OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Development of Operando Electrochemical Scanning Electron Microscope Observation of Electroactive Materials Aiming at Design of Next Generation Batteries Based on Si Anode Materials
Author(s)	細矢, 佳
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/77482
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　　名　（細矢　佳）	
論文題名	Development of Operando Electrochemical Scanning Electron Microscope Observation of Electroactive Materials Aiming at Design of Next Generation Batteries Based on Si Anode Materials (Siアノード材料を用いた次世代電池の設計を目的とした電気活性材料の電気化学オペランド電子顕微鏡観察法の開発)

論文内容の要旨

本論文では、実用水準に足る性能を発揮するSi材料の開発に貢献すべく、材料そのものの性能や挙動を迅速かつ精密に評価することが可能な独自の電気化学オペランド電子顕微鏡観察法を開発する過程、及びそれらを用いて得られた結果について述べた。本論文は序論、１章、２章、３章、および総括から構成される。

序論では、本研究の背景、目的、および意義について述べた。近未来のエネルギー社会における種々の技術を実現するためには、現行の性能を超える次世代Liイオン電池の開発が必要不可欠である。その高性能電池用のアノード材料として、純Siが注目されてきた。Siアノード材料は、Li吸蔵・放出反応の過程で大きな体積変化を伴うことで性能が著しく低下することが実用への障壁とされてきた。これに対し、様々な研究から適切なSi材料設計により、容量低下を克服する糸口が見出された。ところが、Siを他の具材と混合する必要のある従来の評価法ではSi材料そのものの特性や挙動を理解することは困難であり、未だに実用レベルの性能に到達するための材料設計指針は定まっていない。適切な材料設計指針を立てるためには、Si材料の性能、挙動のみを抽出可能な評価法が求められる。それに対して、著者が所属する研究グループでは、イオン液体の難揮発性と帯電しない特異な性質に注目し、真空条件を必要とする電子顕微鏡内へ導入したその場観察法により、Si粒子1つの反応挙動を観察することに成功している。本研究では、電気化学的単粒子測定にヒントを得て、電極材料の基板への固定法として泳動電着法に注目し、粒子そのものの性質と挙動を理解するための電気化学オペランド観察手法の開発を試みた。

第１章では、Si材料設計のための基礎的な情報収集として、2種類のイオン液体電解液中でSiナノ粒子凝集体の電位と膨張挙動の関係を電気化学オペランド電子顕微鏡観察法によって調査した結果について述べた。著者が所属する研究グループが開発したオペランド観察用電気化学セルへLi参照電極を導入することで、電位制御をより精密に行うことが可能となり、電位と膨張挙動の関係をより正確に議論することができるようになった。改良型観察法により各電位の膨張率を詳細に調べた結果、初回と2回目の充電過程で膨張開始電位がシフトすることを見出した。また、最大膨張率は、電解液に関わらず理論値にほぼ一致することが実際に確かめられた。

第２章では、電気化学的な情報に焦点を当て、Siアノード材料の電気化学的挙動をより迅速かつ正確に理解することを目的に泳動電着電極の改良を行った過程を記述した。具体的には、電極基板の形状を変更し電極面積を制限したうえで、電極作製条件を変化させることで固定される電極材料を意図的に減らし、改良型泳動電着電極を作製した。その結果、マイクロサイズのSi粒子の反応を従来の5～60分の1の測定時間で精密に電気化学的に観測できることができた。さらにこの電極をオペランド観察に用いたところ、電気化学的な情報と相関のある膨張挙動を短い観察時間で確認することにも成功した。

第３章では、開発してきた電気化学オペランド観察法を用いて、実際に有望な電池設計に関する調査を行った結果について記載した。有望な性能を示すフレーク状Si材料の性能は電解液の分解によって形成される薄膜である固体電解質界面(SEI)によって大きく変化することが報告されている。著者は、Si材料と相性が良いとされるビスフルオロスルホニルアミド(FSA)アニオンを主成分とするイオン液体から成る電解液に注目し、Li塩の種類と濃度がSiフレーク材料の性能に与える影響を調査した。X線光電子分光法と本研究で開発してきた電気化学オペランド観察法を用いた結果、電解液の組成、LiイオンSEIの組成が変化し、Liイオン拡散速度に大きく影響を与えることを見出した。本検討を元に最適な電解液を用いることで、Siフレーク材料の高速充放電性能を向上させることに成功した。

