

複合材料の断面観察による試料内部構造の 解析と電池材料への適用事例

Analysis of the internal structure of composite materials through cross-sectional observation and application to battery materials

坂 元 尚 紀* 脇 谷 尚 樹*

Naonori Sakamoto Naoki Wakiya

Abstract

For the development of composite materials such as electrode materials, analyzing techniques for the internal structure of the composites are increasingly important. This review introduces processing methods for preparing cross section of the composite materials, as well as the analysis methods for the processed cross-sectional samples using SEM, EPMA and XRD with an example of battery materials. We also introduce the facility at the Hamamatsu Instrumental Analysis Center (HIAC), Shizuoka University, which is open for users outside of the university.

Key words : Cross-sectional observation, Structure analysis, XRD, SEM

1 はじめに

一般に電池材料は電極、活物質、電解質などの多数の部材から構成されており、特に近年、電池材料の研究開発において、それぞれの構成部材そのものの性質に加え、結晶相、粒径、組成の均一性や分布状態などが複合的に界面抵抗に反映され、これらを総合的に評価することが重要となってきた。特に多数の物質からなる複合材料の評価を行う際には、その試料の内

部構造を保持したまま観察し、評価を行う技術が求められている。著者らはこれまで、無機化合物を中心とした様々な材料の合成、評価、解析に関する研究を行ってきた。本稿では、著者らがこれまでに行ってきた材料の内部構造評価のための断面加工ならびに試料断面の構造観察・解析手法について、作業者の目線から一般論のみならず経験則に基づく具体的な内容も含めて紹介する。本稿に記した内容が、類似した機械的特性をもつ複合材料の加工や観察を試みる読者の研究の一助となれば幸いである。

* 静岡大学 電子工学研究所

Research Institute of Electronics, Shizuoka University

2 鉛蓄電池正極の断面加工

本節では比較的機械的強度の低い複合材料の加工ならびに観察の例として、鉛蓄電池正極材料の断面加工の例を紹介する。鉛蓄電池の正極は集電体（金属鉛）および集電体表面に塗布された正極活物質などから構成される多孔体材料であるが、正極活物質の前駆体中で不均質構造となっている部分（以後「不均質部分」と称する）が存在することが知られている。ここでは、この不均質部分の結晶相および化学組成を調査するための正極断面加工手順について詳細に説明する。

試料の断面観察法として最も簡便な手法は割断によって試料断面を得る方法である¹⁻⁵。へき開性のある単結晶 Si 基板上の薄膜など、試料の性質によっては割断によって比較的平坦な試料断面を容易に得られる場合もあるが、応力によって壊れやすい試料や、展性・延性のある金属に対しては割断法の適用は困難である。多くの試料に対して適用可能な手法としては、透過型電子顕微鏡（TEM）観察のための薄片化加工法として利用されている、切り出し・研磨・イオンミリングによる手法が挙げられる^{6,7}。この手法は金属や無機化合物など様々な材料系に対して適用可能であり、また極めて平坦な試料断面を得ることが可能であるが、後述のとおり、加工に長時間を要すること、観察視野が狭いことなどのデメリットがある。そのため本節では、粗加工の段階までを切り出し・研磨によって行い、最終工程として平坦な断面を得るためにマイクロトームによる仕上げ加工を行った。

2.1 樹脂による包埋

鉛蓄電池の正極は空隙が多く、機械的強度が低い、脆く壊れやすい複合材料である。このように脆い試料に対しては樹脂を用いて空隙を埋め、試料形状を保持したうえで断面加工を行うことが効果的である。金属や無機化合物の包埋剤としては、エポキシ系やアクリル系などの樹脂があるが、重合時の収縮が比較的少ないエポキシ樹脂が利用しやすい。エポキシ樹脂は樹脂と硬化剤の二液を混合することで固化が起こるが、エポキシ樹脂の種類によって、硬化させるための最適温度や時間、粘性は多様であり、観察対象試料の耐熱性や機械的強度、観察目的に合わせて選択する。多くの場合、試料の機械的強度に近い強度を持つエポキシ樹脂を選ぶ方が、固化後の試料の切り出し、研磨の工程における試料の脱離や研磨速度の違いによる断面平坦性への悪影響を低減しやすい。エポキシ樹脂を含む

