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材料の分析[†]

小林英一^{1, 2, *}・朝倉大輔^{3, 4}・細野英司^{3, 4}・田中秀吉²

¹ 佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター ☎ 841-0005 佐賀県鳥栖市弥生が丘八丁目 7 番地

² 国立研究開発法人 情報通信研究機構 未来 ICT 研究所 ☎ 651-2492 兵庫県神戸市西区岩岡町岩岡 588-2

³ 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 ☎ 305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1

⁴ 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
☎ 277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

(2020 年 2 月 15 日受付；2020 年 5 月 26 日掲載決定)

Analysis of Lithium-ion Battery Materials Using a Portable Ultrahigh-vacuum Sample Transfer Vessel

Eiichi KOBAYASHI^{1, 2, *}, Daisuke ASAKURA^{3, 4}, Eiji HOSONO^{3, 4} and Shukichi TANAKA²

¹Kyushu Synchrotron Light Research Center, 8-7 Yayoigaoka, Tosu, Saga 841-0005

²Advanced-ICT Research Institute, National Institute of Information and Communications Technology,
588-2 Iwaoka, Iwaoka-cho, Nishi-ku, Kobe, Hyogo 651-2492

³National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568

⁴AIST-UTokyo Advanced *Operando*-Measurement Technology Open Innovation Laboratory,
5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581

(Received February 15, 2020 ; Accepted May 26, 2020)

We analyzed the lithium-ion battery material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrode using a portable vacuum transfer vessel. When investigating the chemical state of carbon by X-ray photoelectron spectroscopy, it is important that the battery material is not exposed to the atmosphere. In addition, it was found that when investigating the chemical state of fluorine, it is necessary to analyze not only the effect of the reaction with atmospheric components, but also the deterioration due to irradiation with the X-ray. When the sample is transported in an argon atmosphere for a long time, the oxygen concentration in the transfer vessel increases due to degassing from the sample and the vessel, and the sample surface becomes contaminated.

KEYWORDS : lithium-ion battery, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO), polytetrafluoroethylene (PTFE), ultrahigh-vacuum sample transfer vessel, photoelectron spectroscopy

1. はじめに

リチウムイオン電池はパソコンなどの小型機器から自動車、航空機や宇宙探査機まで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探索や開発が行われている。電池材料の高性能化には、既存材料に対する結晶構造解析や電子状態解析による反応機構の解明

が必須であり、後者においては硬 X 線領域の吸収分光に加えて超高真空を必要とする軟 X 線領域の分光の利用が広がってきている。リチウムイオン電池に用いられる有機電解液は大気中に含まれる水、酸素、二酸化炭素などに対して反応性が高いため、充放電を施した電極等の軟 X 線領域の分光測定においては大気非暴露の測定環境が必要となる。

多くの場合、充放電させた電池をアルゴン雰囲気下のグローブボックスで分解し、測定対象の電極を取り出して分析装置の試料ホルダーに固定して搬送し、軟 X 線

[†]2019 年日本表面真空学会学術講演会（2019 年 10 月 28 日～30 日）にて発表

*E-mail : kobayashi@saga-ls.jp

領域の分光測定を行う。近年は測定技術の進歩に伴い、電池を分解せずに充放電下の“オペランド観察”が可能となり、電極材料の酸化還元反応が調べられている^{1~3)}。

我々はこれまで大気非暴露の測定を可能にする試料搬送導入装置を開発してきた^{4,5)}。さらに精度の高い分析をするため、乾電池で駆動可能な小型のイオンポンプ⁶⁾を搭載した可搬型超高真空試料搬送導入装置を開発した^{7,8)}。本装置を用いることで、試料表面の炭素酸化物や酸素の吸着による汚染は大きく抑制される⁹⁾。そのため、従来の搬送技術では高精度に分析できなかった材料表面の炭素や酸素の分析が行えるようになった。本装置を用いた分析はコンタミネーションの影響を強く受ける表面分析手法において非常に有効となる。

本研究では、可搬型超高真空試料搬送導入装置を用いてリチウムイオン電池電極表面の炭素種の分析を光電子分光法で試みたので報告する。電極表面の炭素種として結着剤のポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、スチレン・ブタジエン共重合体 (SBR)、導電助剤のカーボンブラックや電解液などがあげられる。結着剤は正極活物質や負極活物質を結着させて電極板を作成するため使用されるものである。電極材料に加えて、これらの結着剤や導電助剤も電池の性能を大きく左右する構成物質であり、充放電による劣化反応の解明や、充放電によって電極表面に形成される Solid Electrolyte Interface (SEI) と呼ばれる被膜の形成過程の解明は電池開発において重要である。そのため、電極表面層に存在する炭素の結合状態をより精確に知ることが必要であり、大気との反応性を確認しておくことは重要である。

