体電池は現行の電解液を用いた電池に比べ化学安定性に優れているため安全性が高く、かつモジュールの安全機構が不要になるため体積当たりのエネルギー密度が大きくなることが期待されている。

しかしながらその実用化には課題も多く、その1つに正極/固体電解質界面の抵抗が大きいことが挙げられる。界面抵抗の要因としては空間電荷層の形成[4]が早くから提案されているが、その直接的な証拠は観測されていない。正極/固体電解質の界面構造を詳細に解析し、界面抵抗の要因およびその形成メカニズムを明確化することは、界面抵抗の制御方法の確立、さらには良好な全固体電池特性の実現にとって重要である。

##### 4.1 解析方法

全固体電池は一般に正極粒子と固体電解質などの粉末を混合することで作製されるため、界面抵抗の解明には粒子同士の接触界面の解析が必要となり、この解析の困難さがメカニズム解明の妨げとなっている。

このような局所領域の解析ツールとしてはTEMが有

効であるが、得られる情報は結晶構造や構成元素が主であり、化学状態変化までを局所的に捉えることは難しい。また、混合分散で作製することに起因する粒子間の接合状態のばらつきが電極内の抵抗分布を形成し、充放電に伴う変化にもばらつきが生じるため、得られた解析結果の解釈が非常に難しい。

このような場合、薄膜プロセスにより単純化したモデル界面をもつ薄膜電池を作製し（第4図）、解析を行うのが有効である。正極/固体電解質間の均質な接合状態を確保可能であり、かつ薄膜構成のためXPSやHAXPESといった種々の薄膜解析ツールを適用でき、化学状態解析も容易となる。

本章では、薄膜電池として実績のある酸窒化物固体電解質LiPON（リン酸リチウム窒化物）を用い、正極集電体にSrRuO<sub>3</sub>、正極にLiCoO<sub>2</sub>、負極にLi、負極集電体にCuを用いて作製した薄膜電池について、充放電に伴う正極/固体電解質界面の構造変化を解析した事例を紹介する。



第4図 全固体薄膜電池の概略図  
Fig. 4 Schematic of the all-solid state thin-film battery

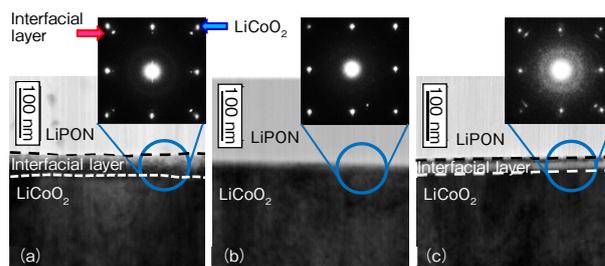
#### 4.2 界面状態の解析例

薄膜電池の作製方法は次のとおりである。まず、SrTiO<sub>3</sub>基板上にSrRuO<sub>3</sub>層とLiCoO<sub>2</sub>層をPLD (Pulsed Laser Deposition) 法で成膜した。ここで、Liの脱挿入が容易な面方位のLiCoO<sub>2</sub>を形成するため、SrTiO<sub>3</sub> (001), SrRuO<sub>3</sub> (001), LiCoO<sub>2</sub> (104)の格子整合を用いたエピタキシャル成長を行い、LiCoO<sub>2</sub> (104)配向膜を得た。次に、LiPONを反応性スパッタリング法で積層し、LiとCuを真空蒸着法を用いて成膜することで、全固体薄膜電池を得た。

作製した薄膜電池に充放電試験 (4.2 V充電, 2.0 V放電) を行い、充放電に伴うLiCoO<sub>2</sub>/LiPON界面の結晶構造と電子状態の変化を評価した。評価にはTEMとそのエネルギー分散型X線分析法 (TEM-EDS: Energy Dispersive X-ray Spectrometry), および電子エネルギー損失分光法 (TEM-EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy) を用いた。

