

●Li イオン二次電池（正極活物質の劣化構造評価）

TN440

Degradation Analysis of Positive electrode Active Material for Lithium-ion Batteries
by TEM

【概要】

分析電子顕微鏡の各種手法を活用することで、リチウムイオン二次電池正極活物質の劣化構造を評価した事例を紹介いたします。

【手法】

充放電サイクル試験後の正極活物質粒子 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$:NCA) を集束イオンビーム (FIB) 加工装置を用いて薄片化し、透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて断面観察しました (図1)。さらに活物質粒子の表層・内部に着目して高分解能 TEM 観察 (HRTEM)、電子線回折、電子エネルギー損失分光法 (EELS) による各種評価を行いました。

【活物質粒子の結晶性評価】

サブミクロンレベルである活物質粒子の結晶性を評価するためには、HRTEM や電子線回折法が有効です (図2)。

粒子内部の電子線回折図形 (図2 (d)) では回折斑点が斜め方向に密に並んでおり、リチウム (Li) 層とニッケル (Ni) + コバルト (Co) + アルミニウム (Al) 層が 0.47 nm の (003) 面間隔で交互に積層する、NCA 本来の層状岩塩構造であることが示されています。一方、粒子表層の電子線回折図形 (図2 (b)) では密な回折パターンが観察されず、Li 層・(Ni + Co + Al) 層の規則周期構造が完全に失われていることが分かりました。粒子表層の高分解能 TEM 像 (図2 (a)) からは、この劣化相の厚さがおおよそ数 nm であることが分かります。

【活物質粒子内のリチウム存在状態評価】

活物質粒子内部でのLiイオン分布を定性的に調べるためには、EELSが有効です。

粒子の表層・内部でEELSスペクトルを取得した結果 (図3)、粒子表層からはLiのK殻吸収端が検出されませんでした。さらに、NiとCoの価数の低下、酸素 (O) の相対濃度の低下などが別の測定データによって確認されたことから、この活物質粒子の表層では充放電サイクル中にLiのインターカレーションが阻害され、酸化ニッケル (NiO) 型の岩塩構造が形成されたと推測されました。

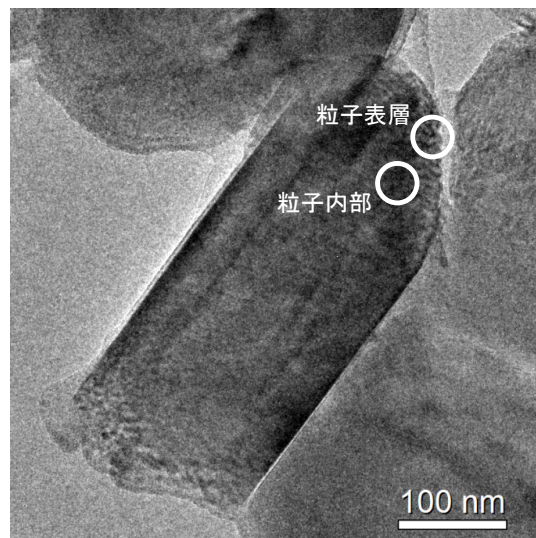


図1 正極活物質の断面TEM像

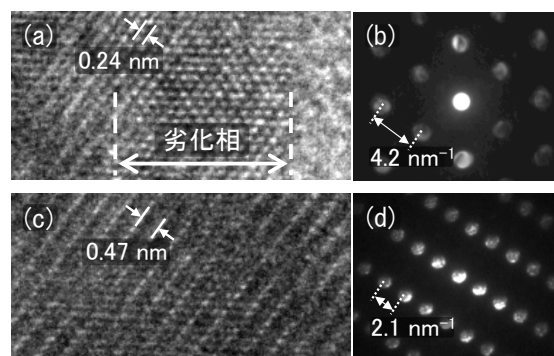


図2 粒子表層の(a)HRTEM像、(b)電子線回折図形、粒子内部の(c)HRTEM像、(d)電子線回折図形

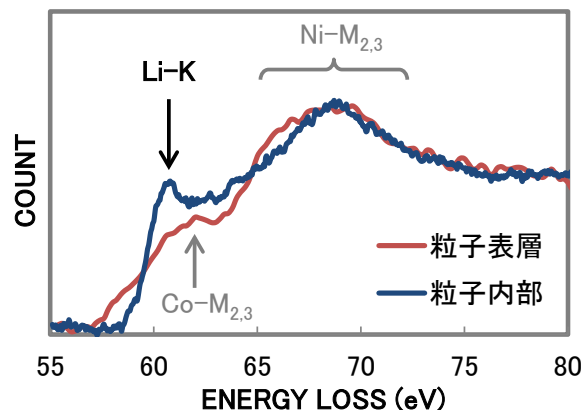


図3 粒子内部・表層で取得したEELSスペクトル