

課題番号：1204019A

B L 番号：BL10 BL12

(様式第 5 号)

光電子顕微鏡によるバナジウムドーパした Li イオン電池正極材料 の状態分析 (I)

Study of cathode material for vanadium doped Li ion battery by PEEM

野島昭信 福田啓一

Akinobu Nojima, Keiichi Fukuda

TDK 株式会社 先端技術開発センター

TDK Corporation Advanced Technology Development Center

- ※ 1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III) を追記して下さい。
- ※ 2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です。(トライアルユースを除く)

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

正極活物質の断面を出すための試料加工による表面ダメージが NEXAFS に与える影響を調べるため、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 表面からの NEXAFS と、断面加工した表面の PEEM 像から得られる NEXAFS を比較した。

断面加工の仕上げに Ar イオンビームを使用しているが、断面加工したサンプルから得られる NEXAFS は試料本来の電子状態が失われていることがわかった。表面を劣化させない最終仕上げ方法を検討する必要がある。

(English)

We investigated influence of surface damage on NEXAFS which are caused by cross sectional plane preparation, and we compared NEXAFS of pristine $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ with that of cross sectional plane surface extracted from PEEM images.

We found original electronic property was lost by Ar ion beam polishing, and need careful consideration of sample preparation method.

2. 背景と目的

リチウムイオン二次電池は携帯機器の進歩および利便性の向上及び実用的な電気自動車の開発の為に、より高容量、高出力でより高い安全性を有する事が求められている。これらの特性を改善するための主要な部材の一つが正極材料であり、材料特性の向上が電池性能の向上へ寄与している。正極の材料特性を向上させる方法を検討するためには、充放電過程における複雑な正極材料の変化を正しく理解しなければならない。そのためには粒子レベルで充放電反応を評価する必要があり、特に Li イオンの脱離挿入過程と関係の深い遷移金属元素の状態を高い空間分解能で評価することは非常に重要である。

放射光 (SR) 光電子顕微鏡 (PEEM) は、化学状態分析を高空間分解能で行える手法として知られている。しかし、PEEM による電池材料を評価した報告例はほとんどない。それは、PEEM が超高真空での測定であること、高電圧の印可が必要、試料が導電性を持つことなど、装置上の制約がかかることが主な要因として挙げられる。測定対象となる Li イオン電池の電極は Al 箔に粒子を塗布したものであるため、粒子の断面試料を作製することは難しく、また装置に導入するには真空を悪くさせない方法を検討しなければならない。

前回のパイロットユース利用[報告書番号 1205028Pi]にて断面作製したサンプルは超高真空チャンバーに導入が可能であり、PEEM 像の取得も可能であることが確認できた。しかし PEEM 像から抽出し

た $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ の Mn, Co, Ni の NEXAFS が文献で報告されているもの[1]と大きく異なっており、断面作製による表面変質の影響が懸念される。今回は $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ の粉体表面の NEXAFS を BL12 で測定し、断面加工した $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ の PEEM 測定を BL10 で行い、それぞれの NEXAFS の比較を行うことで試料表面のダメージの影響を確認することを目的とした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

(a) 試料

粉末X線回折測定から単相であることを確認した三元系正極活物質 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を評価サンプルとして用いた。BL12のNEXAFS測定は試料の粉末を薄く塗ったエポキシ樹脂上に分散させたものを測定した。BL10で行ったPEEM測定を行った試料の前処理は、パイロットユースと同様にSi基板上にエポキシ樹脂と混合したものを塗布し熱硬化させたものを研磨で断面を露出し、最終的にはArイオンビームで表面をクリーニング処理した。

(b) 測定

測定した吸収端はO K Edge、Mn L Edge、Co L Edge、Ni L Edgeで、それぞれのNEXAFS形状を比較することで試料加工による影響を評価した。PEEM測定から得られるNEXAFSは各エネルギーで取得したPEEM像をELETTRAのA.Locatelli氏が作成したIgorマクロを使用し、活物質の位置から抽出したスペクトルとなる。

4. 実験結果と考察

図1に測定したO K Edge、Mn L Edge、Co L Edge、Ni L Edgeの結果を示す。Ni以外のスペクトルは形状が大きく異なっていることが確認できる。PEEMのMn、Coの結果は、低エネルギー側にピーク成分が存在することが予想できる。これはサンプル加工前処理の最終仕上げにおいてArイオンビームによるクリーニングをした際に遷移金属が還元されたことが原因であると考えられる。

