低加速電圧 SEM-EDS 手法による リチウムイオン電池用複合化粉体の表面分析

秋元 裕介*, 代永 彩夏, 松永 拓郎, 中村 浩

Surface Analysis of Composite Material for Lithium-ion Battery by means of Low Accelerating Voltage SEM-EDS

Yusuke Akimoto*, Ayaka Yonaga, Takuro Matsunaga and Hiroshi Nakamura

Received 1 April 2021; Accepted 5 July 2021

The dispersed state of the conductive additives and the binders, which is a fluorine polymer, in the positive electrode material of the lithium ion battery electrode was evaluated by using an energy dispersive X-ray spectrometer attached to scanning electron microscope with a low accelerating voltage. By applying a low accelerating voltage, it is possible to reduce the penetration depth of electron beam into the target material and improve the energy resolution of light elements such as carbon and fluorine. Therefore, it was clarified that the dispersion state of the conductive additives and the binders around one particle of the active material could be observed as element distribution images, and the dispersion state could be quantitatively evaluated as the coverage by image processing. By estimating the coverage of conductive additives and binders on the surface of active materials depending on the dry mixing conditions, it was suggested that this technique could be used for structural design and process optimization of electrodes for improving battery performance.

Keywords: Low accelerating voltage SEM, EDS analysis, Battery material.

1. 緒 言

地球環境の保全のために自動車業界においても世界的な電動化の流れの中でリチウムイオン電池の需要が拡大しており、その需要を満たすためにも電池の高性能化と生産性向上は急務であるといえる。リチウムイオン電池の電極は無機粒子である活物質と導電助剤、結着剤（バインダー）から構成される。たとえば、正極では活物質としてリチウムイオンを含む酸化物粉末、導電助剤として導電性の黒鉛材料、バインダーとしてフッ素系ポリマーのポリフッ化ビニリデン（PVdF）などが使用される。導電助剤は効率的に電子を運ぶために、バインダーは活物質を結着するために添加されている。導電助剤、バインダーを必要最低限の量で最適な配置に制御することができれば、多くの活物質を充填させることができ、エネルギー密度を向上させることが可能となる。

電池の電極膜は、一般的には電極材料を水や有機溶媒などに分散させ、それを塗工・乾燥させることにより作

製される。分散液中で導電助剤やバインダーなどの成分が凝集すると、そのままの凝集状態で乾燥されるため、電極中で偏在の原因となる。その偏在を防ぐ手段として、溶媒に分散させる前に電極材料を乾式混合することが挙げられる。溶媒分散前の事前乾式混合では、粒子に対してせん断や圧縮といった強い機械的エネルギーを付与することで、偏在を抑制するだけではなく、活物質表面に導電助剤やバインダーを被覆できるため、有効に被覆できれば電池性能の向上が期待できる[1]。これらの観点から溶媒中の分散状態だけでなく、分散前の乾式混合・複合化時の粉体表面の構造設計が非常に重要である。また、成膜した電極中の成分の分布状態と、塗布・乾燥前の溶媒中での分散状態を把握することも非常に重要である。

粉体の混合・複合化時の粉体表面の構造を設計するためには、粉体状態での各成分の分布状態を観察・定量化する手段が必要である。表面観察および元素分析手法としては、エネルギー分散型 X 線分光器（Energy dispersive X-ray spectroscopy: EDS）を備えた走査型電子顕微鏡（Scanning electron microscope: SEM）や電子線マイクロアナライザ（Electron Probe Micro Analyzer: EPMA）が挙げられる[2–5]。しかし、正極活物質の表面状態を観察しようとした場合、活物質を構成するマンガン（Mn）・コバルト（Co）・ニッケル（Ni）元素とフッ素（F）元素の特

豊田中央研究所
(〒480-1192 愛知県長久手市横道 41-1)
TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.
(41-1 Yokomichi, Nagakute, Aichi 480-1192, Japan)
* Corresponding Author akimoto@mosk.tytlabs.co.jp

