

三元系リチウムイオン電池正極材 $\text{Li}(\text{Ni-Co-Mn})\text{O}_2$ の 雰囲気遮断によるSEM(EDX)-SSRM(電気抵抗)観察

SHEET No. 013

製品： 環境制御型原子間力顕微鏡 AFM5300E, ハイブリットイオンミリング装置 IM4000Plus, 超高分解能電界放出型走査電子顕微鏡 SU8240 + エネルギー分散型X線分析装置 X-Max150(Oxford Instruments社製)

背景および目的

リチウムイオン電池の電極等、高活性な元素を含む材料の場合、観察、分析には大気非暴露であることが望まれます。本稿では、雰囲気遮断試料搬送システムを用い、車載用として注目される三元系リチウムイオン電池正極材 $\text{Li}(\text{Ni-Co-Mn})\text{O}_2$ に対して、イオンミリング断面加工、FE-SEM(EDX)および走査型広がり抵抗顕微鏡(SSRM)による観察、分析を大気非暴露で行った事例を紹介します。

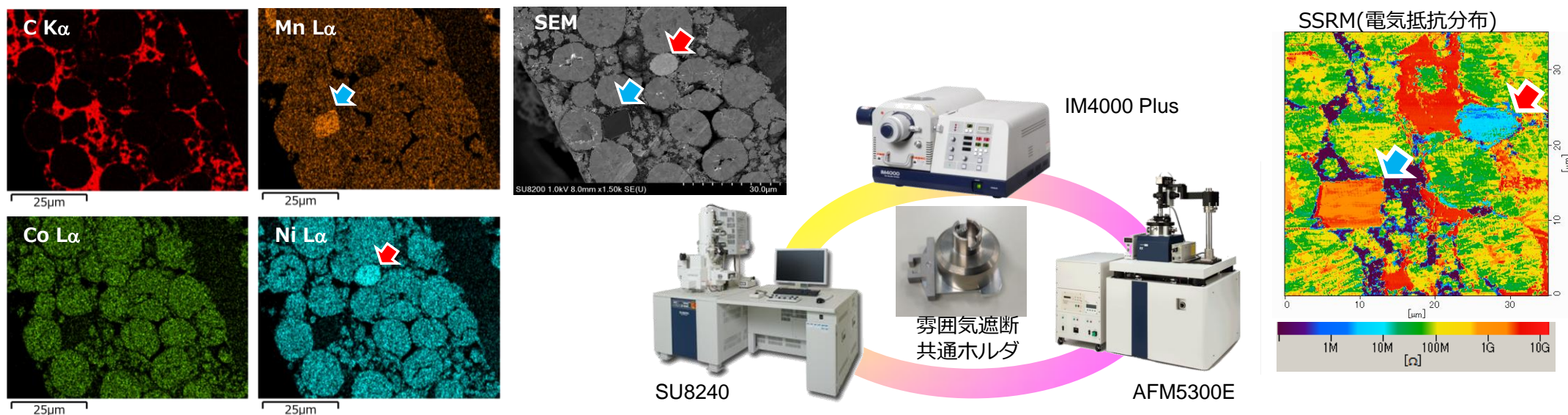


図1 リチウムイオン電池正極材の雰囲気遮断イオンミリング断面加工-SEM(EDX)-AFM(SSRM)の概要と観察・分析結果

結果

図1に、SEM像とEDX元素マッピング、SSRMによる電気抵抗分布の同一箇所観察、分析結果を示します。EDXの結果から、正極活物質にはNi、Co、Mnが含まれている事が分かります。また、活物質の間には導電助剤である炭素Cが存在している事が分かります。このような含有元素の違いがSEM像のコントラストやSSRM像にも表れています。特に、赤と青の矢印で示した部位は、組成、SEMコントラスト、電気抵抗が周囲と大きく異なっています。

図2に、SEM像とSSRM像の重ね合せ解析結果を示します。SSRMの測定値は、観察領域の材質および内部構造（導電パス）を反映した抵抗値です。特徴的な部位の抵抗値を図中に示しました。活物質の多くが100 M Ω 程度であるのに対し、図1の赤と青の矢印で示していた部位では、Mnリッチな活物質は1 G Ω 、Niリッチな活物質は10 M Ω と、桁違いの電気抵抗値が計測されており、SEMコントラストも著しく異なっています。また、炭素Cを主成分とする導電助剤は100 k Ω 程度の低抵抗ですが、SEMコントラストで導電助剤に近いコントラストであっても、10 G Ω の高抵抗を示す部位も観察されています。このような知見は、雰囲気遮断で同一箇所のSEM-SSRM観察を行わない限り、得ることのできないものです。

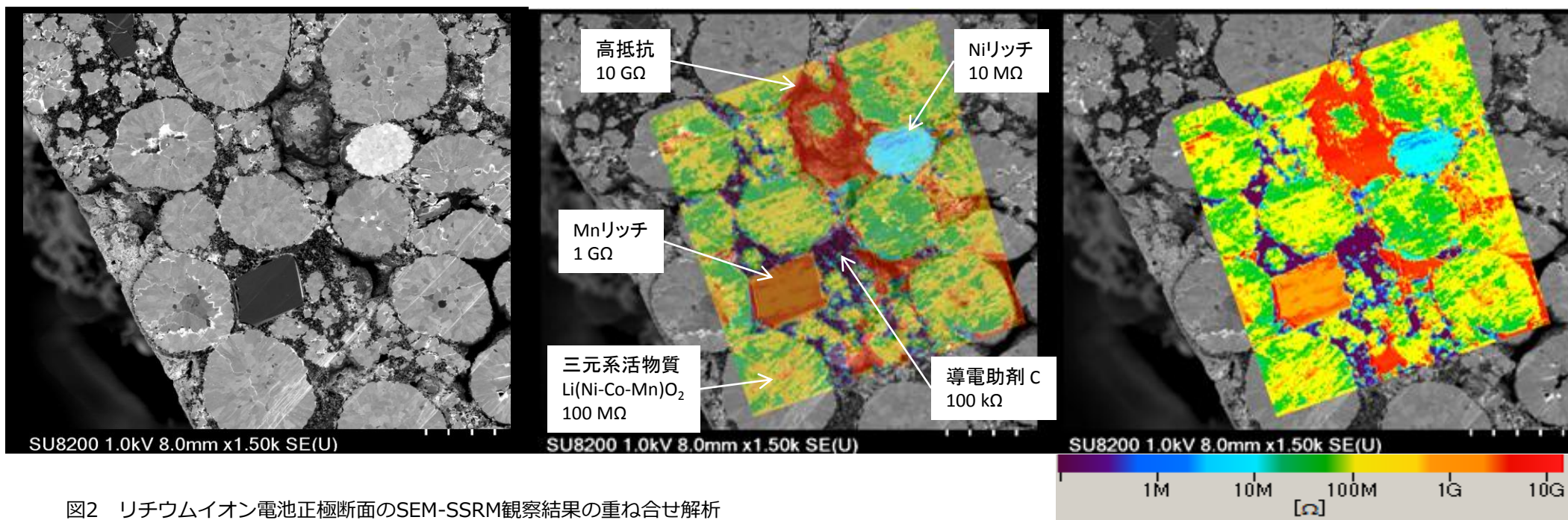


図2 リチウムイオン電池正極断面のSEM-SSRM観察結果の重ね合せ解析
画像重ね合せ検証用ソフトAZblend (<https://www.astron.co.jp/azblend.html>) 使用

執筆者： 日立ハイテクサイエンス 応用技術部 辻川葉奈
日立ハイテクノロジーズ アプリケーション開発部 檀紫