

高活性材料の構造解析のための 雰囲気遮断システム

Air Protection System for Structural Analysis of High Active Materials

佐藤 高広, 森川 晃成, 鈴木 裕也, 岩堀 敏行
Takahiro Sato, Akinari Morikawa, Yuya Suzuki
and Toshiyuki Iwahori

株式会社日立ハイテクノロジーズ

要旨 リチウムイオン電池電極材のような大気と反応しやすい高活性材料の構造解析を目的に、雰囲気遮断ホルダー、ローディングチャンバ装備のグローブボックス、集束イオンビーム加工装置、電子顕微鏡から構成される雰囲気遮断システムを開発し、充電済みリチウムイオン電池負極材を用いてその有効性を検証した。その結果、前処理、加工、観察・分析の全工程において、変質なく試料搬送が可能であることを確認し、負極材中に存在するLiの分布を可視化できた。

キーワード：雰囲気遮断システム，集束イオンビーム加工装置，電子顕微鏡，雰囲気遮断ホルダー，リチウムイオン電池

1. はじめに

近年、環境・エネルギー問題への取り組みとして、蓄電池材料などの研究開発が積極的に行われている。特に、リチウムイオン電池 (Lithium ion battery: LIB) は、ノートパソコンや携帯電話などの民生機器の電源、自動車、鉄道車両などの産業機器の電源などに幅広く使われており、我々の日常生活の中で必要不可欠な存在になっている¹⁾。一方で、より高性能な LIB 開発のために、電子顕微鏡を用いて正極材や負極材の充放電に伴う劣化構造の解析が行われている^{2,3)}。しかし、LIB は、活性の高いリチウムなどを含むため、極めて変質しやすい。そのため、通常の顕微鏡観察工程では、試料は前処理や解析装置間搬送の際に大気に曝されるため、酸素や水分などと反応し、構造変化する問題があった。これを回避するために、試料を大気曝露せずに透過電子顕微鏡 (Transmission electron microscope: TEM) や走査透過電子顕微鏡 (Scanning transmission electron microscope: STEM) に搬送可能なトランスファーチャンバや雰囲気遮断ホルダーが開発されている^{4,5)}。これらの方法では、薄膜やナノ粒子作

製のチャンパー内から、試料を大気曝露することなく TEM/STEM 内へ導入できるため、as-grown 状態の構造を観察することが可能である。しかし、一般的な LIB 構造解析では、グローブボックス内部での電池解体、集束イオンビーム (Focused ion beam: FIB) 加工装置による薄膜試料作製、TEM/STEM による観察・分析の工程が必要である。全工程において試料を大気曝露できないため、雰囲気遮断ホルダーだけでは LIB 構造解析は困難であった。そこで、LIB のような大気と反応しやすい材料の構造解析を目的に、前処理装置や解析装置間を雰囲気遮断して試料搬送できるシステムを開発した。本稿では、本システムの概要と LIB 負極材を用いた雰囲気遮断効果の検証結果について報告する。

2. 雰囲気遮断システムの概要

2.1 雰囲気遮断システムの構成

図1に雰囲気遮断システムの構成例を示す。本システムは、雰囲気遮断ホルダー、ホルダ及び試料用ローディングチャンバを装備したグローブボックス、FIB-SEM、STEM から構成されている。実験目的に合わせて、SEM、TEM、FIB 装置なども構成に追加することができる。

雰囲気遮断ホルダーは、試料の形状や解析目的に応じてバルク用と薄膜用の2種類開発した。図2にバルク試料搭載用雰囲気遮断ホルダーの外観写真を示す。本ホルダーは、キャップ及びホルダーから構成されている (図2(a))。試料は、試料搭載部に固定される。キャップ内部にOリングがあり、キャップをホルダーに被せて雰囲気遮断する (図2(b))。

