

日立ハイテクが実現する新たなイノベーション ～リチウムイオン電池の課題解決

山岡 武博*¹, 関 雄太*²

1. はじめに

日立ハイテクおよび日立ハイテクサイエンスでは、リチウムイオン電池 (LIB) の研究・開発を支援する電子顕微鏡 (SEM)・原子間力顕微鏡 (AFM) や品質管理を担う X 線異物解析装置をはじめ各種分析装置を開発・製造・販売している。ここでは、SEM、AFM および X 線異物解析装置における電解液タイプの LIB への適用事例を紹介し、最後に全固体 LIB への取り組みについて述べる。

2. SEM, AFM, イオンミリング装置による雰囲気遮断 LIB 解析

LIB における SEM 評価は多岐にわたるが、多くは最表面や断面における微構造や組成、電位状態の評価が中心であり、低加速・高分解能型の電界放出型 SEM (FE-SEM) が用いられる。透過電子顕微鏡 (TEM) の電子エネルギー損失分光法 (EELS) を用いると、活物質表面の化学結合状態に関する情報も得られる。LIB の内部抵抗増大の課題に関しては、AFM の 1 種である走査型広がり抵抗顕微鏡 (SSRM) により、各材料の混練状態での抵抗分布評価、充放電サイクル前後での抵抗分布変化などの評価が行われてきた。

図1は、当社が開発した SEM、AFM、イオンミリング装置を雰囲気遮断下で連結したシステムの装置概要と模式図である。このシステムでは、各装置に付属するトランスファーベッセルにて雰囲気遮断ホルダのキャップを開け、加工や測定が終わるとキャップを閉めて次の装置に導き一連の作業を実施可能である。当社では SEM と AFM による相関顕微鏡法を S μ EMic. (セイミック)¹⁾ と称しているが、図1のシステムを以後、雰囲気遮断 S μ EMic. (AP-S μ EMic.) システムと略記する。この AP-S μ EMic. システムは、同一箇所における構造・組成・元素分布・3D 形状・抵抗分布・電位分布などの相関分析を可能とする。

