

硬 X 線光電子分光による電池材料の埋もれた界面の解析 HAXPES Analysis on Buried Interface of Battery Materials

岡本 薫, 武田 一樹, 鈴木 拓也, 山本 健太, 阿部 芳巳
Kaoru Okamoto, Kazuki Takeda, Takuya Suzuki, Kenta Yamamoto, Yoshimi Abe

(株)三菱化学科学技術研究センター
Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc.

硬 X 線光電子分光(HAXPES)を用い、リチウムイオン電池材料の電極表面被膜内部や被膜-電極界面の分析を行った。負極被膜は表面と内部で似た化学状態を示し、比較的均一な状態にあると考えられる。また正極についても被膜の存在やオージェピークの影響を抑制し、被膜-正極界面の金属元素の化学状態分析が可能であることを確認した。

キーワード： 硬 X 線光電子分光、電池、電極被膜

背景と研究目的：

環境負荷の小さいエネルギーデバイスとして、大型用途のリチウムイオン二次電池の開発が活発に行われている。特に最近、各社の電気自動車・ハイブリッド自動車にリチウムイオン二次電池が実装されるようになってきた。リチウムイオン二次電池の特長は高い出力密度・エネルギー密度にあるが、自動車用途にはさらに長い寿命が求められる。自動車特有の急速充放電に耐えて長期間にわたり性能を維持するためには、電池材料のさらなる改良が急務である。三菱ケミカルホールディングスは4つの部材(正極・負極・電解液・セパレータ)すべてを供給する世界で唯一のグループである。当社でもリチウムイオン二次電池材料の開発を重点分野の一つとして位置づけ、電池内での挙動を総合的に解析し、優れた材料を作り出すための研究を集中的に行っている。

本課題では、リチウムイオン二次電池の活物質表面および被膜の硬 X 線光電子スペクトル(HAXPES)測定を行い、その可能性について検討した。HAXPES と Mg, Al K α 線による表面敏感なラボ XPS の結果とを比較することで、電極との界面に近い被膜の化学状態や、電極活物質表面の化学状態に関する知見を得るのが最終的な目標である。

実験：

HAXPES 測定は SPring-8 BL46XU にて行った。検出器のパスエネルギーは 200 eV、スリット幅は 0.5、Au 薄膜のフェルミエネルギーから見積もった入射 X 線のエネルギーは 7939.0 eV、Au4f_{7/2} ピークの結合エネルギーと半値幅はそれぞれ 84.1 eV、0.45 eV だった。検出角(光電子の脱出角)は 80(標準)、40、15°とした。ラボ装置による XPS 測定はアルバック・ファイ社製 PHI Quantum2000 で単色化 Al K α 線(1486.7 eV、16 kV-34 W)を用いて行った。

試料には初期評価および劣化試験後の層状 Li(Ni,Co,Mn)O₂ 正極および黒鉛負極を用いた。電解液として 1 M LiPF₆/EC:DMC:EMC、およびビニレンカーボネート(VC)を添加したものをを使用したラミネート型電池を所定の評価を経て解体洗浄後、測定直前まで不活性雰囲気下に保ち、Ar 置換したビニール袋内で HAXPES 測定装置へ導入した。

結果および考察：

図1に劣化試験後負極の HAXPES C1s 規格化スペクトルを示す。検出角(図中に記載)を小さくすると 285 eV 付近の LiC_x に由来するピークが弱くなり、より表面敏感になっていることがわかる。同じ試料のラボ XPS ではこのピークはほとんど検出されなかったことから、HAXPES は検出角 15°でもなおラボ XPS より内部の情報を反映していることが確認された。一方、LiC_x 以外の表面被膜に由来するピークは検出角を変えてもほとんど変化しなかった。

図2に初期評価後負極の HAXPES C1s スペクトルを示す。VCを電解液に添加すると(図2赤線)、赤い矢印で示した部分に新しいピークが現れた。このピークは VC を添加した電池に特徴的なもので、poly-VC に由来する[1][2]。このピークはラボ XPS でも同様に検出された。したがって、VC

