

EELS を用いた Li 元素マッピング

Li Mapping Using EELS

吉川 純^a, 秋田 知樹^b, 田淵 光春^b, 鹿野 昌弘^b, 辰巳 国昭^b, 香山 正憲^b

Jun Kikkawa, Tomoki Akita, Mitsuharu Tabuchi, Masahiro Shikano, Kuniaki Tatsumi and Masanori Kohyama

^a (独)物質・材料研究機構 先端的共同技術部門^b (独)産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門

要 旨 リチウムイオン二次電池材料の電子顕微鏡解析のニーズが急速に高まってきた。二次電池の開発において電子顕微鏡が最も重要な役割を担うのは、充放電過程における電極活物質内の相変化をマイクロ・ナノ・原子スケールの実空間で明らかにするという点である。本稿では、EELS による Li 元素マッピングの応用例をレビューしつつ、Li 組成の定量化を行ううえで注意すべき点も説明する。また、リチウムイオン二次電池の活物質を評価する際に注意を要する電子線照射効果についても述べる。

キーワード：リチウムイオン二次電池, 電子エネルギー損失分光法, Li マッピング

1. はじめに

二次電池（蓄電池）とは、繰り返し充放電が可能な電池である。特に、リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度（単位質量または単位体積当たりに取り出せる電力）が大きいことから、携帯電話等の小型モバイル機器用電源として広く普及している。現在、電気自動車用電源への応用に向けた開発が進められている。また、昨今の電力供給問題において、二次電池は電力サーバーの役割を担う存在であることから、我が国の産業戦略としても重要な位置づけにある。リチウムイオン二次電池の材料開発が進められるなかで、電子顕微鏡解析の重要度も増してきている。本稿では、電子顕微鏡を用いて分析する側の視点から、電子エネルギー損失分光法 (EELS) による Li 元素マッピング¹⁾ をレビューするとともに、実験や解析をするうえでの注意点も混ぜながら説明する。

2. リチウムイオン二次電池とその材料解析における電子顕微鏡の役割

まず、一般的なリチウムイオン二次電池の模式図を図 1 に示す。主な構成要素として、正極活物質（遷移金属酸化物など）と、負極活物質（グラファイトや $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ など）、両極間でイオン伝導の場となる電解質、両極の接触を防ぐセパレータがある。活物質は結着剤（バインダー）と混ぜて集電体に塗布するが、活物質の電子伝導率が小さい遷移金属酸化物などは、導電助剤（アセチレンブラック等）を添加する。充電時は、外部電圧により、正極活物質（Li 含有遷移金属

酸化物）が酸化される。このとき、酸化に寄与した電子は外部回路を通じて負極側へ移動すると同時に、正極活物質から Li イオンが脱離して電解液中を拡散して負極材料（グラファイト等）へ挿入される（負極は還元反応）。放電時は、逆に負極材料内で酸化反応が正極活物質内で還元反応が進み、負極活物質から脱離した Li イオンが電解液を通して正極活物質に挿入される（電子は外部回路を通じて正極材料へ移動）。電極活物質は、酸化還元反応を生じながら Li イオンを貯蔵・放出し、相変化を起こすことから、電池性能を決める最も重要な構成要素である²⁾。

電子顕微鏡による解析が最も効力を発揮するのは、その電極活物質の Li 挿入・脱離に伴う相変化（結晶構造、組成、電子状態の変化）が空間的にどのように進行していくかを微

