

(様式第2号)

光電子顕微鏡による Li イオン電池電極評価方法の検討
Study of evaluation method for Li ion battery by PEEM

野島昭信、福田啓一
Akinobu Nojima , Keiichi Fukuda

TDK 株式会社
TDK Corporation

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

Li イオン電池正極材料の局所箇所の電子状態を光電子顕微鏡で評価するために、超高真空中に試料が導入でき、評価可能な試料調整方法検討した。調整した試料は真空チャンバーに入れることができ、PEEM 像を得ることができた。

(English)

We studied sample preparation methods for PEEM which enable Li ion battery materials to install into high vacuum chamber and evaluate electron property at local area. The samples could install main chamber with adequate low pressure and obtain PEEM images.

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 が超高真空中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。

今回我々は、PEEM 観察を行うための試料作製手法の確立を目的として試料作製方法について検討を行った。また、実際に PEEM 測定が高空間分解能で行えることの確認をセンターと共同で行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

測定に用いた試料は $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ と VOPO_4 を 8:2 で混合した試料で V、Mn、Co、Ni の L 吸収端近傍と O の K 吸収端近傍の測定を試みた。

サンプル調整は真空中で試料が飛散するのを防ぐため、正極材料に少量のエポキシ系樹脂を混合したものを Si 基板上に塗布し熱硬化させた。そして活物質の断面を出すために Ar イオンビーム

で表面を加工した。試料調整後の光学顕微鏡写真をFig.1に示す。活物質の断面が確実に露出していることと試料表面に汚染がないことを確認した。

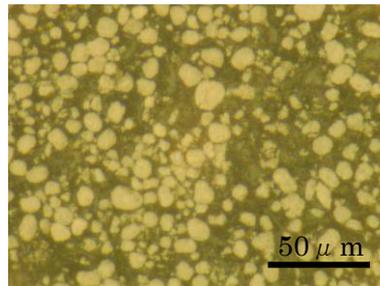


Fig.1 試料表面の光学顕微鏡写真

PEEM測定はBL10で行った。測定サンプルは試料導入チャンバーにて一晩真空引きした後、メインチャンバーに導入した。試料を移動した後のメインチェンバーの真空度は $2E-8Pa$ 以下であり、ベース真空度近くまで真空排気が可能であることが確認できた。UVランプを用いて光学系の調整を行った後、SR光を照射しNEXAFSの測定から行った。得られたスペクトル形状から測定エネルギー範囲、エネルギーステップなどのPEEM像測定条件を決定した。

4. 実験結果と考察

視野径 (FOV) $25 \mu m$ で観察した UV ランプによる PEEM 像を Fig.2 に、V、Mn、Co、Ni の L3 Edge PEEM 像を Fig.3、Fig.4 にそれぞれ示す。若干 Co が不鮮明ではあるが、 $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ と $VOPO_4$ を十分に区別することができ、高い空間分解能で測定できることを確認した。

