

STEM-EELS 多変量解析を用いた Li 化学状態マッピング

Chemical State Mapping of Lithium by STEM-EELS/Multivariate Analysis

武藤 俊介^a, 巽 一蔵^a, 近藤 広規^b, 堀淵 嘉代^b, 右京 良雄^b
Shunsuke Muto, Kazuyoshi Tatsumi, Hiroki Kondo, Kayo Horibuchi and Yoshio Ukyo

^a名古屋大学大学院工学研究科

^b(株)豊田中央研究所

要 旨 リチウムイオン二次電池 (LIB) 材料においてリチウムの状態分析が重要であることは論を待たない。我々は STEM-EELS スペクトラムイメージに多変量スペクトル分解法を応用し、標準スペクトルを用いる事なく異なる化学状態毎にその空間分布を可視化する手法を開発した。本稿ではこの手法を LIB 正極のリチウムの状態分析に適用した事例を紹介する。

キーワード：走査透過電子顕微鏡, 電子エネルギー損失分光, スペクトラムイメージ, 多変量解析, リチウムイオン二次電池

1. はじめに

電池は一時超高圧電子顕微鏡の高圧直流電源として検討されたこともある程安定性に優れた特性を持つ一方、低電圧・低容量なためにモバイル機器や小規模な家電に使われることが一般的であった。中でも蓄電池は充電可能な二次電池を指し、自動車の電源供給源としての鉛蓄電池 (いわゆるバッテリー) がその代表としてなじみ深い。環境保全や資源面での要求の高まりから、繰り返し使える蓄電池の需要が広がっている。そこでより軽量かつコンパクトで高容量・高電圧な蓄電池の開発が待ち望まれ、様々な経緯を経て 1991 年に、現在ほとんどのモバイル機器に使われている LiCoO_2 を正極活物質とするリチウムイオン二次電池 (LIB) が登場した¹⁾。さらに石油資源をめぐる世界の様々な思惑が絡み、今や蓄電池産業は再生可能エネルギーの旗手として国家戦略の中に組み入れられつつある。

高性能かつ繰り返し使用に耐える LIB の開発は、材料の研究・開発の範疇である。そこで我々電子顕微鏡技術者に求められるものは、それぞれ異なる材料において充放電の鍵となるリチウム原子の脱離・挿入にともなう諸現象 (拡散, 輸送, 劣化) の解析であろう。実際空間分解能の点で S/TEM 分析を凌駕するものはほとんど無く、今や TEM の標準分析機器となり、軽元素分析に強いことが大きな特徴である電子エネルギー損失分光法 (EELS) はその目的に適っている。しかし具体的な正極活物質や負極などの実用材料を実際に眺めてみると、高密度の欠陥を含む多結晶体によって構成される複合材料であることが多い。従来のナノ領域構造解析

(回折コントラスト, 電子回折, 格子像観察) をこのような試料に広範囲にわたり適用して物性データ収集することは気の遠くなる作業であるばかりでなく、物性解析の手がかりをすべてくまなく洗い出すことは一般的にきわめて困難である。

そこで我々は網羅的データ収集を装置に任せ、得られたデータセットから統計学的手法を応用してスペクトルの海に埋もれた物性を整理抽出するという技術を開発した²⁾。このためには最近のデジタル化された STEM 及び EELS を使ったスペクトラムイメージング (SI) 法がうってつけである。取り込み角を大きく取ることによって (軌道異方性を薄め)、EELS は三次元の局所構造を一次元のエネルギー軸に投影したものとなり、単なる元素分布マッピングでは無く、局所構造を反映した化学結合情報の空間分布図を生成することが出来る。これによって我々は熟練を要する情報取得領域の特定や場所 (結晶粒) 毎の煩雑な試料方位合わせから解放される。

