

D 走査型プローブ顕微鏡による二次電池材料評価

近年では車両電動化ニーズの高まりにより、車載用二次電池は高容量化による航続距離増大、急速充電による充電時間の短時間化といった課題解決が望まれている。このような課題解決のためにさまざまな工夫を凝らした電極が開発されているが、これらの工夫が狙い通り機能しているかを確認するため、電池としての特性評価や電気化学的な手法によるセル評価のほか、解体した後電子顕微鏡観察に代表される物理解析や化学分析などがもちいられている。特に物理解析においては形態観察や組成・結晶構造の評価などが主体であった^{1), 2)}。当社では、特にマイクロ領域の物性評価に目を付け、大気非暴露環境で測定可能な走査型プローブ顕微鏡(SPM: Scanning Probe Microscope)を導入した。本稿では二次電池電極を題材とし、SPMによる物性マッピングを活用した評価方法を紹介する。



技術本部
材料ソリューション事業部
応用物理技術部
つないし ひでまさ
常石 英雅

D-1 導電性マッピングを活用した電極評価例

SPMはナノメートルオーダーに先鋭化されたプローブで試料表面に触れ、その触圧を制御しながら走査することにより μm ～ nm 領域の表面形態を可視化する顕微鏡法である。固体のプローブをもちいることにより、真空、大気中、液中といった観察環境を問わず測定が可能であることを特徴とする。また、プローブをもちいて触針することにより、極微小箇所の電気特性や機械特性などの物性評価が可能である。

ここでは、とくに導電性マッピングに焦点を当て、SPMをもちいたリチウムイオン二次電池の電極の評価事例を紹介する。リチウムイオン二次電池の電極構造を第1図に図示する。その名の通りリチウムイオンを対極とやり取りすることによって充電・放電される。特にリチウムイオンを吸蔵・放出する活物質については、リチウムイオンの移動経路である電解液と、電子の移動経路である導

電助剤の2種の接点が不可欠となる。特に制御の難しいリチウムイオンの吸蔵・放出について、二次粒子化やコート層形成などのさまざまな工夫が検討されているが、一方で複雑となった電極設計により導電経路の不良が発生することも考えられる。SPMの導電性マッピングは、このような導電不良がどのような個所でのような現象に起因して発生するかを調査するために適したツールであると言える。

SPMの測定法の一つである拡がり抵抗顕微鏡法(SSRM: Scanning Spread Resistance Microscope)による劣化前後の電極の導電性評価事例を第2図に示す³⁾。正極活物質に $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}$ (LNMO)をもちい、300cycleの劣化試験を行った。この劣化試験前後の電極を解体・洗浄した後、加工した断面部分をSSRMによって二次元マッピング評価している(第3図参照)。

形状像からは、劣化電極は赤枠で示す対極側にて活物質の割れが多発している様子が観察される。導電性マッピング像からは、この活物質の割れが多発している領域で、周囲と比べコントラストが暗くなっている様子が観察された。これらの結果から、活物質の割れと導電性が連動して変化していることが推察される。

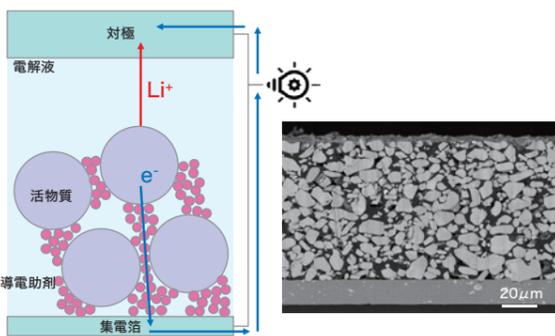
SSRMは1点法の拡がり抵抗測定法と呼ばれる測定⁴⁾であり、その回路の概要図は第3図に示した通りとなる。プローブ～接点～試料内部～基材～試料ステージまでを直列で繋いだ回路であるため、検出される抵抗値はこれら経路の全ての抵抗の合算値となる。一方で、プローブ先端および接点直下の領域において非常に小さな面積に制限されて電気が流れ、そのほかの領域では急速に広がり電流密度はただちに減少する。抵抗は電流の流れる経路の断面積に反比例するため、プローブ先端および接点直下の断面積極小領域において非常に高い抵抗となり、全体の抵抗値に対してほぼ支配的な値となる。よってSSRMで検出される抵抗値は、探針直下の素材の導電率に依存する数値として出力されると考えられている。

