走査型透過電子顕微鏡の電子エネルギー損失分光によるリチウム分布像

秋田 知樹^{*1}・田口 昇^{*1}

Lithium Distribution Maps by Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM)-Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS)

Tomoki AKITA^{*1} and Noboru TAGUCHI^{*1}

^{*1}Research Institute of Electrochemical Energy National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
1-8-31 Midorigaoka, Ikeda-shi, Osaka 563-8577, Japan

(Received April 15, 2015, Accepted June 16, 2015)

Detection of lithium in local area of materials is important subject for the development of electrode materials for Li-ion batteries. Electron energy loss spectroscopy (EELS) with scanning transmission electron microscopy (STEM) is powerful technique to investigate the materials for Li-ion batteries. STEM-EELS has high spatial resolution and high sensitivity for Li and Li compounds. Practical methods to visualize the Li distribution in electrode materials using STEM-EELS spectrum imaging method are reviewed. Applications of STEM-EELS method to the analyses of oxide coated LiCoO₂ were also presented briefly.

1. はじめに

リチウムイオン二次電池は、ノートパソコンや携帯電話、スマートフォン等の移動体電源として広く普及している。電気自動車用等の電源への応用に向け、高エネルギー密度（高容量・高作動電位）かつ低コストな電池を実現するために、より高性能な遷移金属酸化物系正極材料の開発が精力的に進められている¹⁻⁴。新規電池の開発が進む一方で、多くの場合、充放電機構のミクロスコピックな描像など、材料の基礎研究に関する部分は十分に進んでいない面もある。実際の電池に電極材料として用いられる粉末粒子である正極材料の物性評価には、X線回折（X-Ray Diffraction, XRD）やX線吸収分光（X-ray Adsorption Spectroscopy, XAS）等を用いた粒子全体の平均情報を与える手法が一般的に使われてきた。しかし、電極材料のナノ粒子化や複合化が盛んに行われるようになり、電池性能を決めるナノ領域の物性や現象の理解が重要な課題となっており、平均情報を与える従来の分析手法と高い空間分解能での分析とを相補的に用いた分析評価が望まれている。

電子顕微鏡を用いた、電子エネルギー損失分光法（Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS）ではリチウムを分析することが可能であり、電池材料の分析に広く応用されることが期待される。もちろん、電子顕微鏡装置を用いるので電子顕微鏡の高分解能観察、電子回折パターン観察とともに分析を行えることは、実用材料の分析に重要な評価手法であるといえる。また、電子顕微鏡では、マイクロメートルスケールから、原子スケールまで空間スケールに対するダイナミックレンジが広いことと、材料の様々な場所に容易にアクセスできることは他の分析手法にはない大きな特徴であるといえる。例えば電池の電極材料の分析では10-100 μm程度の活物質の凝集体（2次粒子）のみならず、100 nm程度の微粒子（1次粒子）の界面や表面に露出した微粒子、導電助剤に

接している粒子などを選択することができ、マイクロメートルスケールから原子レベルまでの分析を行うことが可能である。最近の電子顕微鏡では、収差補正技術の普及と分光器の高感度化などにより、0.1 nm以下の電子プローブで原子レベルでの組成分析、電子状態分析などが可能となってきた⁵⁻⁷。もちろんこれらの技術は、最先端の技術であって、電池材料を扱っている研究現場で定常的に用いられるためには、さらなる装置開発、手法開発が必要である。本稿ではリチウムの空間分布を得る手法の一つである、走査型透過電子顕微鏡（Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM)-EELS法について、これまでに得られている結果について述べる。特に比較的簡便に行えるリチウム分布を得るための手法についての概要を紹介して、実際の電池材料の評価に応用した測定例について紹介する。

2. 走査型透過電子顕微鏡（STEM）-電子エネルギー損失分光法（EELS）

透過型電子顕微鏡を用いた材料の局所分析にはSTEMとEELSやエネルギー分散型X線分光法（Energy Dispersive Spectroscopy, EDS）が広く用いられており、電子顕微鏡の持つ高い空間分解能とともに局所領域での組成分析が可能である。特に環状暗視野（Annular Dark Field, ADF)-STEM-EELS, EDSの組み合わせは局所領域の分析を行う上で実用上使いやすく、様々な材料分析に広く用いられている。Fig. 1に示したSTEM-EELS, EDSの概念図のように、細く絞った電子線で試料を走査し、高角散乱した電子の強度を検出することにより、ADF-STEM像として試料の拡大像を形成し、分光器では透過電子のエネルギーを分光してEELSスペクトルを得る。特性X線を検出してEDS測定も同様に行え、EELS-EDSによる相補的な分析も可能である。