第5図に充放電前 (a) と充電後 (b), 放電後 (c) におけるLiCoO<sub>2</sub>/LiPON界面のTEM像および電子線回折の結果を示す。

充放電前のTEM像より、LiCoO<sub>2</sub>/LiPON界面にLiCoO<sub>2</sub>層、LiPON層とは異なる界面層が20 nm程度の厚みで生

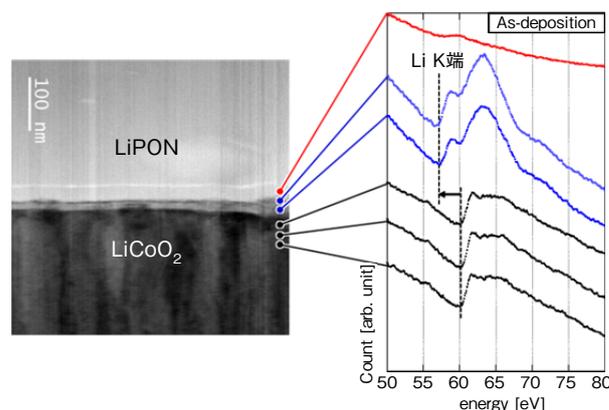


第5図 薄膜電池の断面TEM像とLiCoO<sub>2</sub>/LiPON界面の電子線回折結果  
(a) 充放電前, (b) 充電後, (c) 放電後  
Fig. 5 Cross-section TEM images and electron diffractions of a thin-film battery showing the LiCoO<sub>2</sub>/LiPON interface  
(a) As-deposition, (b) After charge, (c) After discharge

成していることが確認され、LiCoO<sub>2</sub>とLiPONが積層した時点で界面層が自発形成することがわかる。さらに、この界面層は充電により消失し (b), 放電により再形成 (c) することが確認され、安定性がLiCoO<sub>2</sub>表層のLi濃度もしくは電位に依存する層と考えられる。

電子線回折の結果より、界面層の回折角はLiCoO<sub>2</sub>の回折角より低角側に存在することがわかる。すなわち、界面層は結晶質であり、その構造はLiCoO<sub>2</sub>と類似するがより格子定数が大きい構造と考えられる。また、TEM-EDSによると界面層はLi, Co, Oから構成されており、LiPON層ではなくLiCoO<sub>2</sub>の変質により生成された層と考えられる。

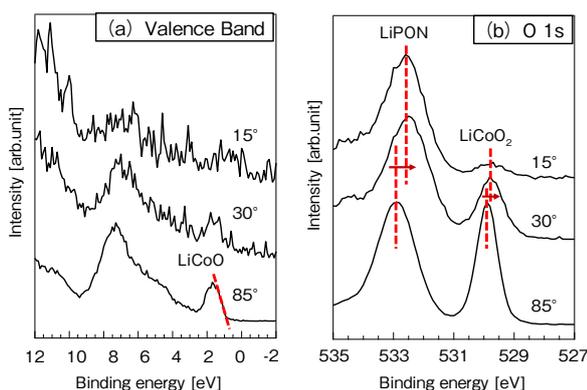
界面層の化学状態を把握するために、TEM-EELSで充放電前の各層の電子状態を評価した結果を第6図に示す。



第6図 充放電前試料のEELSスペクトル  
Fig. 6 Electron energy loss spectra taken from as-deposition sample

界面層のLi K端がLiCoO<sub>2</sub>と比較して低エネルギー側にシフトしていることから、界面層のLiはLiCoO<sub>2</sub>のLiよりも結合が弱い状態で存在していることが示唆される。

さらに界面の電子状態を詳細に調べるため、 $\text{LiCoO}_2$ 層の上にLiPONを約10 nmの膜厚で成膜した試料を作製し、HAXPES測定を行った。測定はSPring-8の産業用専用ビームラインBL16XUで行った。取り出し角を $85^\circ \sim 15^\circ$ と角度分解することで検出深さを変え、下層の $\text{LiCoO}_2$ から $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ 界面、上層のLiPONに至る電子状態の変化を評価した。価電子帯 (a) およびO 1s (b) のHAXPESスペクトルを第7図に示す。