性 X 線エネルギーが近いいため、フッ素系ポリマーの判別が困難となる。また、導電助剤やバインダーを入射電子線が透過し、活物質の特性 X 線のスペクトルと重なるため、鮮明な元素マッピング像が得られないという問題がある。

これらの問題を解決するため、我々は低加速電圧 SEM-EDS 手法[6,7]を用いて活物質近傍に存在する導電助剤の黒鉛材料やバインダーのフッ素系ポリマーの分散・被覆状態の定量化を検討した。低加速電圧を利用することで、基材である活物質からの特性 X 線が減少させることができるとともに、軽元素のエネルギー分解能が向上することから、活物質表面の導電助剤およびバインダーの観察が可能になり、さらに、画像解析を行うことにより活物質表面に存在する導電助剤、バインダーの被覆率を明らかにして事前乾式混合・複合化条件との関係を調べた。

2. 実験方法

2.1 試料構成

正極活物質にニッケルコバルトマンガン酸リチウム $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (平均粒径: $5\text{ }\mu\text{m}$)、導電助剤にアセチレンブラック (AB, 平均粒径: 50 nm)、バインダーにポリフッ化ビニリデン (PVdF, 平均粒径: 200 nm) を用いて、乾式混合により複合化処理し、正極電極用の複合粉体を得た。重量比が正極活物質:導電助剤:バインダー = 87:8:5 となるよう、正極活物質 100 g 、導電助剤 9.2 g 、バインダー 5.75 g を混合した。複合粉体の混合には、マルチパーパスミキサー (日本コークス製 MP5) を用いた。ミキサーの攪拌羽根の回転数を $3,000\text{ rpm}$ (周速度 2.01 m/s 相当)、 $10,000\text{ rpm}$ (周速度 6.28 m/s 相当) と変えて複合化状態の異なる正極電極用粉体を作製した。複合化処理時間はいずれの回転数の場合も 10 min とした。

2.2 試料観察方法

走査型電子顕微鏡 (日立ハイテック製 SEM Regulus 8230) を用い、正極電極用複合粉体の表面観察を行った。加速電圧を 3 kV 、照射電流を 10 nA として二次電子像を撮影した。また、Regulus 8230 付属の EDS (Bruker AXS 製 QUANTAX Flat QUAD) を用い、構成元素のマッピング像を取得した。マッピング取得時間は 10 min とした。

2.3 画像解析による被覆率の算出

正極活物質複合粉体の二次電子像、および、元素マッピング像について画像解析を行い、活物質周りの導電助剤、バインダーの被覆率を算出した。画像処理には、オープンソースでパブリックドメインの画像処理ソフトウェアである Image J を利用した[8]。二次電子像から、二値化処理により複合粉体の外形を抽出した。これを導電助剤の分布を表す炭素 (C) のマッピング像と重ね合わせることで活物質上の C を抽出した。粉体外径の面積と活物質上の C の占有する面積の比より被覆率を算出し、これを導電助剤の被覆率とした。F のマッピング像についても同様の処理を行い、活物質上の F の被覆率からバインダーの被覆率を算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 加速電圧の違いによるスペクトル比較

Fig. 1 に加速電圧 1 kV 、 3 kV 、 10 kV で測定した正極活物質複合粉体の EDS スペクトルを示す。 1 kV ではカウント数が少なすぎるため F が検出できないことがわかる。一方で加速電圧 3 kV および 10 kV では、F 元素のエネルギー位置にピークが観察できた。両者を比較すると、加速電圧 3 kV の方がより鋭くピークが観測されており、効率的に F 元素を検出していることがわかる。EDS 検出器には、試料に電子線が照射された際に生じる大量の反射電子から EDS 検出器を保護する目的でエネルギーフィ