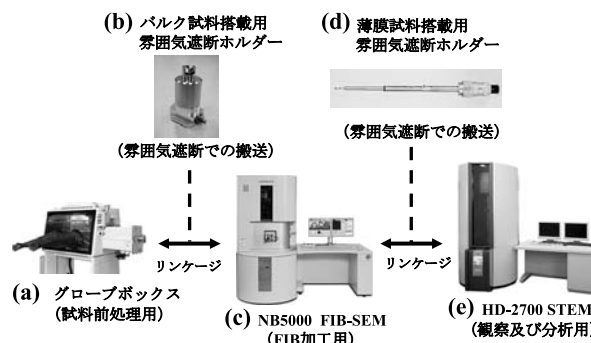


図1 雰囲気遮断システム

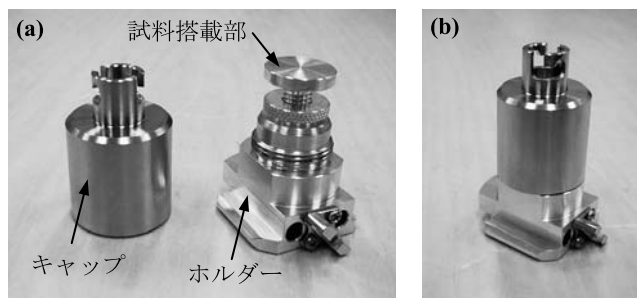


図2 バルク試料搭載用雰囲気遮断ホルダーの外観写真
(a) 雰囲気遮断前, (b) 雰囲気遮断後

〒312-0056 茨城県ひたちなか市石川町 11-1
TEL: 029-354-1970; FAX: 029-354-1971

キャップ内部は、真空または不活性ガス雰囲気中で保持できる。雰囲気遮断ホルダー内部を不活性ガスで保持し、FIB-SEMに搬送する。

図3に薄膜試料搭載用雰囲気遮断ホルダー先端部の模式図を示す。本ホルダーは、FIB装置とTEM/STEMに共用可能なサイドエントリー型試料ホルダーである。先端部の試料搭載部には、薄膜試料用のサンプリキャリアが取り付けられ、摘出した試料を固定できる。先端部にはOリングが取り付けられており(図3(a))、薄膜加工後の試料をシリンダ内部に格納することで雰囲気遮断できる(図3(b))。シリンダ内部を不活性ガスで保持し、試料をHD-2700STEM(図1(e))へ搬送する。

ホルダー及び試料用ローディングチャンバを装備したグローブボックス(図1(a))では、窒素やアルゴンなど不活性ガスを充填させ、その雰囲気中で試料の開封及び試料ホルダーへの脱着作業を行う。本グローブボックスには、試料や雰囲気遮断ホルダーを出し入れできるようにローディングチャンバが装着されている。チャンバ内は、真空排気や不活性ガス充填することができる。あらかじめ、チャンバ内部を不活性ガスで充填しておくことで、グローブボックス内部の不活性ガス濃度を低下させずにホルダーや試料の出し入れができる。

NB5000 FIB-SEM(図1(c))は、薄膜試料作製に用いられる。本装置の試料交換室(バルク試料用及び薄膜試料用)では、不活性ガスパージを行うことができる。バルク試料用の試料交換室で不活性ガスパージと真空引きを数回繰り返すことで、より純度の高い不活性ガス雰囲気中でキャップを開封することができる。また、本装置は、薄膜試料作製用にバルク試料から特定箇所を摘出可能なマイクロサンプリング®ユニットを備えている⁶⁾。摘出した試料は、薄膜試料搭載用雰囲気遮断ホルダー(図1(d))に固定する。薄膜試料用の試料交換室で不活性ガスパージを行うことで、シリンダ内部を不活性ガスで保持できる。

HD-2700 STEM(図1(e))は、薄膜加工した試料の高分解能STEM像観察及び分析に用いられる。本装置には、像観察用の検出器として、二次電子(Secondary electron: SE)検出器、明視野(Bright field: BF)-STEM検出器、暗視野(Annular dark field: ADF)-STEM検出器が装備されている⁷⁾。

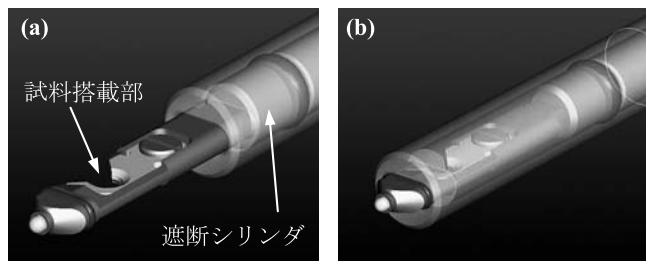


図3 薄膜試料搭載用雰囲気遮断ホルダー先端部の模式図
(a) 雰囲気遮断前、(b) 雰囲気遮断後

2.2 雰囲気遮断システムによる試料の前処理と搬送プロセス

雰囲気遮断システムにより、試料開封から前処理、加工、観察・分析までの全工程において、試料を全く大気曝露せず搬送可能である^{8,9)}。そのプロセスをLIB負極材試料の場合を例にして説明する。

