

分析電子顕微鏡によるチタン酸リチウムの電子線照射還元の評価

Characterization of the electron beam damage of lithium titanium oxides by analytical transmission electron microscopy.

産総研 ○橘田 晃宜, 田中 真悟

AIST ○Mitsunori Kitta and Shingo Tanaka

E-mail: m-kitta@aist.go.jp

【はじめに】

チタン酸リチウムは環境エネルギー技術に貢献するセラミックスとして広く利用されている。中でもスピネル構造の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と単斜晶の Li_2TiO_3 に関して、前者はリチウムイオン電池の負極材料として[1]、後者は国際熱核融合炉のトリチウム増殖用ブランケットとして利用されている[2]。これら二種類のチタン酸リチウムは、何れもその結晶構造の安定性が重要であるとされている。しかしながら、構成元素であるチタンが最高価数の 4 価を取るため、結晶変質の一種として酸素脱離を伴った還元反応が起こりうると考えられる。ここで、等しい酸化状態を有するこれらのチタン酸リチウムにおいて、その安定性を比較することは興味深い。本研究では電子線照射下における酸素脱離に関して、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と Li_2TiO_3 の安定性を分析電子顕微鏡によって比較評価したので報告する。

【実験方法】

二種類の結晶の安定性を同一条件下で比較するために、本研究では $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と Li_2TiO_3 の混晶からなる薄片基板を作製し、試料として用いた。測定は透過型分析電子顕微鏡 (TITAN³™ G2) の STEM モードで、300 kV の加速電圧で行った。はじめに $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 界面近傍の領域において、STEM ビームによる照射スキャンを行い、引き続き同領域に対して電子エネルギー損失分光 (EELS) によるスペクトラムイメージングを行った。EELS スペクトルの取得は Gatan Imaging Filter (QUANTUM, GATAN) によって行い、データの解析は Digital Micrograph (GATAN) を用いて行った。

【結果と考察】

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と Li_2TiO_3 の界面付近で電子線照射エリアを含んだ領域のスペクトラムイメージを取得した。図は EELS の O-K edge の積分強度を Ti-L edge の積分強度で規格化して示した酸素濃度の再構成イメージである。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と Li_2TiO_3 では O / Ti 比はそれぞれ、2.4 と 3 となるが、図の各々の領域ではそれらの値の差に対応したコントラストが確認できている。画面中央の正方形のコントラストは電子線照射によって試料が変質したことを示しているが、酸素強度の減少の程度は $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 領域のほうが Li_2TiO_3 領域に比べてより顕著であった。以上より、同一の電子線照射条件下では、 Li_2TiO_3 に比べて $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の方が、より酸素脱離を起こしやすいことが明らかとなった。このような電子線照射下における還元安定性の差はこれらの結晶構造の差異に由来すると考えられた。

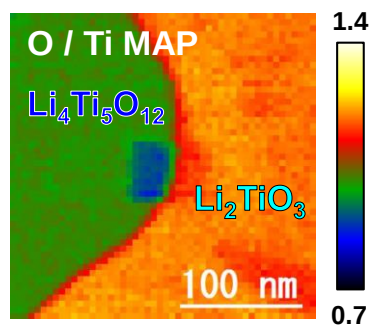


図 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相と Li_2TiO_3 相の界面で取得した O / Ti 強度のマッピング像。カラーバーは線形スケールで示されている。

【参考文献】

- [1] N. Takami, H. Inagaki, et. al., J. Power Sources 244 (2013) 469-475.
- [2] J.G. van der Laan, H. Kawamura, et. al., J. Nuc. Mater. 283 (2000) 99-109.