に由来する成分は負極被膜の表面と内部で同じように存在していると考えられる。前述の劣化試験後負極の結果と合わせると、負極上の被膜の化学状態は深さ方向であまり変化していないと推察される。

図3に初期評価後の正極の HAXPES Ni, Co, Mn2p スペクトルを示す。ラボ装置で一般的な Al, Mg-Ka 線源の場合、電池評価後の正極表面分析では、Ni, Co, Mn 相互、さらには他の共存元素のオージェピークが重なってしまうため、化学状態に関する詳細な検討が難しかった。放射光の利用によりその制約が解消され、さらに硬 X 線の利用で被膜の寄与を相対的に低下させることができた。Ni, Co2p ピークは比較的シャープな形状をしているのに対し、Mn2p ピークはラボ XPS とは若干異なる形状となっている。残念ながら時間が足りず十分なデータが得られなかったが、HAXPES の活用により今後正極表面についてもさらなる解析が可能になると期待している。

今後の課題：

本課題では HAXPES とラボ XPS の組み合わせによって、電極被膜の表面と内部に関する情報を得ることができた。HAXPES の情報深さは他の手法では得難い領域であり、今後さらに詳細な解析を進めることによって多くの知見が得られるものと考えている。ただし、今回の測定で用いた 8 keV の X 線では、検出角を小さくしてもなお被膜全体が観測されるため、もう少し低いエネルギーの X 線を用いた測定を組み合わせるなどして、被膜に関する理解を深めていく必要がある。

なお、測定装置に不活性雰囲気下で試料を導入できる機構がなかったため、今回はやむを得ずビニール袋による簡易的な置換で試料の劣化を防ぐ努力をした。本測定のデータを見る限りでは大きな影響はないものと考えられるものの、大気暴露させて行った予備測定では試料が大気と反応して解析に耐えないデータになっていた。HAXPES は表面鈍感であるとはいえ、リチウムイオン電池材料、特に被膜の解析にあたっては大気暴露の影響は甚大であり、信頼できる結果を得るにはやはり厳密な管理が望ましい。不活性雰囲気の保持が可能な装置改造を期待したい。

参考文献：

- [1] H. Ota, Y. Sakata, A. Inoue, S. Yamaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1659, (2004).
- [2] H. Ota, Y. Sakata, Y. Otake, K. Shima, M. Ue, J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1778, (2004).