2. 多変量解析によるスペクトル分解と各成分の空間分布可視化^{2~4)}

SI データセットは電子ビームを走査した領域の二次元座標とスペクトルのエネルギー座標の三次元構造を持ち、データキューブと称される。データキューブを展開し、各スペクトルデータを場所の順番に横に並べると二次元の数値行列 \mathbf{X} ができる。もし一本一本のスペクトルデータがいくつかの化学状態に対応する純成分スペクトル $\mathbf{S}_1(E)$, $\mathbf{S}_2(E)$, $\mathbf{S}_3(E)$, ... (列ベクトル) の足し合わせで表されるとすると、 j 番目のスペクトル $X_j(E)$ (行列 \mathbf{X} の第 j 列) は

$$X_j(E) = c_{1j} S_1(E) + c_{2j} S_2(E) + c_{3j} S_3(E) + \dots, \quad (1)$$

^a 〒464-8603 愛知県名古屋市中千種区不老町
2012 年 4 月 12 日受付

と表される。ただし c_{ij} は場所 j で記録したスペクトル $X_j(E)$ に含まれるスペクトル $S_i(E)$ の全体に対する割合（濃度）である。式 (1) を全スペクトルデータについてまとめると次のような行列方程式になる：

$$\mathbf{X} = \mathbf{S}\mathbf{C}^T + \mathbf{E} \quad (2)$$

ただし $\mathbf{S} = [\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3, \dots]$, \mathbf{C}^T は c_{ij} を要素とする行列 \mathbf{C} の転置行列, \mathbf{E} は誤差行列（実験における統計誤差, ノイズなど）である。我々が用いる多変量スペクトル分解法（multivariate curve resolution—alternating least-square: MCR-ALS）アルゴリズムでは, 実験データ行列 \mathbf{X} を与え, 未知の純スペクトル成分 $S_i(E)$ とその濃度を繰り返し最小二乗フィットによって推定する。そのためには含まれる成分数を仮定する必要がある。さらに得られた濃度行列の列ベクトル c_{ij} をもとの位置座標に従って二次元プロットすると i 番目のスペクトル成分の空間分布マップが得られる。こうして何ら先験的情報（標準物質, 参照スペクトルなど）を用いる事無く各スペクトルが代表する化学状態毎に空間分布図ができあがる。これが我々の提唱する「物性画像診断」の概要である²⁾。これらの詳細及び最近の進展については既に本学会誌³⁾ 及び別の所⁴⁾ で紹介したのでそれらをご参照いただきたい。

3. NCA 正極における Li 分析例

LIB 開発の歴史において最初の成功を収め, 現在でも小型モバイル機器に使われている LiCoO_2 に対し, ハイパワー用途でかつ資源コスト面で有利な LiNiO_2 を基本組成とする物質群が広く研究された。その一つとして最適組成が $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ であり, これに安定性を高めるための Al 添加した正極活物質 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を NCA または LNCA と略称する⁶⁾。この物質の自動車関連用途を想定したとき, 夏場の車内温度を模擬した高温使用時の著しい容量低下, 内部抵抗増加が問題点であった⁷⁾。我々は上記の手法を利用した一連の研究において, NCA 正極の高温充放電サイクルにおける劣化過程のマイクロ機構^{8,9)} および Mg 添加による劣化抑制メカニズム^{10,11)} を明らかにしてきた。本稿では特にリチウムの化学状態分析に焦点を絞る。まずサイクル試験前の NCA 正極を FIB で薄膜化し, 一つの活物質二次粒子全体（図 1 (a)）にわたって取得したスペクトラムイメージの解析例から, 何故我々の解析手法が必要かを示す。

3.1 何故 SI 多変量解析が必要か

LIB 正極活物質材料は一般的にリチウムを含む複合遷移金属酸化物（例えば化学式 $\text{Li}_x(\text{TM})_y\text{O}_z$: $\text{TM} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ など, $x + yz = 2z$: v は遷移金属の価数）である。リチウムの化学状態分析のためには Li K 殻吸収端 ELNES を解析するが, いくつかのリチウム及び遷移金属を含む標準物質のスペクトル（図 2）に示されるように, この吸収端の前後に 3d 遷移金属の $M_{2,3}$ 吸収端が重なるためにスペクトル全体の微細構造を取得することが出来ない。実際図 1 (a) の活物質粒子全体の平均スペクトル（プラズモンピークの裾であるプレピーク