第7図  $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ 積層膜の (a) 価電子帯と (b) O 1s軌道の角度分解HAXPESスペクトル

Fig. 7 Angle-resolved HAXPES spectra of  $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$   
(a) valence band, (b) O 1s

O 1sスペクトルを見ると、出射角 $85^\circ$ から $15^\circ$ と検出深さが浅くなるに従い $\text{LiCoO}_2$ に帰属されるピークの強度がLiPONに帰属されるピークに対し相対的に減少しており、 $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ 界面前後を測定できていることがわかる。

最も検出深さが深い出射角 $85^\circ$ の測定結果から、 $\text{LiCoO}_2$ の価電子帯上端 (VBM: Valence Band Maxim) の位置はフェルミレベル下約0.8 eVであることがわかる。また、LiPONのVBMは該当するピークの肩からおおよそ3.5 eVと考えられる。

O 1sスペクトルより、検出深さが浅くなるに従い、LiPONに帰属されるピークは0.4 eV、 $\text{LiCoO}_2$ に帰属されるピークは0.1 eVほど低エネルギー側にシフトしていることがわかる。同様のシフトは他の元素や価電子帯のスペクトルでも見られ、このことから界面に近づくにつれて $\text{LiCoO}_2$ 層はフェルミレベル側に、LiPON層はその逆側にバンドベンディングしており、相対的に $\text{LiCoO}_2$ 層側が正、LiPON層側が負の電気二重層が存在していると推定される。

以上のように、全固体電池において解析が困難な充放電に伴う正極/固体電解質の界面の変化を、薄膜電池でモデル化することで捉えることに成功した。この手法を

種々の正極/固体電解質の組み合わせに展開し、抵抗要因となる界面状態の明確化ならびにその形成メカニズムを解明することで、界面抵抗の対策指針に繋がると期待される。

## 5. まとめ

本稿では、リチウムイオン二次電池材料の微細な構造の解析や表面・界面の諸現象の解明に先端的な高度解析技術を適用し、その有用性を確認した。材料解析技術は時間・空間分解能の進化を続けており、さらに近年は“その場観察”や“動的解析”といったキーワードに示されるように、非破壊かつ駆動状態での解析技術の開発が進められている。このような最新の技術動向も取り入れながら、高度解析技術で二次電池開発を牽引すべく努めたい。

## 参考文献

- [1] 文部科学省 科学技術・学術審議会 先端研究基盤部会, 先端計測分析技術に関する俯瞰報告, [http://www.mext.go.jp/b\\_menu/shingi/gijyutu/gijyutu17/houkoku/1368123.htm](http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/gijyutu/gijyutu17/houkoku/1368123.htm), 参照 Apr. 19. 2017.
- [2] D.Aurbach et al., “On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries,” *Electrochimica Acta* vol.47, no.9, pp.1423-1439, 2002.
- [3] 大川真弓 他, “硬X線光電子分光法による保存試験前後におけるリチウムイオン二次電池の負極表面解析,” *サンビーム年報・成果集*, vol.5, part2, pp.53-55, 2015.
- [4] N. Ohta et al., “ $\text{LiNbO}_3$ -coated  $\text{LiCoO}_2$  as cathode material for all solid-state lithium secondary batteries,” *Electrochemistry Communications*, vol.9, no.7, pp. 1486-1490, 2007.

## 執筆者紹介



井垣 恵美子 Emiko Igaki  
先端研究本部 基盤技術研究部  
Fundamental Technology Research Department,  
Advanced Research Div.



大川 真弓 Mayumi Ohkawa  
先端研究本部 基盤技術研究部  
Fundamental Technology Research Department,  
Advanced Research Div.



杉本 裕太 Yuta Sugimoto  
先端研究本部  
エネルギー材料プロジェクト室  
Energy Materials Research Lab.,  
Advanced Research Div.



大内 暁 Satoru Ohuchi  
先端研究本部  
エネルギー材料プロジェクト室  
Energy Materials Research Lab.,  
Advanced Research Div.