上述のSSRMの特徴を元に改めて第2図の結果を解釈すると、初期品であっても活物質の導電性コントラストに変化が見られる。特に初期品ではLi量も含め活物質組成はほぼ一定であると考えられることから、導電率の異方性が影響しているものと推察

される。一方、劣化品における対極側の割れた活物質は、初期品同様に複数種の方が出ていると推定されるが、そのコントラストは一概に暗く、特異な部分であると判断できる。

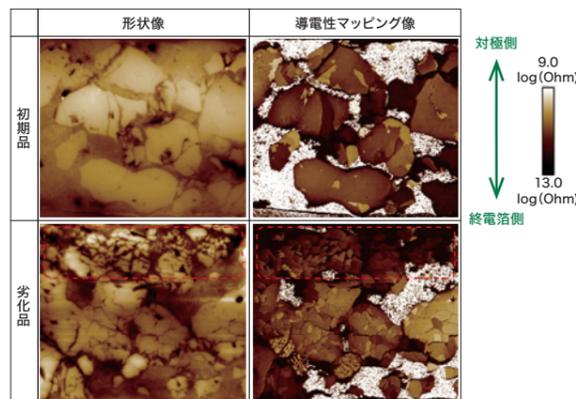
ここで、より詳細に劣化品の状況を把握するため、拡大した視野の観察結果を第4図に示す。特に赤色・黄色の矢印で示す領域では、形状像では活物質の存在が認識できるものの、導電性マッピング像では全く認識できなくなっている。これらは検出電流値がゼロである領域であり、前述の異方性のみでの解釈が難しいことから、第5図赤枠、黄枠に示すような試料内部の導電ネットワーク断裂が発生しているものと考えられる。リチウムイオン二次電池の活物質は、Liの吸蔵・放出により体積の増減が生じるため、第5図黄枠のとおり導電ネットワーク(バインダー・導電助剤の混合物)からの剥離や、赤枠のとおり内部応力に耐えられず割れて導電ネットワークから分断された破片が生じているものと推察される。とくに赤矢印で示す割れが発生して粒子の周辺に着目すると、粒子の比較的内部側では破片同士で接点が多く確保され導電性を保持しているが、外部側であるほど破片が孤立化することによって導電性が見られなくなる様子が観察されており、これらは上述の解釈と矛盾しない。このような導電ネットワークから切り離された活物質は、電子が移動できないためにLiを吸蔵・放出することができず電池容量低下の要因となる。

第1図 リチウムイオン二次電池の電極構造

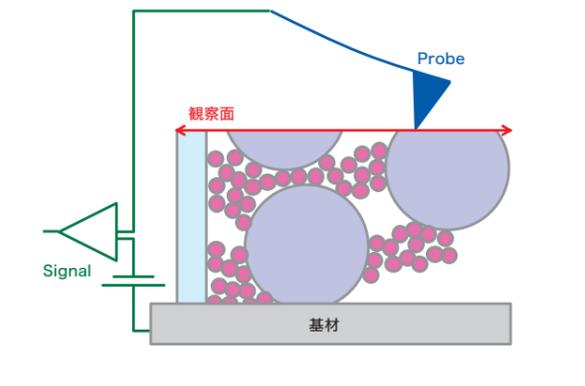


(左)単一電極内部とその周辺の概要図 (右)単一電極の断面SEM観察像

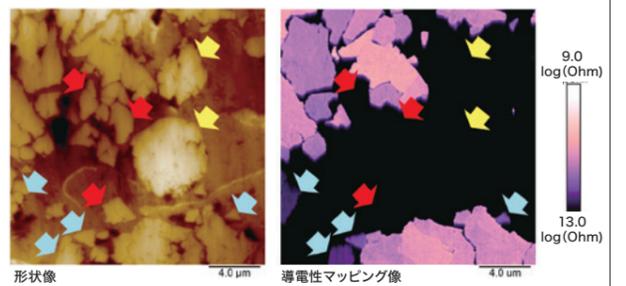
第2図 電極断面のSSRM観察事例(視野: 60 μm)