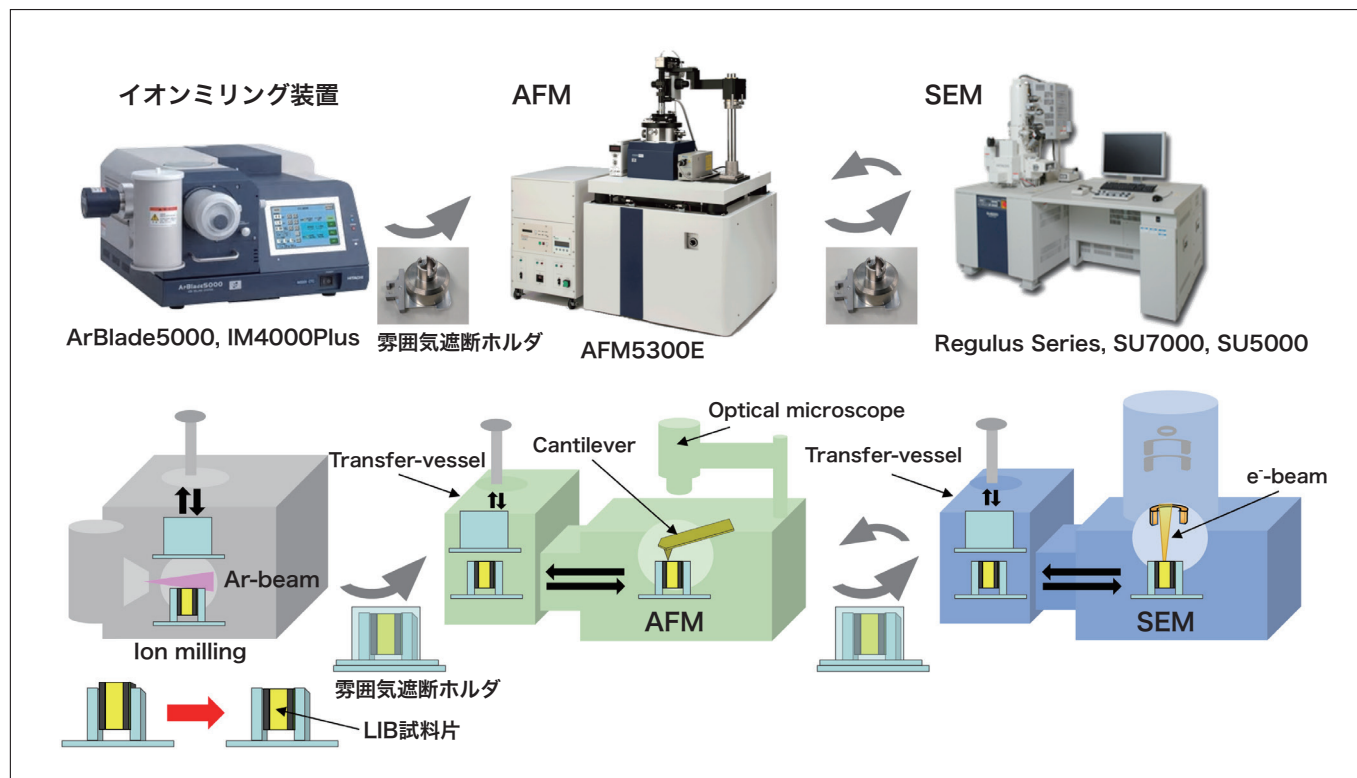


図1 雰囲気遮断イオンミリング-SEM-AFMシステム

図2は、充電後の LIB 負極の同一断面における大気暴露前後の SEM 観察結果である。図2(a)は雰囲気遮断下でイオンミリング断面加工および SEM 観察された結果である²⁾。負極活物質であるグラファイト粒子内の構造が明瞭に観察されている。図2(b)は15分間大気に晒した後の同一箇所の SEM 観察結果であり、表面の状態が激変している。Liイオンを含有した反応性の高い材料の表面が水分や酸素などによる反応生成物に覆われ変質しているためである。この事例のように LIB の微構造の解析では、雰囲気遮断下での断面加工および観察が必要不可欠となる。

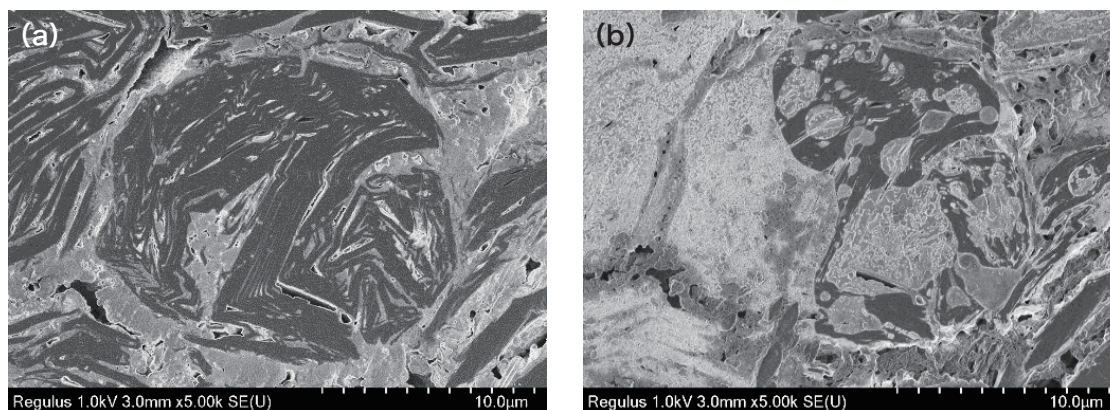


図2 LIB負極(充電済)断面のSEM観察結果 (a)雰囲気遮断下、(b)大気暴露後

LIB の高性能化、長寿命化には充放電サイクル試験による劣化要因の分析等が欠かせない。図3は Si 混合グラファイト負極の充放電サイクル前後の AP-SÆMic. による解析結果である³⁾。サイクル試験前(a)および、常温サイクル後(b)、高温サイクル後(c)の SEM-EDX による構造、元素分布情報と同一箇所の SSRM による電気抵抗分布情報の相関分析を行っている。充放電サイクル前の SSRM 像は、グラファイト系活物質の境界付近のほとんどが低抵抗であるのに対し、常温サイクル後および高温サイクル後 SSRM 像では、活物質の境界が高抵抗化している。画像中に示した線分領域の電気抵抗プロファイルを SSRM 像の下に各々示している。サイクル前は、グラファイト系活物質の境界で電気抵抗が1桁近く低下しているが、常温サイクル後では、グラファイト系活物質境界付近で電気抵抗が2～3桁大きくなっている。さらに高温サイクル後では、グラファイト系活物質間の高抵抗領域が面内で広がっている様子もわかる。サイクル試験後にグラファイト系活物質と、特に Si 系活物質の境界に濃化しているフッ素(F)の存在から、この領域は SEI (Solid Electrolyte Interface)と考えられ、電気抵抗が大きくなっている。集電極である Cu 箔は最も低抵抗に計測されている。

