

大気非曝露表面分析について ～リチウムイオン二次電池負極の測定事例～

キーワード：表面分析、リチウムイオン二次電池、大気非曝露、SEM、XPS

走査型電子顕微鏡 (SEM) や X 線光電子分光分析装置 (XPS) などの表面分析装置は、材料の微細形状や化学状態の変化を明らかにすることができます。材料の開発評価を行う上でも有力な装置ですが、大気 (空気) 中の水や酸素と反応しやすい高活性な材料を測定する場合には、大気に触れさせることなく、大気非曝露の状態ですべて分析装置内に導入する必要があります。

本稿では、代表的な高活性材料として、リチウムイオン二次電池負極材料を大気非曝露で SEM、XPS で測定した事例を紹介します。

電池の劣化について

市販のリチウムイオン二次電池を用意し、JIS C 8711:2019 7.6.3 に記載の条件で充電と放電のサイクルを繰り返し、電池を劣化させました。本稿では電池容量が新品の半分以下となった 1000 サイクル時点の電池を劣化品としました。

図 1 に、充放電サイクルに伴う電池の出力特性の変化を示します。同じ電流値を取り出したときの電圧に着目すると、新品から、500 サイクル、1000 サイクルと充放電を繰り返すことで、出力される電圧が低下していくことがわかります。このように、劣化した電池では一般的に容量の減衰とともに、電池の出力特性が低下します。

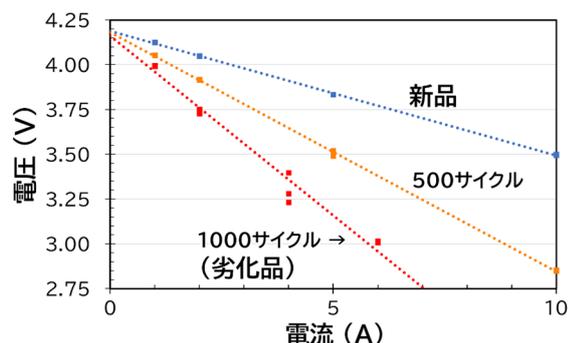


図 1. 充放電サイクルに伴う出力特性の変化

表面分析による電池材料の評価

リチウムイオン二次電池の内部では充放電とともに電解液が徐々に分解し、SEI (Solid Electrolyte Interface) と呼ばれる被膜が負極表面上に堆積す

ることが知られています。SEI は負極表面での電解液の還元分解を抑制する効果があり、リチウムイオン二次電池の動作に不可欠ですが、過剰な SEI はリチウムイオンの移動を阻害し、電池の出力特性を悪化させます。実用のリチウムイオン二次電池では電解液に添加剤を加え、適正な SEI を形成させることでこの問題に対応しています。

そこで本稿では、新品、劣化品それぞれの電池を解体して電極 (負極) を取り出し、SEI の形成状況を SEM、XPS を用いて評価しました。電池の解体および電極の洗浄は、グローブボックス内にアルゴンガスを充填した不活性雰囲気で行い (図 2)、各分析装置専用の輸送容器 (図 3) を使用して大気に曝露することなく分析装置内に導入しました。



図 2. グローブボックス (内部はアルゴンガス充填)



図 3. 各種装置用輸送容器 (トランスファーベッセル) (左から SEM 用、XPS 用、GD-OES 用)

走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

負極の SEM 観察像を図 4 に示します。新品で

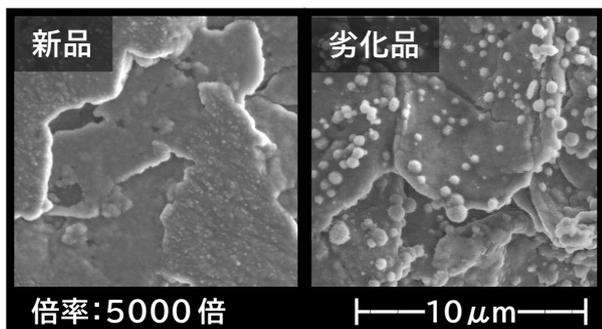


図 4. 負極の SEM 観察像 (大気非曝露測定)