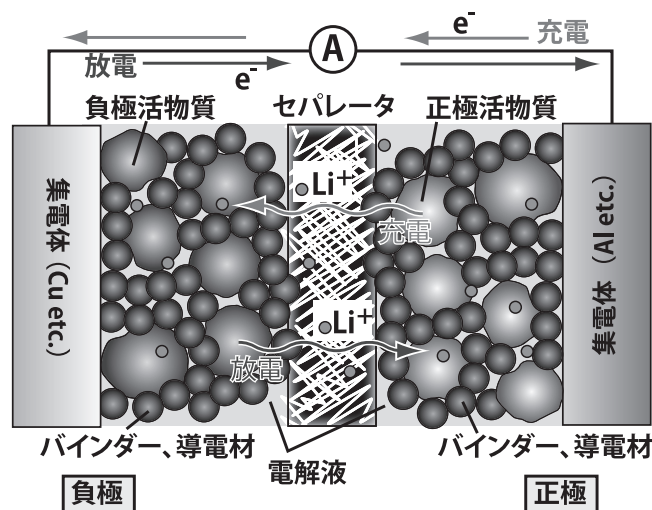


図 1 リチウムイオン二次電池の模式図

^a 〒 305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

TEL: 029-860-4756

2012 年 5 月 15 日受付

視的に明らかにすることであろう。充放電過程における電極活物質の相変化を明らかにすることは、電池性能の充放電メカニズムや劣化メカニズムを理解する上で、極めて重要な意義を持つ。さらに、電子顕微鏡の高い空間分解能を生かして、Li イオンの配位サイトや各種構成元素の化学結合状態を原子コラムごとに抽出できるのも大きな利点である。また、充放電に関わる可逆的な相変化に加えて、副反応による不可逆的な相変化も生じる場合があり、この場合、劣化メカニズムを明らかにして、材料設計・改善の新たな指針を得ることができる。充放電過程における Li 濃度分布変化を調べるには、EELS が有効である。

3. Li 含有遷移金属酸化物の Li-K 吸収端 EELS スペクトルの取り扱い

Li 含有遷移金属酸化物からの Li-K 吸収端は EELS で容易に検出できるが、遷移金属 $M_{2,3}$ 吸収端と近接または重複する点や、体積プラズモン裾野や多重散乱によるバックグラウンド上に現れる点、で Li 含有量の定量化は容易でない。前者に関して、Li-K 吸収端位置は 55 eV である（金属 Li の場合）が、遷移金属元素の $M_{2,3}$ 吸収端位置は、Ti (47 eV), V (47 eV), Mn (51 eV), Fe (57 eV), Co (62 eV), Ni (68 eV) である³⁾。実際には、結晶中の化学結合状態により、各吸収端位置やスペクトル構造が変わるため、注意が必要である。化合物中の Li-K 吸収端は ~60 eV 前後にある。酸化・還元過程で、 $M_{2,3}$ 吸収端のスペクトル構造が変わることもある。例えば、 $LiFePO_4$ の場合、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の場合とで、 $Fe-M_{2,3}$ 吸収端のスペクトル構造に明瞭な違いが現れる⁴⁾。Li 含有量を定量化する際には、遷移金属 $M_{2,3}$ 吸収端のスペクトル構造の変化も考慮する必要がある。後者のバックグラウンド強度に関しては、基本的に、薄い試料で EELS 測定することで、多重散乱の影響を小さくできる。次に、体積プラズモン裾野のバックグラウンド除去を行う必要がある。Chan 等は、 Al_3Li から取得した Li-K 吸収端と $Al-L_{2,3}$ 吸収端 (73 eV) が隣接した EELS スペクトルに対して、体積プラズモンピーク裾野を、べき乗則 $I = AE^{-R}$ で差し引いた結果、約 10 at.% の精度で Li 濃度を定量評価できたと報告している⁵⁾。しかし、筆者が同様な手法で、Li 含有遷移金属酸化物、例えば Li_2MnO_3 に対して実行したところ、 $Li/Mn \cong 0.7$ と見積もられ、この方法は汎用的でないといえる。さらに、Li 含有量が小さくなると、バックグラウンド強度に対する Li-K 吸収端ピーク強度が弱くなり、バックグラウンド除去による定量性の信頼が落ちる懸念がある。我々としては、充放電過程 (Li イオンの挿入・脱離過程) の Li 分布を可視化するという目的があり、Li 含有量が小さくなる充電過程 (Li イオン脱離過程) の正極活物質の状態も考慮に入れる必要がある。微量元素を検出するような場合の簡易的な方法としては、幾つかのデジタル処理効果が検討されてきた^{6,7)}。最も容易なのが、スペクトルの差分処理である⁶⁾。Li 量の定量化 (組成比定量化) に対する解決にはならないが、Li 量の相対的な変化を、充放電過程を通じて検出