図3(b)の(A)に示す常温サイクル後のグラファイト系活物質は、SEM-EDX の元素マッピング結果からも、他の活物質と変わらないが、電気抵抗は他の活物質より1桁大きいことがわかり、内部抵抗を増加させる要因の1つと考えられる。図3(c)の(B)に示す高温サイクル後の Si 系活物質の領域では、その輪郭に沿ってグラファイト系活物質よりも更に濃化した F の分布が明瞭に確認できる。また Si 系活物質の領域全体で電気抵抗が大きく観察されている。なお、図3には示していないが、高温サイクル後の EDX による元素分析では、特に Si 系活物質の境界および内部に P (リン) の分布が確認された。この P は元々負極の電極材料には含まれず、電解質由来のものであり、充放電サイクルによって電解液と Si が反応し浸食されたと考えられる。ここで示したように、AP-SÆMic. による同一箇所の SEM-EDX と SSRM の解析からは多くの知見が得られる。

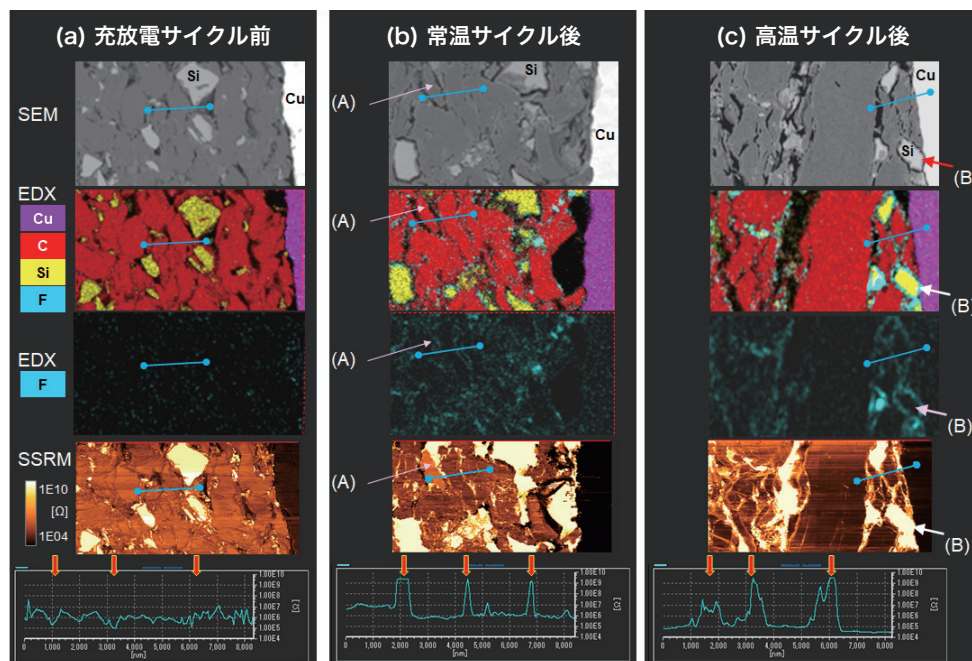


図3 充放電サイクル前後のグラファイト系活物質領域のSSRM信号プロファイル(矢印はグラファイト系活物質の境界における電気抵抗)
(出所：日立ハイテク アプリケーションデータシートHTD-AFM-035より改変引用)

3. 分級前処理の高効率化による正極材中の微小金属異物検査

図4は透過X線イメージングと蛍光X線分析を組み合わせたX線異物解析装置EA8000Aの検出原理と装置外観である。この装置は、 250×200 mmの広い領域から $20 \mu\text{m}$ 以上の大きさの金属異物を迅速に検出し、組成分析まで連続して迅速に行うことができ、LIBの品質管理には必要不可欠のツールとなっている。金属異物を検出する透過X線イメージングシステムは、試料に対して上下にそれぞれイメージングセンサとX線管球を配置する。透過X線イメージングシステムにより検出された異物粒子の位置座標は、蛍光X線分析システムへ転送され、その座標に対する蛍光X線によるマッピング分析を行い元素の特定を行う。蛍光X線分析システムでは、X線管球から発生した一次X線をポリキャピラリで集光させ、微小領域に高密度なX線を照射し、試料の内部に埋没した $20 \mu\text{m}$ 程度の金属異物粒子を短時間で元素同定が可能である。

