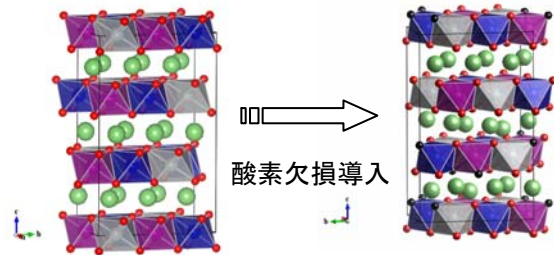


■リチウムイオン電池正極材評価(層状岩塩系) TEM-EELSによる劣化挙動解析

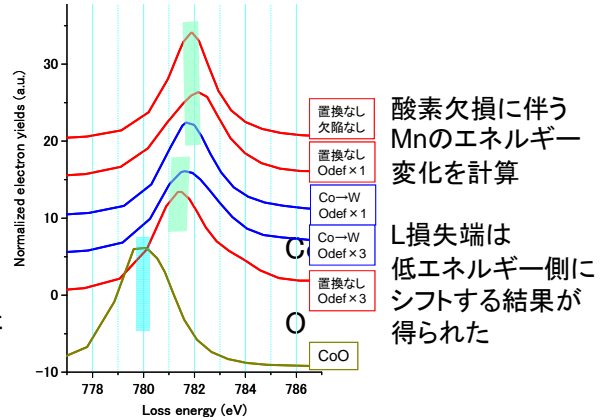
TEM-EELSとは、電子線を固体試料に照射し、透過した電子のエネルギー分析を行うことにより、電子線が固体内で損失したエネルギーを測定し、これを解析することにより固体内部の組成、構造、電子状態を知る分析手法です。透過顕微鏡－電子エネルギー損失分光法(Transmission Electron Microscopy－Electron Energy Loss Spectroscopy)の略です。

TEM-EELSの解析には、構造モデルの構築とそのモデルに基づく多重散乱を考慮したパラメーターの計算とそのパラメータを用いた振動関数解析が必須となります。得られた関数から損失エネルギーを算出し、実測のスペクトルと比較解析します。

ここでは、リチウムイオン電池正極材の3元系層状岩塩型結晶 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ の解析例をご紹介します。正極材活性物質は、劣化にともない酸素欠損が生じ、表面の酸素が化学当量より少なくなることが他の分析等で確かめられています。

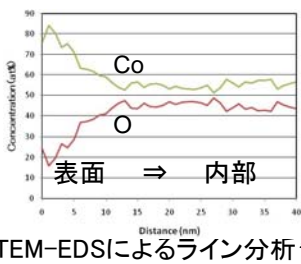


層状岩塩モデル基本構造 劣化によりO(赤)が欠損(黒)したモデル構造

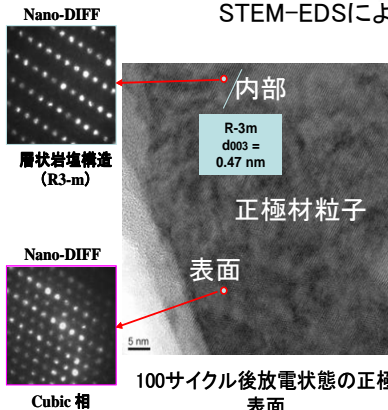


100サイクル試験後の正極材分析で劣化要因を解析

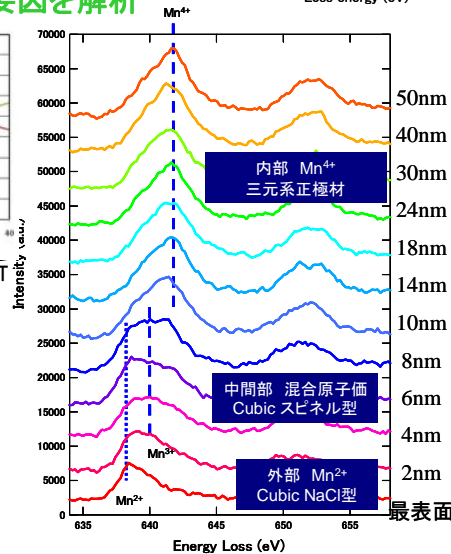
STEM-EDSより表面部は酸素量比が低下していることが明らかで、酸素欠損が生じていることを示しています。



STEM-EDSによるライン分析



100サイクル後放電状態の正極表面
電子線回折でもこの変化が裏付けられます。



Mn $L_{2,3}$ 損失端のEELS ライン分析

TEM-EELSライン分析で、MnのL損失端ピークを結ぶと、内部ではモデル基本構造に相当する高エネルギーの位置となり、10nmより表面に近くなると欠損モデル構造に相当する低エネルギー側にシフトした位置に現れています。この位置は、Cubic結晶によるピークに相当します。表面から深さ10nm程度まで、結晶が変化しています。これが劣化の一因と推定されます。

お問い合わせは、
株式会社コベルコ科研 まで
eigyo@kki.kobelco.com