- (1) グローブボックス内部を不活性ガス濃度がほぼ100%に近い状態で満たし、露点温度を -30°C 以下に保持する。
- (2) グローブボックス内部で、密封された充電済みカーボン負極材を開封する。なお、この条件は、LIBメーカーの解体条件を再現している。
- (3) 試料をバルク試料搭載用雰囲気遮断ホルダーに固定し、キャップ内部を不活性ガスで充填させる。
- (4) ホルダーは、不活性ガスで満たされたローディングチャンバを経て、グローブボックスから取り出される。
- (5) 試料を不活性ガスで保持したままNB5000に搬送する。
- (6) 試料交換室にホルダーを取付け、真空排気と不活性ガスパージを数回繰り返した後、キャップを外し、ホルダーを試料室内部に挿入する。
- (7) 薄膜試料作製には、FIBマイクロサンプリング®法を用いる。40 kV-FIBを用いて薄膜加工後、FIBダメージの除去に5 kV-FIBを用いる。
- (8) 試料作製後、試料交換室を不活性ガスでパージする。
- (9) 試料搭載部をシリンダ内部に格納し、不活性ガスで保持したままHD-2700に搬送する。
- (10) HD-2700の試料交換室にホルダーを挿入し、真空排気後、シリンダ内部から試料搭載部を出し、試料室内部へ挿入する。
- (11) SE/STEM観察及び分析は、加速電圧200 kVで行う。Liの組成分析は、電子線エネルギー損失分光法(Electron energy loss spectroscopy: EELS)を用いて実施する。特に、元素マッピング像を取得するためにHD-2700付属のEV3000実時間元素分布像観察システム、スペクトルを取得するためにEnfina100(GATAN社)を用いる。EV3000は、数十秒のスキャン時間で高速マッピングが可能であり、電子線照射によりダメージを受けやすい試料でもマッピング像を取得できる。

3. リチウムイオン電池負極材による雰囲気遮断システムの有効性検証

3.1 表面・内部構造の保持

はじめに、グローブボックスとFIB-SEM間の試料搬送における雰囲気遮断効果を検証した。雰囲気遮断下で搬送した試料と、大気曝露(約10分間)して搬送した試料の変質による表面形状の変化を比較した。図4は、LIB負極材表面の走査イオン顕微鏡(Scanning ion microscope: SIM)像である。雰囲気遮断した場合(図4(a))、十数 μm サイズのグラファイトの形状や、その隙間が明瞭に観察された。一方、大気曝露(約10分間)した場合(図4(b))、負極材の主構成材で

あるグラファイトの輪郭は一部確認できるが、表面全体に凹凸が発生し数 μm サイズの析出物(例として○で囲んだ部分)も形成されている。これは、充電によって Li-rich になった負極材が大気中の水分や酸素などと反応したためである。