最近ではコンピュータのデータ処理能力の高速化と高容量化によりこのような分析、元素分布像の取得にはSTEMをベースとしたスペクトラムイメージング法⁸が広く用いられるようになってきている。これはSTEMにより試料を電子線で走査するとともに、試料の各点でのスペクトルを取得し、

^{*1} 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 電池技術研究部門（〒563-8577 大阪府池田市緑丘 1-8-31）

X-Yの空間情報を得るとともに、EELS または EDS などのスペクトル情報を加えた 3 次元のデータキューブを得る手法である。この手法では、測定したデータから、元素分布像などの必要な情報を抽出してデータ解析を行うことになる。

電子顕微鏡装置で得られる EELS のスペクトルの例を Fig. 2 に示す。ここに示した EELS スペクトルは加速電圧 300 kV で得られたものである。EELS スペクトルでは透過電子（弾性散乱）を示すゼロロスピークとバンド間遷移、プラズモン励起などのエネルギー損失による 0-100 eV 付近の低エネルギー損失領域（Low-Loss 領域）と 100 eV 以上の高いエネルギー領域に現れる内殻励起によるエネルギー損失領域に大別されることが多い。内殻励起のスペクトル強度はそれぞれのエネルギー領域に依存するが、その強度はゼロロスピークの 100-10000 分の 1 程度である。

Fig. 1 Schematic drawing of STEM-EELS method.

Fig. 2 Typical EELS spectrum (a) Zero-Loss peak, (b) Li K-edge with *M*-edge of transition metal.

EELS ではリチウムのような軽元素を分析することも可能である。原理的には水素の測定も可能である。軽元素であるリチウムの内殻励起（*K* 吸収端）スペクトルは 55-60 eV に現れ、プラズモン吸収ピークが現れるエネルギー領域の近傍に吸収端が現れることになる。

EELS ではリチウムの検出が可能のために、リチウムイオン電池材料の分析に広く用いられるようになってきたが⁹⁻¹²⁾、リチウムイオン電池では重量あたりのエネルギー密度、出力密度が重要であるため、電極材料には比較的軽い Ti~Ni の遷移金属酸化物が広く用いられている。Fig. 2(b) にみられるように遷移金属の *M* 吸収端はリチウムの *K* 吸収端付近に存在するため、スペクトルの重なりを生じ、化学状態を反映した詳細なスペクトル形状の解析や、定量分析を困難にしている。また、プラズモン吸収ピークに隣接しているため、試料が厚い場合には、プラズモンの多重励起による影響を受けることもある。EELS スペクトルでは一般的には Fig. 2(b) に示したように、バックグラウンドを $I = A \cdot E^{-r}$ とする Power-Law 型のバックグラウンドモデルを用いて、測定スペクトルから減じて¹³⁾、対象元素のスペクトル信号を得る。ただし、遷移金属の *M* 端のピークが重なっているために、バックグラウンドが必ずしも Power-Law 型ではうまくフィッティングできないことがある。

Fig. 3 は Li_2TiO_3 粉末試料の ADF-STEM 像と Li_2TiO_3 とその表面に付着した粒子から得られたリチウム *K* 吸収端スペクトルである。Fig. 3(b) のスペクトルはそれぞれ Fig. 3(a) 中の付着粒子（矢印 1）と Li_2TiO_3 粒子（矢印 2）から得たリチウム *K* 吸収端スペクトルである。表面に付着した

Fig. 3 (a) ADF-STEM image and (b) Li *K*-edge EELS spectra obtained from each point indicated in ADF-STEM image.

粒子は Li_2CO_3 と考えられるが、電子線照射により一部リチウム金属になっているものと考えられる。化学シフトにより吸収端の位置が変化するなど、スペクトルそのものの微細構造 (Energy-Loss Near Edge Structure, ELNES) が大きく異なっていることがわかる。このような ELNES は標準物質の測定から得られたスペクトルとの比較から、化学状態などを議論することが多いが、近年では第一原理計算により EELS スペクトルを計算することが盛んに行われるようになり、電子状態や構造について詳細に議論できるようになってきている¹⁴⁾。

