

Application News

No. K71

X線光電子分光法

銅電極上に存在するリチウム塩の分布、偏析および化学状態の分析

はじめに

再充電可能な金属電池 (Li, Na, Al など) は、エネルギー密度が高く、多目的に利用可能な電池として注目を浴びています。しかしながら、残念なことに、これらの電池には解決すべき問題があります。その一つに、充放電を繰り返したときに生じる堆積物 (デポジション) や樹枝状結晶 (デンドライト) の生成があります。デポジションフリーおよびデンドライトフリーのリチウム電池システムの実現に向け、新しい材料 (3D 構造やカーボンナノファイバーなど) を使用した様々な研究がなされてきました。^{1), 2)}

ここでは、電極表面の異なる化学環境における電極表面のリチウムの分布を分析した例を紹介します。我々は、一般的に利用可能な表面分析手法 (XPS) を使用し、表面に存在する物質の分布に関する定量的情報を得ました。またさらに、リチウムの 2 次元方向および深さ方向の分布を調べるために、X線光電子イメージングおよびアルゴンクラスターイオンによるデブスプロファイリング測定も行いました。

Kratos analytical



実験方法

XPS 測定には KRATOS 社製高性能 XPS 装置を使用しました。サーベイスペクトルは 0 から 1,200 eV のワイドエネルギー範囲で測定し、必要に応じてナローエネルギー範囲の高エネルギー分解能スペクトルも測定しました。帯電を中和するために、測定時は同軸型帯電中和機構を使用しました。デブスプロファイリングにはアルゴンガスクラスターイオン (20 kV, Ar₅₀₀⁺) (加速電圧 20 kV, クラスターサイズ 500) を使用しました。³⁾ XPS イメージングは、ステージの移動と高速パラレルイメージングを組み合わせたイメージスティッチングモードで使用し、大面積の高空間分解能 XPS イメージを測定しました。今回の例では、視野サイズ 400 μm 角のイメージを 3×3 スティッチングで測定し、1.2×1.2 mm のイメージを得ました。微小部スペクトル測定には分析径 110 μm のアパーチャを使用し、各サーベイスペクトルの測定時間は 4 分でした。各電極を合成した後、3 電極システムを使用して CV (サイクリックボルタンメトリー) 実験を行いました。⁴⁾

結果

電極表面の異なるエリアにおいて XPS サーベイスペクトルを測定しました (図 1)。ピーク同定結果から明らかのように、実験後の表面に存在すると予測された元素 - Mg, Li, Cu, O, C - が検出されており、さらに、コンタミネーションに起因する可能性が高い微量の他元素 - F, Na, Cl, S - も検出されました (表 1 参照)。

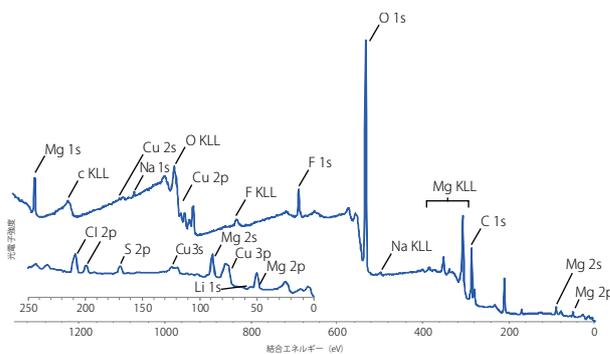


図 1 電極表面におけるサーベイスペクトル

表 1 電極表面の定量結果

| 元素 | 定量値 | |
|----|----------|--|
| | 原子濃度 [%] | |
| Mg | 3.91 | |
| Cu | 3.79 | |
| O | 55.00 | |
| F | 5.15 | |
| C | 20.81 | |
| S | 0.99 | |
| Cl | 0.53 | |
| Na | 0.24 | |
| Li | 9.57 | |

電極表面から内部にかけてのリチウムの深さ方向分布は、アルゴンクラスターデプスプロファイリングを用いて調べました。高速に試料内部まで深くデプスプロファイリングを行うために高エネルギーのクラスターイオン (20 kV, Ar₅₀₀⁺) を使用しましたが、一般的な単原子アルゴンイオンを使用したときに問題となる Li のマイグレーションは最低限に抑えられました。図 2 に、エッチング時間に対する表面から内部にかけての組成変化を示します。