Fig. 1 EDS spectra of composite powder with different accelerating voltages; (A): 10 kV , (B): 3 kV

ルター（有機膜）が搭載されている。このフィルターは特性 X 線の低エネルギー側の素子を保護する目的で備えられており、使用する加速電圧により選択する必要がある。10 kV の加速電圧を選択した場合、有機膜の厚みが 3 μm となり、低エネルギー側のカウント数がカットされてしまう。また、活物質の構成元素である Mn, Co, Ni のカウント数が高いためバックグラウンドが増大し、バインダーである PVdF 由来の F の特性 X 線ピーク (0.68 keV) が埋もれてしまう。3 kV の加速電圧を選択した場合、選択時の保護膜の厚みは 1 μm となり、10 kV 選択時の保護膜の厚み 3 μm よりも多くの特性 X 線を検出できることから十分なカウント数が得られる。以上のことから 3 kV の低加速電圧で測定した EDS スペクトルでは、0.68 keV 付近のシャープなピークを得ることができたと考えられる。

3.2 加速電圧の違いによる EDS マッピング比較

Fig. 2 に加速電圧 10 kV, 3 kV で測定した EDS マッピング像を示す。二次電子像と Mn, F, C の元素マッピング像とを重ねて示した。加速電圧 10 kV の観察像 (Fig. 2 (A)) では、Fig. 1 に示したように基材である正極活物質のスペクトルの影響が大きくでてしまうため、表面に存在するバインダーの F、導電助剤の C を検出できなかった。一方、加速電圧 3 kV の観察像 (Fig. 2 (B)) では、表面に存在する F や C のピークが検出されており、PVdF および導電助剤の分布を確認することができた。これは、加速電圧を低くすることで、各元素のピーク分離性能が向上し Mn と F の分離が可能になったことに加えて、基材である正極活物質への電子線の潜り込みが最小限になり、試料最表面の情報を取得可能になったためと考えられる。測定および解析時の注意点として、バインダーである PVdF にも C が含まれていることが挙げられる。今回の解析では、バインダー単体で EDS 測定を行った場合に C がカウントされないよう検出閾値を設定し、C の検出は導電助剤由来と特定できるようにした。これによりバインダーは F のマッピングを出力することで導電助剤と区別して出力することができる。以上より、低加速電圧 SEM-EDS 分析により活物質表面に付着する粒子、導

電助剤、バインダーの分散状態評価が可能であることがわかった。

3.3 各攪拌混合条件における EDS マッピング結果

加速電圧を 3 kV として取得した EDS マッピング像を用いて、乾式混合・複合化処理におけるミキサー回転数の違いが、活物質周辺の導電助剤、バインダーの分散・被覆状態に与える影響を調べた。Fig. 3 に回転数 3,000 rpm ((A), (B), (C)), 10,000 rpm ((D), (E), (F)) で作製した正極用複合粉体の二次電子像および EDS マッピング像を示す。Fig. 3 の (A), (D) が二次電子像、(B), (E) が二次電子像と C の EDS マッピング像とを重ねた像、(C), (F) が二次電子像と F の EDS マッピング像とを重ねた像である。3,000 rpm で処理した場合と比較して 10,000 rpm で処理して作製した複合粉体では、活物質表面に導電助剤の C、バインダーの F が多く観察された。低加速電圧での EDS 分析により、事前の乾式混合・複合化条件による活物質周辺の導電助剤およびバインダーの分布状態の変化を評価できることがわかった。