Fig. 4 は標準物質として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li_2TiO_3 , LiMn_2O_4 , Li_2MnO_3 粉末から得られたリチウム *K* 吸収端スペクトルである。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiMn_2O_4 は立方晶, Li_2TiO_3 , Li_2MnO_3 は単斜晶であるが、スペクトルの微細構造がそれぞれ結晶構造, 組成の異なる材料に対して大きく異なっていることがわかり, これら標準物質の情報はフィンガープリントとして結晶構造, 組成の異なる材料の状態を調べるために有益な情報となる。近年では電子銃にモノクロメーターを搭載した電子顕微鏡の商用化により^{15,16)}, 100 meV 以下の高いエネルギー分解能での EELS 測定も広く行われるようになってきている。高いエネルギー分解能での測定ができれば, リチウムの化学状態に関する情報をより詳細に調べることが可能になり, 電池の劣化現象などの解析に大いに役立つ情報が得られる。

3. リチウム分布像

STEM-EELS スペクトラムイメージング法では 2 次元の位置とエネルギースペクトルの 3 次元データが得られるが, このようなデータセットに対して主成分分析などの多変量解析の手法を用いることにより, 信号成分とノイズ成分を分離して抽出することにより個々の測定スペクトルのノイズを大幅に低減でき¹⁷⁾, 質の高いスペクトルを得ることが可能となっている。これは後述するスペクトルの定量測定には重要である。また, スペクトラムイメージングのデータに対して多変量解析を行うことにより複雑に重なり合ったそれぞれの化学状態のスペクトル成分の抽出が可能である¹⁸⁾。

Fig. 4 Li *K*-edge EELS spectra of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li_2TiO_3 , LiMn_2O_4 and Li_2MnO_3 .

以下に, 現在, 電子顕微鏡像解析用汎用ソフトウェア, フリーウェアを用いて比較的容易に行えるスペクトル解析方法で, リチウムの 2 次元分布像を得る方法を紹介する。

3.1 リチウムの信号強度分布

測定した EELS スペクトルからリチウムの信号強度を得るために, 電子の多重散乱の効果を除去し, **Fig. 2(b)** に示したように測定スペクトルからバックグラウンド信号を除去してリチウムの信号部分を抽出し, 一定のエネルギー範囲の信号の積算強度を用いて, 2 次元の分布像として元素分布像を得ることができる。ゼロロス領域の EELS スペクトルであるので, 試料厚さの分布を計算することができ, 計算した試料厚さで規格化することも可能であり, 厚さの影響を考慮したリチウムの分布像を得ることもできる。リチウム *K* 吸収端が遷移金属の *M* 端より高エネルギー側にあるチタン, マンガンはこの手法で簡便に分布像を得ることが可能である。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末試料において, リチウム挿入反応後の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 領域の分布が可視化されている¹⁹⁾。

3.2 微分スペクトルによる方法

リチウムの吸収端が遷移金属の *M* 吸収端と重なる場合には, バックグラウンドを差し引くことが困難な場合がある。この場合にはオージェ電子分光法で広く用いられているように, スペクトルの微分処理などを行い, そのピーク高さを用いて元素分布像を得ることができる¹¹⁾。

Fig. 5 に $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ 正極材料³⁾の測定例を示している。スペクトラムイメージングのデータは 32 pixel × 32 pixel × 2048 channel のサイズで取得し, 一点当たり, 0.1 秒の取得時間で測定を行い, 測定時間は 2.5 分で行った。**Fig. 5(b)**

Fig. 5 (a) ADF-STEM image of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ particles and (b) Li *K*-edge EELS spectra and second derivative spectra obtained from each point indicated in the ADF-STEM image.

はリチウム K 吸収端付近の EELS スペクトルを示しているが、スペクトルにはリチウム K 吸収端と鉄の M 吸収端が近接して観察されていることがわかる。Fig. 5(b)には2階微分スペクトルを示している。バックグラウンドはほぼ一定になり、遷移金属の M 吸収端、リチウム K 吸収端ピークが検出しやすくなることわかる。

Fig. 6は酸素 K 吸収端、マンガン- L 吸収端、鉄- L 吸収端を含む500–800 eV 付近の EELS スペクトルから得た $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ 正極材料中の鉄、マンガンの分布像 (Fig. 6(b)), 2階微分スペクトルのリチウムピーク高さの分布 (Fig. 6(c)) とリチウムの信号強度の分布像 (Fig. 6(d)) を示したものである。どちらの方法でも、試料粒子内のリチウムの濃度分布を反映した像が得られている。鉄、マンガンの遷移金属の分布像とリチウム分布像の比較から、マンガンが多く含まれる領域にリチウムが多く存在していることなどがわかる。これはここで用いた $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ 試料は Li_2MnO_3 と LiFeO_2 との固溶体であり、マンガンを多く含む相は Li_2MnO_3 相に近く、単位体積あたりのリチウム量が多いためであり、Fig. 6に示した結果は妥当である。