様々な樹脂の特徴については専門書を参照されたい⁸。

多孔体をエポキシ樹脂によって包埋する際には、孔の内部までエポキシ樹脂を浸透させる必要がある。そのためには低粘性のエポキシ樹脂を選択することに加え、エポキシ樹脂そのものの脱泡を十分に行うことも重要である。すなわち、樹脂と硬化剤の混合過程における気泡の混入以外に、樹脂そのものが含んでいる気泡を除去することで、多孔体試料への樹脂包埋をより効果的に行うことができる。具体的には、樹脂と硬化剤の混合前、混合後、および試料を樹脂に浸漬した後のそれぞれの段階において真空容器内で脱泡することにより樹脂内の気泡を減少させ、より空隙の少ない樹脂包埋を行うことができる。（真空度は 10^{-1} Pa 程度で十分である。気泡が抜けるまで数分程度真空引きを行うことが望ましい。）また、多くの樹脂は疎水性であるため、包埋前に試料を十分に脱水して乾燥させておくことも樹脂を浸透させるために重要である。

2.2 試料断面加工

樹脂包埋後の試料は、透過型電子顕微鏡の試料加工手順と同様の切り出し・研磨によって試料断面を形成した。正極に含まれる金属鉛は比較的柔らかい金属であるため、マイクロトームによる最終仕上げ加工が可能である。マイクロトームは一般に生体組織や細胞などの柔らかい試料を透過型電子顕微鏡観察する際に、鋭利なナイフによって厚さ 100 nm 以下の超薄切片に加工する際に用いられる手法である。研磨面をマイクロトームによって削ぎ落とすことにより、平坦な断面を得ることができる。マイクロトームによる金属等の断面平坦化処理は一般的ではないが、金属鉛のように比較的柔らかい金属であれば加工が可能であり、イオンミリング法と比較すると、Table 1 に示すようにいくつかのメリットがある。すなわち、作業時間を大幅に短くできること、幅広い面の加工が可能であること、室温・大気中で加工できることなどが挙げられる。断面平坦性はイオンミリング法には及ばないものの、原子間力顕微鏡（AFM）による断面観察が可能な程度の平坦性を得ることが可能である（RMS 値としておよそ数百 nm 程度）。そのため、比較的柔らかい試料（モース硬度 4 程度まで）の大面积の断面加工を簡便に行いたい場合には、マイクロトーム法が適している。なお薄切に使うナイフには、比較的安価なガラスナイフ、硬さと切れ味にすぐれるダイヤモンドナイフなどがあり、試料に合わせて選択する。本稿ではガラスナイフを用いて仕上げ加工を行った。

Table 1 イオンミリング法とマイクロトーム法の比較

	イオンミリング法	マイクロトーム法
作業時間	約 8 時間	約 30 分
加工可能面積	3 ～ 4 mm ²	100 mm ²
環境負荷	高電圧・高真空を使用	室温・大気中
断面平坦性	高（鏡面）	中程度（AFM 観察可能）
試料選択性	多くの試料に適用可能	比較的柔らかい試料のみ可

3 鉛蓄電池正極の断面構造解析

正極断面の不均質部分を含まない部分と、不均質部分とを走査型電子顕微鏡（SEM）（JEOL JSM-7001F）によって観察した結果を Fig. 1, 2 に示す。多くの場合、SEM 装置には二次電子検出器と反射電子検出器が備えられている。二次電子像は脱出深さが試料表面から

数 nm 程度と浅いため、一般的に試料表面観察に用いられ、反射電子像は脱出深さが数百 nm 程度と深く、試料の化学組成（原子番号）を反映した画像を得ることができる。不均質部分を含まない箇所と不均質部分の二次電子像を比較すると、不均質部分を含まない箇所は比較的平坦であるのに比べて、不均質部分は凹凸の大きい構造をしていることが分かる。このことから、

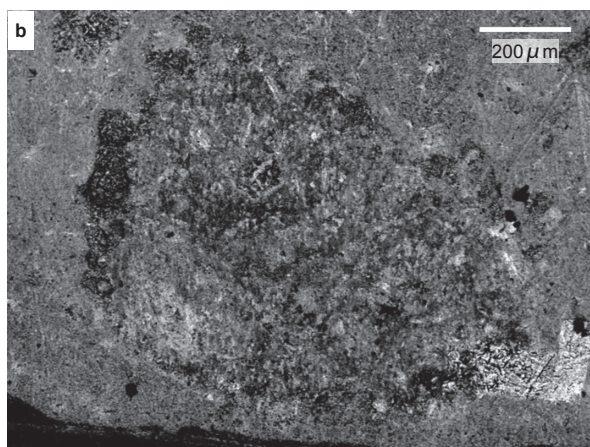
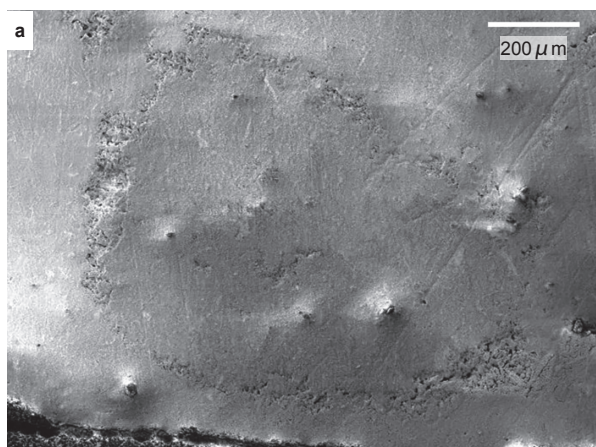