するには、実用的である。実際に、二階微分 EELS の Li-K 吸収端を用いた Li 元素マッピングについてレビューする¹⁾。

4. Li 元素マッピング

ここでは、EELS による Li 元素マッピングとして、高容量正極材料 $Li_{1.2}Mn_{0.4}Fe_{0.4}O_2$ (Li_2MnO_3 - $LiFeO_2$)⁸⁾ に応用した例を紹介する。実験としては、Gatan Imaging Filter 搭載の JEM3000F を使い、加速電圧 297 kV で、約 1 nm 径の電子線プローブを 1.5 nm ステップで走査して各位置で EELS スペクトルを取得した。電子線の収束角と取り込み角はそれぞれ、10 mrad, 5 mrad とした。また、各位置での EELS 取得時間は 0.3 s とし、エネルギー分散を 0.1 eV/pix とした。その後、同一領域で、ゼロロスピークを含むスペクトラムイメージを得た。最初に得たスペクトラムイメージの EELS スペクトルを二階微分処理後に、相対厚さによる規格化を行い、図 2 (b) を得た。その後、さらに遷移金属マッピングを行う目的で、 $Mn-L_{2,3}$ 吸収端と $Fe-L_{2,3}$ 吸収端を含む EELS スペクトラムイメージも取得し、図 2 (a) を得た。図 2 (a) の Fe 相対濃度 ($Fe/(Mn + Fe)$ at.%) のゆらぎは、Mn-rich な領域 (Li_2AO_3 ($A = Mn_{1-x}Fe_x$, $x < 0.5$)) と Fe-rich な領域 ($LiAO_2$ ($A = Mn_{1-x}Fe_x$, $x > 0.5$)) の共存を示している。領域 A, B, C での位置の積算 EELS スペクトルを、図 2 (c) に示す。各領域での Fe 相対濃度は、31, 46, 61 at.% である。参照試料として、同様な測定条件下で取得した Li_2MnO_3 と $LiFeO_2$ も図示している。 Li_2MnO_3 から $LiFeO_2$ から至るまで、Fe 相対濃度が大きくなるにつれて徐々にスペクトル形状が変化していることがわかる。Li-K 吸収端ピークは、62 eV 付近と 69 eV 付近に 2 つのメインピークを持っており、結晶中にカチオンとして存在する特徴を表している⁹⁾。図 2 (d) は二階微分後の EELS スペクトルであり、プラズモン裾野のなだらかなバックグラウンドは除去され、各ピークが明確になっていることがわかる。Li のマッピングには、遷移金属の $M_{2,3}$ 吸収端から遠い、高エネルギー側のピーク強度を Z 値 (図 2 (d) のスペクトル B に示す、極大値と極小値の差) として定義し、この値の強度分布としてマッピングしたものが、図 2 (b) である。粒子の縁では正確性を欠くが、Mn-rich 領域と Fe-rich 領域における Li 濃度の違いもわずかに識別できる (図 2 (b))。図 3 は、初回充電中途の正極活物質 $Li_{1.2-z}Mn_{0.4}Fe_{0.4}O_2$ ($z = 0.47$) 粒子の Fe 相対濃度マップ (図 3 (a)) と Li 濃度マップ (図 3 (b))、そして、代表位置での EELS スペクトル (図 3 (c)) と EELS 二階微分スペクトル (図 3 (d)) を示している。Li 濃度マップは、充電前の場合と同様に、EELS 二階微分スペクトルの Li-K 吸収端の高エネルギー側ピーク強度を用いている。Mn-rich 領域、Fe-rich 領域ともに、Li 脱離前 ($z = 0$) と比べて、Li-K 吸収端強度が (遷移金属 $M_{2,3}$ 吸収端強度に対して相対的に) 弱くなっていることが確認できる。もともと Li 量の少ない Fe-rich 領域の Li 濃度が小さくなっており、これは充電前半で Fe^{3+} が酸化され Li が脱離するという電池反応とも対応している。以上のように、二階微分を用いれば半定量的ではあ