次に、FIB-SEM と STEM 間の試料搬送における雰囲気遮断効果を検証した。雰囲気遮断下で搬送した薄膜試料の

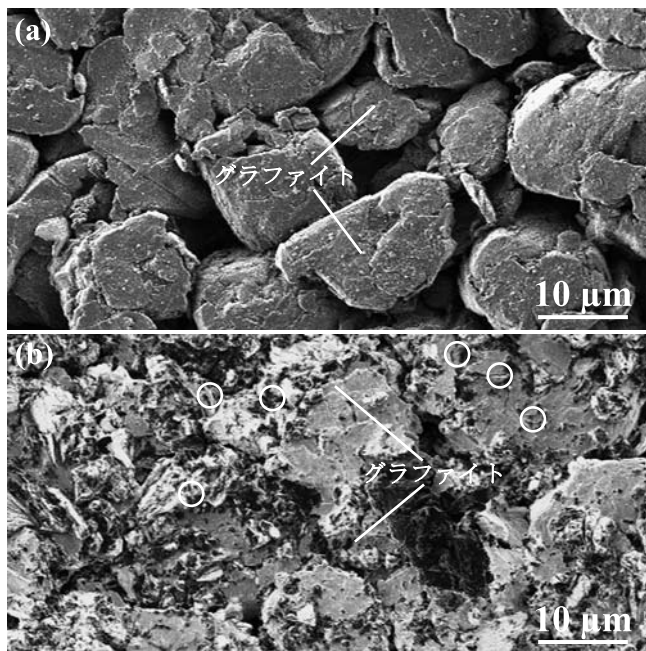


図4 LIB負極材表面のSIM像

(a) 雰囲気遮断下, (b) 大気曝露(約10分間)

装置: NB5000 FIB-SEM, 加速電圧: 40 kV, 観察倍率: 2 k倍

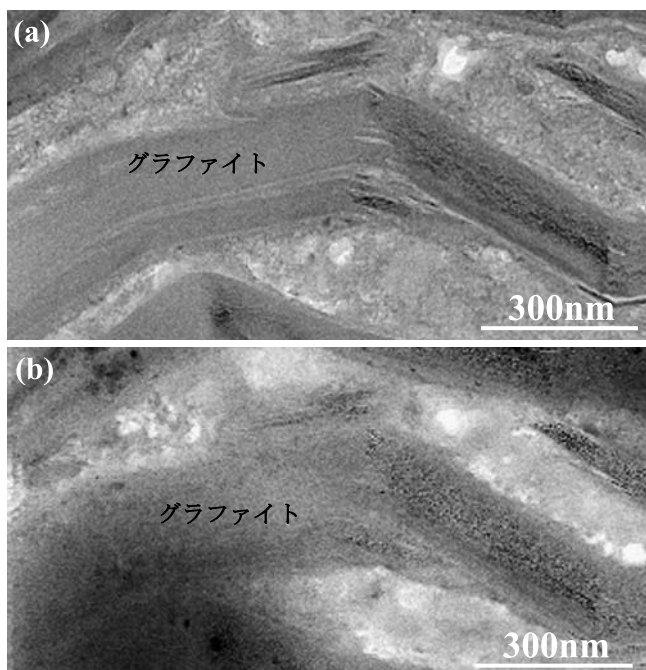


図5 LIB負極材のBF-STEM像

(a) 雰囲気遮断下, (b) 大気曝露(約10分間)

装置: HD-2700 STEM, 加速電圧: 200 kV, 観察倍率: 50 k倍

STEM像観察後、同一試料を外に取り出して大気曝露(約10分間)し、再度STEM観察して内部構造の変化を比較した。図5は、LIB負極材薄膜試料のBF-STEM観察結果である。雰囲気遮断下では(図5(a)), グラファイトの層状構造や周囲の微細構造が鮮明に観察されている。一方、大気曝露した後の試料は(図5(b)), グラファイトやその周囲の構造が明らかに変質している。

以上の結果、大気下で搬送した負極材は大気との接触により変質するが、雰囲気遮断ホルダーを使用することで、グローブボックスとFIB-SEM間、FIB-SEMとSTEM間を試料変質させず、本来の構造を保持したまま搬送可能であることが示された。

3.2 組成, 化学結合状態の保持

LIB負極材の変質(特に酸化)の有無を調べるため、EELS分析を行った。はじめに、Liの分布を可視化するために、元素マッピングを行った。図6は、雰囲気遮断下でのLIB負極材薄膜試料のSTEM観察及びEELSマッピング結果である。図6(a)はBF-STEM像、図6(b)は同視野のLi-K edgeのEELSマッピング像である。マッピング像には、Liの分布が明瞭に観察されており、Liは均質に分布するのではなく、部分的に偏在していることが分かる。STEM像と比較すると、Liは空隙部(矢印部1, 2, 3)やグラファイト間(矢印4)などに分布していることが分かる。Liが検出される領域は、負極材の電池特性に密接に影響する固体電解質

