

## PEEM 法による電池電極材料の表面分析方法検討(2) Characterization of Carbon Anode Materials by PEEM

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

<sup>a</sup>住友金属工業(株), <sup>b</sup>(財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD., <sup>b</sup>JASRI

リチウムイオン電池の負極材料として使用されるグラファイト粉末において、電池のコスト低減、寿命、信頼性向上のために、材料表面の機能化、製造条件の最適化を目指した研究が実施されている。しかし、負極材表面の分析手法は限られており、開発の方向性をつかみにくい。我々は、局所表面分析を実施できる手法として光電子顕微鏡(PEEM)法に着目し、BL17SUにおいて、PEEM法による局所C K吸収端微細構造評価の有効性を検討した。

キーワード： PEEM, Liイオン電池, 負極材料, XANES

### 背景と研究目的：

環境意識の高まりから、電気自動車用途などへのリチウムイオン電池の展開が急速に行われている。そのリチウムイオン電池の負極材料には、主にグラファイト系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はなく、接する電解液の劣化を抑制することも重視されることから、負極材料表面での充放電にともなう電気化学的特性は重要である。

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、電極材料表面に存在し、リチウムイオンの出入り口となるとともに、電解液の分解反応の抑制にも効果を発揮するなど、電池の充放電特性、耐久性に大きく影響する。一方、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、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もなる。よって、グラファイト系負極材料としては、そのSEIの機能向上、生成の制御が電池性能の向上には重要となる。

SEIの機能、生成の制御を目指し、グラファイト粉末に対して種々の表面処理方法が検討されている。しかしながら、表面処理剤である炭素の分布状況など負極材表面の性状と電池特性との対応など精密な検討は困難な状況であった。画期的な表面処理方法の開発、最適化のためには、グラファイト系粉末表面の局所分析により分析することが必要とされているが、特性上処理剤の主成分も炭素、処理層厚さも数nm以下、負極材粉末径自身も小さく、数 $\mu\text{m}$ —数 $10\mu\text{m}$ となることから、分析難易度は高く、有効な分析が行えない状態であった。

種々手法の検討の過程で、図1に示すようにグラファイト粉末基材と表面処理剤において、XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)スペクトルが大きく異なることが判明した。比較として、HOPG(Highly Oriented Pyrolytic Graphite, 高配向性結晶性黒鉛)からのXANESスペクトルも示す。ピークAは $1s \rightarrow \pi^*(sp^2)$ , Cは $1s \rightarrow \sigma^*(sp^2)$ , Bは主にグラファイト層間の状態に対応する[2], [3]ピークと考えられている。

負極材に使用されるグラファイト粉末は、薄いグラファイトシートを丸めた複数のシートの集合体のような構造と考えられており、特にその端面が Li+イオンの出入り口となる。このような表面にさらに、処理剤が付与されているが、負極材表面での、端面や、処理剤の分布状況を明確にすることができれば、負極材の製造工程の最適化、性能向上などに有効であると考えられる。

このような高空間分解能で C K 端 X 線吸収スペクトル相当のスペクトルを得ることのできる手法として、電子線を使用した方法や、放射光 X 線を中心に適用される STXM[4]や PEEM 法がある。しかし、前者では、表面敏感なスペクトルを得るのは困難であり、我々の目的とは合致しない。そこで、PEEM 法での検討を開始した。前回(2009A1757)での検討で、PEEM 法での単一粒子の C K 吸収端の測定が可能であることを確認した。今回は、PEEM 法によるグラファイト系負極材粉末への分析手法適用性を検討するため、偏光 XANES を活用した情報量の増加、さらに試料水準を増やし、系統的な測定をおこなうことを目的とした。

#### 実験：

試料として、表面処理剤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を防止するため粉末試料を広く分散保持し、PEEM 法にて、単一粒子での XANES 測定を行った。測定は、BL-17SU を利用し、270eV から 320eV の範囲で検討した。

また、C K 吸収端近傍の波長で、直線偏光(軌道平行方向)もしくは、円偏光に切り替えた測定を行い、比較した。

#### 結果および考察：

##### 1) 偏光 XANES 法による結晶方位分布検出の可能性検討

前述のように、負極材で使用されるグラファイト粉末は、薄いグラファイトシートが折りたたまれ、粒子形状を形成する状態もしくは、複数のシートの集合体のような構造と考えられている。すなわち、粒子表面での主表面は、バーサル面からなり、さらに Li+イオンの通り道であるグラファイトシートのエッジ面が、局所的に顔を出している構造であることが想定されている。その、グラファイト粉末表面における、エッジ面の分布状況の把握は重要な課題である。局所的な電子構造に敏感な偏光 XANES 測定を行うことで、分布状況の把握が可能かどうか検討した。図 2 中写真(a), (b)には、それぞれの偏光状態での A ピークの強度分布を示す。画像演算は、TmCoCa[5] を使用し、285.5eV の強度を 283eV での強度で規格化した。両画像の比較から、点 1, 2, 3, 4 で大きく輝度が異なることがわかる。これらの点では、構造異方性を反映している可能性が高い。