総括では、各章で得られた結果を博士論文の研究全体での位置づけを明らかにしながら、包括的に述べた。本研究で開発、改良された電気化学オペランド観察法は、実用が求められるSiアノード材料のみならず、他の電極材料開発を加速させブレークスルーのために貢献し得る材料評価システムである。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　細矢　佳　）		
論文審査担当者	(職)	氏　名
	主 査　教授	桑畑　進
	副 査　教授	今中　信人
	副 査　教授	林　高史
	副 査　教授	櫻井　英博
	副 査　教授	南方　聖司
	副 査　教授	宇山　浩
	副 査　教授	佐伯　昭紀
	副 査　教授	能木　雅也
	副 査　教授	古澤　孝弘

論文審査の結果の要旨

本論文は、申請者が次世代の高性能 Li イオン電池を実現するために不可欠な高性能 Si アノード材料を含む電池を設計することを目的に、Si 材料そのものの性能や挙動を理解する手法として電気化学オペランド電子顕微鏡観察法を開発する過程とそれを用いて得られた結果をまとめている。従来の Si アノード材料評価方法では、電極材料を基板に固定するために接着剤などの具材を必要としていたため、Si 材料そのものの性能や挙動を理解することは困難であった。申請者はこのような課題を解決方法として、電気化学的単粒子測定にヒントを得て、泳動電着法によりごく少量の電池材料を基板へ直接的に固定する方法を開発し、オペランド観察を主軸とした電気化学的評価法を試みている。申請者が所属する研究室で、イオン液体がほとんどゼロの蒸気圧を有することから真空機器に導入できるという着想のもと開発してきた、イオン液体-オペランド電子顕微鏡観察法を目的に応じ発展させ、新規な観察用セルと電極を作製することで、実用レベルに達する Si 材料を含む電池設計にとって有用な情報得ることに成功している。本論文で述べられている主たる結果を以下に示す。

(1)各電位における Si の膨張率を詳細に調査するために、Li 参照極を導入した 3 極式観察用セルを開発している。同セルを用い、電位と Si の反応進行度(膨張率)との関係をより詳細に議論しており、初回と 2 回充電反応において反応開始電位がシフトすることを見出している。さらに、Si ナノ粒子凝集体が、反応後に理論値に近い実膨張率を示すことを明らかにしている。

(2)電気化学的情報に注目し、固定される電極材料を意図的に減らすように電極作製条件をコントロールすることで、電気化学的に理想的な環境を創出し、マイクロサイズ Si 材料の電気化学的な挙動を従来の 5～60 分の 1 の時間で観測することに成功している。さらに、この電極に合ったオペランド観察用セルを構築し、従来よりも短時間で Si の充電反応(膨張)挙動を観測し、電気化学的な情報と関連付けて議論している。

(3)充放電反応の可逆性とサイクル性に関して有望な結果を示すことが既に報告されている Si フレーク材料を負極に用いたリチウムイオン電池に、より適したイオン液体電解液の条件を探るため、開発した電子顕微鏡観察法を実際に用いた研究を行い、その結果が述べられている。材料表面に形成される電解液分解物から成る薄膜は、電解液の種類によって異なる。その薄膜の物性は Si 材料の充放電性能に大きく影響するため、X 線光電子分光法に加えてオペランド電子顕微鏡観察法を用いて詳細に調査し、最適な電解液組成を議論すると共に、実際にその電解液を使用した電池試験で Si フレーク状材料の性能向上を達成している。

以上のように、本論文では従来の Si アノード材料評価法では困難であった、材料そのものの性能や挙動の理解を可能とする電気化学オペランド技術の開発と、それらを用いた具体的な実験結果について述べ、最終的には高性能な電池設計のために有効な手段であることを示した。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。