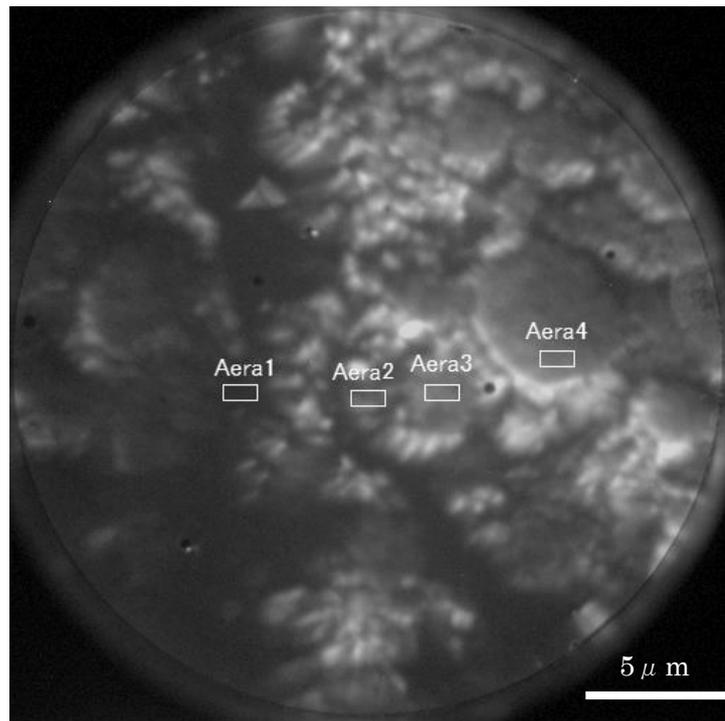


Fig.2 UV lamp PEEM 像

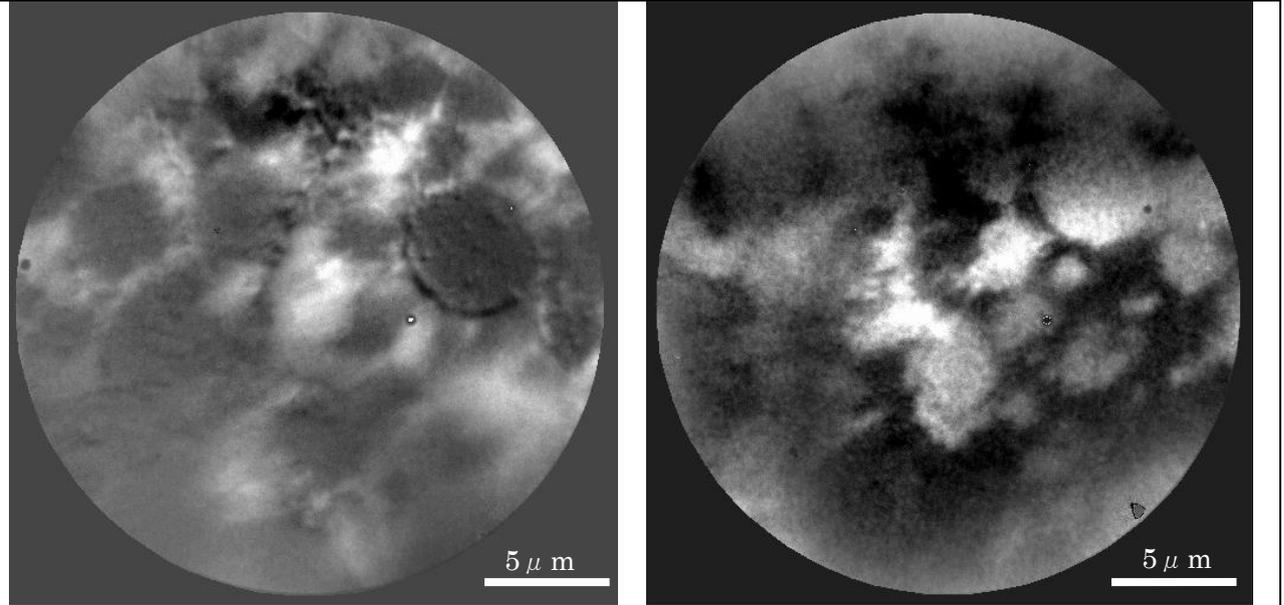


Fig.3 SR PEEM 像(左 : V L3 Edge image 右 : Mn L3 Edge image)

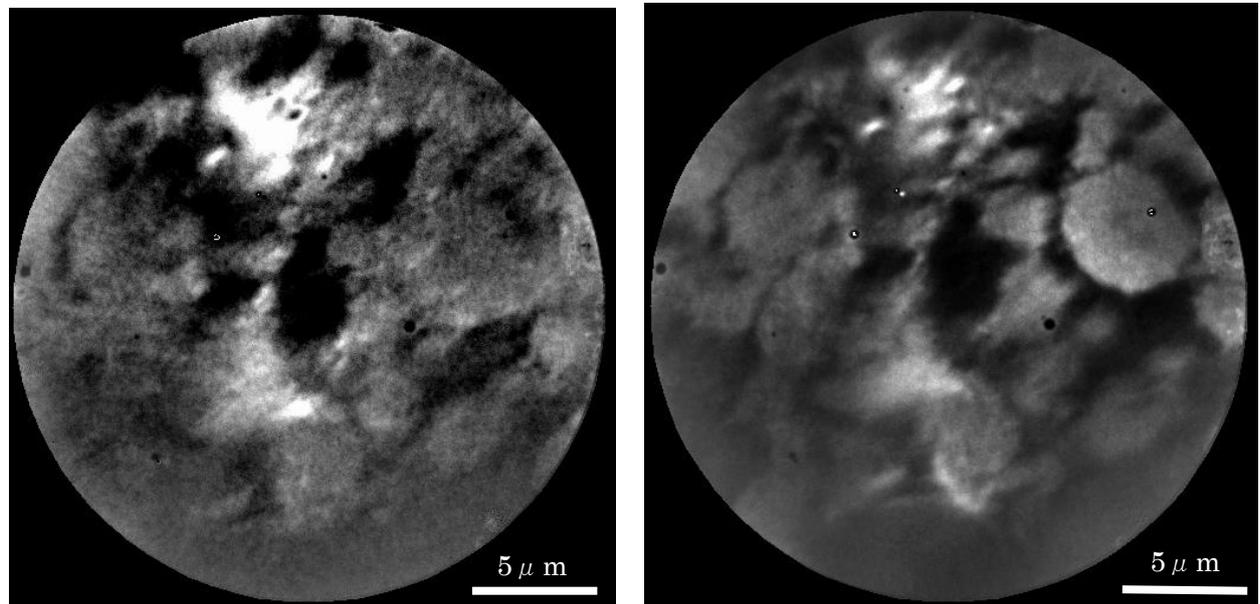


Fig.4 SR PEEM 像(左 : Co L3 Edge image 右 : Ni L3 Edge image)

