

●Li イオン二次電池 (電解液反応生成物の空間分布)

TN441

Spatial Distribution of Electrolyte Derivatives in a Positive electrode for Lithium-ion Batteries Using STEM-EELS

[概要]

リチウムイオン二次電池の性能劣化原因の一つと考えられている電解液の反応生成物について、その空間分布を電子エネルギー損失分光法 (EELS) により可視化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集合体 (LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂, NCA) を集束イオンビーム (FIB) 加工装置を用いて薄片化し、その断面を高角度散乱環状暗視野-走査透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) により観

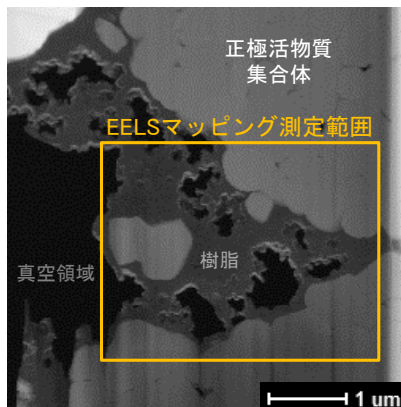


図1 正極材の断面HAADF-STEM像

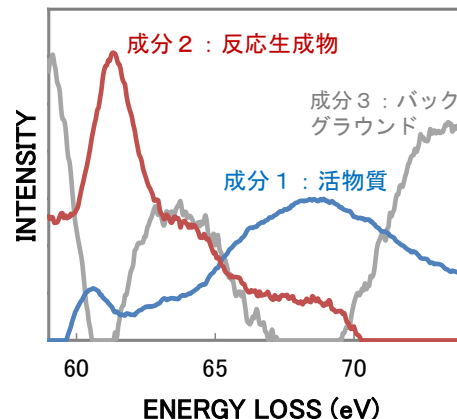


図2 単相成分EELSスペクトル

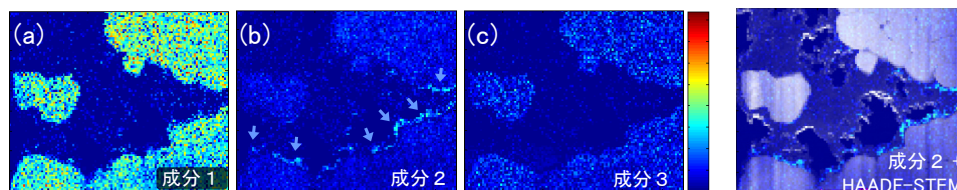


図3 単相成分の相対濃度分布図 (a)成分1: 活物質、(b)成分2: 反応生成物、(c)成分3: バックグラウンド

図4 反応生成物の空間分布

察しました (図1)。さらに、活物質粒子集合体の表層部を含む一部の視野について、EELS マッピング測定と取得データの多変量解析を行い、電解液反応生成物の分布状態を調べました。

[多変量解析による重畳スペクトルデータセットの分解]

今回用いた多変量解析法では、マッピング測定で取得したEELSデータ行列Dを単相成分スペクトル行列Sと相対濃度行列Cの積で表せるとみなし、それらの残差行列Rが最小となるようにS, Cを導出します (図5)。

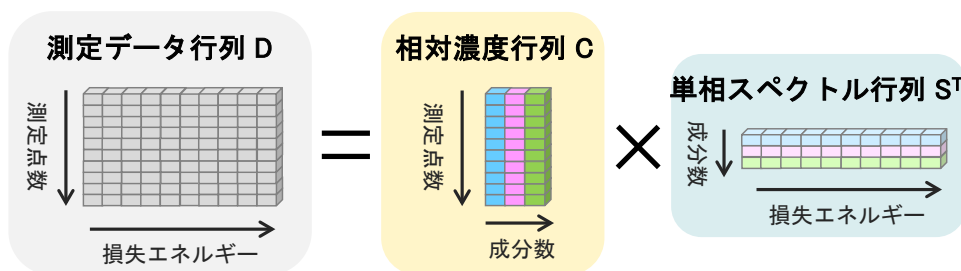


図5 多変量解析で用いるデータ行列モデル (残差行列Rは省略)

この解析法によって分解された単相成分スペクトル (図2) を見ると、成分1は61 eVの比較的鋭いピークと69 eV付近のなだらかなピークを示し、成分2では62 eVに強いピークが認められました。成分1の特徴はNCAに含まれるリチウム (Li) のK殻吸収端とニッケル (Ni) のM_{2,3}殻吸収端に一致し、成分2の特徴は電解液の反応生成物Li_xPO_yF_zに含まれるLi-K殻吸収端と一致します。次に相対濃度分布図を見ると、成分2が正極活物質の表面に付着している様子が明瞭に観察され (図3(b)、矢印)、充放電時のLiイオン移動に影響を与えると推測される電解液反応生成物の空間分布 (図4) を可視化することができました。