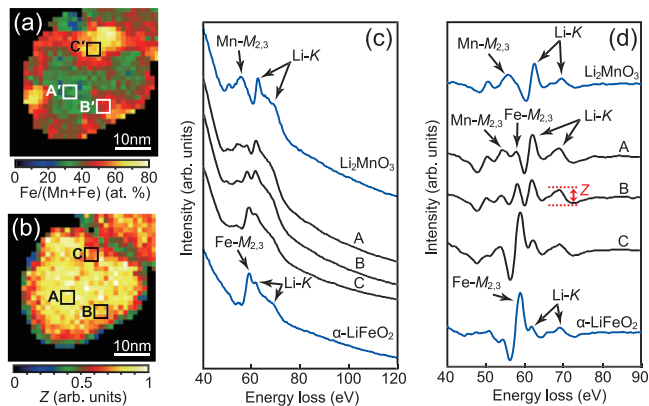


図2 充電前 (Li脱離前) の $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ 粒子の, (a) Fe 相対濃度 ($\text{Fe}/(\text{Mn} + \text{Fe})$ at. %) マップ, (b) Li 濃度マップ, (c) 領域 A, B, C に対応する EELS スペクトルと参照試料 Li_2MnO_3 と $\alpha\text{-LiFeO}_2$ の EELS スペクトル, (d) (c) の各スペクトルの二階微分. 図は文献 1) から抜粋 (米国電気化学会より転載許可).

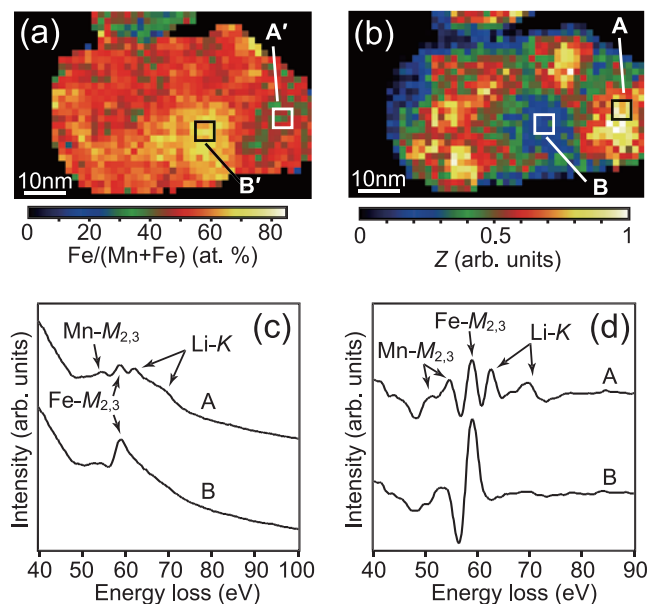


図3 充電中の $\text{Li}_{1.2-z}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ ($z = 0.47$) 粒子の (a) Fe 相対濃度 ($\text{Fe}/(\text{Mn} + \text{Fe})$ at. %) マップ, (b) Li 濃度マップ, (c) 領域 A, B に対応する EELS スペクトル, (d) (c) の各スペクトルの二階微分. 図は文献 1) から抜粋 (米国電気化学会より転載許可).

るが, Li イオン濃度の変化を可視化することができる. 初回充放電の電池反応に関しては, 文献 10) に総括してあるので, 参照されたい.

5. Li 含有遷移金属酸化物における電子線照射の影響

Li 含有遷移金属酸化物は, 電子線損傷が大きな問題となる場合がある. 特に, STEM のように電流密度が大きくなる場合は, 試料に電子プローブ径程度の穴が開いたり, 窪みができたりして, 正確な計測ができない場合がある. これは, Li 含有遷移金属酸化物が, 軽元素である Li で構成されていることや, 一般に導電率が低いことが要因であると考えられ

