

Ar単原子イオンを用いたSEI被膜の深さ方向分析によって生じる構造破壊の実例紹介

渡邊 俊祐

ユーザーベネフィット

- ◆ Ar単原子イオンによるSEI被膜の深さ方向分析では、構造や膜厚の解析が困難であることを実例を挙げて紹介します。
- ◆ ArガスクラスターとAr単原子イオンによって得られる、Depth profileの違いを紹介します。

■はじめに

リチウムイオン2次電池 (LIB) は、スマートフォンやパソコンなど、身の回りにある様々な電子機器に使用されています。LIBの電池性能は、負極上に形成されるSEI (Solid electrolyte Interphase) 被膜に大きく左右されます。SEIは、充電時に負極表面で生じる電解液の還元分解によって形成され、リチウムイオンを含む有機物とリチウム無機物から成る被膜として知られています。負極上に形成されたSEI被膜は、電解液の分解を抑制し、電池を安定動作させる重要な役割を果たしますが、必要以上に厚くなると、電池の性能低下を引き起こします。このためLIBのさらなる性能向上には、その構造や厚みを解析し、SEI被膜を制御することが重要です¹⁾。

SEI被膜は、ナノオーダーの厚さで負極上に形成され、大気に触れると変質することが知られています²⁾。このため、表面から約10 nmまでの情報が得られ、かつ大気非暴露の環境下で分析できるX線光電子分光法 (XPS) が測定に適しています。またXPSでは、試料にArイオンを照射し表面をスパッタエッチングすることで、SEI被膜の厚みや構造を解析することが可能です。XPSの深さ方向分析には、単原子イオンとクラスターイオンが用いられています。それぞれに長所と短所がありますが、SEI被膜の深さ方向分析には、Arガスクラスターイオンが適しています³⁾。

本稿では、Ar単原子イオンとArガスクラスターイオンでLIB負極上に生成されたSEI被膜を深さ方向に分析したDepth profileを比較し、Ar単原子イオンによるSEI被膜の深さ方向分析が困難である実例をご紹介します。

■分析試料と分析条件

作製したLIBの構成を表1に示します。LIBは100cycleの充放電を行い、負極上にSEI被膜が生成された試料を準備しました。電池の解体作業は、Ar雰囲気グローブボックス内 (O_2 : 0.28 ppm, 露点: $-86.8^\circ C$) で行い、取り出した負極表面はDMCで洗浄しました。SEI被膜は大気中で変質するため、エアセンシティブトランスポートを用いて大気非暴露でKRATOS ULTRA2に試料を導入し、測定しました。深さ方向分析は、Ar単原子イオン (加速電圧 500 V) とArガスクラスターイオン (加速電圧 10kV, Ar_{500}^+) を用いて行いました。得られたDepth profileを比較するために、1回にエッチングする深さは SiO_2 換算で同等となるようにしました。XPS測定は、単色化Al K α 線源と帯電中和機構を用いて行いました。

表1 作製したLIBの構成

電池の形状	コインセル
負極	グラファイト
負極のバインダー	カルボキシメチルセルロース (CMC) スチレンブタジエンゴム (SBR)
正極	NCM523 ($LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$)
電解液	$LiPF_6$, ジメチルカーボネート (DMC)
セパレーター	CELGARD 2500

■C 1sスペクトル形状の比較

図1に、Ar単原子イオンによる深さ方向分析で得られたC 1sスペクトルの重ね書き (左) と、Arガスクラスターイオンによる深さ方向分析で得られたC 1sスペクトルの重ね書き (右) を示します。どちらもエッチングするにつれて、SEI被膜の成分とみられる、C-H, C-O, COO, CO_3 のピークが減少し、負極のグラファイトのピークが明確に見えています。グラファイトが検出される深さに着目すると、Ar単原子イオンでは、SEI被膜の成分が試料内部まで残り続けて、グラファイトがなかなか検出されませんが、Arガスクラスターイオンでは、数回のエッチングでSEI被膜の成分が大きく減少し、グラファイトが検出されていることがわかります。

