

ラマンイメージングによる リチウムイオン電池の*ex situ*分析

キーワード

負極、*ex situ*分析、リチウムイオン電池 (LIB)、ラマン顕微鏡、ラマンイメージング

概要

リチウムイオン電池研究者が求める分析は、*in situ*、および*ex situ*分析に分けることができます。

*ex situ*分析では、研究者が動作中の電池セルから取り外した電池の構成部品を研究することができます。

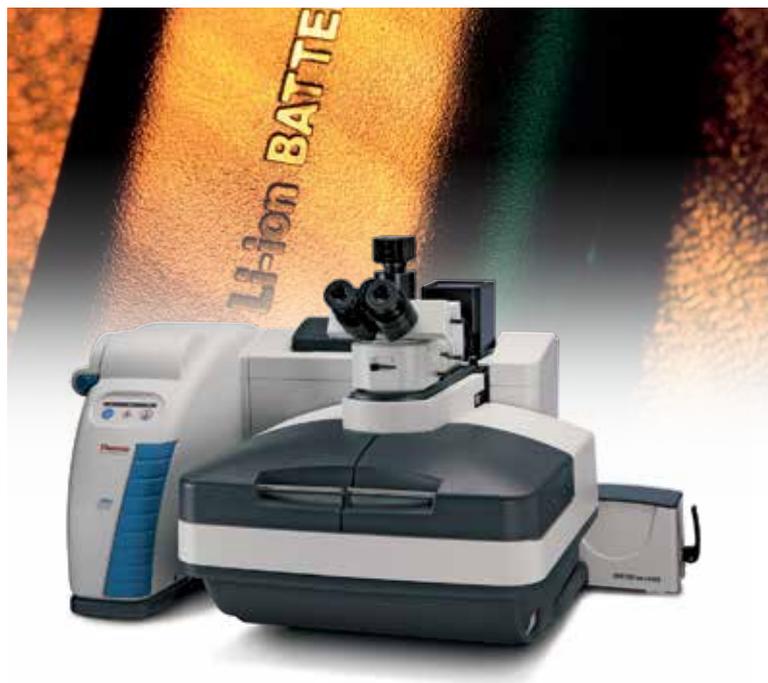
はじめに

ラマン分光法による電池材料の分析は、かなり以前から行われています。1960年代の研究者は、今日電池の研究に広く使用されている無機物、および無機材料の基本的なスペクトルの特徴を解明するためにラマンを使用しました^{1,2}。特徴的な分子振動、および回転モードの多くが、通常遠赤外測定によってのみ利用できる低波数側のスペクトル領域で生じるため、ラマンはこれらの材料に適しています。しかし当時のラマンおよび遠赤外測定は、手間と時間のかかる難しい測定でした。

分析機器の進歩によって、ラマンは使いやすさが増し、非常に親しみやすい技術になりました。また、新しいアプリケーション分野の発見は、充電式のリチウムイオン電池に対する爆発的な関心へとつながりました。多くの研究者がリチウムイオン電池や次世代電池に関する材料の貴重な研究論文を発表しています。2010年に発表されたBaddour-Hadjeanによるレビュー記事は、この分野での向上を目指す人々のための重要な情報源です³。本アプリケーションノートでは、電池の研究に関するラマン分光法の*ex situ*アプリケーションについて述べています。

分析手法：*in situ*と*ex situ*

*in situ*という用語は、セルに組み立てられた動作状況下にある電池の構成部品を研究する測定装置に対して使用します。*in situ*は、電池の充電および放電時の化学作用を見るための、電池の分析手法と考えることができます。



*in situ*セルは、通常リチウムイオン電池の新しい材料の研究開発を行う場合に有用です。いったん構成が設計されると、研究対象だった電池の生産は、試験的生産から実際の製品サンプル用に生産規模が拡大されます。開発段階では、研究者は故障状態を特徴付け、性能差をより良く理解しようとしています。例えば、何が生産工程で他より良く動作させるのか、またなぜ、同じバッチ内でも故障する電池と故障しない電池があるのか、などです。

これらの疑問に答えるために、研究者は個々の構成部品を調べ、電池セルを慎重に分解します。電池の構成部品を動作中の電池セルから取り外すので、この種の分析は*ex situ*と呼ばれます。できる限り元の状態に近い形で分析できるサンプルの準備が大切です。

