



# High-Ni系正極活物質表面の変質領域の化学状態分析

STEM-EELSにより大気非暴露試料の組織および化学結合状態を評価いたします。

## 硫化物系全固体リチウムイオン二次電池のSTEM-EELSによる観察例

High-Ni(高容量)系正極活物質を用いた電池では、サイクル劣化に伴い、活物質表面に層状の変質領域が形成されます。硫化物系全固体リチウムイオン二次電池を大気非暴露環境下で取り扱い、FIB<sup>※1</sup>加工装置を用いてSTEM<sup>※2</sup>観察用薄膜試料を作製できます。その変質領域をSTEM法で観察し、変質領域を可視化した例を図1に示します。厚さは不均一で5nm程度であることがわかります。また、一般的に活物質表面の変質層はバルクと比べNi価数が低下することが知られています。価数低下は、EELS<sup>※3</sup>によるNi-L端スペクトルのピークシフトから評価でき、変質領域は5nm程度であることが推定されます(図2)。

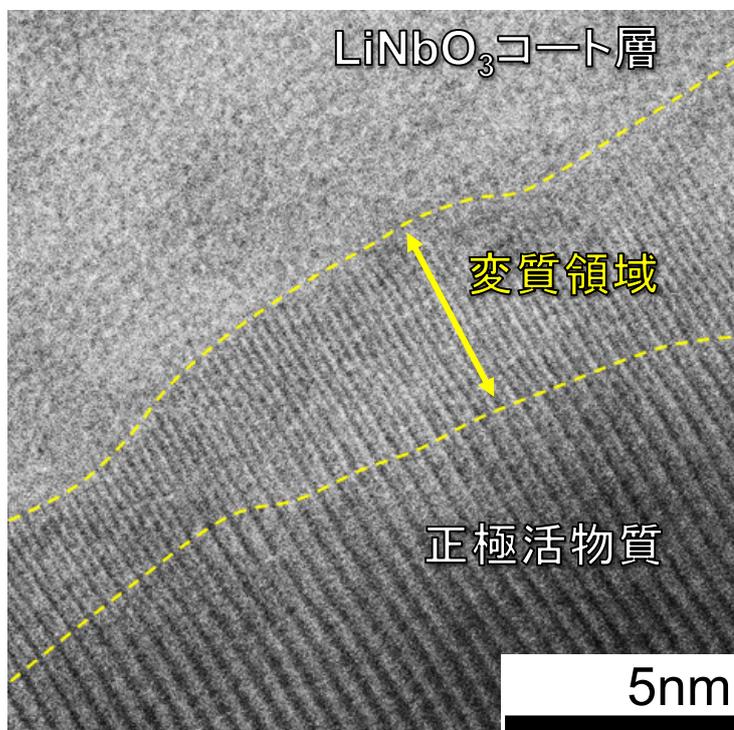


図1 正極活物質表面のSTEM像  
\* 黄色破線で変質領域を示す。

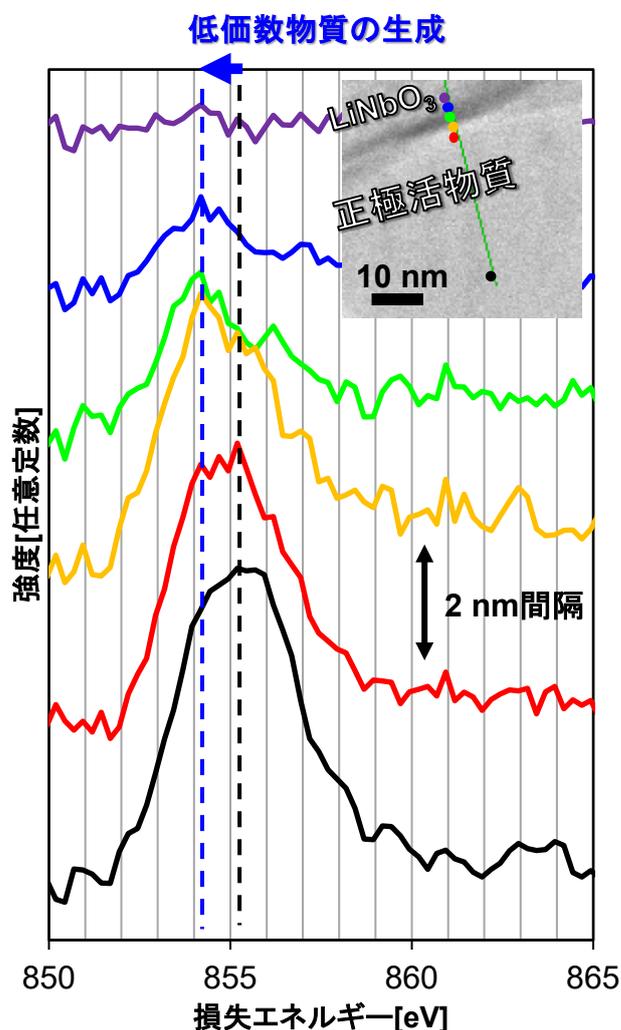


図2 EELS分析位置を示すSTEM像およびNi-L端のEELSスペクトル

\* 分析点を丸印で示す。図形の色とスペクトルの色が対応。  
黒丸がバルク、赤丸から紫丸の分析点は2 nm間隔。  
分析時部プローブ径: 1 nm以下

※1集束イオンビーム (Focused-Ion Beam: FIB)

※2走査透過電子顕微鏡

(Scanning Transmission Electron Microscope: STEM)

※3電子エネルギー損失分光法

(Electron Energy Loss Spectrometry: EELS)