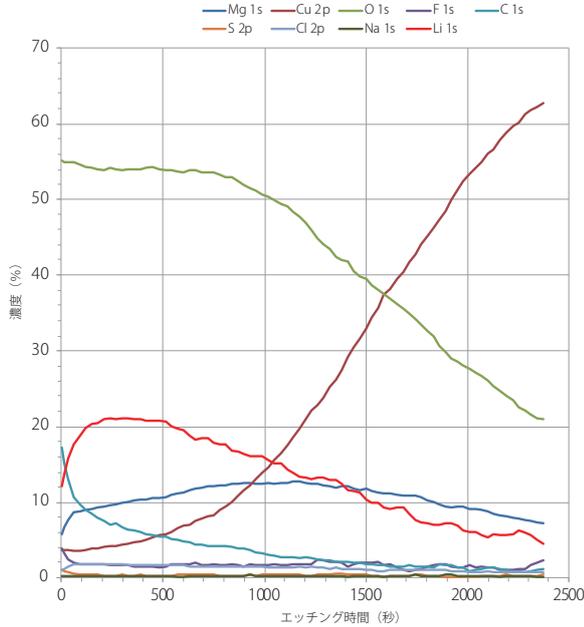


図 2 電極表面のデプスプロファイル (20 kV Ar₅₀₀⁺)

最初の数回のエッチングの後、Li の原子存在比が 20% を超えました。さらにスパッタすると、Li 濃度が減少しました。このことから、Li は電極表面の最表層に偏析しており、銅の電極との界面までデプスプロファイリングが到達すると、Li 濃度が減少傾向になることがわかります。これは Li が電極内部まで深く潜り込んでいる可能性が低いことを示唆しています。

分析チャンバーに搭載される光学顕微鏡カメラを使用した観察により、電極表面に存在する白色の局所結晶構造 (図 3(a)) が確認されました。各元素に対する特定エネルギーのイメージを測定することにより、表面に存在する特定の物質の相対的な分布と堆積の状態を観察することが可能です。ここでは、ピークイメージとバックグラウンドイメージとの差分を取り、それをスティッチングしたイメージを使用しました。ここでは、サーベイスpekトルで同定されたいくつかの元素の XPS イメージを測定し、局所結晶構造の組成を調べました (図 3(b)、図 3(c))。その結果、局所結晶構造エリアでは電極上の他のエリアに比べて Cl の濃度が高く、逆に Mg の原子濃度が低いことがわかりました。2 つの元素の重ね描きにより、各元素の分布が対照的であることがわかりました (図 3(d))。

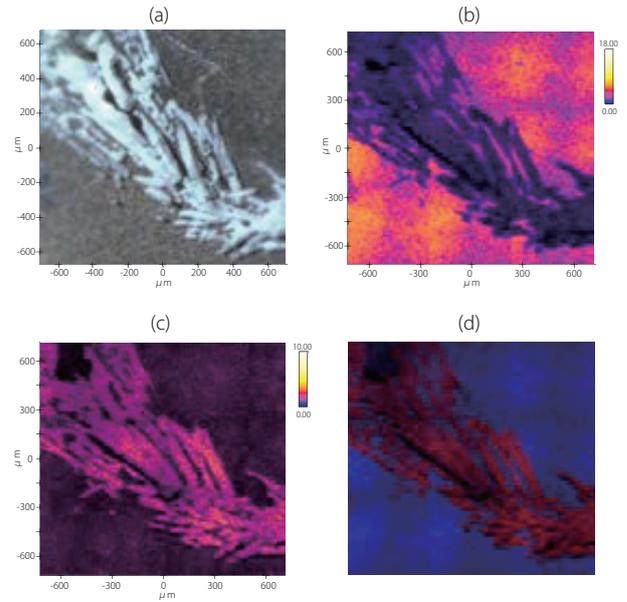


図 3 (a) 表面局所結晶の光学顕微鏡像
(b) Mg の XPS スティッチングイメージ
(c) Cl の XPS スティッチングイメージ
(d) Mg (青) と Cl (赤) のイメージ重ね描き

XPS イメージを用いて測定位置を指定することができ、結晶構造の上とそれ以外の場所を指定して微小部スペクトルを測定することが可能です。(図 4)。電極および結晶構造のサーベイスpekトルから得られた元素定量結果を表 2 に示します。

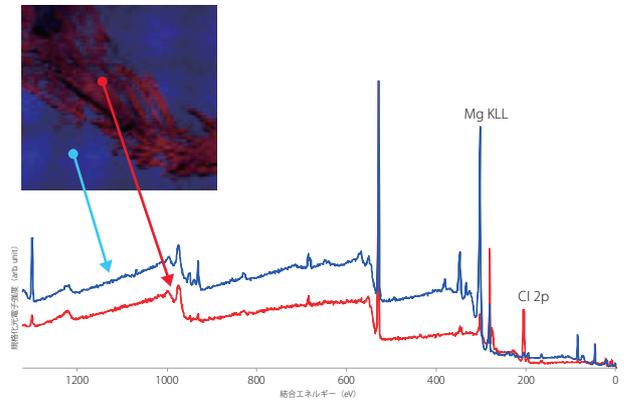


図 4 電極 (青) と局所結晶 (赤) 領域における分析径 110 μm でのサーベイスpekトル

表 2 電極および局所結晶上の表面定量結果

| 元素 | 定量値 | |
|-------|--------|--------|
| | 青 (電極) | 赤 (結晶) |
| Mg 1s | 5.24 | 0.97 |
| Cu 2p | 2.46 | 0.36 |
| O 1s | 50.49 | 42.30 |
| F 1s | 3.79 | 1.52 |
| C 1s | 31.59 | 34.56 |
| S 2p | 1.18 | 0.46 |
| Cl 2p | 2.66 | 10.75 |
| Li 1s | 2.00 | 8.97 |
| Na 1s | 0.59 | 0.11 |

