

## 超高真空試料搬送導入装置を用いた リチウムイオン電池正極材料の評価

小林 英一<sup>1,2</sup>・朝倉 大輔<sup>3,4</sup>・細野 英司<sup>3,4</sup>・田中 秀吉<sup>2</sup>

<sup>1</sup>佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター

<sup>2</sup>国立研究開発法人 情報通信研究機構 未来 ICT 研究所

<sup>3</sup>国立研究開発法人 産業技術総合研究所

<sup>4</sup>産業技術総合研究所・東京大学

先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリ

リチウムイオン電池は幅広い分野で利用されており、高性能化を目指し様々な電池材料の開発が行われている。リチウムイオン電池は高電圧デバイスであり、充電状態においては、正極や負極、界面反応被膜は貴および卑な電位であることから、大気中の水分や酸素との反応が懸念されるため、大気非暴露の搬送と測定環境が必要となる。

本研究では可搬型超高真空試料搬送導入装置を用いた搬送によるリチウムイオン電池正極材料の  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO) を光電子分光法により調べた[1]。その結果、炭素の電子状態観測には大気非暴露環境が必須であることが確認できた。また、フッ素の電子状態観測には大気中の成分との反応による影響だけでなく、X線照射による劣化も考慮して分析する必要があることがわかった。さらに、長時間アルゴンガスで封じて搬送した場合、試料や容器からの脱ガスにより搬送容器内の酸素濃度などが高くなり、試料表面が汚染されてしまう可能性があるため、超高真空下での搬送が重要であることがわかった。

[1]小林英一,朝倉大輔,細野英司,田中秀吉; *Vacuum and Surface Science*, 63, 343(2020).

# 超高真空試料搬送導入装置を用いた リチウムイオン電池正極材料の評価

小林 英一<sup>1,2</sup>, 朝倉 大輔<sup>3</sup>, 細野 英司<sup>3</sup>, 田中 秀吉<sup>2</sup>

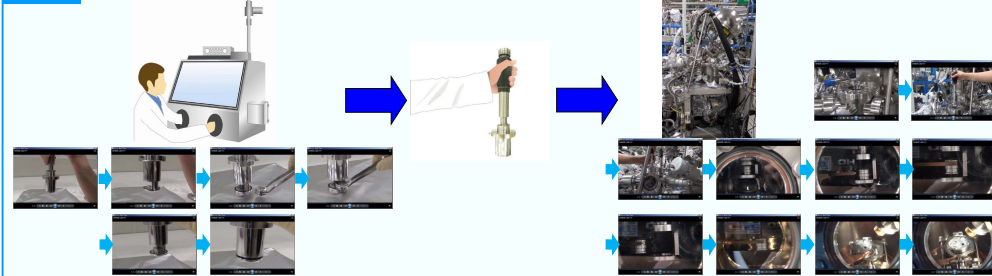
<sup>1</sup>九州シンクロトン光研究センター, <sup>2</sup>情報通信研究機構, <sup>3</sup>産業技術総合研究所

## 背景

アルゴン雰囲気中で試料の取付け

超高真空中で試料の移動

超高真空中で測定



★リチウムイオン電池は幅広い分野で利用されており、高性能化を目指し様々な電池材料の開発が行われている。リチウムイオン電池は高電圧デバイスであり、充電状態においては、正極や負極、界面反応被膜は貴および卑な電位であることから、大気中の水分や酸素との反応が懸念されるため、大気非暴露の搬送と測定環境が必要となる。我々は試料を希ガス雰囲気下或いは真空中で搬送できる装置を開発し<sup>1), 2)</sup>, さらに近年はより高度な分析が要求され、電池駆動可能な小型のイオンポンプ搭載した可搬型超高真空試料搬送導入装置を開発した<sup>3)</sup>。今回、その装置を用いて、充電済みのリチウムイオン電池正極材料を搬送し、光電子分光法により電極表面の化学状態について調べたので報告する。

## 可搬型超高真空試料搬送導入装置の概要

★装置は試料搬送導入装置とバルブとイオンポンプで構成され、1号機の全長は67 cm, 2号機は55 cmである。1号機の重さは約7.8 kg, 2号機は約5.2 kgである。イオンポンプは市販単3乾電池16本で動作する。1号機の到達圧力は $\sim 5 \times 10^{-8}$  Pa, 2号機は $\sim 8 \times 10^{-7}$  Paである。