LIBの原材料に混入した金属異物は、後工程で取り除くことができず、不良を引き起こす原因の1つとなっており、原材料の段階に金属異物検査を行うことが非常に重要であるが、原材料の形態では、X線による分析に支障があるため、磁選除去や振動式ふるい分けなどの前処理が必要になる。しかしながら、磁選除去法では、非磁性異物を取りこぼしてしまう課題があり、振動式ふるい分け法では、大量の原材料処理に多大な時間を要し非効率となる課題があった。

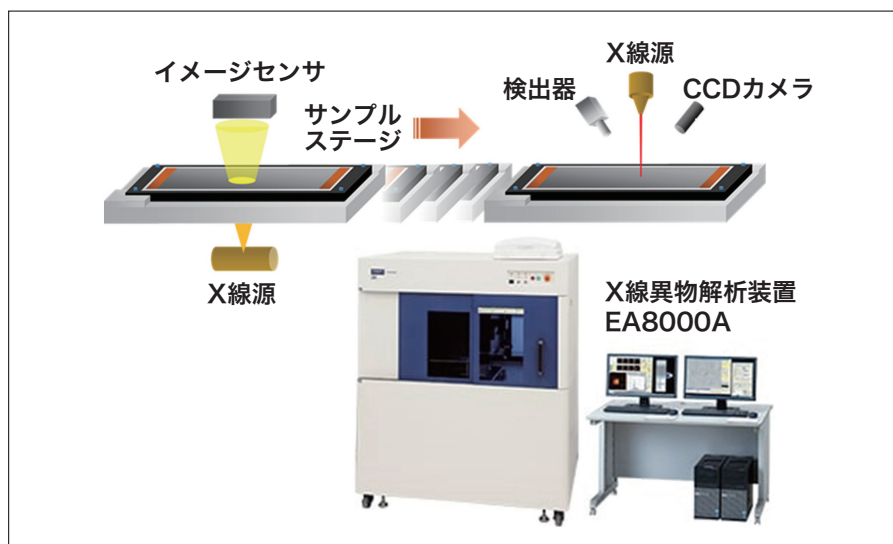


図4 X線異物解析装置EA8000Aの概要

そこで、非磁性異物および大量の正極活物質原材料から金属異物の抽出が可能な巡回気流式ふるい分け方式（スピンエアシーブ方式、株式会社セイシン企業製）による分級前処理と EA8000A による高速異物検査を組み合わせることで、正極活物質原材料中の金属異物検査の高スループット化を実現した。図5にそのプロセスの概要を示す。分級処理後のふるい残留物は EA8000A 専用の粘着フィルムによって回収するのみであり、煩雑なサンプリング作業も不要である。本手法は、従来有効な検査手法が確立されていなかった正極活物質中の金属異物検査に対して極めて高効率な金属異物検査を実現し、原材料の出荷検査および受入検査に有効である。