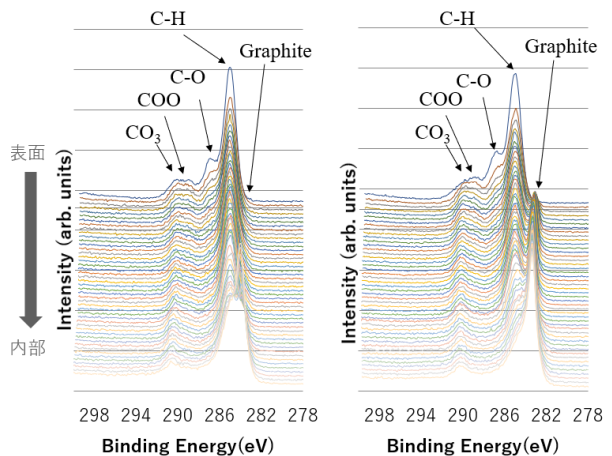


図1 C 1sスペクトル重ね書き (左: Ar単原子イオン、右: Arガスクラスターイオン)

■Depth profileの比較

図2に、深さ方向分析で得られたDepth profile (左: Ar単原子イオン、右: Arガスクラスターイオン) を示します。プロファイルと比較すると、F, O, Cが大きく異なっていることがわかります。

Ar単原子イオンによるエッチングは、SEI被膜のような有機物と無機物の混合試料に損傷を与える可能性があります。一方、Arガスクラスターイオンでは、このような試料に対して損傷が少ないことが知られています。図2のような違いが出る原因の詳細は不明ですが、エッチングによる試料損傷が原因の一つではないかと考えられます。

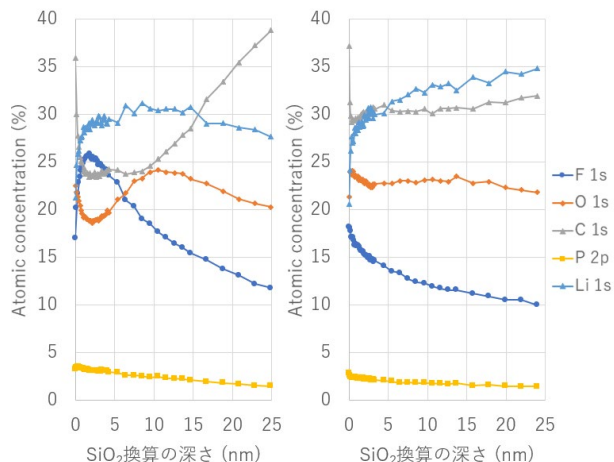


図2 Depth profile (左: Ar単原子イオン、右: Arガスクラスターイオン)

図3に、深さ方向分析で得られたC 1sの化学結合状態別のDepth profile (左: Ar単原子イオン、右: Arガスクラスターイオン) を示します。SEI被膜の有機成分と見られるC-Hに着目すると、Ar単原子イオンではエッチングに従い階段状に減少していますが、Arガスクラスターイオンではエッチングに従い、徐々に減少しています。またC-Hの原子濃度を比較すると、SiO₂換算で約25 nmの深さでは、Ar単原子イオンは約13 %、Arガスクラスターイオンでは約7.4 %となっています。Ar単原子イオンでは、エッチング後も試料表面にC-Hが多く残っており、SEI被膜の有機成分をうまくエッチングできていない可能性があることを示唆しています。

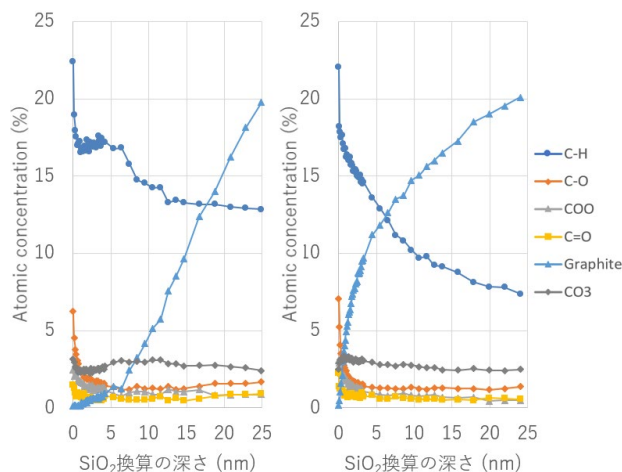


図3 C 1sの化学結合状態別のDepth profile (左: Ar単原子イオン、右: Arガスクラスターイオン)