3.4 被覆率の算出

複合粉体上に存在する導電助剤、バインダーの被覆状態を定量的に評価するため、画像解析による被覆率の算出を試みた。Fig. 4 に正極用複合粉体の二次電子像 (Fig. 4 (A)) とその二値化像 (Fig. 4 (B)) を示す。二値化により粉体の外形を抽出し、F と C の EDS マッピング像とを重ね合わせることで、活物質粒子上に分布する F と C を抽出した。Fig. 5 (A) と (B) に C の EDS マッピング像と画像処理後の活物質上の C のマッピング像を、Fig. 5 (C) と (D) に F の EDS マッピング像と画像処理後の活物質上の F のマッピング像を示す。上記の処理により、活物質上に付着した導電助剤とバインダーを抽出することができていることがわかる。Fig. 4 (B) で示した複合粉体の面積と Fig. 5 (B), (D) で示した活物質上に分布する C, F の面積の比から、活物質上の導電助剤、バインダーの被覆率を算出した。その結果、ミキサー回転数 3,000 rpm の複合粉体は導電助剤とバインダーの被覆率はそれぞれ C : 43.3%, F : 14.9% であった。それに対して、ミキサー回転数 10,000 rpm の複合粉体ではそれぞれ C : 79.0%, F :

Fig. 2 Composite images of SEM and EDS mapping images of manganese, carbon and fluorine obtained with accelerating voltage of (A) 10 kV and (B) 3 kV

Fig. 3 SEM images and EDS mapping images of composite powder for cathode composite materials of Li ion battery mixed at (A), (B), (C) 3,000 rpm and (D), (E), (F) 10,000 rpm
(A), (D): Secondary-electron (SE) images, (B), (E): overlapped images of a SE image and a carbon mapping of EDS, and (C), (F): overlapped images of a SE image and a fluorine mapping of EDS

Fig. 4 Region extraction of a composite powder from SEM images by binarization process: (A) SEM image and (B) the extraction image of composite powder

61.2%であった。高速で攪拌混合した複合粉体は導電助剤とバインダーが活物質に多く被覆することがわかった。ミキサーの回転羽根とタンクの壁面の間を通過する粒子に対してせん断が付与される。回転数が高いほど、強いせん断が付与されるため、バインダーが変形、一部溶融することで活物質の周りに導電助剤やバインダーが多く被覆したと考えられる。導電助剤やバインダーの分散性を上げることで活物質と接しない（機能を果たさない）成分の余剰量を減らすことが可能となる。その分リチウムイオンを脱挿入可能な活物質の成分比率を上げることが可能となり、電池としての容量（エネルギー密度；単位体積あたりのエネルギー量）を向上させることができる。

低加速電圧 SEM により取得した二次電子像、EDS マッピング像を用いることで、事前乾式混合・複合化条件と活物質周辺の導電助剤、バインダーの被覆率との関係を明らかにできた。

3.5 統計的解析に適した撮影倍率の検討

ここまで、観察視野内に複合粉体 1 粒子が収まる高倍率（10,000 倍）での SEM 観察、画像解析の結果について議論した。高倍率での観察は、活物質粒子表面の形状や導電助剤、バインダーの分布の詳細な情報の取得には

Fig. 5 Carbon and fluorine mappings on the active material surface. Images (A) before and (B) after image processing for a carbon element. Images (C) before and (D) after image processing for a fluorine element

適しているが、実際にプロセスを最適化し、粉体構造設計に用いるためには、より多くの粒子について解析し、統計平均的な被覆状態を評価する必要がある。そこで、低倍率での観察を行い、被覆率の算出に与える影響を検討した。**Fig. 6** に上段 5,000 倍、下段 2,000 倍で撮影した二次電子像および C, F のマッピング像を示す。5,000 倍視野では活物質 5~15 粒子、2,000 倍視野では活物質 60~90 粒子をカウントすることができた。約 5 μm の活物質粒子上に存在する 50~500 nm の導電助剤やバインダーの分布を解析するためには、活物質 1 粒子を 10,000 画素程度で出力する必要がある。今回用いた出力画像の画素数（1280×960 画素）では、1 粒子あたりの画素数は 5,000 倍視野で約 50,000 画素、2,000 倍視野で約 8,000 画素である。これらのことから、活物質上の被覆粒子の分