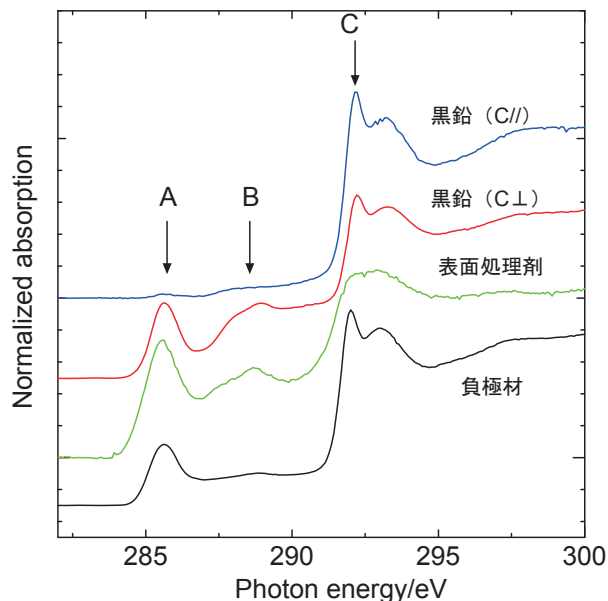


図 1. ニュースバルで事前に測定された各種カーボン材料の高エネルギー分解能 C K 吸収端 XANES スペクトル。

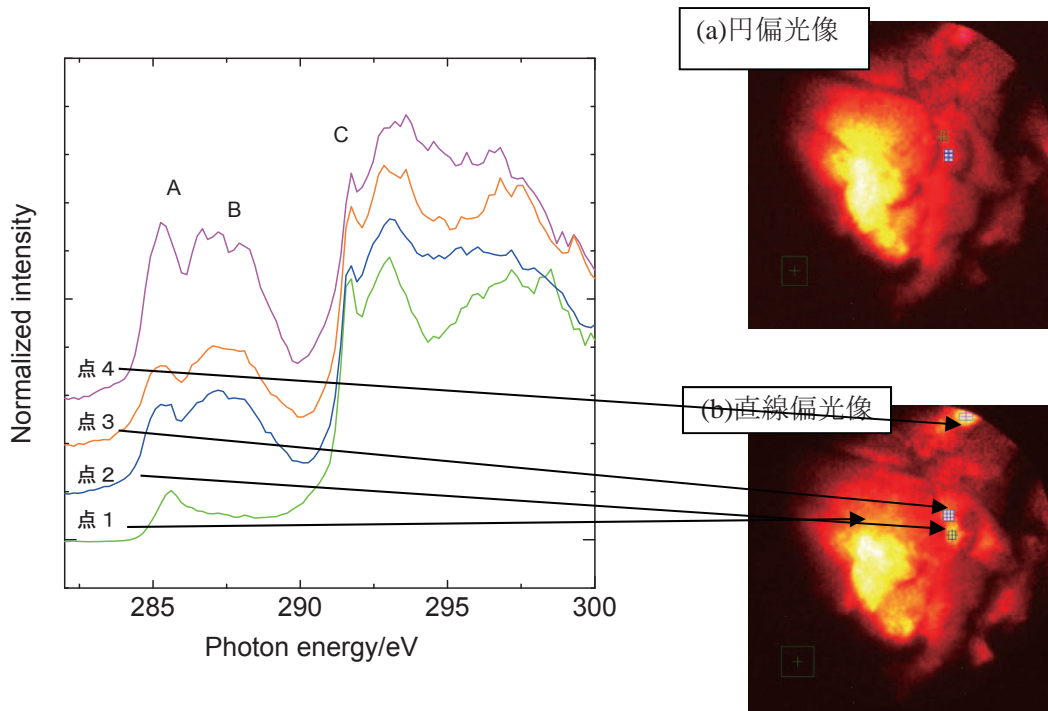


図 2. 右写真各部分から TmCoCa を用いて抽出された C K 端 XANES スペクトル。円偏光像と直線偏光像との比較で、直線偏光像での輝点から抽出した。

それぞれの点からのスペクトルを再度 TmCoCa[5]を用いて抽出した。それぞれのスペクトルを図 2 左図に示す。

いずれの点からのスペクトルもピーク C 構造を有する。さらに、点 1 からのスペクトルはピーク B の構造を有しないが、他の 3 点からのスペクトルはピーク B 構造を有したスペクトルが得られた。図 1 のスペクトルを参考にするに、ピーク B 及びピーク C を有する点 2-4 は、グラファイトエッジ面が露出した部位である可能性が高いと判断できる。偏光 XANES 法を活用することで、負極材単一粒子での Li+イオンの出入り口となるエッジ部の分布状態の観察が可能となる可能性が高い。今回は、一方向の偏光 XAFS しか測定できなかったが、偏光方向の回転、もしくは、試料を回転させることで、さらに有用な情報が得られることが期待できる。

