

リチウムイオン電池③

グロー放電発光分析 (GD-OES) による
リチウムイオン電池の材料分析，劣化分析

高原 晃里*

1. はじめに

リチウムイオン電池は軽量，高電位，高容量であることから携帯機器用電源として普及してきたが，最近では電気自動車 (EV) やプラグインハイブリッド電気自動車 (PHEV) 等の自動車用エネルギー源としての開発が急速に進められている．車載用電源としてさらに高エネルギー密度化，高出力化が要求されるだけではなく，安全性，長寿命がますます重要視される．またセルを組み合わせた大型モジュールとなることからコストや単セル性能の均一性もこれまで以上に重要となる．これらの多くの課題を克服するべく電池材料の開発が加速するのに伴い，電池の材料分析，劣化分析技術への要求も高まっている．

リチウムイオン電池の模式図を図1に示す．電池は正極，負極，リチウムイオン導電性の有機系電解液，および正極と負極を電氣的に遮断するセパレータからなる．正極材料にはコバルト酸リチウム (LiCoO_2)，リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) 等の酸化物やリン酸塩が用いられる．負極材料には，一般的にはグラファイト等のカーボン材料が用いられるが，最近では高容量であることから注目されている Si, Sn の合金系や，安全面から注目されているチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) なども用いられている．充電時には正極からリチウムイオンが脱離し負極に挿入される．このとき電子も正極から負極に向かって移動することで電気エネルギーが蓄積される．放電時には逆にリチウムイオンが負極から脱離，正極に挿入され，電子が負極から正極に向かって移動することにより電気エネルギーが発生する．したがってリチウムイオン電池では移動に関わるリチウムイオン量が電池容量を決定し，電池が劣化するという事は移動するリチウムイオン量が物理的障壁，あるいは化学的，エネルギー的障壁により，初期状態に比べ減少したと考えることができる．

電池の材料分析，劣化分析は，物性，元素（組成），構造，状態などさまざまな観点から分析が行われるが，

*株式会社リガク X線解析事業部 SBU 専用機・オンライングループ

元素（組成）分析という点でよく用いられているのは，高周波誘導結合プラズマ質量分析／発光分析 (ICP-MS/OES) や原子吸光分析 (AAS) のような化学分析である．これらはいずれも湿式分析であるため，試料を酸などで溶解する手間が必要となる上，得られた結果は面内分布，深さ分布といった空間情報を有していない．一方，蛍光 X 線分析 (XRF) は非破壊で簡便な分析法であることから主に工程管理等で活用されているが，軽元素である Li が分析できない．本稿で紹介するグロー放電発光分析 (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, GD-OES) は光電子分光分析 (XPS) や二次イオン質量分析 (SIMS) のような表面分析，深さ方向分析に分類される手法である．GD-OES では Li を含む軽元素から重元素までの全元素分析が可能であ