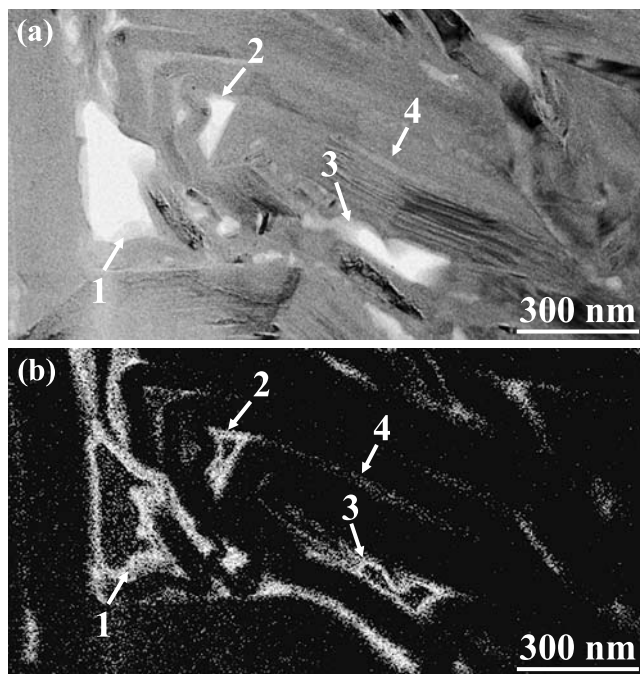


図6 雰囲気遮断下でのLIB負極材のSTEM観察及びEELS分析結果

(a) BF-STEM像, (b) Li-K edge EELSマッピング像

装置: HD-2700 STEM, 加速電圧: 200 kV,

分析: EV3000 実時間元素分布像観察システム,

観察倍率: 80 k倍

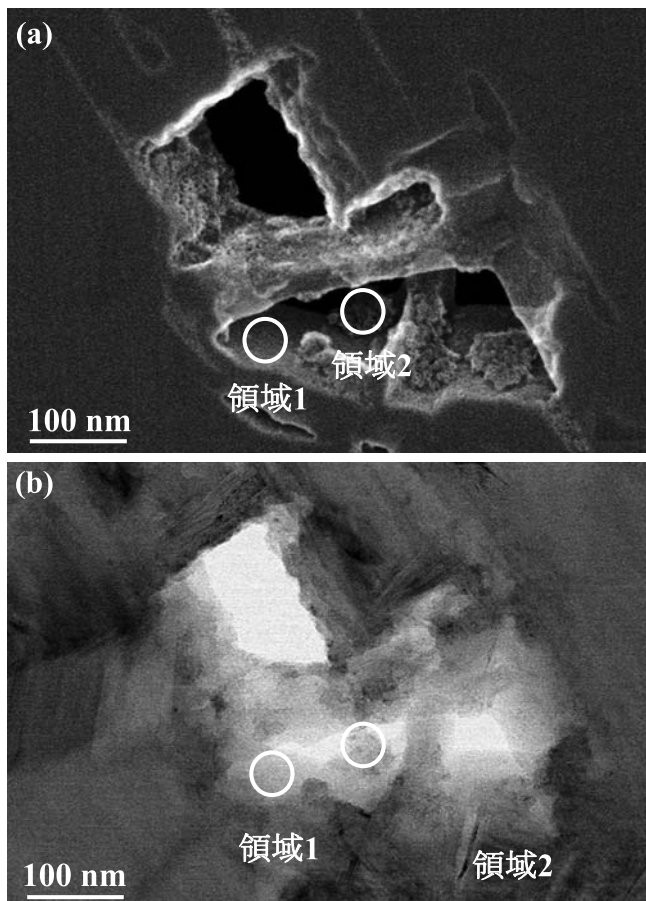


図7 雰囲気遮断下におけるLIB負極材薄膜試料のSE像 (a) 及びBF-STEM像 (b)

装置: HD-2700 STEM, 加速電圧: 200 kV, 観察倍率: 100 k倍

界面 (Solid electrolyte interface: SEI) と考えられる¹⁰⁾.