2. 実験

2.1 試料

試料には正極材料の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) を用いた。LNMO を導電助剤の Super-P Li、結着剤の PTFE と、重量比 75 : 20 : 5 の割合で混合し合材電極とした。この合材電極を作用極として、金属 Li の対極および参照極と、有機電解液の 1M $\text{LiClO}_4/\text{EC-DEC}$ (エチレンカーボネート (EC)、ジエチルカーボネート (DEC)) を組み合わせて 3 極のセルを作成した。100 mA/g の電流密度で定電流充電を行い、光電子分光測定には 5 V まで充電した試料を用いた。

2.2 可搬型超高真空試料搬送導入装置による搬送

試料作製後、アルゴン雰囲気グローブボックスにて光電子分光装置のホルダーの試料固定面にペースト状の試料を押さえ板とネジで固定した。試料表面の清浄化処理はなにも行っていない。試料の固定に要した時間はお

よそ 30 分程度であり、作業直前のグローブボックスの露点は約 -48°C 程度であり、作業後は -44°C 程度であった。そのホルダーは、グローブボックスに取り付けられた搬送用のチャンバーに移動した。チャンバーはターボ分子ポンプで排気した後、試料は連結された可搬型超高真空試料搬送導入装置内に移送し、真空中で封じた。その後、試料を封入した搬送導入装置をチャンバーから切り離した。その際の試料搬送導入装置内の圧力は約 4×10^{-6} Pa であった。そして、光電子分光装置が装備された分析装置の準備チャンバーまで移動し接続した。移動後、搬送導入装置を接続した準備チャンバー内を真空引きし、その圧力が約 3×10^{-6} Pa 以下に達したことを確認した後、試料を搬送導入装置から準備チャンバーに移動した。移動直前の試料搬送導入装置内の圧力は約 1×10^{-5} Pa であった。試料が搬送導入装置内に封入されていた時間はおよそ 36 時間であった。大気に曝した試料は準備チャンバーを窒素でパージ後、約 10 分程、大気中に放置して作製した。

2.3 光電子分光装置

X 線光電子分光 (XPS) 装置は佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) の BL12 に設置された ULVAC-PHI 社製の ESCA1600 (特型) を用いて行った。励起光源は非単色化 $\text{AlK}\alpha$ 線 (1486.6 eV) を使用した。エネルギー軸のキャリブレーションは、真空中でアルゴンイオンスパッタリングした Au 4f, Ag 3d, Cu 2p の光電子スペクトルを測定し、過去に報告されているピークの正確な結合エネルギー値と比較することで行った。

3. 実験結果と考察

Fig. 1 (a) は 5 V まで充電した LNMO 電極を可搬型超高真空試料搬送導入装置により搬送し、直後に測定した C 1s 光電子スペクトルである。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-F₂ 由来のものと考えられる^{10~13)}。C-F₂ は結着剤の PTFE からのシグナル、C-C は PTFE、導電助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。以上のことから、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とわかる。

Fig. 1 (b) は大気に曝した際の C 1s 光電子スペクトルである。Fig. 1 (b) から大気に曝することで電極表面に炭素酸化物である C-O や C=O が増加していることが

Fig. 1. C 1s photoelectron spectra of LNMO electrode brought in measurement chamber (a) with the vacuum transfer vessel and (b) after exposure to air.

わかる。また、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_2 が反応して LiCO_3 が生成され、 CO_3 由来のピークが現れた可能性がある¹⁴⁾。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。このことから、電極は大気に曝すと本来の電極反応と無関係な炭素種が生じてしまい、グローブボックスの利用や大気非暴露の搬送は必須であることがわかる。また、フッ素の脱離の原因として XPS 測定の場合、励起光源の $\text{AlK}\alpha$ 線照射による効果も含まれていると考えられる。X 線照射によりフッ素を脱離させた PTFE の C 1s 光電子スペクトルについては、麻生ら¹⁵⁾によって研究されている。彼らは X 線照射時間が長くなると C 1s 光電子スペクトルの 284.2 eV と 291.7 eV の間に新たなピークが生成されることを報告している。本研究で新たに観測された約 290.9 eV のピークはそのピークに対応する可能性がある。

フッ素が脱離したことは Fig. 2 からわかる。Fig. 2 (a) は 5 V まで充電した LNMO 電極を真空中で搬送し、直後に測定したものであり、Fig. 2 (b) は大気に曝した際の F 1s 光電子スペクトルである。スペクトル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

Fig. 2. F 1s photoelectron spectra of LNMO electrode brought in measurement chamber (a) with the vacuum transfer vessel and (b) after exposure to air.

