

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ピングした Li イオン電池正極材料 の状態分析 (II)

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)

Li イオン電池正極活物質断面の化学状態を 2 次元的に評価するために光電子顕微鏡による評価を実現すべく、最適な加工前処理方法の検討をしている。断面試料の作製を機械的な研磨だけで作製することで、表面ダメージによる NEXAFS スペクトルの変化がないデータを得ることができた。

(English)

We study optimum sample preparation method for Photoemission electron microscope to analyze chemical state of LiB cathode material in two dimensions. We confirmed mechanical polished sample surface is not changed its chemical state and it can give correct NEXAFS spectra.

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、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であること、試料が導電性を持つ必要があることなど、測定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。

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た。そのため前回は $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 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

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した。その結果、表面を Ar イオンビームで研磨を行うと遷移金属の化学状態が変化し、試料本来の情報が得られないことがわかった。そこで今回の測定では、機械研磨のみで断面試料を作製することで試料本来の化学状態の情報が失われないことを確認し、機械研磨による測定上の影響や課題を見積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

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。試料粉末を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 $1\mu\text{m}$ のアルミナ砥粒の研磨紙を用いて乾式研磨で仕上げた。

(b)PEEM測定

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真空度が $2\text{E}-5\text{Pa}$ であることを確認した後、メインチャンバーに導入した。UVランプでの調整を試みたが、チャージアップの影響や放電が発生し像観察がうまくできなかった。そのためMn L Edge像を使い調整を行った。

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に全電子収量法 (TEY) で得られた Mn L Edge の NEXAFS を示す。赤いラインが今回の測定で得られた結果である。BL12 で NMC 粉末を測定した結果(青)と比較すると、前回の測定(緑)では失われていた L3 Edge のスペクトルの特徴である 640eV 付近に現れるショルダーが残っていることを確認できた。前回の測定結果では試料加工によるダメージの影響が Mn に最も現れており、これが抑制されていることから、加工による表面ダメージは測定に影響を与えない程度に低減することができたと言える。

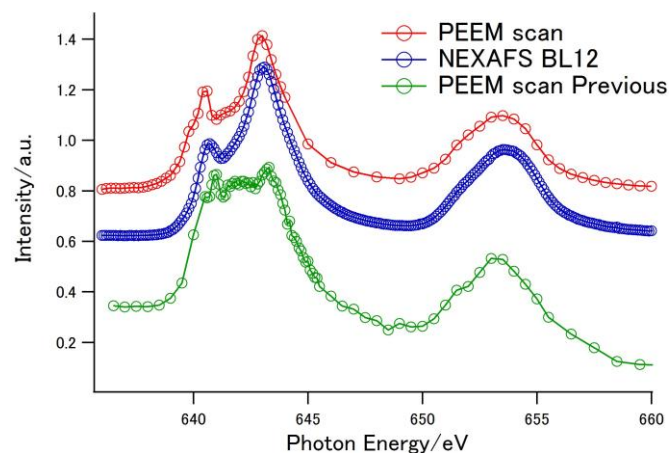


Fig.1 全電子収量法で得られた Mn L Edge NEXAFS
(赤)今回の測定結果 (青)NMC 粉末から得られた NEXAFS (緑)前回の測定結果

次に同一視野で入射エネルギーを吸収端近傍で変えながら Mn、Co、Ni の PEEM 像の連続観察を行った。PEEM 像のコントラストは光の吸収量に比例しており、エネルギーをスキャンし得られた PEEM 像のセットから、像中任意箇所 の NEXAFS を構築することが可能となる。

図2に視野径(F.O.V) $25\mu\text{m}$ で得られた Mn L3 Edge の PEEM 像と像中に示したエリアから抽出した NEXAFS を示す。抽出した NEXAFS は入射強度 I_0 で割ることで規格化している。L3 Edge を比較すると特徴的な 640eV 付近のショルダーは残っており、またピーク位置のエネルギーも一致しているが強度比が大きく変わっている。この原因はチャージアップの影響と考えている。