Fig. 1 鉛蓄電池正極活物質前駆体中で不均質構造となっている部分の断面 SEM 像（a: 二次電子像, b: 反射電子像）。画像の中心部分に直径 1 mm 程度の空隙のある構造（不均質部分）が観察される。

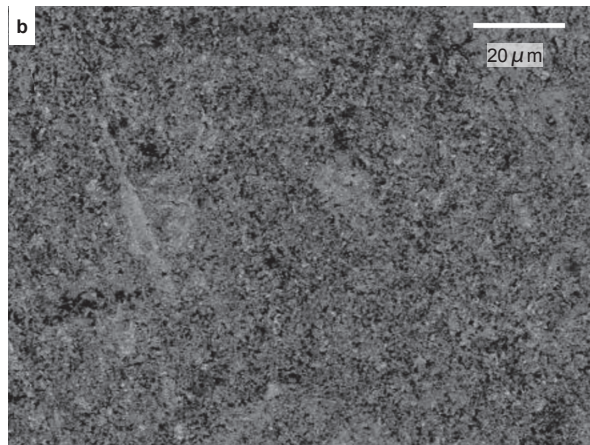
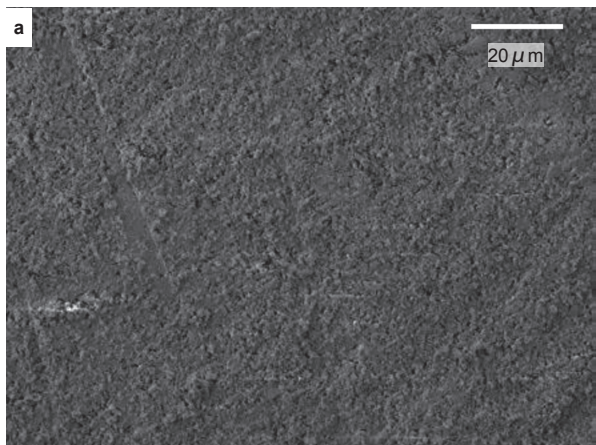


Fig. 2 鉛蓄電池正極活物質前駆体中で不均質構造となっている部分以外の箇所の断面 SEM 像（a: 二次電子像, b: 反射電子像）。不均質部分と比較すると、空隙などが無く均一な微構造であることが分かる。

不均質部分には比較的大きな結晶粒が含まれていることが示唆される。一方、これらの箇所の反射電子像を比較すると、不均質部分を含まない箇所では均一な構造が観察されるが、不均質部分は多数の空隙を含む構造であることが分かる（空隙内に存在するエポキシ樹脂は主に炭素や酸素などの軽元素で構成され、反射電子像では他の部分に比べてコントラストが弱く検出されるため、エポキシ樹脂は空隙として観察される）。

組成分析機能を備えた電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）（JEOL JXA-8530F）による正極断面の元素マッピングを Fig. 3 に示す。図中の丸で囲んだ領域が不均質部分の存在する箇所であり、この箇所には比較的高濃度の鉛と硫黄が含まれていることが示唆された。なお EPMA では試料に電子線を照射し、照射領域から生じる特性エックス線の波長と強度から元素の定性・定量分析などを行うことができる。基本的な構成は SEM-EDS と同様であるが、EPMA の特長は特性エックス線の分光法にある。EPMA では、エネルギー分散型分光器（EDS）に加え波長分散型分光器（WDS）を備えている。WDS 方式では特性エックス線を複数の X 線分光器によって波長により分光することにより、EDS より一桁以上高い波長分解能で分析することができる。特性エックス線の波長が近い元素の組み合わせでは分解能の低い EDS 方式では組成分析が困難になる場合があるが、WDS 方式でこの問題を解決できる場合がある（Ba と Ti など）。一方 EDS は WDS に比べ分解能では劣るが、検出感度が高いため短時間で測定を行うことができるメリットがあり、電子線照射によるダメージを受けやすい試料や定性的

