

二次電池分野における低露点および大気非暴露環境での分析・解析技術

Analysis of Secondary-Battery Materials under Low-Humidity or Air-Protected Condition

1. はじめに

JFE テクノリサーチ 電池・材料解析評価センターでは、リチウムイオン電池をはじめとする電池あるいは電池用材料を開発されるお客様向けの評価・解析を行なっている。電池開発向けのトータルソリューションとして、電池の試作から、充放電試験、電池の解体調査、各種分析までを一貫して行なうためには、極低露点環境下や、大気非暴露環境下など環境制御された設備・分析技術が必須となる。そこで、当センターの環境制御対応の現状を紹介する。

2. 低露点・大気非暴露対応設備群の構築

2.1 リチウムイオン電池の特徴

2.1.1 環境制御の必要性

二次電池として開発が進むリチウムイオン電池は、広い電位範囲で酸化還元耐性を有する有機系溶媒電解液を用いることで、水溶液系電解液では電気分解を起こすような高電圧駆動が可能となり、高エネルギー密度が実現できる反面、水分を排除する工程管理や、水分・大気に曝露しない環境での分析が必須とされている。さらに、電解質塩に用いられる LiPF_6 は水と容易に反応し、有毒な HF が発生するほか、酸素や水と爆発的に反応する金属 Li などの物質を定常的に扱うため、電池の製造や分析においては、厳格な湿度管理や試料を大気に曝露させない分析技術が必要である¹⁾。

2.1.2 電池材料分析のトレンド

リチウムイオン電池用の材料の分析や状態解析においても、大気非暴露環境下での測定技術が、強く求められるようになってきている。

大気非暴露環境下での状態解析が必須な例として、充放電後の負極材料の表面に形成される表面皮膜 (SEI: Solid electrolyte interphase) の分析が挙げられる。SEI の制御が電池の寿命を左右すると考えられているものの、その構造はいまだ不明な点が多く、その構造解析が重要なテーマとなっている。充放電後の負極は、活性なリチウムイオンおよび還元生成物を多く含むため、試料を大気に曝露すると SEI の状態が変化してしまう問題があった。そこで、試料調整・加

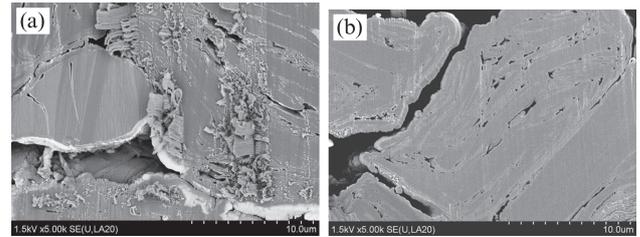


写真1 大気曝露 (a) と非曝露 (b) 条件で断面加工した負極の SEM 画像

Photo 1 Scanning electron microscopic (SEM) images of anode cross-section fabricated under (a) ambient and (b) air-protected conditions

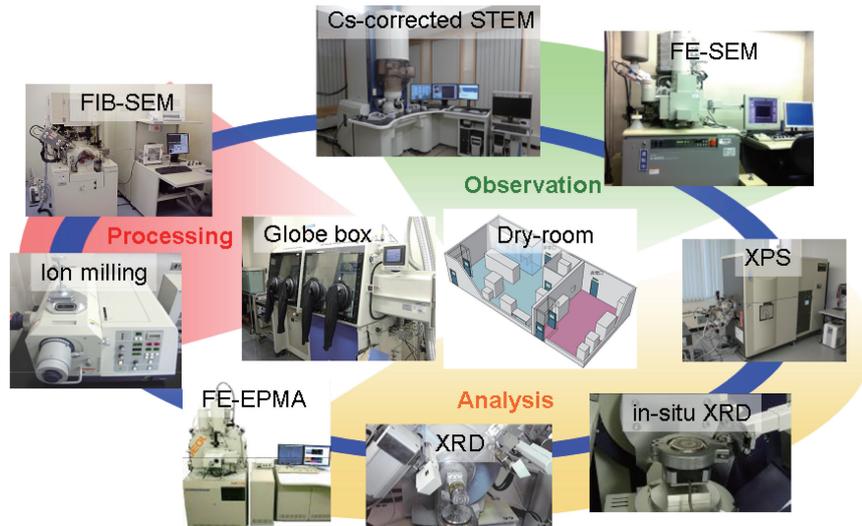
工・分析装置のすべてに大気非暴露での試料移送機能を付与することで、初めて負極の分析が可能となった (写真1)。大気曝露条件で集束イオンビーム (FIB: Focused ion beam) による断面加工した場合、(a) 加工後の断面の走査電子顕微鏡観察 (SEM: Scanning electron microscopy) では、 $10\ \mu\text{m}$ 程度の微細な組織が析出し平坦性が失われたのに対し、(b) 大気非暴露条件での加工では分析に適した平滑な断面であることが分かる。

