

TEM-NBD-Map 法による Li イオン二次電池正極材の結晶構造解析

Crystal structure analysis of lithium ion rechargeable battery cathode materials

by the TEM-NBD-Map method

(株) 東ソー分析センター¹, °関根 洋平¹, 中村 和人¹

TOSOH Analysis and Research Center Co.,Ltd.¹, °Youhei Sekine¹, Kazuto Nakamura¹

E-mail: sekine@tosoh-arc.co.jp

【概要】 層状岩塩型構造を持つ Li 過剰 MnNi 複合酸化物は、次期高容量 LIB 正極材として期待されている。この材料は構造の不規則性が充放電性能に影響するため、透過電子顕微鏡 (TEM) による微小部の結晶構造解析が求められている。従来から、TEM では Nano Beam Diffraction (NBD) という電子線プローブを数 nm に絞った状態での回折パターン取得により、微小部の結晶構造解析が行われてきた。これを応用した TEM-NBD-Map 法は、プローブ走査による電子回折パターンのマッピングにより、結晶構造分布評価が可能である。この手法を Li 過剰 MnNi 複合酸化物に適用し、一次粒子内の不規則構造の観察とその結晶構造解析および分布評価を行った。

【測定】 合成した Li 過剰 MnNi 複合酸化物を用いて集束イオンビーム (FIB) 法により TEM 試料を作製し、TEM 観察、NBD-Map を行った。TEM 観察から、一次粒子内に積層欠陥の存在が確認され、不規則構造が存在していることが分かった。不規則構造部分の NBD-Map では、Fig.1 a に代表される回折パターンが得られ、Monoclinic の[100],[110],[1-10]入射及び Cubic[211]入射パターンが混在していることが分かった。そこで、Fig.1 a に示したスポットを用いて疑似的に暗視野像を結像させた結果、Fig.1 c の像が得られた。

【結果】 TEM-NBD-Map 法が、一次粒子内の不規則構造とその結晶構造解析に有効な手法であることを明らかにした (Fig.1 b,c)。本手法は、充放電後の試料にも適用が可能であり、今後の電池性能評価への応用が期待できる。

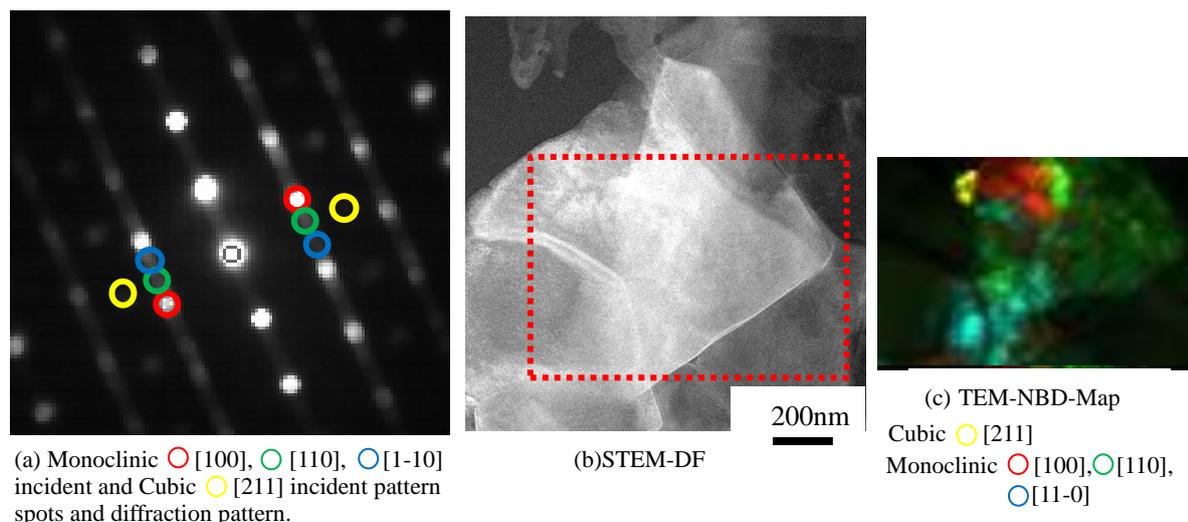


Fig.1 TEM-NBD-Map analysis result of LIB cathode active material

(a) diffraction pattern (b) STEM-DF (c) TEM-NBD-Map

【謝辞】 本研究の一部は、物質・材料研究機構 電子顕微鏡ステーションのオープンラボプログラムを利用して実施致しました。