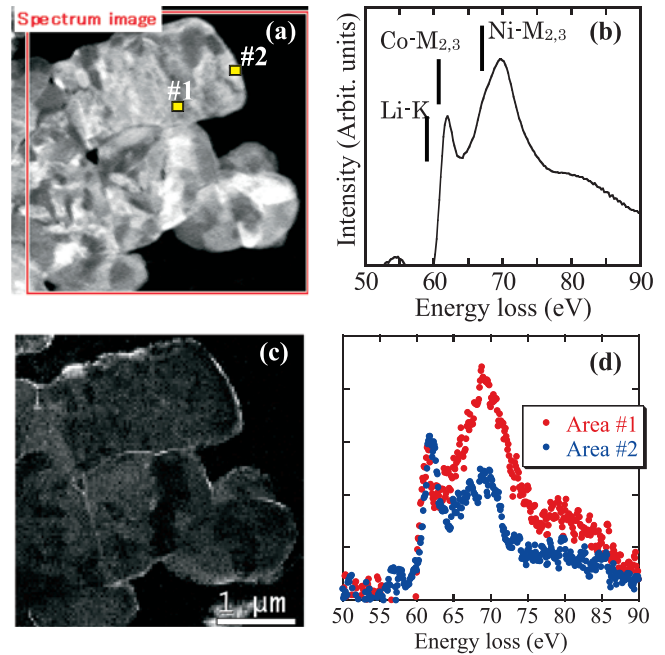


図 1 (a) NCA 正極活物質（サイクル劣化前）二次粒子の ADF-STEM 像。赤枠の部分から STEM-EELS スペクトラムイメージを取得した。(b) この領域全体から取り出した平均 EELS スペクトル。プラズモンピークの裾から Li K 吸収端の立ち上がりまでのバックグラウンドを減算してある。実線は各吸収端の立ち上がり位置を示す。(c) (b) の最初のピーク強度 (60–63 eV) から再構成したエネルギーフィルター像。(d) (a) に示した粒内及び粒表面の二点からそれぞれ抽出した EELS スペクトル。

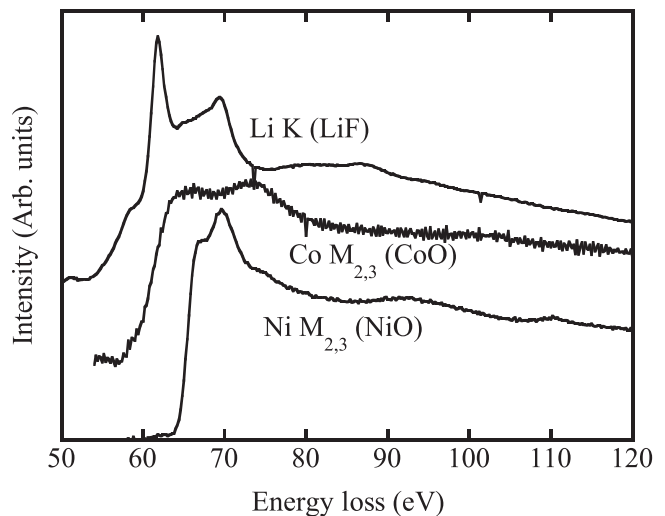


図 2 50–100 eV に存在する Li, Co 及び Ni を含む標準化合物の内殻吸収端スペクトル。

バックグラウンドを引いたもの）を図 1 (b) に示す。ここには Ni 及び Co の $M_{2,3}$ 吸収端が重なっている。最初の鋭いピークが Li K ELNES の一部である。まずこのピークをエネルギースリットで選択して再構成したエネルギーフィルター像を図 1 (c) に示す。この像の一般的解釈は、「表面にリチウム富化相が形成された」であろう。しかし図 1 (a) の粒子表