一方、新材料の開発では、従来よりも水分による劣化が顕著な欠点を持つものの、さらに高容量を期待できる高 Ni 型のリチウム酸化物活物質の研究も進んでいる。今後新材料の分析評価には、湿度管理や環境制御技術が重要となるケースが増えると考えられる。

2.2 低露点および大気非暴露分析への取り組み

電池材料を正しく評価するため、当センターでは、2011年11月より大気非暴露対応のイオンミリング装置を導入するなど、設立当初から大気非暴露装置群を整備してきた。2015年現在では、露点 -80°C 以下、酸素濃度 $1\ \text{ppm}$ (体積濃度) 以下で運用可能なアルゴングローブボックスに加え、露点 -85°C の吹き出し空気で管理されたドライベンチを付帯する総床面積 $96\ \text{m}^2$ のドライルームを保有しており、この設備をハブとして大気非暴露環境下での試料加工・分析システムを構築し、その拡充を図っている (図1)。

大気非暴露での加工装置として、前述のアルゴンイオンミリングによる断面作製装置と FIB を有している。これら



Cs-corrected STEM: Cs-Corrected scanning transmission electron microscope
 FIB-SEM: Focused ion beam-Scanning electron microscope
 FE-SEM: Field emission source-SEM
 XPS: X-Ray photoemission spectrometer
 FE-EPMA: FE-Electron probe micro-analyzer
 XRD: X-Ray diffractometer

図 1 JFE テクノリサーチの電池材料向け大気非暴露条件対応装置群

Fig. 1 Air-protected sample handling capable facilities network for analyzing battery materials

は加工時の熱ダメージを抑えるための冷却機構も備えている。試料観察・分析装置としては、SEM、透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission electron microscope) に加え、最新の球面収差補正型走査透過電子顕微鏡 (Cs 補正 STEM: Cs Corrected scanning-TEM), X 線光電子分光装置 (XPS: X-ray photoemission spectrometer) やオージェ分光装置、電子線マイクロアナライザー (EPMA: Electron probe micro-analyzer), X 線回折装置 (XRD: X-Ray diffractometer) が大気非暴露対応済みである。その他、SEM を用いた後方散乱電子回折 (EBSD: Electron backscatter diffraction) による結晶方位解析、In-situ XRD 分析も行なうことができる。

さらに、高周波誘導結合プラズマ (ICP: Inductively coupled plasma) 分析や核磁気共鳴 (NMR: Nuclear magnetic resonance) 分析、ガスクロマトグラフ質量 (GC-MS: Gas chromatograph-Mass spectroscopy) 分析、高速液体クロマトグラフィー (HPLC: High performance liquid chromatography), カールフィッシャー水分計といった化学分析についても Ar グローブボックスやドライルームを用いた大気非暴露環境下・低露点での試料の前処理や試料作製が可能である。

当センターは、大面積のドライルームを活用し、電池の分析だけでなく、電池試作および解体作業に関わる設備も充実している。ドライルームには、電池試作用の連続塗工機、ロールプレス機、自動積層機、超音波溶接機、減圧注液機

などを設置し、各工程に必要な露点レベルで管理している。

これら大気非暴露の設備を用いて実現できた分析事例として、本技報でも紹介されている Si 負極の微細構造解析が挙げられる²⁾。これは、イオンミリング、FIB、TEM、SEM-EBSD がすべて大気非暴露状態で観察・分析できたことによって実現できた好例といえる。

3. おわりに

リチウムイオン電池分析のキーワードである低露点および大気非暴露環境での分析設備群について紹介した。

リチウムイオン電池用材料だけでなく、近年開発の進む最先端材料においても、大気環境でハンドリングすると変質するものがあり、これら材料開発現場でも大気非暴露環境での分析ニーズが高まっていく可能性がある。今後も分析システムの充実を進めていきたい。

参考文献

- 1) たとえば、電池ハンドブック。電気化学会編。オーム社、2010。
- 2) 大森滋和ほか。JFE 技報。2016, no. 37, p. 76-79。

〈問い合わせ先〉

JFE テクノリサーチ 営業本部
 TEL: 0120-643-777