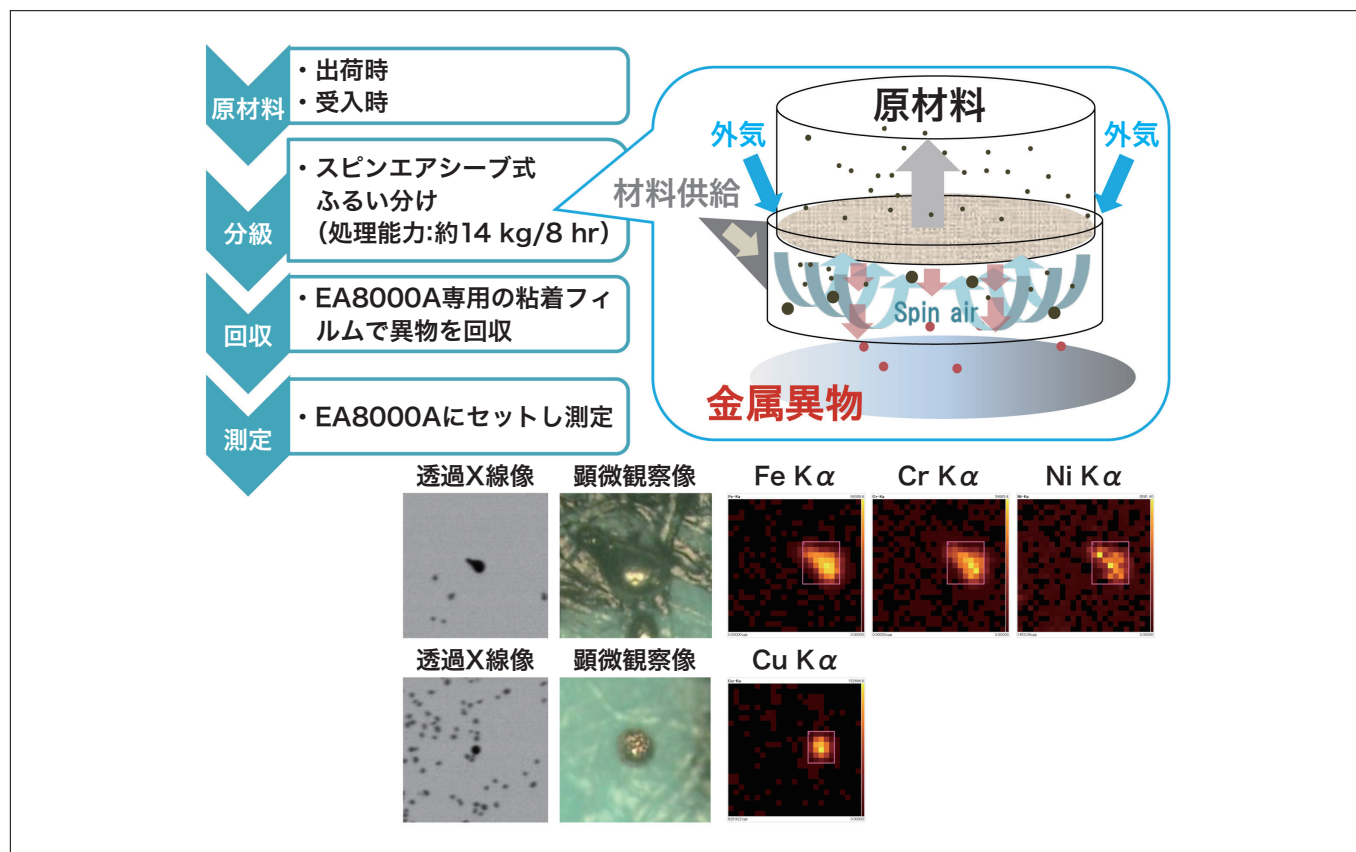


図5 分級前処理高速化による微小金属異物の迅速検査の概要およびスピンエアシーブ方式による微小金属異物の迅速検査の概要

4. 硫化物系全固体LIBのAP-SÆMic.解析と今後の展望

近年、有機系の液体電解質を無機固体電解質に置き換えた全固体 LIB が産業界から大きく期待されている。全固体 LIB では、固体 - 固体の接触界面や界面反応層がイオン/電子伝導の障壁となって内部抵抗が増大するため、界面制御技術の確立による界面抵抗低減や、それらの解析技術開発が急務となっている。

図6 は、固体電解質 (SE) として LPS ($75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$) を用いた初期充電後の全固体 LIB 試料断面の正極複合層に対して、同一箇所での AP-SÆMic. による微構造と表面電位、電気抵抗分布の相関分析を行った事例である⁴⁾。それらの詳細な相関関係については文献5)を参照されたい。SSRM 像では、抵抗の大きな SE の海に、抵抗の異なる NMC 粒子が連なって存在し電子伝導を担っている。ただし、矢印で示した NMC 粒子は他の NMC 粒子よりも抵抗が大きく、内部抵抗の増大につながり、電池性能が低下する要因の1つと考えられる。充電前後の試料で AP-SÆMic. 解析を実施すれば、充電反応に伴う電気抵抗や表面電位の変化も相関的に調べることが可能である⁵⁾。

我々は、今回紹介した以外にも TEM を用いて硫化物系全固体 LIB の大気ガスによる劣化反応や熱処理などによる固体電解質の結晶状態の変化をその場観察する研究でとらえることにも挑戦している⁶⁾。また、LIB 中異物の解析装置として X 線異物解析装置を紹介したが、他にも、高速に高精度3D 形状計測が可能な CSI (白色干渉顕微鏡) と SEM-EDX による同一箇所解析は、LIB 中の異物の組成、成分ごとのサイズ管理にも有望である。当社では、今後もさまざまな観察・分析装置を組み合わせ、LIB 解析のトータルソリューションの提供を目指していく所存である。