## 2) 表面処理剤の分布状況

グラファイト表面に存在する表面処理剤の分布状況解析も重要な課題である。図 3 に示すスペクトルは、処理剤付着量を変化させた粒子の PEEM 像から、代表範囲の XANES スペクトルを TmCoCa[5]を使用して抽出した。特に注目しているのは、ピーク C である。冒頭述べたように、ピーク C は、表面処理剤では出現しない。処理量に従い、ピーク C が小さくなることが確認できた。今回の測定では、512X512 での視野で測定した。その各点からの全スペクトルでピーク C の強度分布を見ることで、ある程度処理剤の分布状況が把握できるのではないかと考えている。残念ながら、まだ全点からのスペクトルを解析しきれておらず、結論は得られていない。今後検討を進めていきたい。

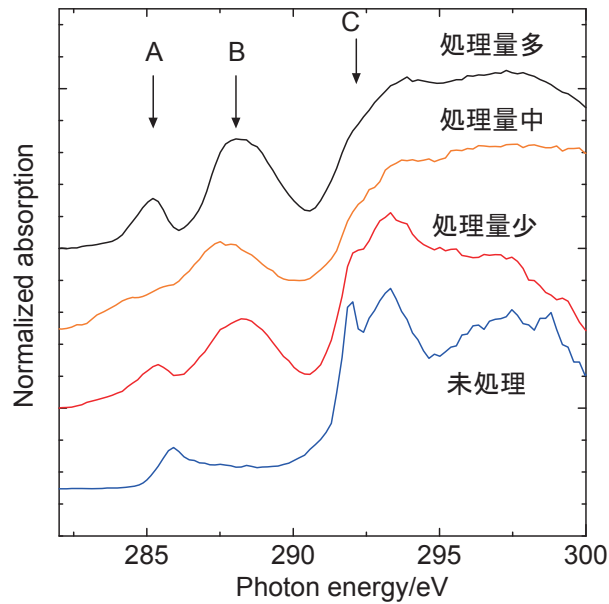


図3. 各処理後の負極材の PEEM 像から任意に抽出した範囲からの XAFS スペクトル.

#### まとめと今後の課題：

目的とした,

##### 1)直線偏光活用しての、負極材表面でのエッジ面分布評価

最終的には、別法での比較も必要とは考えるが、円偏光像と直線偏光像を比較し、直線偏光像での輝点スペクトルから、エッジ面に特徴的なスペクトルが得られており、測定手法としてはかなり有効であると考えられる。

##### 2)処理剤の分布状況

処理剤量に応じたリーズナブルなスペクトル変化は得られた。しかし、まだ、局所解析に持ち込めておらず、データ処理法、アルゴリズム含めて今後検討したい。

これまで、負極材などカーボン微細粒子の分析は、電気化学的な手法やラマン散乱分光法、XPS(光電子分光法)でのマクロな評価、もしくは TEM(透過電子顕微鏡)、AFM(原子間力顕微鏡)や STXM[4](走査型透過 X 線顕微鏡)での局所評価が主に実施されてきた。前者のマクロ評価では、面内での比較的広い(数ミクロンからミリ)平均的な量のみが得られ、エッジ面の空間的な分布は不明である。一方、後者では、分析視野が nm オーダーの局所となり、粒子全体でのエッジ面の分布状況の検討は困難である。さらに TEM や STXM だと表面分析とは言えず、今回検討した、PEEM 法を用いての、偏光 XANES 測定併用しての分光分析は、ちょうど一粒子を視野にいった時、画素あたりの分解能が 40nm 程度となり、まさに最適な分析方法であるといえる。

#### 参考文献：

- [1] E. Peled, J. Electrochem. Soc, 126, 2047 (1979).
- [2] D. A. Fischer, R. M. Wentzcovitch, R. G. Carr, A. Continenza, A. J. Freeman, Physical Review B, 44(1991)1427.
- [3] P. E. Baston, Physical Review B, 48(1993)2608.
- [4] S. Wirick, G. J. Flynn, L. P. Keller, S. A. Sandford, M. E. Zolensky, K. Nakamura Messenger, C. Jacobsen, 39<sup>th</sup> Lunar and Planetary Science Conference, (2008)1450.
- [5] T. Matsushita, [http://kabuki.spring8.or.jp/Members/matusita/index\\_html](http://kabuki.spring8.or.jp/Members/matusita/index_html)