Fig. 6 SEM images and EDS mapping images of composite powder with different magnification; (A), (B), (C) 5000 and (D), (E), (F) 2000 times. Scale bars indicate (A), (B), (C): 5 μm and (D), (E), (F): 10 μm

布を観察しつつ、統計平均的な被覆率を評価するためには5,000倍程度の倍率が適していると考えられる。10,000倍視野（一視野あたりの平均粒子数：1個、視野数：3視野）から算出した導電助剤およびバインダーの被覆率の平均は3,000 rpmでC：58.0%，F：10.9%，10,000 rpmでC：69.2%，F：16.2%であった。これに対し、5,000倍視野（一視野あたりの平均粒子数：8個、視野数：3視野）から算出した被覆率の平均は3,000 rpmでC：63.4%，F：15.8%，10,000 rpmでC：71.2%，F：18.5%であった。5,000倍視野で回転数による被覆率の差異を評価できることがわかった。低倍率で観察することで、計測する活物質粒子数を増やすことが可能となり、全体的な・統計平均的な被覆状態をより定量的に評価することができるとわかった。

4. まとめ

リチウムイオン電池用正極電極材料を対象に、低加速電圧 SEM-EDS を用いて活物質表面の導電助剤、バインダーの被覆状態観察および定量化を検討した。低加速電圧を利用することで、バックグラウンドとなる活物質由来の特性 X 線の混入を抑制でき、導電助剤由来のカーボン元素、バインダー由来のフッ素元素の鮮明な EDS マッピング像が得られた。活物質表面における導電助剤、バインダーの検出面積を用いて、それらの被覆率を算出することが可能である。また、本手法を用い、被覆状態と粉体の混合攪拌条件との相関を調べることでプロセスの設計・最適化ができる。

References

- [1] T. Yokoyama, Y. Inoue, New powder processing for the development and improvement of manufacturing technologies of battery materials — Particle design technology for the advanced functioning of lithium ion rechargeable battery—, *The Micrometries* 55 (2012) 38–47.
- [2] G.-W. Lee, J.-H. Ryu, W. Han, K.-H. Ahn, S.-M. Oh, Effect of slurry preparation process on electrochemical performances of LiCoO_2 composite electrode, *J. Power Sources* 195 (2010) 6049–6054.
- [3] M. D. Uchic, M. A. Groeber, D. M. Dimiduk, J. P. Simmons, 3D microstructural characterization of nickel superalloys via serial-sectioning using a dual beam FIB-SEM, *Scr. Mater.* 55 (2006) 23–28.
- [4] H. Iwai, N. Shikazono, T. Matsui, H. Teshima, M. Kishimoto, R. Kishida, D. Hayashi, K. Matsuzaki, D. Kanno, M. Saito, H. Muroyama, K. Eguchi, N. Kasagi, H. Yoshida, Quantification of SOFC anode microstructure based on dual beam FIB-SEM technique, *J. Power Sources* 195 (2010) 955–961.
- [5] S. W. Hwang, J. K. Lee, W. Y. Yoon, Electrochemical behavior of carbon-coated silicon monoxide electrode with chromium coating in rechargeable lithium cell, *J. Power Sources* 244 (2013) 620–624.
- [6] O. Terasaki, S. Asahina, Y. Sakuda, H. Takahashi, K. Tsutsumi, M. Kudo, R. W. Corkery, Y. Ma, High spatial resolution scanning electron microscope: Evaluation and structural analysis of nanostructured materials, *JEOL News* 52 (2017) 17–28.
- [7] S. Takeuchi, Y. Hashimoto, M. Sasajima, K. Hosoya, Y. Dan, S. Miyasaka, S. Yamaguchi, High spatial resolution and wide ranges EDS analysis with FE-SEM, *The 75th Annual Meeting of Japanese Society of Microscopy* (2017) 146.
- [8] W. S. Rasband, ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>, (1997–2012).