る. 電子線損傷は, 試料を構成する元素の原子番号や化学結合状態などに依存し, 損傷機構からいえば, 弾性散乱 (入射電子と陽イオンの相互作用) による弾き出しやスパッタリングによる損傷, 非弾性散乱 (入射電子と結晶中電子との相互作用) による放射性崩壊, そして帯電効果による損傷などに分類される¹¹⁾. 弾き出しやスパッタリングは, 原子番号が小さくなるほど起きやすい傾向にあるが, 各材料中の元素ごとに電子線の加速電圧依存性があり, 特に軽元素では注意が必要である. 例えば, Al_3Li への電子線照射効果において, Al 原子の弾き出し散乱断面積は, 閾値電圧 190 kV 以上において加速電圧の増大とともに大きくなるのに対し, Li 原子の弾き出し散乱断面積は, 閾値電圧 30 kV として 60 kV 付近で最大となり, 加速電圧の増大とともに小さくなる¹²⁾. この場合, 80 kV よりも, 300 kV の加速電圧の方が Li 原子の弾き出しによる電子線損傷は小さい. 放射性崩壊としては, 例えば遷移金属酸化物で知られる現象に, 遷移金属元素と隣接酸素で起きるオージェ過程があり, 酸素原子が中性もしくは正電荷を帯びた結果, 弾き出される. 3d 軌道に電子が存在しない場合は, 隣接酸素から直接, 遷移金属元素 3p 軌道の正孔への電子遷移が起こりうる^{11,13)}. 帯電効果は, 電子線ビームの電流密度が大きく (閾値が存在), 導電率が低いほど顕著になり, 照射領域境界に生ずる電界によって Li イオンなどの陽イオンが引き寄せられ, 試料破壊が起こりうる¹¹⁾. 半導体や金属等の導電率の高い結晶では, 弾き出しやスパッタリングによる損傷が支配的であるが, 絶縁体に近い導電率の低い結晶では, 帯電の影響が大きくなってくる¹¹⁾. 電子線損傷の影響は, 各 Li 含有遷移金属酸化物に依存するが, 分析において加速電圧と電流密度を最適化する必要があるように思われる. そのうえで, 電子線総照射量を減らすなどの対策が必要である. Li 含有遷移金属酸化物における, 電子線照射効果の詳細な理解も待ち望まれる.

6. おわりに

本稿では, 透過電子顕微鏡でリチウムイオン二次電池を解析する意義と, その一例として, Li 元素マッピングの紹介と, 電子顕微鏡解析するうえでの照射損傷の影響など注意すべき点について説明した. 今後, Li 濃度の定量解析技術の進展が期待される.

謝 辞

充放電測定等をして頂いた産業技術総合研究所の鍋島洋子氏に感謝いたします. 本研究は, 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) からの受託研究「Li-EAD プロジェクト—高容量・低コスト新規酸化物正極材料の開発—」の中で行われました. NEDO 関係各位に深く感謝いたします.

文 献

- 1) Kikkawa, J., Akita, T., Tabuchi, M., Shikano, M., Tatsumi, K. and Kohyama, M.: *Electrochem. Solid-State Lett.*, 11, A183–A186 (2008)

- 2) 小久見善八 (編): リチウム二次電池, オーム社 (2008)
- 3) Egerton, R.F.: *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 2nd ed., Plenum, New York (1996)
- 4) Moreau, P. and Boucher, F.: *Micron*, **43**, 16–21 (2012)
- 5) Chan, H.M. and Williams, D.B.: *Phil. Mag. B*, **52**, 1019–1032 (1985)
- 6) Michel, J., Bonnet, N., Wagner, D., Balossier, G. and Bonhomme, P.: *Ultramicroscopy*, **48**, 121–132 (1993)
- 7) Michel, J. and Bonnet, N.: *Ultramicroscopy*, **88**, 231–242 (2001)
- 8) Tabuchi, M., Nabeshima, Y., Shikano, M., Ado, K., Kageyama, H. and Tatsumi, K.: *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A638–A648 (2007)
- 9) Wang, G., Graetz, J., Moreno, M.S., Ma, C., Wu, L., Volkov, V. and Zhu, Y.: *ACS Nano*, **5**, 1190–1197 (2011)
- 10) Kikkawa, J., Akita, T., Tabuchi, M., Shikano, M., Tatsumi, K. and Kohyama, M.: *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A760–A768 (2011)
- 11) Egerton, R.F., Malac, P. and Li, M.: *Micron*, **35**, 399–409 (2004)
- 12) Rossell, M.D., Erni, R., Asta, M., Radmilovic, V. and Dahmen, U.: *Phys. Rev. B*, **80**, 024110 (2009)
- 13) McCartney, M.R., Crozier, P.A., Weiss, J.K. and Smith, D.J.: *Vacuum*, **42**, 301–308 (1991)