*ex situ*分析における電池分解は、電池の構成部品を水分および酸化から保護するために、アルゴンガスを満たしたグローブボックスのような不活性な環境で行われます。例えば、サンドイッチ状の負極、セパレーター、正極を慎重に切り離し、余分な電解質を除去するために不活性な環境下で洗浄しなければなりません。

サンプルの準備ができたら、分析の間に変化が生じないように、不活性な環境を保つ必要があります。スペースを確保できるのであれば、サンプルを分析するための装置はグローブボックスの内部に設置します。しかしほとんどの場合、分析するサンプルはグローブボックスから取り出し、外部の分析装置へ移動させる必要があります。これは、*ex situ*移送セルはワークフローの重要な要素になることを示しています。

シングルポイント計測からラマンイメージングへ

ラマンを使用したリチウムイオン電池の多くの研究は、充電／放電サイクル間の時間経過で得られたシングルポイントでの計測に基づいています。しかし、サンプル位置が電極全体を表しているかを知る方法がないので、シングルポイントでの計測は誤解を招く危険性があります。確かに複数ポイントの計測は重要です。しかしラマン信号は微弱なので、各測定点で十分なS/Nを得るには長い時間がかかり、完全な多点の測定には、非常に時間がかかる場合があります。

今日では、ラマンイメージングはシングルポイントの電極上の領域で数千もの計測を迅速に実行できる代替分析手法です。ラマンイメージそれぞれのピクセルは完全なラマンスペクトルなので、変化が不均質、またはホットスポットがある場合に有効です。

これから示す実験結果は、ラマンイメージングをリチウムイオン電池、およびその構成部品の*ex situ*分析に柔軟に適用できることを示しています。

リチウムイオン負極の特性

安全性に対する懸念が払拭されると、リチウムイオン電池研究の主な関心領域は、経時的な性能劣化の原因の理解に移りました。研究によれば、電極の表面で作られる固体電解質中間層 (SEI: Solid Electrolyte Interphase) が性能の鍵です。SEI層は、最初の何回かの充電／放電サイクルにおいて、有機または無機化合物の析出によって形成されます⁴。SEI層は電極のさらなる分解を抑制して安定化させ、可逆的な能力を高めます。その複雑さのため、あらゆる分析手法から得られる結果がさらなる理解に役立ちます。

SEIを調査するために、使用済みの電池から電極を取り出すのは厄介です。*ex situ*分析のために、完全性を維持しながらサンプルを準備するには細心の注意が必要です。通常このような準備は、大気曝露によるサンプル劣化を防ぐために、アルゴンガスを満たしたグローブボックス内で行われます。ウィンドウの付いた移送セルを用いて、サンプルを不活性なアルゴン雰囲気下に封入し、ラマン顕微鏡を用いた分析のためにグローブボックスから移動します。

実験

分解されたリチウムイオン電池から取り出した負極サンプルを切断し、断面図を画像化するためにThermo Scientific™ 移送セルに取り付けます。

移送セル (図1) は、グローブボックス外にある装置を使用してサンプルを分析できるように、サンプルを取り囲む不活性の環境を維持します。セル本体には、走査型電子顕微鏡 (SEM) での分析用に開発されたさまざまな工業標準試料ホルダー (スタブ) を使用できます。負極の切り口がウィンドウに向くように、90° のスタブを用いました。フッ化カルシウム (CaF₂) ウィンドウが取り付けられたキャップにより、サンプルをアルゴン雰囲気下で密閉しました。



図1. 移送セルはリチウムイオン電池材料の*ex situ*分析のためにサンプルを取り囲む不活性環境を維持します。

ウィンドウがわずかにサンプルを上回る高さになるまでキャップを閉めます。これによって、顕微鏡対物レンズとサンプル間の作動距離が最短になります。短い作動距離は、大きな開口数 (N.A.) を持つ高倍率の対物レンズを使用できる利点があります。

ラマンスペクトルには、Thermo Scientific™ DXR™ xiラマンイメージング顕微鏡を使用し、1ピクセル1.0 μm の空間分解能で、76 μm ×160 μm の面積を測定しました。サンプルでのレーザー出力は532 nmで2.0 mW、露光時間0.2秒で4回のイメージスキャンを行いました。移送セルのウィンドウを通して集光するために、オリンパス社の50倍長作動距離、N.A.0.5の顕微鏡対物レンズを使用しました。電極の元の状態を隠す原因となるサンプルの加熱を防ぐため、これ以上の強いレーザー出力、およびより長い露光時間は使用しませんでした。