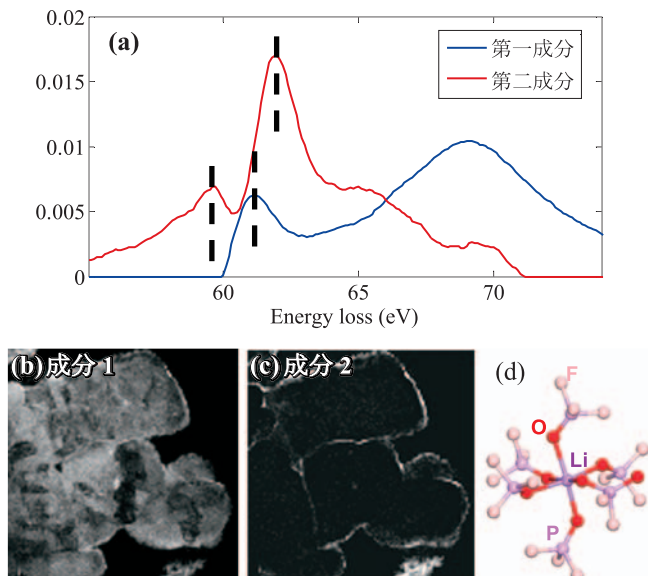


図3 図1の領域から取得したSTEM-EELS/SEIの多変量解析によって抽出されたスペクトル (a) (特徴的なピーク位置を破線で示した) とそれぞれの成分の空間分布 (b, c). (d) 第二成分をうまく説明する生成相の分子構造モデル.

面と内部の一点からそれぞれスペクトルを取り出してみると図1(d)に示すように、実はLi濃度はほとんど変化しておらず、むしろ重なっている遷移金属元素のスペクトル強度が相対的に大きく減少していることが判る。実は後から判ることであるが、試料の厚み方向に複数の化学状態が重なり合っているため、従来の点分析ではそれぞれを分離して正しく測定・定量・解釈することができない。

3.2 NCA 正極の劣化前後における Li 状態分析

そこで改めてこの領域全体から取得したデータキューブにMCR-ALS法を適用した結果を図3に示す。この領域のスペクトルは図3(a)のように元のNCA相(組成が場所によって変化していないため各元素のスペクトルには分解されない)と未知の第二成分の二成分に分離された。この未知相は図3(c)に示すように粒表面に局在しており、スペクトルには主ピークの化学シフト及び元のスペクトルには無い低エネルギー側の裾に特徴的な強度が見られる。この第二成分は、相対量が少ないため点分析ではノイズに紛れて見逃されていたものである。詳細は既報の論文¹²⁾に譲るが、第一原理計算による探索の結果、図3(d)に示したような $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ (電解液 LiPF_6 と同様の構造を持ち、パラメータ x, y, z は局所電荷中性条件で決まる)という化学式で表される分子性物質によって説明されることが判った。これはXPSによる表面分析の報告と合致する¹³⁾。おそらく活物質粒子表面と電解液の反応によって形成されたと考えられ、さらに充放電サイクルによってこの表面相は分解・消失する。

70°C 500 サイクルの充放電を繰り返した後に劣化したNCA正極活物質には、常に表面及び粒界にNiO-like相と呼ばれる岩塩構造を持った物質が形成される^{8,9)}。この劣化相

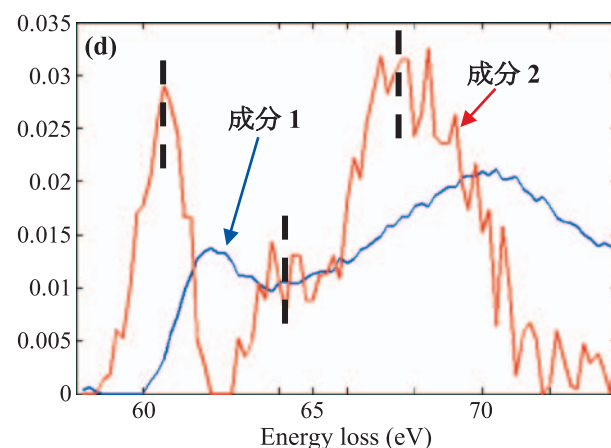
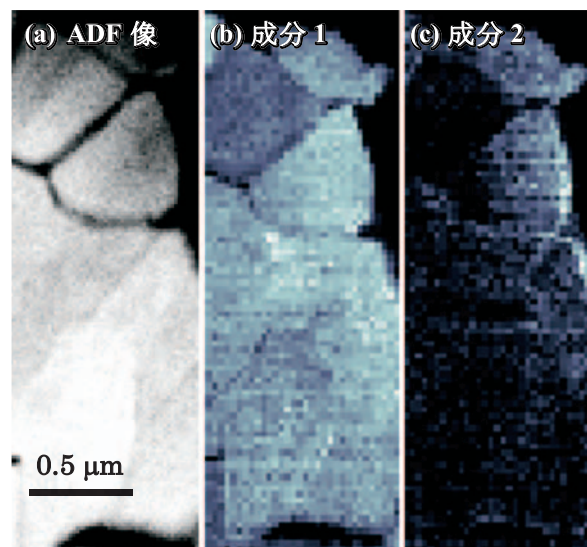