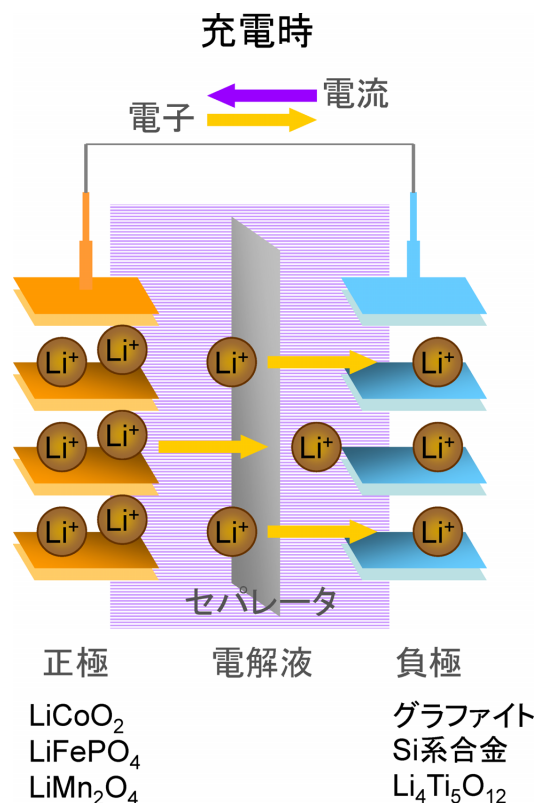


図1. リチウムイオン電池の構造。

る。電極やセパレータの深さ方向分析を迅速に行うことができ、 $50\text{ }\mu\text{m}$ ～数百 μm の厚さを持った電極材料の電極表面から集電体までを数十分～数時間で分析できる⁽¹⁾。また表面分析を簡便に行うことも可能で、電解液との界面反応によりグラファイト負極表面に形成される SEI (Solid Electrolyte Interphase) 皮膜分析にも応用できる。本稿では、グロー放電発光分析の原理とリチウムイオン電池電極の劣化分析例を紹介する。

2. グロー放電発光分析 (GD-OES) とは

グロー放電は低ガス圧下で安定しておこる放電現象で、大気圧でおこるアーク放電、スパーク放電と区別される。グロー放電により誘起されたプラズマを利用したスパッタリング現象は薄膜の蒸着、コーティング、表面エッチングなど、マイクロエレクトロニクスや材料プロセスの分野において幅広く利用されている。グロー放電発光分析とは、このスパッタリング現象を分析試料の原子化源として用い、スパッタリングされ試料から飛び出した原子がプラズマ中で放つ元素固有の発光スペクトルを分光分析する手法である。グロー放電発光分析は 1967 年に Grimm によって開発されたグロー放電管を使用し、1970 年代は主に鉄鋼のバルク分析に用いられた。1980 年代には自動車用の亜鉛合金めっきをはじめとする数 μm ～数十 μm オーダーの深さ方向分析に用いられるようになった。1990 年代以降には、それまで用いられていた直流電源に加えて、高周波電源が導入されたことにより、薄膜材料や、絶縁皮膜、ガラス、ポリマーなどの非導電性材料などに応用され、さまざまな産業分野の材料分析に用途を広げている。

図 2 にグロー放電の発光原理の概略図を示す。分析試料は陰極として配置される。低压ガス雰囲気（数百 Pa、一般的には Ar）で満たした二極間に高電圧（500～1000 V）を印加すると、ガスは電離し、正に帯電したイオン (Ar^+) と自由電子によるプラズマが形成される。二極間の電位差により正に帯電したイオン (Ar^+) は陰極（試料）表面に衝突し、陰極（試料）のスパッタリングが引き起こされる。グロー放電発光分析が材料分析に幅広く用いられるようになったブレークスルーは、高周波電源の適用により非導電性物質の分析が可能になったことである。分析は試料が安定にスパッタリングされてはじめて可能となるが、試料が効率よくスパッタリングされるためにはイオンの衝突により失われた表面の負電荷が迅速に補給されなければならない。従来の直流電源を用いた方法では、試料（陰極）背面に常に負の電荷が印加されているので、試料が絶縁性である場合は、電気双極子の働きにより試料表面が反対（正）の電荷でおおわれてしまう。そのため絶縁性物質ではスパッタリングが進行せず、導

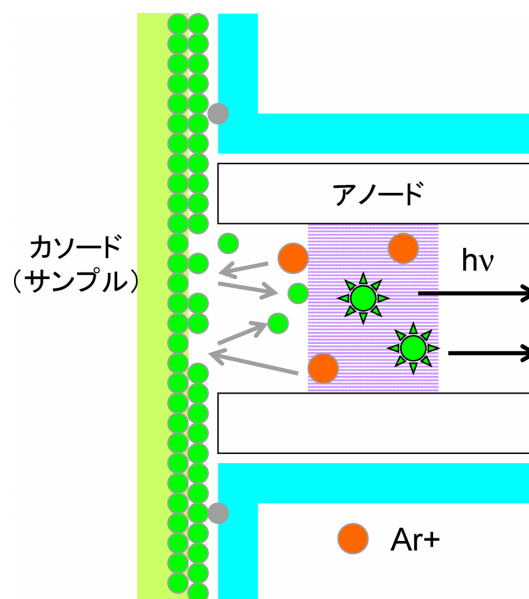


図 2. グロー放電の発光原理。

電性であることが分析対象の必須条件であった。一方高周波電源では、試料背面に正／負の電位が交互に印加されるため、試料表面には負の自己バイアス電位が発生する。したがって高周波電源では絶縁性物質、導電性物質にかかわらずスパッタリングを行うことが可能となる⁽²⁾。