### ★搬送による炭素化合物の吸着<sup>4)</sup>

図(a)はアルミニウム薄膜を搬送導入装置内におよそ5.5時間保持した後に測定したC 1s光電子スペクトルであり、図(b)はその試料を室温で大気に2.5時間曝露した際のスペクトルである。図(a)のC-Hピークは準備チャンバー内の残留ガスに由来するものであることがわかっている。図(b)のアルミニウム薄膜を大気に曝した際にスペクトルの低結合エネルギー側に観測されるピークはC-O、高結合エネルギー側に観測されるピークはC-C-OHと考えられる。このように可搬型超高真空試料搬送導入装置による搬送では表面への炭素化合物の吸着による汚染は大きく抑制されることがわかっている。

★アルミニウム薄膜の酸素による汚染は1層程度まで抑制できることがわかっている。<sup>5)</sup>

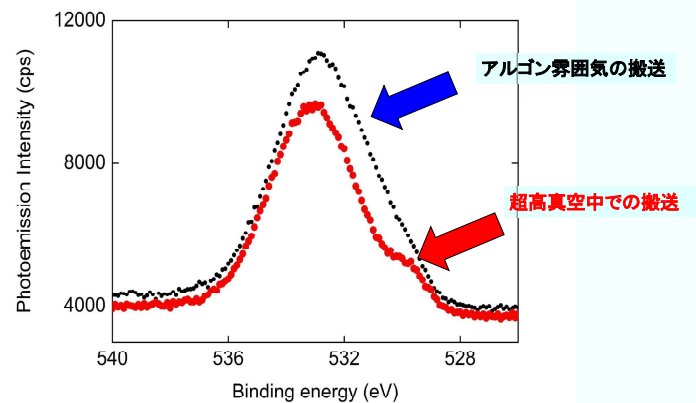
## 光電子分光法を用いたリチウムイオン電池電極表面の評価<sup>6)</sup>

### イオンポンプ搭載試料搬送導入装置で搬送した 5 V充電した電池材料LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>(LNMO)の分析

★スペクトルは主に四つのピークから成っており、結合エネルギー約284.4 eVのピークはC-C、約285.7 eVのピークはC-O、約288.0 eVのピークはC=O、約291.6 eVのピークはC-F<sub>2</sub>

C-F<sub>2</sub>は結着剤のPTFEからのシグナル、C-ClはPTFE、導電剤や電解液からのシグナル、C-OやC=Oは電解液やSEIからのシグナルと考えられる。

★電極表面の炭素種として様々な構成物質があるが、結着剤のPTFEのシグナルは他の物質からのシグナルと区別して情報を得ることができる。



O 1s光電子スペクトル

★大気に曝すことで、結合エネルギー約291.6 eVのピーク強度が減少し、新たな約290.9 eVのピークが現れた。このピークは電極表面のLiOHと大気中のCO<sub>2</sub>が反応してLiCO<sub>3</sub>が生成され、CO<sub>2</sub>由来のピークが現れた可能性がある。或いは大気曝露により結着剤のPTFEからフッ素が脱離したためC-F由来のピークが現れた可能性がある。F 1s光電子スペクトル(左図)のピーク強度は大気に曝すことで減少していることから、フッ素の脱離が確認できる。ピークの結合エネルギーは約688.8 eVから約688.2 eVにシフトしており、フッ素の化学結合状態の変化或いはフッ素が脱離したことによる表面電荷の変化の可能性が有る。

★上図のO 1s光電子スペクトルの測定結果から、従来のアルゴン雰囲気での搬送では、電極表面の酸化が進行していることがわかる。このことから、電極はできるだけ早く超高真空環境で保持することが重要であることがわかる。

## 参考文献

- [1] E. Kobayashi et al., Japanese Patent No. 5234994. [2] E. Kobayashi et al., J. Surf. Anal., 19 (2012) 2. [3] E. Kobayashi et al., J. Vac. Soc. Jpn, 59(2016) 192. [4] E. Kobayashi et al., J. Vac. Soc. Jpn, 60 (2017) 139. [5] E. Kobayashi et al. Vacuum and Surface Science, 62(2019) 551. [6] E. Kobayashi et al. Vacuum and Surface Science, 63(2020) 343.