図4 70°C 500 サイクル試験後のSTEM-EELS/SEI多変量解析結果。(a) 環状暗視野像。(b) 第一成分空間分布。(c) 第二成分空間分布。(d) 成分スペクトル。

部分にもリチウムは含まれており、上と同様の手法を適用して化学状態分析を行った。図4に分離されたスペクトルとその空間分布を示す。劣化前の正極では活物質表面に新たな層が付着するように形成されていたのに対し、劣化後では図4(c)に示すように粒子表面から粒子内部へと第二相が形成され、NiO-like相の分布(ここでは紙数の都合上示していない)とほぼ一致する⁹⁾。従って分離された未知相のスペクトルを劣化相と結びつけて解釈することが妥当と思われる。しかしながら図4(d)の第二成分スペクトル微細構造を再現する候補物質を標準物質及び第一原理計算の双方によっても見つけることが出来なかった。

ところが図5に示すように、一方のスペクトルのエネルギー損失軸における拡がり方が他方を外側から囲むように二種のスペクトルが重畳する場合には、一方が元の二つのスペクトルの差スペクトルとして分解されることが判った。これについての数学的な証明は文献9)に示す。然るに図6に示したように、NiO構造においてNiサイトを占めるLiの化学状態が

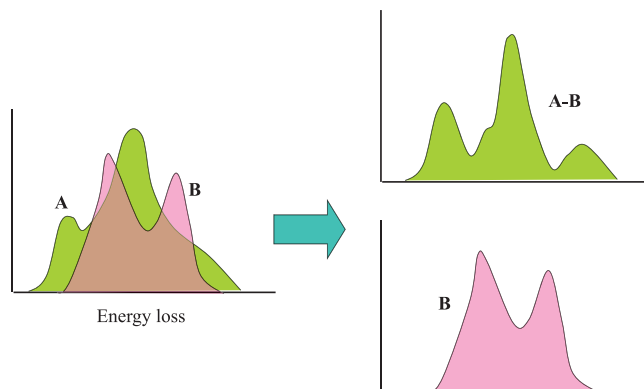


図5 MCR-ALS アルゴリズムでしばしば見られるスペクトル分解の模式図. 各スペクトル成分は面積で規格化している.