スパッタリングにより試料表面物質から飛び出した原子は、プラズマ中で電子や Ar との衝突により、原子やイオンのさまざまな励起状態に遷移し、その緩和過程として発光を生じる。発光は紫外から可視、近赤外域にわたる元素固有の波長を有し、発光強度は原子数に比例する。したがって、この発光を分光分析することにより、試料表面の元素の定性・定量分析が可能となる。またスパッタリング時間と発光強度を関連付けることにより、深さ方向分析を行うことができる。

グロー放電発光分析装置 GDA750（図 3）は直流電源および高周波電源を同時搭載し、バルクの微量元素の定量分析から薄膜や絶縁性試料の深さ方向分析まで、幅広い分析に対応している。高周波電源にはフリーランニング方式による電氣的な周波数チューニングを採用し、安定したグロー放電が瞬時に得られる。また高周波をパルスモードで印加することも可能で、熱的ダメージを受けやすい試料を測定することもできる。分光光学系には 750 mm のパッシュェン・ルンゲ型真空分光器を搭載し、110～800 nm 波長域の高分解能、高感度分析が特徴である。また CCD 副分光器も搭載し、任意波長の発光線や連続スペクトルの測定も可能である。スパッタリングガスには通常 Ar を用いるが、イオン化エネルギーの高い F は励起効率が低く分析感度が低い。本装置ではより励起エネルギーが高い Ne ガスへの切り替え機構も備えており、高感度の F 分析



図3. グロー放電発光分析装置 GDA750.

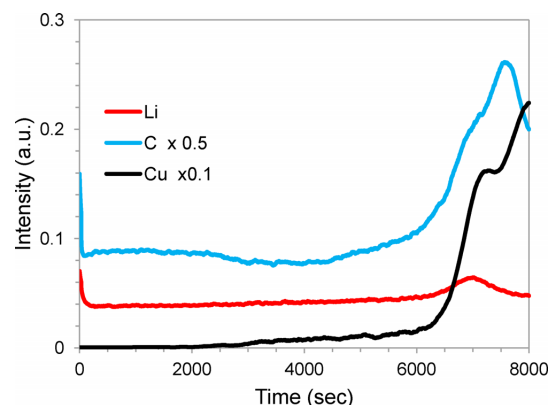
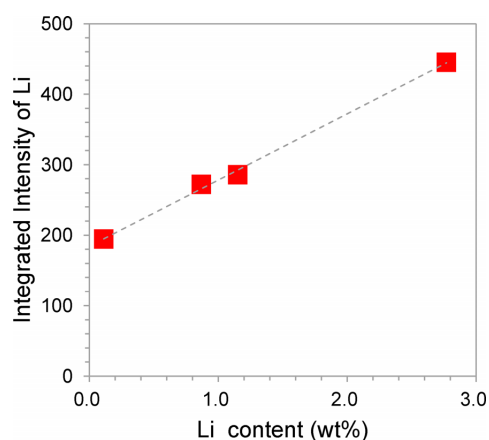
を可能にしている (特許第 3170170 号).