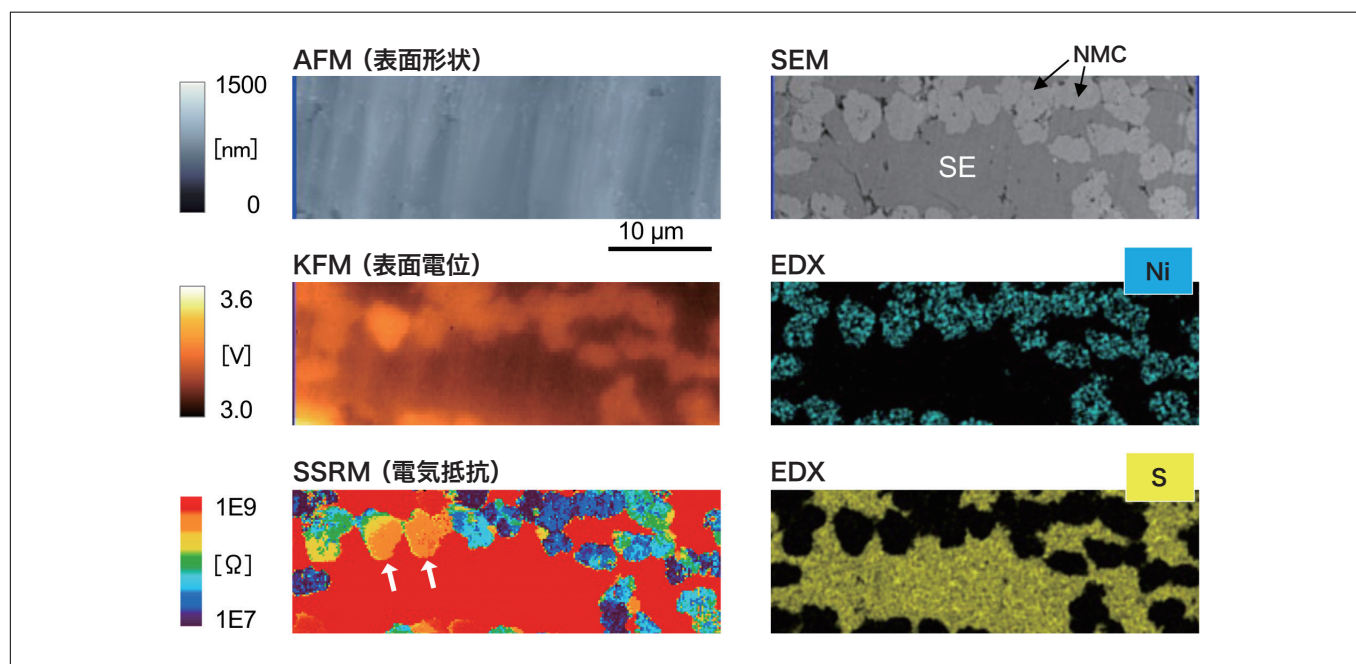


図6 硫化物系全固体型LIBの正極複合層のAP-SÆMic.解析事例
(出所：日立ハイテク アプリケーションデータシートHTD-AFM-041より改変引用)

謝辞

正極活物質のスピンエアー式分級処理に関して多大なご協力をいただきました株式会社セイシン企業様に感謝いたします。また、全固体電池試料提供ならび AP-SÆMic 実験に関して有意義な議論をいただきました大阪府立大学 乙山美紗恵 博士（現：産総研）、作田敦准教授、林晃敏教授に感謝いたします。

参考文献

- 1) <https://www.hitachi-hightech.com/jp/science/products/microscopes/afm/saemic/>
(日立ハイテクの HP 情報)
- 2) 日立ハイテク会員制サイトS.I.navi, アプリケーションデータシート HTD-SEM-124
- 3) 日立ハイテク会員制サイトS.I.navi, アプリケーションデータシート HTD-AFM-035
- 4) 日立ハイテク会員制サイトS.I.navi, アプリケーションデータシート HTD-AFM-041
- 5) M. Otoyama *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, (2021) published online. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10148>
- 6) 五十嵐啓介ら, 第61回電池討論会予稿集, 1F12 (2020).

出典

月刊誌「工業材料」2021 年 4 月号掲載

著者紹介

*¹ 山岡 武博

(株) 日立ハイテク ナノテクノロジーソリューション事業統括本部 評価解析システム製品本部 解析ソリューション開発部

*² 関 雄太

(株) 日立ハイテクサイエンス アプリケーション開発センタ