に短時間で組成分布を調査したい場合に適している。

不均質部分の結晶相を評価するため、断面試料の微小部エックス線回折（XRD）測定を行った（Malvern Panalytical, Empyrean）。エックス線照射領域を 1 mm × 2 mm の範囲に限定して測定することにより、試料中の局所的な領域における結晶相の分析を行うことができる。Fig. 4 に不均質部分および不均質部分を含まない箇所の試料の画像と、それぞれのエックス線照射領域、ならびにそれらの箇所から得られた XRD パターンと結晶相の存在割合のグラフを示す。これらの結果から、不均質部分のある箇所では硫酸と鉛による生成物である三塩基性硫酸鉛（3BS, $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）および一塩基性硫酸鉛（1BS, $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）の結晶が大きく成長し、その結果として構造が疎になっていると考えられる。このことは、既報の「活物質の元となる鉛ペースト（活物質前駆体）混練時に硫酸が多い場合、R-PbO が減少し、3BS, 1BS, Y-PbO が増加する傾向がある」という傾向と一致していることが明らかとなった。

4 おわりに

本稿では、材料の内部構造解析のための断面加工法ならびにその解析手法について、著者らの経験に基づいて作業者の目線で紹介した。本稿で紹介した解析データはいずれも静岡大学浜松共同利用機器センターの機器を利用して得られたものである。同センターは、静岡大学工学部内で個別に管理されていた汎用性の高い分析機器ならびに電子工学研究所ナノデバイス作製・評価センター内の分析機器を集約・管理し、効率的に運用することを目的として 2010 年から共同教育研究施設として運営されている。電子顕微鏡（FE-SEM, STEM）、走査型プローブ顕微鏡（AFM）、エックス線関連装置（XRD, XPS, EDX）、分光関連装置（FT-IR, UV-Vis, ラマン分光光度計）、化学分析関連装置（原子吸光高度計、元素分析装置、熱分析装置、電気化学測定装置、ICP 発光分析）など、分析機器・補助装置含めて約 50 台の機器を管理しており、これらは原則的に学外にも開放している。また、どのような装置が課題解決に利用できるか不明な場合でも、センター教員による無料相談を受け付けているので、分析機器の利用や分析相談に興味を持たれた方は問い合わせいただければ幸いである。詳細は同センターウェブサイトを参照頂きたい。（<https://hccia.eng.shizuoka.ac.jp/HP/>）

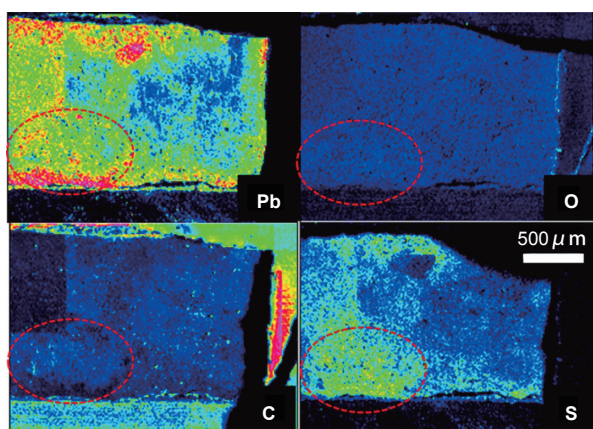


Fig. 3 鉛蓄電池正極活物質前駆体の断面 EPMA 組成像。不均質部分（丸で囲んだ領域）の付近に比較的高濃度の鉛（Pb）および硫黄（S）が存在している様子が観察される。