3. リチウムイオン電池電極中の Li 量分析⁽³⁾

電池の劣化分析を行う上で重要であると考えられる, サイクル劣化後の負極中のリチウム量分析を試みた. LiFePO_4 正極⁽⁴⁾およびグラファイト負極によるラミネートセルを作成し, 45°C で 50~100 サイクルの充放電試験を行い, 容量維持率 97~85% の結果を得た. 試験後のセルは不活性雰囲気中で解体, Dimethyl Carbonate (DMC) で洗浄, 乾燥した後, 不活性雰囲気を保持したまま測定を行った. 図4にサイクル後容量維持率 85% のセルにおける負極の GD-OES 測定結果を示す. Li, C, Cu 強度がスパッタリング時間に対してプロットされている. Cu 強度が 6500 秒付近で立ち上がるが, これはスパッタリングが表面から電極膜へ進み, 集電体の Cu 箔に到達したことを示している. Li および C 強度は表面から Cu 強度の立ち上がり付近まではほぼ一定であり, Li が電極膜中でほぼ均一に分布していることを示している. Cu 箔に近づくときこれらの強度が増加するのはスパッタリングレートが速くなったためだと考えられる. このように GD-OES の強度は試料中の元素濃度だけでなくスパッタリングレートにも依存するので, 積分強度により Li 量分析を行った. 図5に各サイクル劣化後の負極の Li 積分強度を, 原子吸光分析 (AAS) により得られた Li 濃度に対してプロットした. GD-OES の Li 積分値と AAS の Li 濃度値にはよい直線関係が得られており, GD-OES により電極中の Li の定量分析が可能であることを示している.

4. 負極表面皮膜 (SEI) の分析⁽⁵⁾

グラファイト負極の表面には電解液との界面反応により, SEI と呼ばれる不動態膜が形成されることが知られている. この皮膜は円滑な充放電反応を可能にする一方で, 厚くなりすぎると Li の拡散を阻害し性能劣化を引き起こすため, 電池性能を決定する重要な構成要素の一つである. GD-OES には前章の深さ方向分


 図4. 劣化後 LiFePO_4 /グラファイト電池における負極の GD-OES プロファイル (高周波パルスモード, 分析ガス: Ar).

 図5. 劣化後 LiFePO_4 /グラファイト電池における Li 積分強度と AAS 分析 Li 濃度値の関係.

析のほかに, 表面分析が簡便に行えるという特徴がある. この特徴を活かし, 負極の表面皮膜分析による電池の劣化分析を行った.

図6は市販の Mn 系ラミネート電池の未使用状態での負極表面の GD-OES 測定結果である. 電池はグローブボックス中で解体し, DMC で洗浄, 乾燥した後, 不活性雰囲気を保持したまま測定を行った. プロファイルから, 未使用状態においてすでに Li, C, O, F, P から成る表面皮膜が形成されていることがわかる. SEI はこれまで, X 線光電子分光 (XPS) などの表面分析により, 電解液の分解成分である炭酸リチウム (Li_2CO_3) やリチウムアルキルカーボネート (ROCO_2Li), $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ などからなることが報告されており⁽⁶⁾, GD-OES 測定で得られた元素はこれらの構成元素と一致している. また GD-OES 表面プロファイルには, 正極活物質の分解, 溶出に起因すると考えられる Mn も検出されている. 表面皮膜中の Mn 量に着目し, 劣化試験後の負極表面の分析を行った. 25°C および 45°C での劣化試験セルの容量維持率に対する Mn 量の変化を図7に示す. 容量維持率が低く劣化が大きいもののほど負極表面の

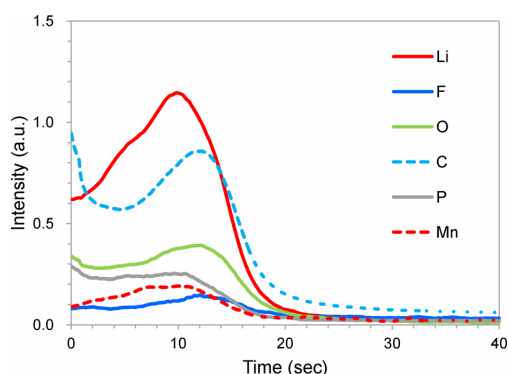


図 6. 未使用状態の市販 Mn 系／グラファイト電池の負極表面の GD-OES プロファイル（高周波パルスモード，分析ガス：Ar）。

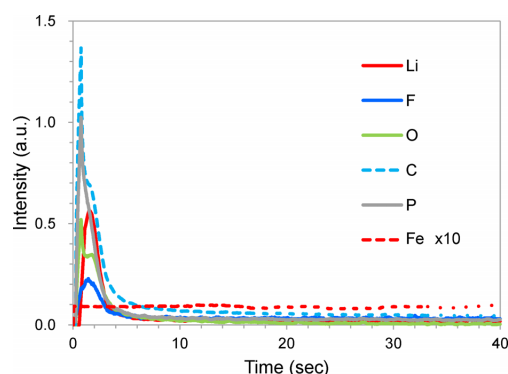


図 8. 25°C, 1000 サイクル後の LiFePO₄／グラファイト電池における負極表面の GD-OES プロファイル（高周波パルスモード，分析ガス：Ne, 図 6 と同条件での測定）。