図3(a)に Co L3 Edge の PEEM 像と(b)にエリアから抽出した NEXAFS と全電子収量法により得られた NEXAFS を示す。抽出した NEXAFS は若干歪んではいるものの、ピーク位置やショルダーなどスペクトルの特徴は再現できている。

図4(a)に Ni L3 Edge の PEEM 像と(b)にエリアから抽出した NEXAFS と全電子収量法により得ら

れた NEXAFS を示す。Ni が最も TEY と PEEM 像から抽出した NEXAFS に差がなく、また PEEM 像自体もノイズが少なかった。

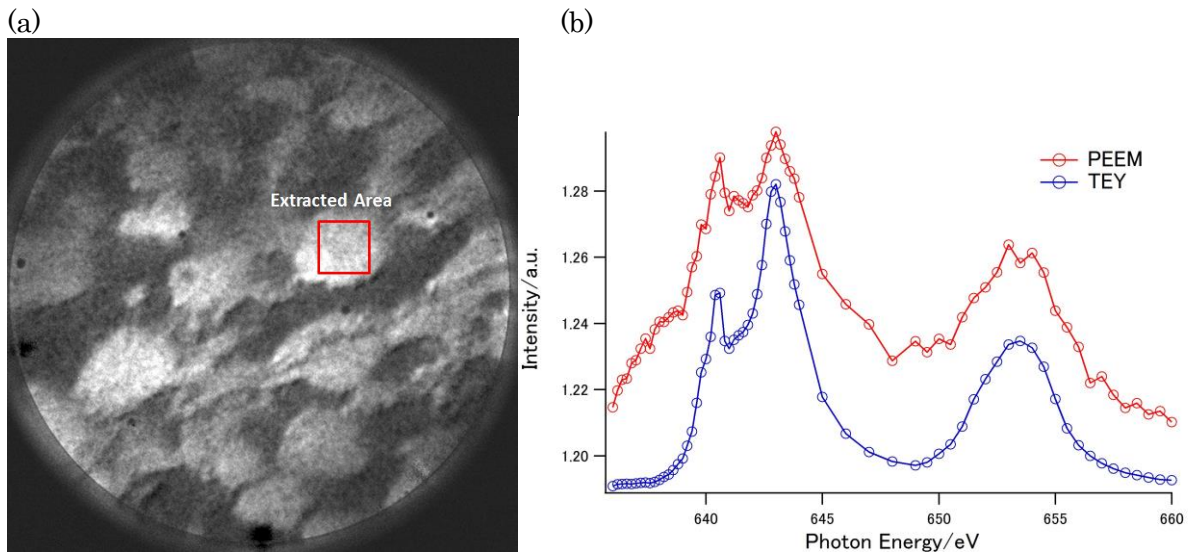


図 2 a) Mn L3 Edge PEEM 像 b)全電子収量法(TEY)と PEEM 像から抽出した NEXAFS

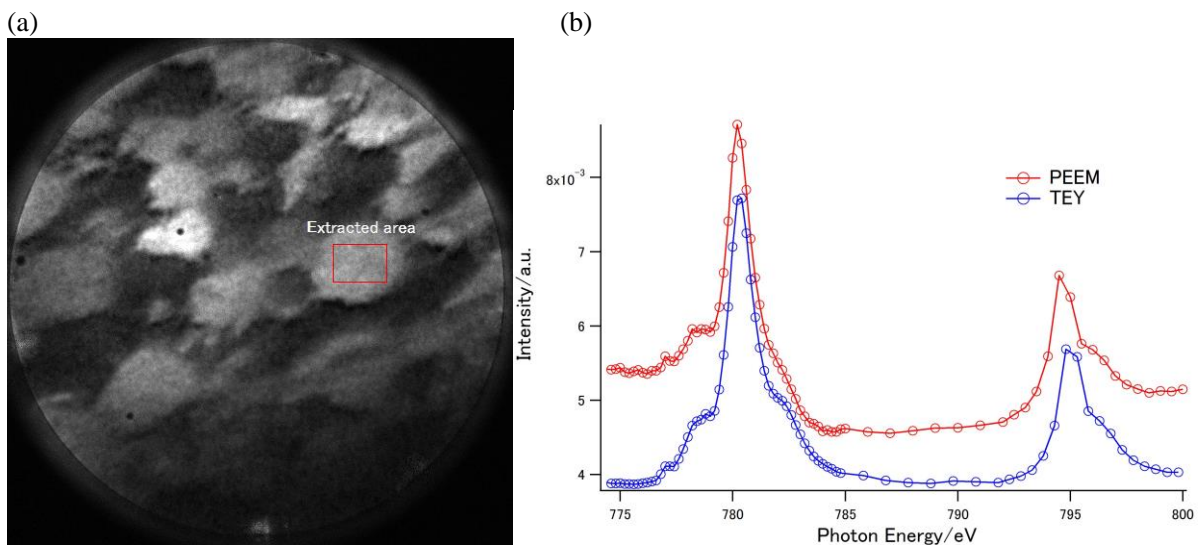


図 3 a) Co L3 Edge PEEM 像 b)全電子収量法(TEY)と PEEM 像から抽出した NEXAFS

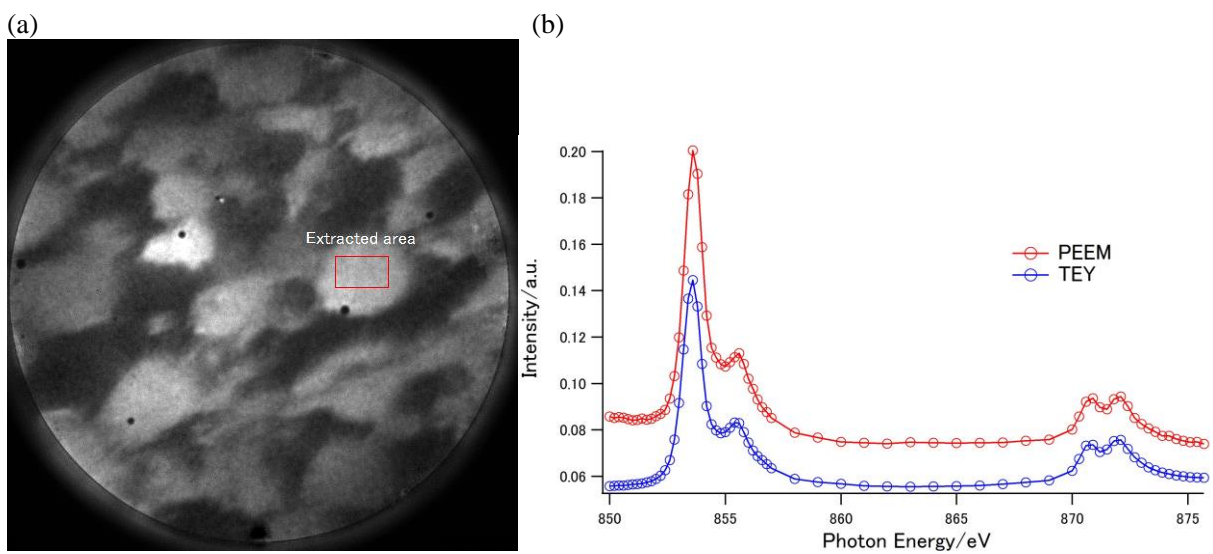


図 4 a) Ni L3 Edge PEEM 像 b)全電子収量法(TEY)と PEEM 像から抽出した NEXAFS

5. 今後の課題

断面試料の作製時の最終仕上げにイオンビームを使わないことで化学状態の情報を失うことなく測定することができることがわかった。しかし、PEEM 像から NEXAFS の抽出を行ったが PEEM 像のノイズの影響が大きくスペクトルに反映されていた。したがって、PEEM 像から局所的な NEXAFS を得るにはノイズの原因となるチャージアップを十分に対策する必要がある。粉体の断面を作製するためエポキシ系の樹脂で粉体を固めているが、チャージアップの原因はこの樹脂にある。そのため、より高品質な測定データを得るには樹脂量をさらに低減させ、さらに試料全体として導電性を高める仕組みが必要である。

これまでの検討では V をドープした試料の評価には至らなかったが、光電子顕微鏡で正極材料の化学状態を評価できる前処理技術は確立することができたと言える。

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 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)