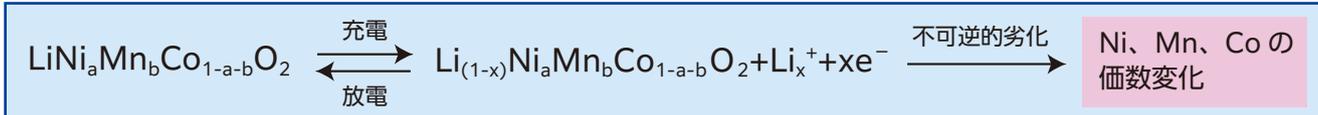


リチウムイオン二次電池 正極活物質表面の金属価数分析 —STEM-EELS—

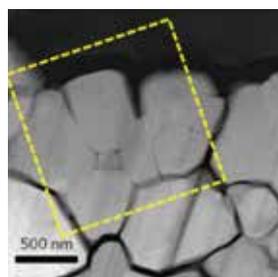
リチウムイオン二次電池ではサイクル試験や保存状況により、電池容量の低下や正・負極の抵抗増加など性能劣化が生じる。この原因究明のため電池内の各部材を解析することは重要である。ここではサイクル試験により容量維持率の低下した電池の正極活物質について解析した事例を紹介する。

▶ 試料

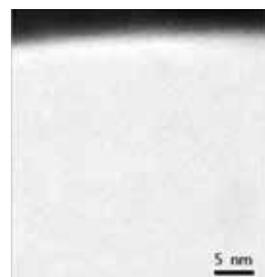
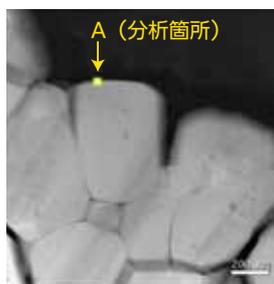
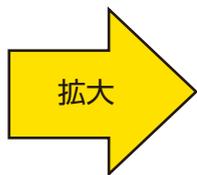
NMC 系正極



▶ HAADF-STEM像 HAADF-STEM (高角度環状暗視野-走査型透過電子顕微鏡)

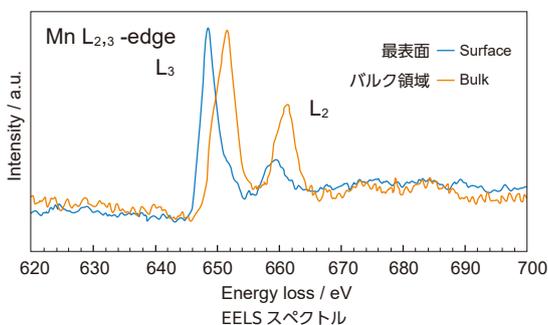


・ 100 nm ~ 数百 nm の一次粒子が観察された

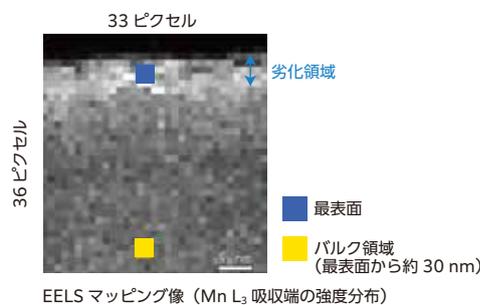


・ STEM 像では明確な形態変化は観察されなかった

▶ STEM-EELSによるMn価数解析 STEM-EELS(走査型透過電子顕微鏡-電子エネルギー損失分光)



- ・ 最表面とバルク領域で EELS スペクトルを取得
- ・ バルク領域に対し、最表面では Mn L_{2,3} 吸収端の低エネルギー側へのシフト、および L₃/L₂ 強度比の増加が確認された
- 粒子表面に低価数成分の生成 (例えば 4 価 → 2 価) が推測された



- ・ 33 ピクセル × 36 ピクセルに分割した各領域にて、EELS スペクトルを取得
- ・ EELS マッピング像を作成
- ・ 最表面 (< 約 5nm) に強度の異なる層が存在

EELS スペクトルの比較および EELS マッピング像から、一次粒子の最表面 (< 約 5nm) に Mn の低価数成分の存在が示唆された