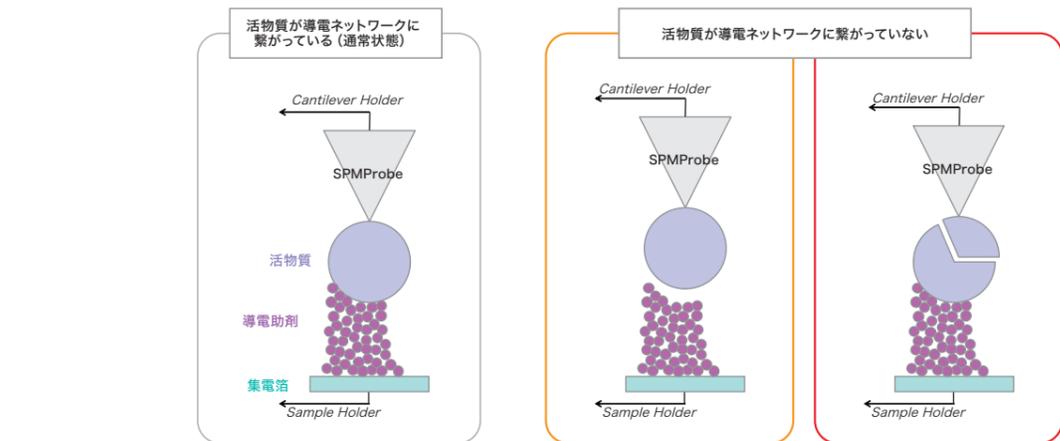
第3図 断面SSRM観察時の配線図



第4図 電極断面のSSRM観察事例(拡大)



第5図 活物質と導電ネットワークとの繋がり状況の概念図



また、僅かな電流値が検出された第4図の水色の矢印で示す粒子は、導電ネットワークからの断裂は発生していないものかなり小さな接点で導電性が保持されている粒子であると推察され、電池のレート特性悪化の要因となっているものと考えられる。

上述のSSRMやConductive-AFM(SSRMとほぼ同様の装置構成で電流値をマッピングする手法)などのSPMを活用して得

られる導電性マッピングは、主として探針直下の導電性を評価できる手法としても知られている。しかし、二次電池電極のような内部が複雑な試料では、検出される電流値の増減が何に起因しているかを詳細に推察することにより、前述のように試料の内部の様子まで予想・評価できる手法であると考えられる。

D-2 表面電位マッピングおよび弾性率マッピングの活用例

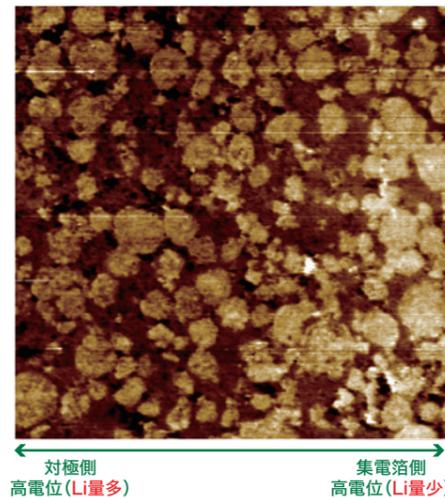
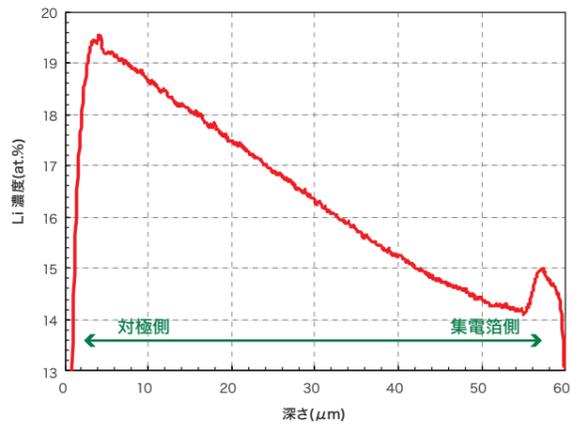
そのほかの事例として、以下の2つの事例を紹介する。

導電性マッピングにて電子の移動の解析について述べたが、一方でLiイオンの移動について評価した事例を第6図に示す。グロー放電発光分析法(GD-OES: Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy)により電極厚さ方向でLi濃度に勾配があることを確認したLiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O(NMC)正極について^{5),6)}、SPMのケルビンプローブフォース顕微鏡法(KPFM: Kelvin Probe Force Microscopy)をもちいた表面電位マッピングを取得した。SPMでは組成の分析は行えないものの、Li濃度に連動する電位をもちいてLiの分布を可視化することができる。NMC正極ではLi量が多いほど電位が連続的に低くなるが、第6図の表面電位マッピングでは電極の対極側・集電箔側でのLi量増減に対応する電位コントラストが得られていることが分かる。このように、物理解析では可視化が難しく限られた手法しか適用できないLi濃度分布に対して、SPMをもちいた表面電位マッピングを活用することにより2次元的にLi量を解釈できる測定データを得ることができる。

