

PEEM 法による電池電極材料の表面分析方法検討(1) Characterization of Carbon Anode Materials by PEEM

土井 教史^a, 西原 克浩^a, 山本 浩司^a, 小嗣 真人^b, 大河内 拓雄^b
Takashi Doi^a, Katsuhiko Nishihara^a, Hiroshi Yamamoto^a, Masato Kotsugi^b, Takuo Ohkochi^b

^a住友金属工業(株), ^b(財)高輝度光科学研究センター
^aSUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD., ^bJASRI

最近、注目を浴びているリチウムイオン電池は電極材料としてグラファイト粉末を使用している。電池のコスト低減、寿命、信頼性向上のために研究開発が進められているが、その負極材であるグラファイト粉末表面性状に関する研究例は最近減少する傾向にある。一つには、その分析手法が限られているためである。我々は、開発された負極材料の性能向上、最適化を目指した研究を遂行するにあたり、特に負極材の局所表面分析を実施できる手法として光電子顕微鏡(PEEM)に着目した。BL17SUでの測定を通じ、PEEMによるCK吸収端微細構造評価の有効性を確認した。

キーワード： Liイオン電池, 負極材料, PEEM, XANES

背景と研究目的：

環境意識の高まりから2次電池が注目を浴びている。現在電気自動車用途に使われている2次電池の多くはニッケル水素型電池であるが、今後、エネルギー密度に勝るリチウムイオン電池に置き換えられることが予想されている。

負極材料には、主にグラファイト粉末が使用されている。高耐久性、高容量化が要求される部材であるが、耐久性は負極材そのものとしてだけでなく、接する電解液の劣化を抑制することも重視される。容量に関しても、初期容量のみならず、長期間にわたり十分な容量を保持しつづけることが必要とされる。いずれも負極材料表面での充放電にともなう電気化学的特性が重要である。

負極材表面は、電池の充放電に伴い生成するSEI[1](Solid Electrolyte Interface)により不可避免的に覆われる。このSEIは、リチウムイオンに対してのイオン伝導性がある一方で、電子伝導性は小さいため、電池電極材料の不動態膜として機能し、電解液の還元分解抑制に貢献していると考えられる。しかしながら、SEIは電解液の還元分解反応による生成物であることから、SEIの過剰な生成にともなう電荷の浪費は不可逆容量の増加となる。その機能を保持したまま皮膜生成を最小限に抑えることが電池性能向上には不可欠である。

我々は、SEIの電解液分解抑制機能を肩代わりし、さらに、SEI生成に伴う不可逆容量の最小化をねらいグラファイト粉末

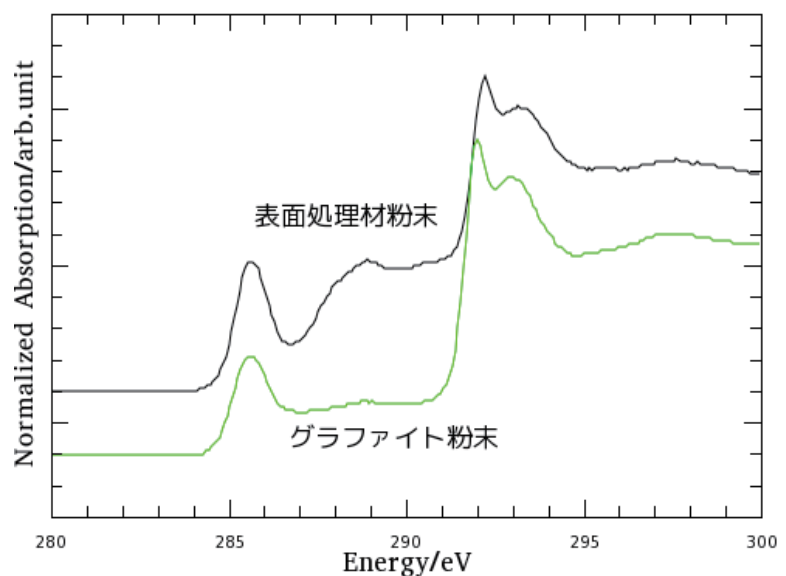


図1. 各種カーボン粉末のCK吸収端スペクトル[2].