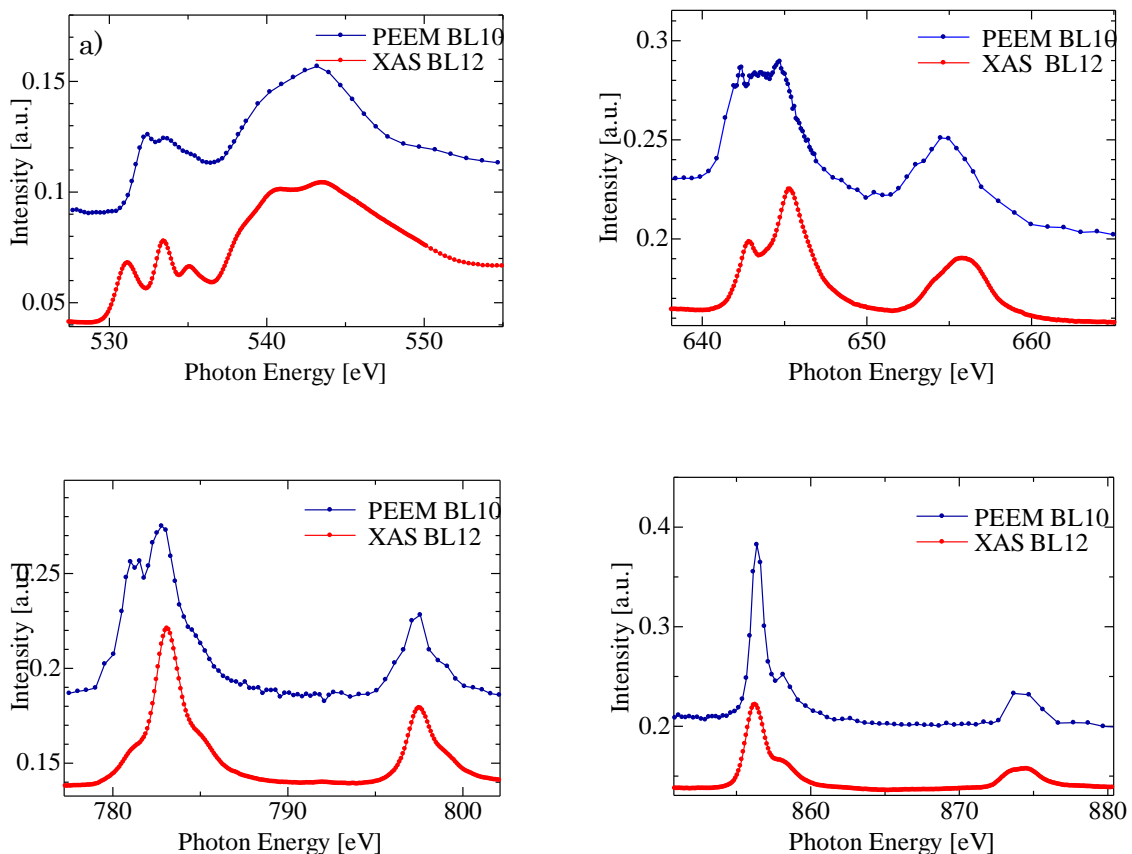


図1 NEXAFS の比較 a) O K Edge b) Mn L Edge c) Co L Edge d) Ni L Edge

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 中の Mn は通常 4 価で存在していることが知られており、加工時の還元によって 2 価、3 価成分が増えることでピークトップが潰れた形状になったと考えられる。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 中の Co は 3 価で存在しているため、還元で生成されるのは 2 価成分のみである。そのため 2 本のピークに分裂したと考えられる。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 中の Ni は 2 価で存在しているため、還元の影響を

それほど受けなかったと考えられる。

5. 今後の課題

Ar イオンビームによる表面平坦化は非常に有効ではあったが、肝心の電子状態を大きく変化させていることが今回の実験から判明した。表面の状態を変化させない仕上げ加工方法を検討する必要がある。

6. 参考文献

[1] Won-Sub Yoon , et al J. AM. CHEM. SOC. 2005, 127, 17479

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)
なし

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)
光電子顕微鏡 NEXAFS リチウムイオン電池

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消して下さい。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入して下さい(2012年度実施課題は2014年度末が期限となります。))

② 研究成果公報の原稿提出 (提出時期：2014年 3月)