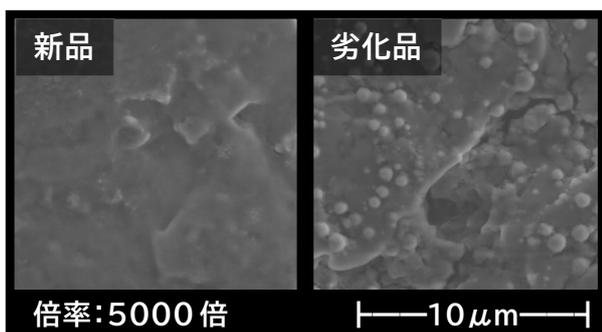


図 5. 負極の SEM 観察像 (大気曝露後に測定)

は、活物質(グラファイト)粒子同士の境界が明瞭に確認できます。一方、劣化品では、グラファイト粒子同士の境界が不明瞭であり、直径 0.5 μm 程度の小さな粒子が点在している様子も確認されます。

次に、これらの試料をいったん分析装置から取り出し、大気に曝露後、再度観察した SEM 観察像を図 5 に示します。新品では活物質粒子の境界が不明瞭に変化するとともに、全体的に膜状の堆積物も確認されました。同様の変化は劣化品でも起こり、新品と劣化品との形態的差異がわかりにくくなりました。この外観変化は、高活性な負極表面が大気中の水や酸素などと反応したことに起因しています。そのため、高活性材料の本来の形態、形状を観察するためには、試料調整から分析までの一連の作業を大気非曝露で行う必要があります。

X 線光電子分光分析(XPS)

大気非曝露で測定した負極の Li 1s X 線光電子分光スペクトルを図 6 に示します。新品および劣化品のいずれにおいても、試料最表面からは SEI の成分である、Li-O や Li-CO₂ に由来する 55 eV~56 eV 付近のピークが検出されました。次に、試料表面をアルゴンイオンビームでエッチングすると、新品では Li-C に由来する 54 eV 付近のピークが検出されました。一方、劣化品ではピーク位置の大きな移動は見られず、最表面とほぼ同じ 55 eV 付近に引き続き

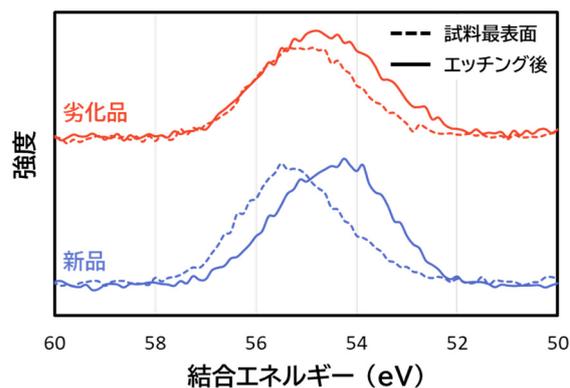


図 6. 負極の Li 1s X 線光電子分光スペクトル (大気非曝露測定)

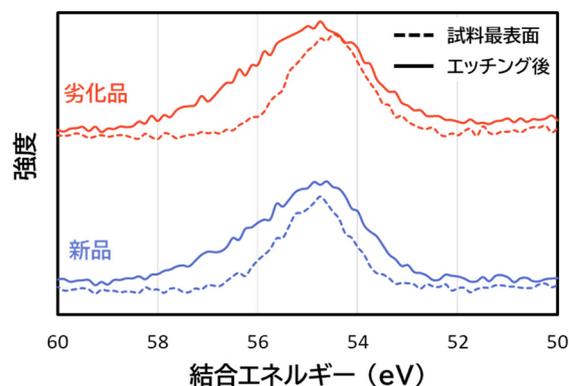


図 7. 負極の Li 1s X 線光電子分光スペクトル (大気曝露後に測定)

ピークが検出されています。SEI の厚さは数 10 nm 程度と非常に薄いことから、性状を正確に評価するためには数 nm オーダーの極表面を分析できる XPS が極めて有効です。

図 7 に同じ負極試料を大気に曝露後、測定したスペクトルを示します。新品ではエッチング前後でピーク位置は変化しませんでした。また、大気非曝露測定時に検出された 54 eV 付近のピークは確認されませんでした。その結果、新品と劣化品の差異がわかりにくくなっています。これは、非常に活性が高い負極試料が大気に曝露した結果、大気中の水や酸素などと反応し、SEI と同様の表面皮膜を形成したことに因ると考えられます。この反応は速やかに起こるため、わずかな時間であっても大気曝露は避けなければなりません。

当研究所では、大気非曝露条件で SEM、XPS、およびグロー放電発光分光分析(GD-OES)などの表面分析を実施できます。本稿で紹介した電池材料のほか、マグネシウム基合金などの活性な金属合金の分析にもご利用いただけます。ぜひ、ご利用ください。