に対しての特殊な表面処理を検討している。その表面処理の開発、最適化のために処理剤のグラファイト粉末表面での分布状況解析法が必要とされた。開発中の処理剤は最終製品段階ではほぼ炭素成分のみとなるため、組成による分布状況の把握は困難である。また、処理膜の厚さも数 nm~数 10nm であるため、表面感度の高い方法が要求される。さらに、粒径数 μ ~数 10 μ m の微細なグラファイト粉末表面での分布状況解析であるため、高い空間分解能も要求される。

種々手法の検討段階で、いくつかの手法で得られる電子分光スペクトルが各種カーボン材料で特徴的なスペクトルを示すことがわかった。特に図 1 に示すようにグラファイト粉末と表面処理材において、XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) スペクトルは大きく異なる。高い空間分解能でこれら XANES スペクトルを収集することができれば、本材料の分析技術として有望であるとともに、材料開発にとって大きな武器となる。

最近、いくつかの研究機関において高空間分解で CK 吸収端スペクトルを評価し、各種カーボン成分の分布状態を解析する研究[3],[4]が行われはじめている。開発材に対しても同様な評価を行うことにより、表面分布状況を分析できる可能性がある。

本課題では、PEEM を用いた極微小領域の CK 吸収端スペクトルから、グラファイト粉末上の処理剤分布状況を把握することを目指し、いくつかのモデル物質を用いた検討を行った。

実験：

試料として、表面処理材およびグラファイト粉末および、表面処理した物を用意した。汚染、目的外粒子からのスペクトル混入に注意し粉末試料を保持、局所 XANES 測定を行った。測定は、BL17SU を利用し、270eV から 320eV の範囲で検討した。

結果および考察：

グラファイト粉末に表面処理材を付着させたモデル試料の PEEM 像を図 2 に示す。それぞれ入射 X 線エネルギー 285.7、289.3 および 292.1eV での 2 次電子像に対応する。図 1 に示した XANES スペクトルにおいて、グラファイト粉末と表面処理材間で大きく異なるスペクトル構造を示す X 線エネルギーを選択した。これら画像は、X 線吸収強度に依存したコントラストを示す。視野領域は 20 μ m。画像サイズは 512 x512 ピクセルである。各画像間で濃淡に差が見られ、それら差異が、グラファイト粉末に対する表面処理材の分散状況を反映するものと考えられる。

それら差異を明確にするために、さらに画像間での演算を行い、連続吸収領域である 300.0eV の画像をベースとして、289.3eV での X 線吸収強度に対応する画像を図 3 に示す。画像処理の問題から、背景もハイライトとなるため判別しにくい。例えば図 3 中の矢印部位が膜厚の影響を反映して、表面処理材の多く存在する部位に相当すると考えている。

PEEM を用いることで、カーบอนを主成分とする材料の局所的な CK 吸収端微細構造の評価ができることが確認できた。特徴的な XANES スペクトルに対応した特定の入射 X 線エネルギーでの 2 次電子強度画像を比較することにより、目的とした表面処理材の分布状況の把握が可能となり、今後材料評価、分析手法として有力な手法となるものと期待できる。