<参考文献>

- 1) 安部浩司, "FBテクニカルニュース", 75, 1-7 (2019)
- 2) 吉野彰, "ぶんせき", 10, 580-584 (2013)
- 3) 渡邊俊祐, "ArガスクラスターイオンによるLIBのグラファイト負極上のSEI被膜の深さ方向分析", XPS Application News (2022)
- 4) 渡邊俊祐, "LIBのグラファイト負極上のSEI被膜のXPS分析", XPS Application News (2022)

ULTRA2は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

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。

図4に、F 1sの波形分離から算出したLiFのDepth profile (左) と、C 1sの波形分離から算出したLi₂CO₃ (右) を示します。グラフは、Ar単原子イオンによるDepth profile (橙) とArガスクラスターイオンによるDepth profile (青) を重ねて記載しています。LiFの原子濃度に注目すると、Arガスクラスターイオンでは試料内部で約14 %まで増加するのに対して、Ar単原子イオンでは約22 %まで増加していることがわかりました。次にLi₂CO₃の原子濃度に注目すると、Arガスクラスターイオンでは一度増加した後に減少していますが、Ar単原子イオンでは一度減少した後で増加して、再び減少することがわかりました。

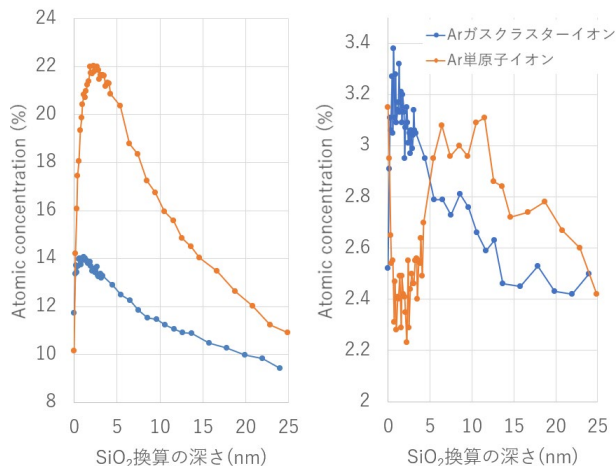


図4 LiFとLi₂CO₃の化学結合状態別のDepth profile (左: LiF, 右: Li₂CO₃)

上図より推測されるSEI被膜の構造を、図5 (左: Ar単原子イオン、右: Arガスクラスターイオン) に示します。Ar単原子イオンでは、LiFがLi₂CO₃より試料表面側に多く存在しており、Arガスクラスターイオンでは、Li₂CO₃がLiFよりも試料表面側に多く存在していることを示唆する結果となりました。

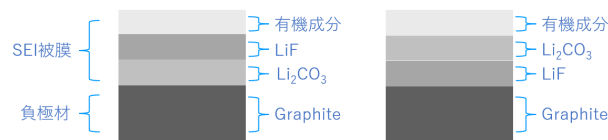


図5 Depth profileから想定されるSEI被膜の構造 (左: Ar単原子イオン、右: Arガスクラスターイオン)

本分析に使用した試料は、事前にAl K α 線源とAg L α 線源を用いた非破壊の深さ方向分析を実施しています⁴⁾。この分析では、Li₂CO₃はLiFより試料表面側に多く存在することが示唆されています。今回のAr単原子イオンによる深さ方向分析から推測されるSEI被膜の構造は、この結果と一致していないことから、SEI被膜の構造が破壊されていると考えられます。

■まとめ

Ar単原子イオンによる深さ方向分析では、非破壊の深さ方向分析から推測されるSEIの構造解析の結果とは一致しませんでした。このことは、Ar単原子イオンでは、SEI被膜の構造を破壊しており、正しくSEI被膜の構造が解析できないことを示唆しています。

<謝辞>

本分析に使用した試料は、株式会社ダイネンマテリアル様よりご提供いただきました。

＞ アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



＞ KRATOS ULTRA2
(英国名AXIS Supra⁺)
イメージングX線光電子分析装置



＞ KRATOS Nova
イメージングX線光電子分光分析装置

関連分野

＞ 価格お問い合わせ

＞ 製品お問い合わせ

＞ 技術お問い合わせ

＞ その他お問い合わせ