電気的な解析のほかに、SPMでは機械物性の評価も可能である。第7図に微小な(φ30μm)純Al粉末の表面の弾性率測定

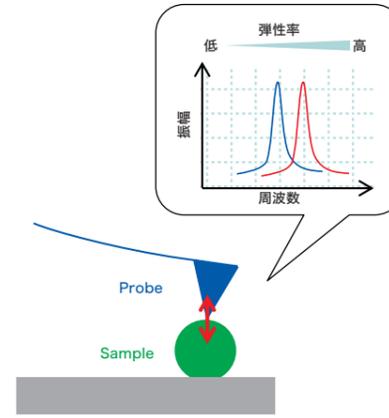
結果を示す。従来のAFMの弾性率測定(フォースカーブ法)ではポリマーなどの低弾性な素材(数GPa)しか測定できなかったが、近年ではContact Resonance-AFMと呼ばれる手法により金属・セラミックスといった高弾性(数十GPa)の評価が可能となっている。また、これまで微小領域の機械物性評価法としてもちいられてきたナノインデントと比較し、高空間分解能、低荷重で表面敏感といった特徴がある。微小な粉末は、表面を清浄なまま基材へ強固に接着することが困難であるため、高荷重での測定が必要となるナノインデントでは測定が困難であった。比較的低荷重なContact Resonance-AFMでは接着強度が低くても測定が可能であり、また表面敏感であるため表面層の測定にも有利に働く。今回はAl粉末を題材として表面から正しく測定できることを確認したが、例えばリチウムイオン二次電池の分野では、活物質や固体電解質などの微小粉末の物性や、SEI被膜やコート層といった粉末表面の物性が取得可能となり、新たな制御指針を得ることによってさらなる性能向上に繋がるのではないかと考える。

第6図 急速充放電時の反応分布評価

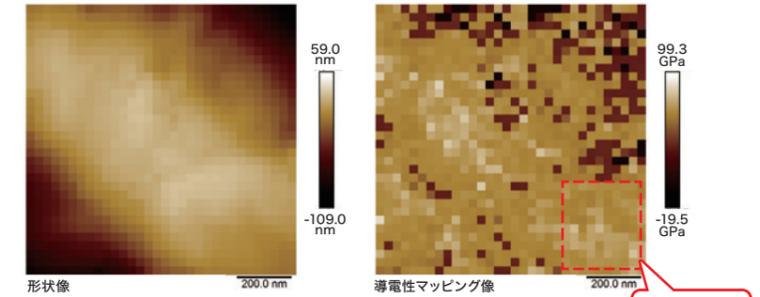


(左)GD-OESによる電極厚さ方向Li分布 (右)SPMによる電極断面 表面電位マッピング(FM-KPFM; 視野60μm)

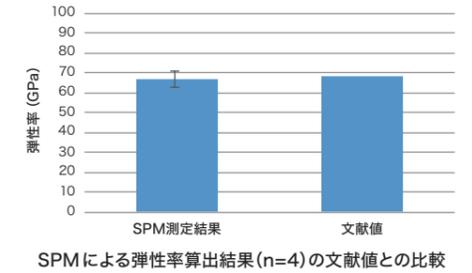
第7図 純Al粉末の弾性率評価例



Contact Resonance-AFMの概念図
プローブ接点直下の局所的な共振周波数を調査し、弾性率を評価する



Contact Resonance-AFMの測定結果
形状が安定な領域(赤枠部)では安定した弾性率が検出されている



参考文献 *1) 坪田隆之ほか: 神戸製鋼技報, Vol.65 (2015), No.2, p92-97
 *2) 鈴木康平ほか: 神戸製鋼技報, Vol.65 (2015), No.2, p98-102
 *3) 林良樹ほか: 第58回電池討論会要旨集 (2017), 3A08, p63
 *4) 阿部孝夫ほか: 日本結晶学会誌, 18巻 (1976), 1号, p. 34-40
 *5) 常石英雅ほか: 第56回電池討論会要旨集 (2015), 3M09, p.54
 *6) 常石英雅ほか: 第57回電池討論会要旨集 (2016), 3C03, p.203