Fig.2のUVランプPEEM像に示す4つのエリアにおける入射ビームの強度で規格化したV L3 Edge、O K EdgeのNEXAFSスペクトルをFig.5に示す。このPEEM像の輝度から得られるNEXAFSスペクトルの構築にはA.Locatelli氏が作成したIgor Proのマクロを使用した。PEEM像の輝度情報からNEXAFSスペクトルを構築できることが確認でき、さらに $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ と VOPO_4 の酸素のプリエッジピークの違いも再現できていることも確認できた。530eVと538eVのPEEM像をFig.6に示す。どちらも酸素のPEEM像だがプリエッジピークである530eVは酸素1sから遷移金属3dと酸素2pの混成軌道への遷移に対応し、538eVは遷移金属4spと酸素2pの混成軌道への遷移を意味している。530eVと538eVのPEEM像に明確な違いを見ることができたことから、元素分布だけでなく化学状態のマッピングも十分可能であることを確認した。

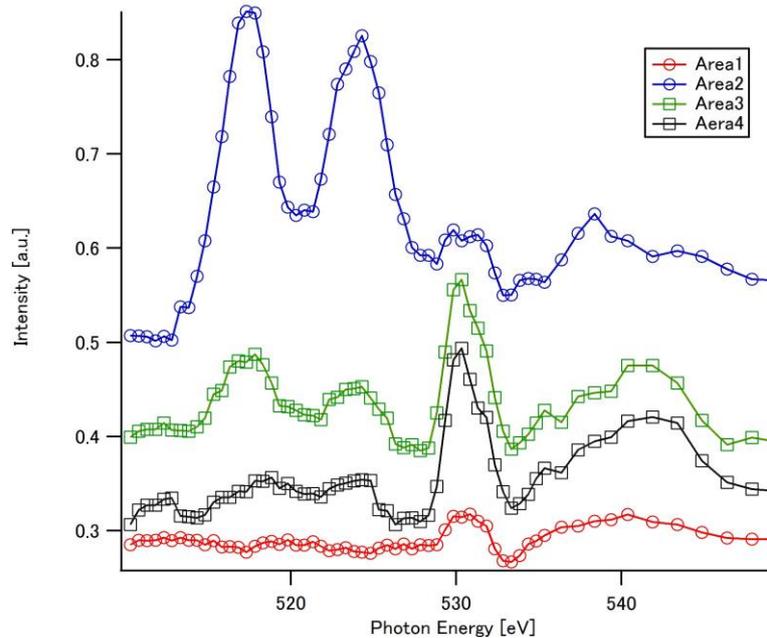


Fig.5 PEEM 像から再構築した NEXAFS スペクトル

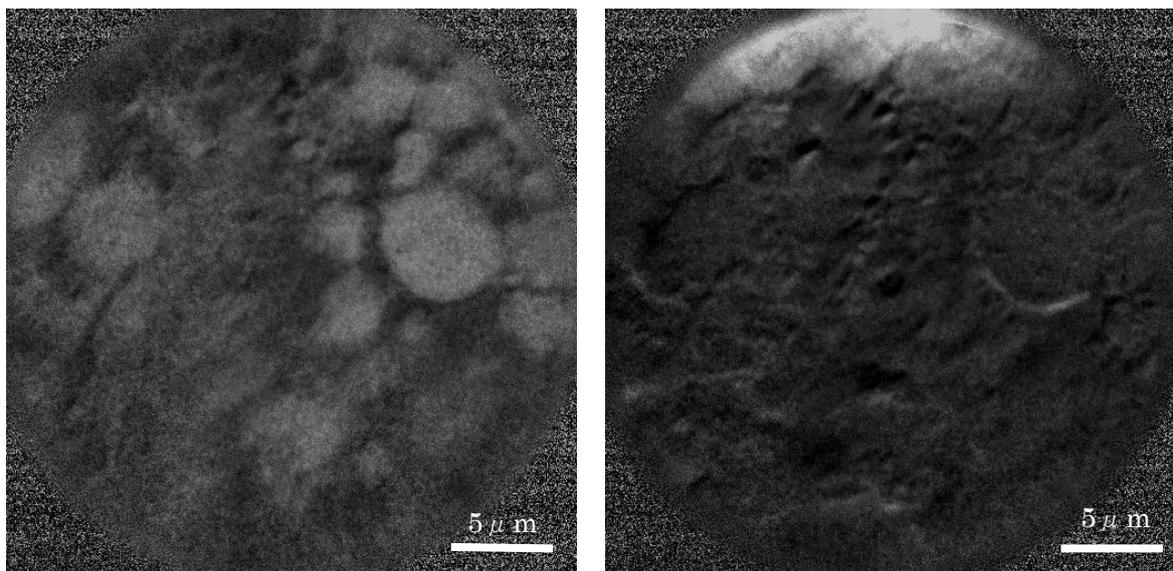


Fig.6 酸素の PEEM 像 (左 : 530eV 右 : 538eV)

5. 今後の課題 :

PEEM 像より構築した NEXAFS がサンプル作製の加工による変化が発生していないかを確認するため、標準的なサンプルを粉体のまま BL12 で NEXAFS を測定し比較する必要がある。

6. 参考文献

なし

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 電池材料