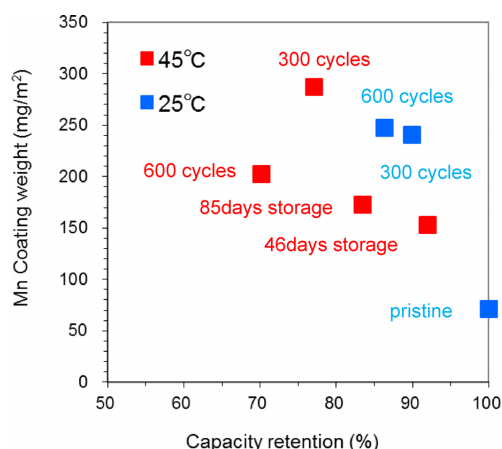


図 7. 劣化後 Mn 系／グラファイト電池における容量維持率と Mn 付着量の関係。

Mn 量が多くなるという傾向が得られ，正極から溶出した Mn が容量劣化の一因であることが示唆された。

また，図 8 に 25°C, 1000 サイクル充放電後の LiFePO₄ 正極／グラファイト負極セルの負極表面の GD-OES 測定結果を示した⁽⁷⁾。Mn 系と同様に Li, C, O, F, P を含む表面皮膜の形成が示されている。図 6 と図 8 は同条件で測定を行った結果であるため，図の積分強度比は 2 試料間の表面堆積物の量の比と考えることができる。LiFePO₄ 系セルの負極表面の堆積物は，長期サイクル後においても Mn 系より少ない傾向が示された。また表面皮膜中には正極由来の Fe は検出されておらず，Mn 系とは異なり，正極成分の分解，溶出が少ないことも示唆された。

5. まとめ

リチウムイオン電池材料の分析例として，劣化電極の Li 量分析と表面皮膜分析を紹介した。電極の深さ

方向分析，表面分析を行う方法として，GD-OES は迅速さと簡便さと並ぶものがないユニークなツールである。また Li の元素分析においても，質量分析や他の分光分析と比べ，簡便さや感度の点で優れている。今後 GD-OES 分析がリチウムイオン電池の研究開発や生産管理で活躍の場を広げることを期待する。

謝辞

本稿で紹介したリチウムイオン電池材料の分析を行うにあたり，ご協力，ご助言いただいた兵庫県立大学の中村龍哉教授，（財）電力中央研究所の小林陽様，（独）産業技術研究所の小林弘典様に厚くお礼申し上げます。

参考文献

- (1) Y. Saito and M. K. Rahman: *J. Power Sources*, **174** (2007), 877–882.
- (2) M. Winchester and R. Payling: *Spectrochimica Acta B*, **59** (2004), 607–666.
- (3) H. Takahara, H. Miyauchi, M. Tabuchi and T. Nakamura: The 220th ECS Meeting Abstract (2011, Oct).
- (4) T. Nakamura, Y. Shima, H. Matsui, Y. Yamada, S. Hashimoto, H. Miyauchi and N. Koshiba: *J. Electrochem. Soc.*, **157**(4) (2010), A544–549.
- (5) 小林 陽, 小林 剛, 庄野久美, 大野泰孝, 高原晃里, 山中厚志, 宮代 一, 三田裕一: 第 51 回電池討論会要旨集, (2010), 1B17.
- (6) L. Yang, B. Ravdel and B. Lucht: *Electrochemical and Solid-State Letters*, **13** (2010), A95–97.
- (7) 高原晃里, 古城篤志, 山下 昇, 宮内啓成, 島裕也, 中村龍哉: 第 51 回電池討論会要旨集, (2010), 1B09.