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ある¹⁵⁾。

Fig. 3 (a) は 5 V まで充電した LNMO 電極を真空中で搬送し、直後に測定したものであり、Fig. 3 (b) は大気に曝した際の O 1s 光電子スペクトルである。Fig. 3 (a) では、スペクトルは主に二つのピークから構成されており、結合エネルギー約 529.7 eV のピークは金属氧化物、約 533.0 eV のピークは有機物由来のものと考えられる。大気に曝すと Fig. 3 (b) から結合エネルギー約 533.5 eV のピークが主になり、炭素氧化物である C-O 由来のものであると考えられる。この結果は、Fig. 1 の C 1s 光電子スペクトルの結果と一致している。

多くの場合、アルゴン雰囲気下で試料を搬送しているが、長時間封じて搬送した場合、時間が経つにつれて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、充電した活性の高い試料の表面は汚染されてしまう可能性がある。本装置は小型イオンポンプが酸素を含む主な残留ガスを排気し、超高真空中で搬送できるのでより精密な表面の状態の分析を可能にしている。Fig. 4 は 5 V まで充電した LNMO 電極をアルゴン雰囲気下で搬送 (約 -38°C 程度の露点で試料搬送導入装置内

Fig. 3. O 1s photoelectron spectra of LNMO electrode brought in measurement chamber (a) with the vacuum transfer vessel and (b) after exposure to air.

Fig. 4. O 1s photoelectron spectra of LNMO electrode brought in measurement chamber with the transfer vessel in argon atmosphere.

にておよそ 38 時間 45 分保持) した後、超高真空中で測定した O 1s 光電子スペクトルである。Fig. 3 (a) のスペクトルと比較すると、金属酸化物由来のピークが顕著に観測されなくなり、電極表面は酸化が進行していることがわかる。このことから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。また、アルゴン雰囲気グローブボックス内での作業も同様に試料やグローブボックスからの脱ガスにより試料表面が汚染されてしまう可能性があるため、できるだけ短い時間で試料ホルダーへの試料の取付けと搬送作業を行う必要

がある。加えて、試料表面の汚染の程度はグローブボックス内の残留ガスにも依存するので、露点も低くしておく必要がある。

4. ま と め

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材料の LNMO 電極を光電子分光法により調べた。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、XPS 測定においては Fig. 1 (b) より C-F₂ 由来のピークが減少し、C-F 由来のピークが現れ、Fig. 2 (b) よりフッ素のピーク強度が弱くなったことから 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、超高真空中での搬送が重要であることがわかった。

軽元素からなる結着剤や導電助剤は電極内部の構成物質であり、充放電による劣化反応の解明や SEI の形成過程の解明は電池開発において重要である。軽元素の分析はコンタミネーションとの区別や測定対象としない箇所、例えばステンレス製の試料ホルダー表面に吸着している CO からのシグナルと Fig. 1 (a) の C 1s や Fig. 2 (a) の O 1s 光電子スペクトルの C-O 由来のピークとの区別がつきにくい場合、得られたスペクトル等の解釈が困難になる場合もある。今後、より精密で正確な分析を行うには、試料の処理方法や搬送技術も高度化していく必要があると思われる。

文 献

- 1) D. Asakura, E. Hosono, H. Niwa, H. Kiuchi, J. Miyawaki, Y. Nanba, M. Okubo, H. Matsuda, H. Zhou, M. Oshima and Y. Harada : *Electrochem. Commun.* **50**, 93 (2015).
- 2) D. Asakura and E. Hosono : *Electrochemistry* **84**, 529 (2016).
- 3) D. Asakura, Y. Nanba, M. Okubo, H. Niwa, H. Kiuchi, J. Miyawaki, M. Oshima, E. Hosono and Y. Harada : *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 26351 (2019).
- 4) E. Kobayashi, J. Meikaku, T. Okajima and H. Setoyama : Japanese Patent No. 5234994. (in Japanese).
- 5) E. Kobayashi, J. Meikaku, H. Setoyama and T. Okajima : *J. Surf. Anal.* **19**, 2 (2012). (in Japanese).
- 6) S. Tanaka : Japanese Patent No. 4831548. (in Japanese).
- 7) E. Kobayashi, S. Tanaka and T. Okajima : *J. Vac. Soc. Jpn.* **59**, 192 (2016). (in Japanese).
- 8) E. Kobayashi, S. Tanaka and T. Okajima : *J. Vac. Soc.*

- Jpn. **60**, 139 (2017). (in Japanese).
- 9) E. Kobayashi and S. Tanaka : *Vac. Surf. Sci.* **62**, 551 (2019). (in Japanese).
- 10) C. Lee, S. Kim, J. Jang and S. Lee : *Sci. Rep.* **7**, 13797 (2017).
- 11) D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R.D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D.A. Field, C.A. Ventrice Jr. and R.S. Ruoff : *Carbon* **47**, 145 (2009).
- 12) S. Piperno, H. Cohen, T. Bendikov, M. Lahav and I. Lubomirsky : *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 5551 (2012).
- 13) C. Vasile, M.C. Baican, C.M. Tibirna, C. Tuchilus, D. Debarnot, E. Pâslaru and F. Poncin-Epaillard : *J. Phys. D : Appl. Phys.* **44**, 475303 (2011).
- 14) T. Yoon, N. Chapman, D.M. Seo and B.L. Lucht : *J. Electrochem. Soc.* **164**, A2082 (2017).
- 15) 麻生昭弘, 北田隆行, 田沼繁夫 : *J. Surf. Anal.* **1**, 255 (1995).