結果

ラマンイメージは、イメージのそれぞれのピクセルが完全なラマンスペクトルであるハイパースペクトルデータセットです。さまざまなスペクトル処理の手法を使用して、このハイパースペクトルラマンデータは特定の化学的な特徴に関連する映像コントラストを生み出します。この機能は、サンプル領域内のわずかな違いの視覚化に用いられます。

サンプル領域内の変化を示すそれぞれのデータセットから、さまざまなケミカルイメージを作成できます。この実験では、映像コントラストは多変量カーブ分解 (MCR: Multivariate Curve Resolution) 分析によって生成されました。MCRはそれぞれのイメージの中で主要構成要素を見つけ出し、異なる色を割り当てます。これは細胞の異なる部分にタグを付ける生物学的蛍光イメージングにおける、染料の使用に類似しています。

サンプルの複数の領域を画像化し、それぞれの領域のラマンスペクトルデータを平均化して一つのスペクトルを作り出すこともできます。このモードでは、ラマンイメージングデータセットが、電極の領域の何らかの違いを均質化する手段として使用されます。この平均スペクトルはシングルポイントの測定を意味し、それぞれの点は、標準的なラマン顕微鏡での1 μm のサンプル面積に対して、30 μm の方形を表します。

図2は、負極の断面の顕微鏡写真です。銅箔製集電体は、両面が負極材料で覆われた中央にあります。重ね書きしたラマンイメージは、差し込み図 (図2、右) のラマンスペクトルに示すスペクトルの相違から作成しました。ラマンイメージは、銅箔製集電体の片側のコーティングは大半がカーボンブラック (赤色) である一方で、反対側が非常に高密度で活性な黒鉛相 (青色) であることを示しています。

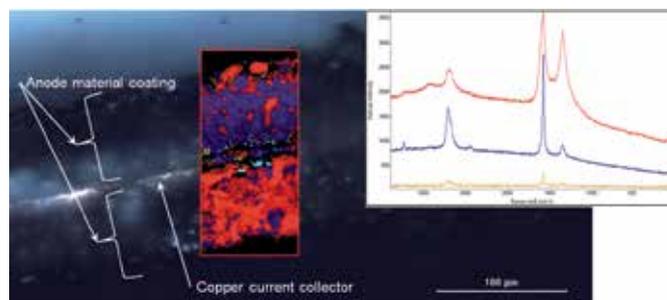


図2. リチウムイオン電池負極コーティングの断面図。ラマンイメージは、両側のアノードコーティングの違いを示します。差し込み図 (右) のラマンスペクトルは、ラマンイメージ中の領域を色でコード化します。

本アプリケーションでは、従来のシングルポイント測定と比較したラマンイメージングの長所について示しました。シングルポイント測定では、測定する点によって、二つのコーティングの重大な違いを容易に見逃すことがあります。

結論

高感度のラマンイメージングは、リチウムイオン電池分析に対して非常に有益です。ex situラマンイメージング測定では、シングルポイント測定に比べてより信頼度の高い結果を得られます。

参照

1. P. Tarte, J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (4) 915–923 (1967) .
2. W.B. White, B.A. De Angelis, Spectrochimica Acta Part A 23 (4) 985–995 (1967) .
3. R. Baddour-Hadjean, J.P. Pereira-Ramos, Chemical Reviews 110 (3) 1278–1319 (2010) .
4. A. Chagnes and J. Swiatowska, Electrolyte and Solid-Electrolyte Interphase Layer in Lithium-Ion Batteries, Lithium Ion Batteries – New Developments, Dr. Ilias Belharouak (Ed.) , ISBN: 978-953-51-0077-5, InTech, (2012) . Available from: HYPERLINK “<http://www.intechopen.com/>” <http://www.intechopen.com/books/lithium-ion-batteries-new-developments/electrolyte-and-solid-electrolyte-interphase-layer-in-lithium-ion-batteries>.

研究用にもみ使用できます。診断用には使用いただけません。
© 2015, 2022 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.
All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.
実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。
価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。
標準販売条件はこちらをご覧ください。thermofisher.com/jp-tc **FTIR030-B2209CE**

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

 TEL: 0120-753-670 FAX: 0120-753-671

 Analyze.jp@thermofisher.com

 facebook.com/ThermoFisherJapan

 @ThermoFisherJP

thermofisher.com