イメージが示す分布の通り、結晶構造エリア上では Cl が多く蓄積していることがわかりました。また、そのエリアでは Li の濃度が特に高くなっていることもわかりました。さらに、F、S、Na の原子存在比が結晶構造エリアでは極端に低くなっていることもわかりました。この結晶構造エリアの化学状態をさらに詳しく調べるために、高エネルギー分解能スペクトルを測定しました（図5）。

予測された通り、結晶構造エリアでは Cl の信号が極端に高くなりました。各スペクトルをピークフィッティングすることにより、過塩素酸（208.6 eV）、塩素酸（206.6 eV）、塩化物（198.8 eV）の3種の異なる化学環境が存在することがわかりました。結晶構造エリアでは、過塩素酸イオンが塩素の化学状態の中で最も支配的であることがわかりました。このことと、このエリアで Li 濃度が高く（一方、電極由来ではない他の元素は濃度が低く）なっていることから、白色の結晶構造は過塩素酸リチウムであることがわかりました。

結論

XPS を使用して、銅電極表面に存在する Li およびその他の元素の分布を分析しました。アルゴンガスクラスターデブスプロファイリングにより、Li は電極表面に含まれ、バルク内部深くには侵入していないことを観察することができました。電極表面で結晶構造を構成する物質は、過塩素酸リチウムであることがわかりました。

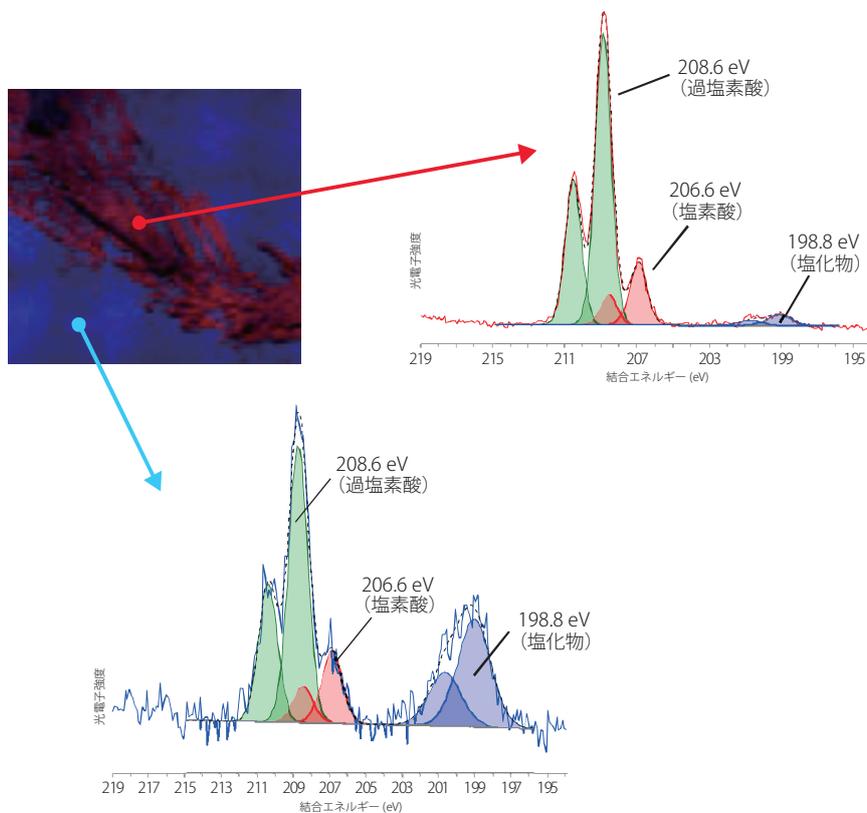


図5 電極（青）および局所結晶（赤）領域における分析径 110 μm での Cl 2p スペクトル

<謝辞>

試料と有益な議論を提供していただいた TFIR の Dr. Narayanan に感謝いたします。

<参考文献>

- 1) J. Xiang, Y. Huang et al. Nano Energy, 42, 2017, 262-268.
- 2) Y. Yuan, C. Wu et al., Energy Storage Materials, 16, 2019, 411-418.
- 3) www.kratos.com/products/arn-ion-source [accessed 3/1/19].
- 4) Bard, Allen J.; Larry R. Faulkner (2000-12-18). Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications (2 ed.). Wiley. ISBN 0-471-04372-9.

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2019年8月

島津コールセンター ☎0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。