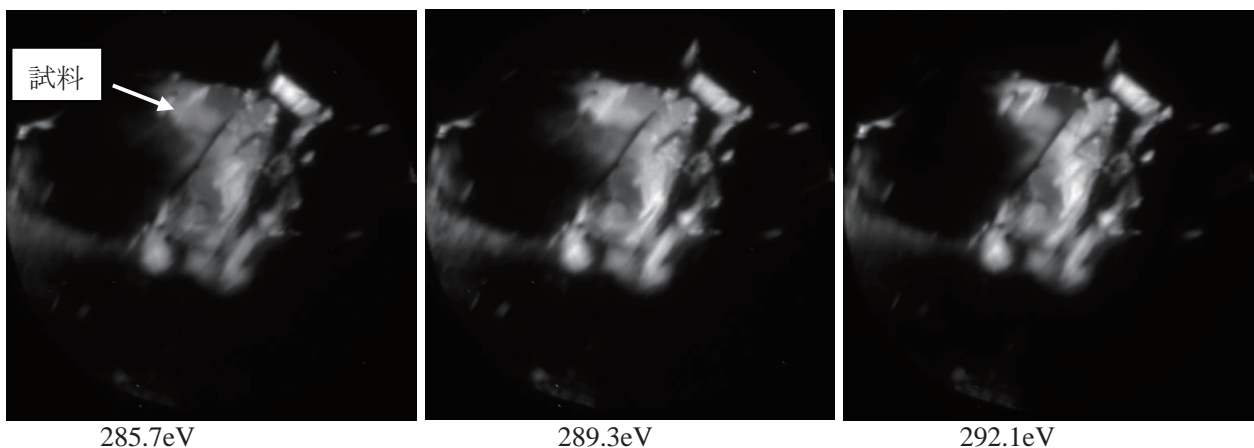


図 2. グラファイト粉末における各 X 線エネルギーで放出される 2 次電子像の相対強度。

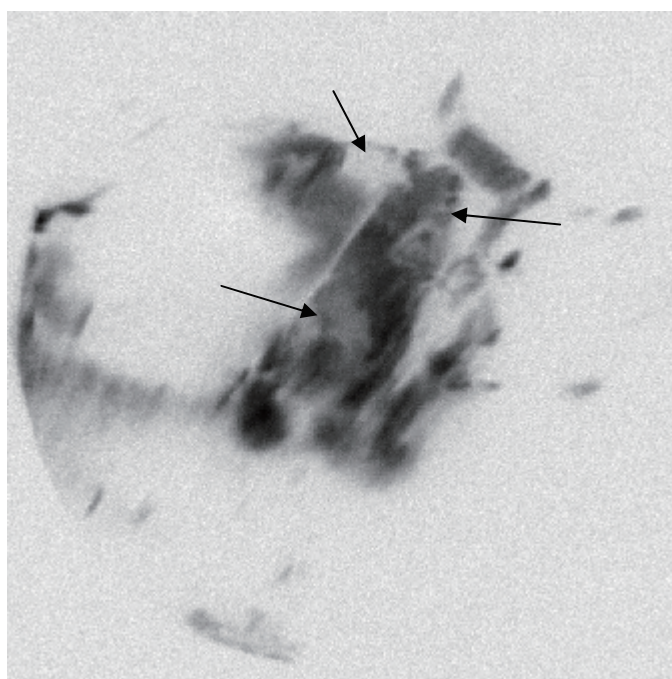


図 3. 画像演算結果. カーボン粒子内での白色部位に表面処理材成分, すなわち 289.3eV にピークを持つ成分が多く存在する.

また, 負極材料においては, 充放電性能は電解液に接する表面での結晶性, 結晶方位なども重要であるが, 例えば, 粒子形状, 電極形状を保持したままで, そのような結晶性の評価が可能となれば, 材料開発へのインパクトはさらに大きくなる. 今後, 局所領域での偏光依存 XANES スペクトルの評価も大いに有効であると考えられ, 是非検証していきたい.

しかしながら, 例えば今回の測定条件での最高分解能, 1 画素が約 40nm の領域に相当, でのスペクトル評価にはさらに試料設置, 測定条件の最適化などが必要であることも判明した. 今回持ち込んだいくつかの試料では, チャージアップや放電の影響で測定不可能なものもあり, 系統的な評価を行うためには, 最適な試料保持方法などの検討も必要であることがわかった.

今後の課題:

試料保持方法: 本文中に記載したとおり, かならずしも PEEM 測定に最適化された試料を持ち込むことができなかった. 今後, 系統的な測定を実施していく上で, 最適化を検討する.

局所偏光 XANES: 同じく本文中に記載したとおり, 材料評価手法として, 有効と考えられる. 是非, 検討していきたい.

参考文献:

- [1] E. Peled, J. Electrochem. Soc, 126, 2047 (1979).
- [2] K. Nishihara et al., LASTI Annual Report (2009)掲載予定.
- [3] S. Wirick, G. J. Flynn, L. P. Keller, S. A. Sandford, M. E. Zolensky, K. Nakamura Messenger, C. Jacobsen, 39th Lunar and Planetary Science Conference, (2008)1450.
- [4] AP.Hitchcock, T.Araki,H.Ikeura-Sekiguchi, N.Iwata, K.Tani, J. De Physique IV 104(2003)509-512.