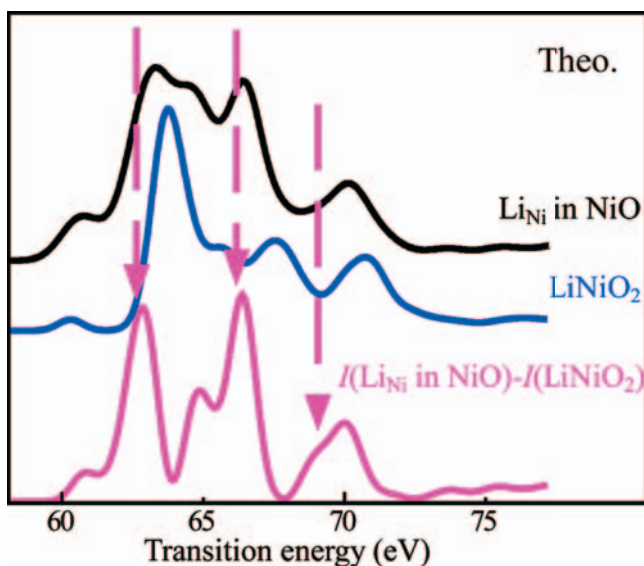


図6 図4 (d) の第二成分を説明する Li K 理論スペクトル. 上から NiO 中の Ni サイトを占める Li, LiNiO₂ 構造中の Li, 及びその二つの差スペクトル. 破線矢印は実験スペクトル (図4 (d)) 中のピーク位置を示す.

ら元の層状構造環境のスペクトルを減算した理論差スペクトルが実験スペクトルの特徴をうまく再現することが判った⁹⁾.

4. 結 び

以上, 最近の多変量解析技法を EELS に応用して LIB 中のリチウム分析を行った事例を紹介した. 空間分布図は, 対応成分のスペクトル強度を非弾性散乱断面積で規格化するこ

とによって空間濃度に変換することができる. また多数のデータを処理することによって, スペクトルの微妙な強度変化の有意性を統計的に判断して抽出するため, たとえノイズに埋もれた微弱な成分でさえ抽出が可能である^{3,4)}. 最後に紹介した例で問題となった差スペクトルの出現は, 最近では NNMF (non-negativity matrix factorization) アルゴリズム¹⁴⁾ の適用によっておおむね解決されている. このような手法は, これまでの S/TEM 分析の概念を大きく変えていく可能性を秘めている. いずれ適当な時期をみてデータ処理プログラムを一般公開したいと考えている.

謝 辞

本研究は文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「機能元素のナノ材料科学」, 基盤研究 A および挑戦的萌芽研究などの援助を受けた.

文 献

- 1) Yoshino, A.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **340**, 425–429 (2000)
- 2) Muto, S., Yoshida, T. and Tatsumi, K.: *Mater. Trans.*, **50**, 964–969 (2009)
- 3) 武藤俊介: 顕微鏡, **46**, 24–29 (2011)
- 4) 武藤俊介: 日本金属学会会報「まてりあ」**51**, 416–423 (2012)
- 5) Wang, J.-H., Hopke, P.K., Hanczewicz, T.M. and Zhang, S.L.: *Anal. Chim. Acta*, **476**, 93–109 (2003)
- 6) Ozuku, T., Ueda, A. and Kouguchi, M.: *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 4033–4039 (1995)
- 7) Sasaki, T., Nonaka, T., Oka, H., Okuda, C., Itou, Y., Kondo, Y., Takeuchi, Y., Ukyo, Y., Tatsumi, K. and Muto, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A289–A293 (2009)
- 8) Muto, S., Sasano, Y., Tatsumi, K., Sasaki, T., Horibuchi, K., Takeuchi, Y. and Ukyo, Y.: *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A371–A377 (2009)
- 9) Kojima, Y., Muto, S., Tatsumi, K., Kondo, H., Oka, H., Horibuchi, K. and Ukyo, Y.: *J. Power Sources*, **196**, 7721–7727 (2011)
- 10) Tatsumi, K., Sasano, Y., Muto, S., Yoshida, T., Sasaki, T., Horibuchi, K., Takeuchi, Y. and Ukyo, Y.: *Phys. Rev. B*, **78**, 045108 (2008) (8 pages)
- 11) Muto, S., Tatsumi, K., Kojima, Y., Oka, H., Kondo, H., Horibuchi, K. and Ukyo, Y.: *J. Power Sources*, **205**, 449–455 (2012)
- 12) Muto, S., Tatsumi, K., Sasaki, T., Kodo, H., Oshuna, T., Horibuchi, K. and Takeuchi, Y.: *Electrochem. Solid-State Lett.*, **13**, A115–A117 (2010)
- 13) Xu, M., Xiao, A., Li, W. and Lucht, B.L.: *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A115–A117 (2010)
- 14) Berry, M.W., et al.: *Comp. Stat. Data Anal.*, **52**, 155–173 (2007)