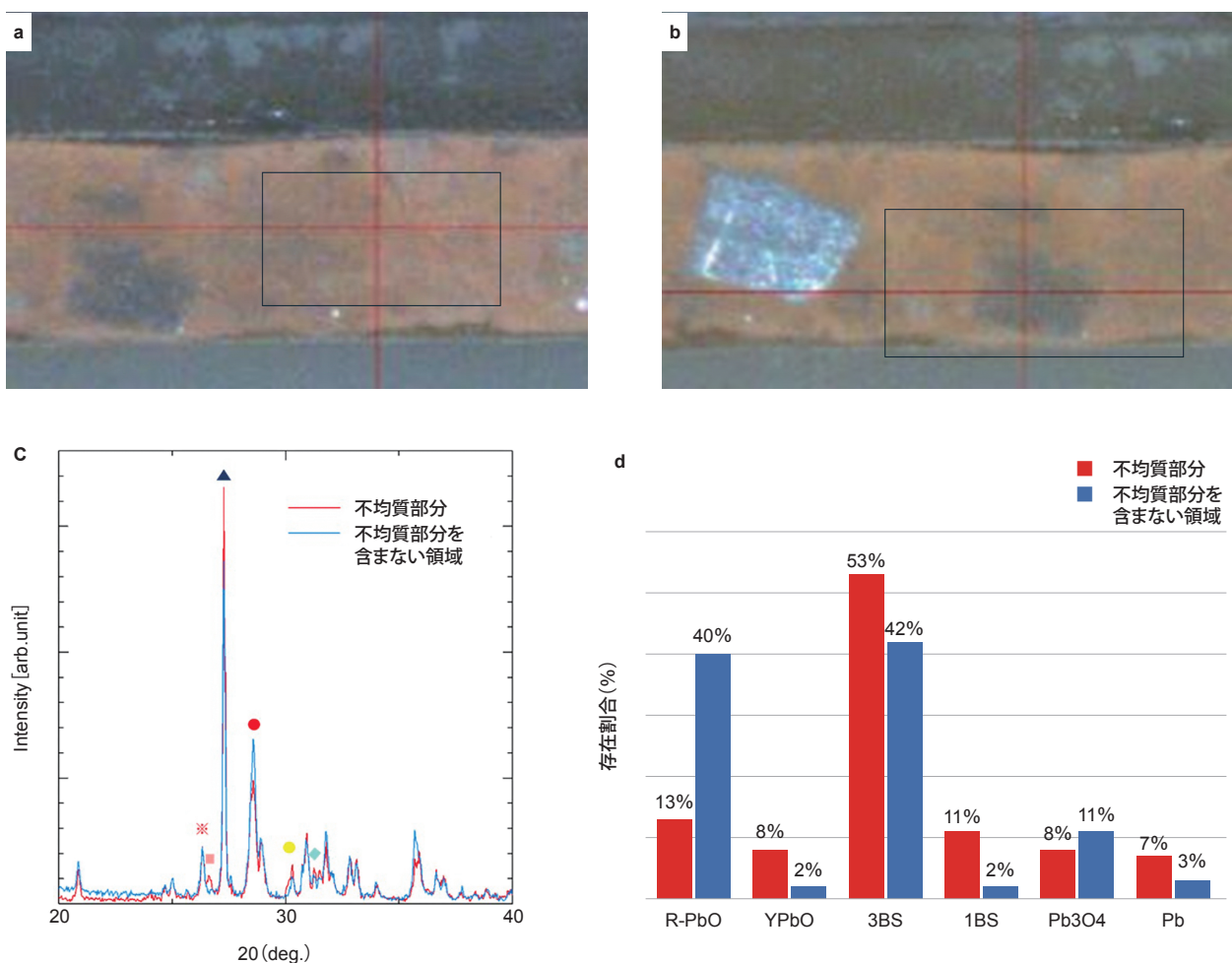


Fig. 4 鉛蓄電池正極活物質前駆体の断面画像と XRD 測定領域 (□で囲んだ領域) (a: 不均質部分を含まない箇所, b: 不均質部分のある箇所). それぞれの箇所で得られた XRD パターン (c) と, XRD パターンから見積もられた結晶相の存在割合 (d).

引用文献

1. N. Sakamoto, A. Shimamoto, T. Kawaguchi, N. Wakiya, H. Suzuki, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **128** (2020) 706–709.
2. G. Fasching, F.F. Schrey, T. Roch, A.M. Andrews, W. Brezna, J. Smoliner, G. Strasser, K. Unterrainer, *Physica E*, **32** (2006) 183–186.
3. F. Lelarge, C. Priester, C. Constantin, A. Rudra, K. Leifer, E. Kapon, *Applied Surface Science*, **166** (2000) 290–294.
4. C. Jenkins, D.I. Westwood, M. Elliott, C. Meaton, S. Bland, *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.*, **80** (2001) 138–141.
5. Y. Kutes, J. Luria, Y. Sun, A. Moore, B.A. Aguirre, J.L. Cruz-Campa, M. Aindow, D. Zubia, B.D. Huey, *Nanotechnology*, **28** (2017) 185705.
6. N. Sakamoto, H. Yoshioka, J. Suzuki, T. Suzuki, N. Wakiya, H. Suzuki, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **118** (2010) 669–673.
7. T. Kiguchi, Y. Misaka, M. Nishijima, N. Sakamoto, N. Wakiya, H. Suzuki, T. Konno, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **121** (2013) 236–241.
8. 新 電顕入門ガイドブック (電顕入門ガイドブック 改訂第 3 版), 2022.
9. D. Pavlov, *Lead-Acid Batteries: Science and Technology*, Elsevier Science, 2011.