次に、EELS スペクトルの形状から酸化の影響について調べた。図7は、Liが検出された視野のLIB負極材薄膜試料のSE像 (a) 及びBF-STEM像 (b) である。共に、雰囲気遮断下で観察した同一視野の像である。SE像観察の結果、空隙周囲のグラファイト表面に平坦な部分 (領域1) と粒状性のある部分 (領域2) が存在していることが分かる。この構造の違いは、透過像であるBF-STEM像には観察されていない。このように、SE像観察は、Liが存在する領域の形態判別に有効な手法であることが分かる。本実験では、まず、各領域におけるEELSスペクトルを取得した。この時、標準試料 (酸化リチウム (Li_2O), フッ化リチウム (LiF)) のEELSスペクトルも取得し、それらと比較した。図8は、LIB負極材及び標準試料のEELSスペクトルである。図8(a)は領域1と Li_2O 、図8(b)は領域2と LiF (b) のEELSスペクトルである。領域1のスペクトルは、損失エネルギー約58 eVにLi-K edgeが観察された。このスペクトル形状は、 Li_2O と良く一致することが分かった。一方、領域2のスペクトルには、損失エネルギー約60 eVにLi-K edgeが観察され、これは LiF のスペクトル形状と一致することが分かった。すなわち、グラファイト表面の平坦部分に Li_2O 、粒状性の

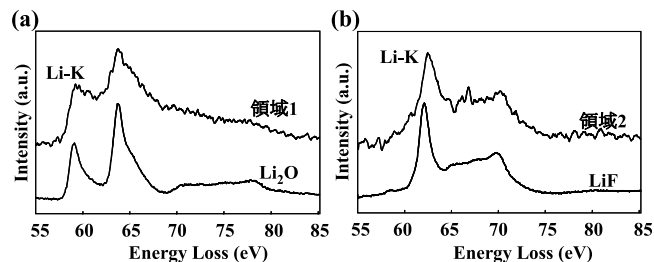


図8 LIB負極材及び標準試料のEELSスペクトル

(a): 領域1と Li_2O のEELSスペクトル

(b): 領域2と LiF のEELSスペクトル

装置: HD-2700 STEM, 加速電圧: 200 kV,

分析: Enfina100 (GATAN社)

ある部分に LiF が存在していることが示された。極めて活性な LiF が酸化されずに検出されたことから、雰囲気遮断システムを用いることで、試料本来の組成や化学結合状態を保持したまま観察・分析が可能であることが確認できた。

4. おわりに

大気と反応しやすい試料の構造解析を目的に、雰囲気遮断システムを開発し、LIB充電済み負極材を用いて雰囲気遮断効果の検証を行った。その結果、雰囲気遮断ホルダーは、負極材の構造を保持したまま解析装置間を搬送することができ、酸化の影響なくLiの分布を可視化することができた。従来法ではリチウムの分布を捉えることが困難であったが、本システムを用いることで、大気と反応しやすい負極材の前処理、加工、観察・分析に有効な手法であることが示された。今後、新素材やグリーン材料をはじめとする活性の高い材料への適用が期待できる。

文 献

- 1) Tarascon, J.-M. and Armand, M.: *Nature*, 414, 359–367 (2001)
- 2) Kikkawa, J., Akita, T., Tabuchi, M., Shikano, M., Tatsumi, K. and Kohyama, M.: *J. Appl. Phys.*, 103, 104911–104920 (2008)
- 3) 山田将之, 稲葉 章, 長山咲子, 松本和伸, 上田篤司, 小槻 勉: 第50回電池討論会講演要旨集, 191 (2009)
- 4) Koguchi, M., Kakibayashi, H. and Nakatani, R.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, 4814–4818 (1993)
- 5) 熊本明仁, 堀内千尋, 齋藤嘉夫: 日本顕微鏡学会 第65回学術講演会予稿集, 178 (2009)
- 6) Ohnishi, T., Koike, H., Ishitani, T., Tomimatsu, S., Umemura, K. and Kamino, T.: *Proc. 25th Int. Symp. for Testing and Failure Analysis.*, 449–501 (1999)
- 7) 稲田博実, 田村圭司, 鈴木裕也, 今野 充, 中村邦康: 顕微鏡, 46, 2, 140–144, (2011)
- 8) 森川晃成, 工藤美樹, 佐藤高広, 奥島浩久, 黒田 靖, 東 淳三, 大西 毅: 日本顕微鏡学会 第66回学術講演会予稿集, 171 (2010)
- 9) Sato, T., Kudo, M., Okushima, H., Morikawa, A., Kuroda, Y., Onishi, T. and Agemura, T.: *Proc. Microscopy & Microanalysis*, 212–213 (2010)
- 10) Peled, E.: *J. Electrochem. Soc.*, 126, 2047–2051 (1979)