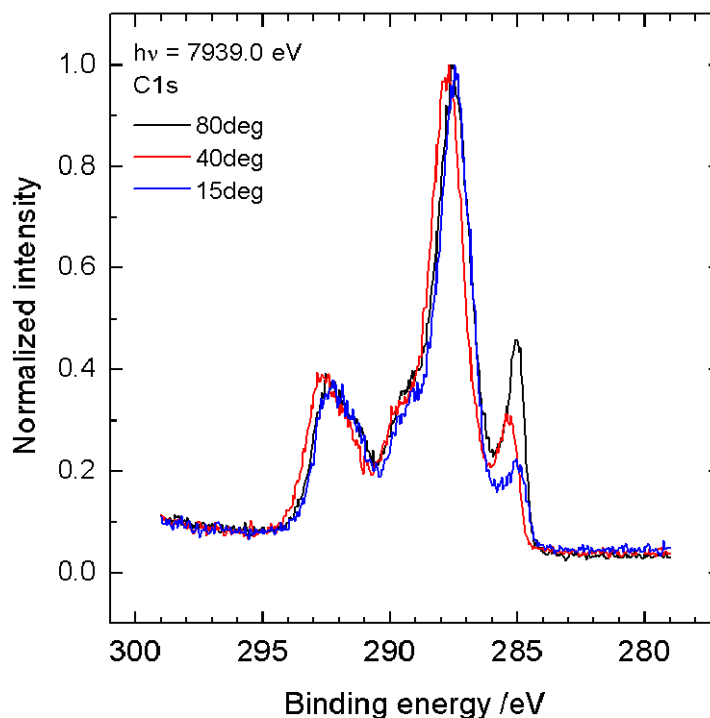


図1. 劣化試験後負極の HAXPES C1s 規格化スペクトル

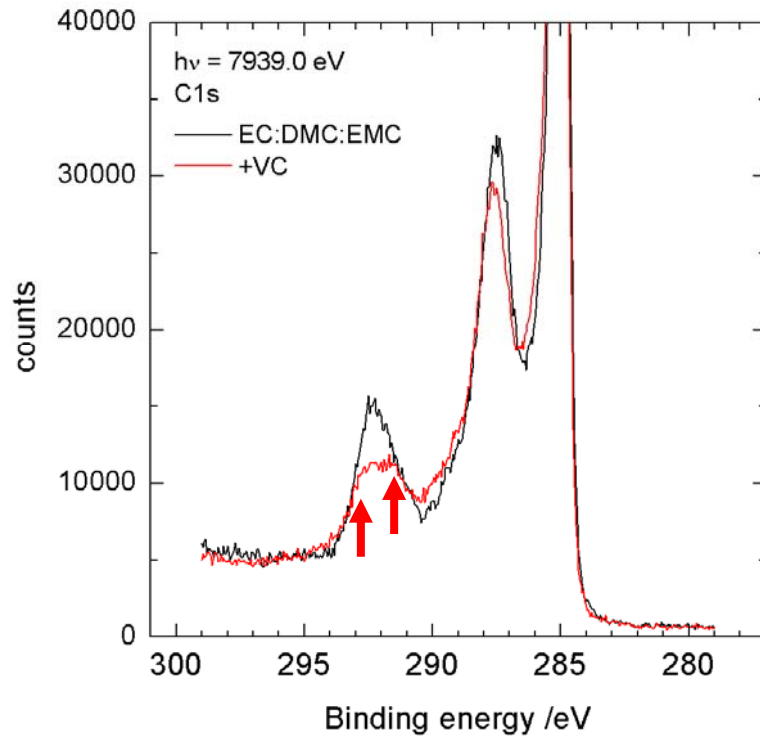


図 2. 初期評価後負極の HAXPES C1s スペクトル

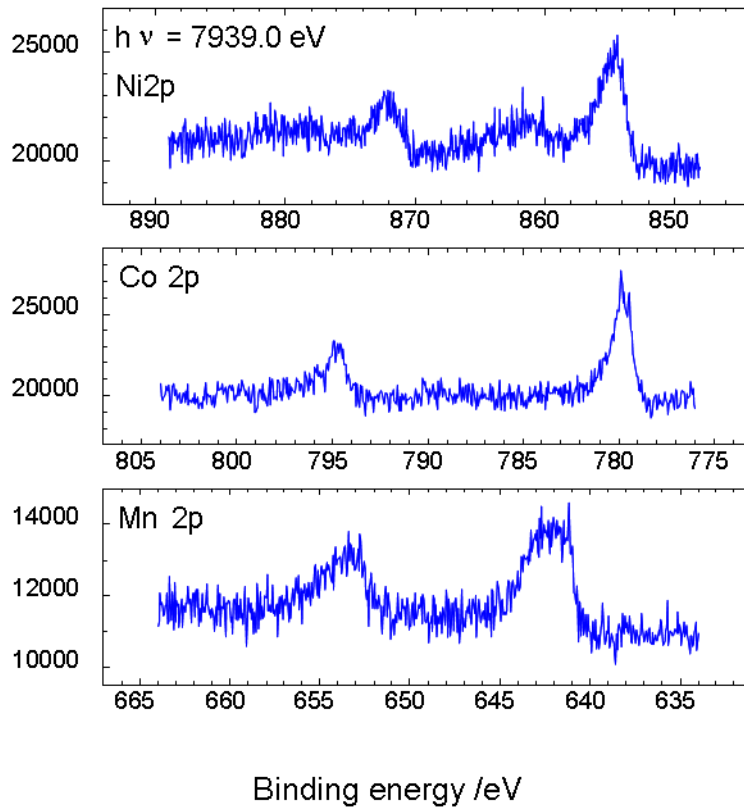


図 3. 初期評価後正極の HAXPES Ni、Co、Mn2p スペクトル