このような手法を用いて、高い充放電容量を示す $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ 正極材料の充放電過程について調べられ、Feが多く含まれる領域からリチウムが脱離し、その後正極材料の全領域からリチウムが脱離することなどが明らかにされている¹¹⁾。

3.3 リチウムの定量分布測定

測定した EELS スペクトルからリチウムの定量値を求めてその分布像を得ることも可能である。Fig. 1に示したよう

に、ゼロロスピークを含む Low-loss 領域のスペクトルを用いると、Li の信号強度を I_{Li} 、原子濃度を N 、部分散乱断面積を σ 、入射電子線の強度を I_0 とすると

$$I_{\text{Li}} \doteq N \sigma I_0$$

となり¹³⁾、測定試料中の原子濃度を求めることが可能である。特にリチウムの定量ではリチウム K 吸収端スペクトルをゼロロスピークと同時に取得できるため、定量測定には有利である。ただし、強度が大幅に違うので、検出器が飽和しないように注意が必要である。

Fig. 7は Li_2MnO_3 試料に対してリチウムの定量分布像を取得した例である。測定は32 pixel $\times$ 32 pixel $\times$ 1024 channelで行い、電子線プローブの開き角は11 mrad、信号取込範囲は15 mrad で測定を行った。

スペクトラムイメージング法により Fig. 7(a)に示した領域から、EELS スペクトルを取得し、測定中に発生するエネルギードリフトなどの補正を行い、得られたデータセットに対して主成分分析によりノイズを除去し、できるだけノイズの少ないスペクトルを得る。電子線の多重散乱の効果を Fourier-Log 法により除去した後に、電子顕微鏡の解析ソフトウェア Gatan 社製の Digital Micrograph に搭載されている定量プログラムでピーク強度の定量値を得る。このとき部分散乱断面積の値は散乱角度依存性があるため、STEM の電子プローブの開き角と EELS 分光器の取込角度範囲を正しく設定する必要がある。得られた単位面積あたりの原子密度に対して、スペクトルから計算した試料厚さで規格化したものが、Fig. 7(b)である。試料厚さについてもゼロロスピークを含んだ EELS スペクトルを用いて、非弾性散乱の平均自由行程から求めることができる。ここでは、有効原子番号 Z_{eff} として $Z_{\text{eff}} = 10.79$ (Li_2MnO_3) を用いた¹³⁾。

Fig. 7(d)は Fig. 7(b)のリチウム分布像の定量値のヒストグラムであり、平均値は 42.7 ± 2.1 atoms/nm³ である。この結果は、リチウム量が既知の試料の測定例であるが、 Li_2MnO_3 結晶から得られるリチウムの密度 (40.05 atoms/nm³) の値より少し大きい値が得られていることがわかる。得られた定量値の誤差は信号強度の抽出時のバックグラウンドの引き方、試料厚さの影響、散乱断面積などの値に対する誤差の積み重ねによるものであるが、比較的良い一致を示していると思われる。また、 Li_2MnO_3 の場合には酸化マンガ人にはリチウム K 吸収端領域に弱いエネルギーロスピークが存在しているために、信号強度を過剰に見積もっていることも考えられる。多重散乱の効果も Fourier-Log 法により除くことができるが、得られた定量値は試料厚さの影響も受けており、その誤差が大きくなることが考えられ、適切な試料厚さの領域での測定が必要なのである。

3.4 多変量解析を用いた EELS スペクトル解析

EELS のスペクトル取り込みの平行化、データ処理装置の高速化により、スペクトラムイメージング法により取り込まれるデータ量は増加している。例えば、64 pixel $\times$ 64 pixel のスペクトラムイメージングには、4096スペクトルが格納されている。各空間ピクセルに格納されるデータを多変量のデータとみなし、一連のデータ群から化学状態、その分

Fig. 6 (a) ADF-STEM image of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ particles, (b) transition metal (Mn, Fe) map, (c) Li map constructed from second derivative spectra, (d) Li map constructed from the integrated signal intensity.

Fig. 7 (a) ADF-STEM image of Li_2MnO_3 particles, (b) Li map, (c) an example of Li K-edge EELS spectrum of Li_2MnO_3 , (d) histogram of Li concentration obtained from Fig. 7b.

布を構築する手法として多変量解析の有効性が指摘されている。

電池電極は複雑な系であり表面改質したサンプル、導電助剤やバインダーなどとの合剤電極、電解液の存在など測定系の中に、多くの成分が存在する。そのため、成分数や、分布などの検討が難しいケースが発生する。多くのスペクトル情報から優位な成分を抽出する方針が有効なケースといえる。EELSにおける多変量解析の適用や、電池への応用は武藤らの先駆的な成果がある^{10,18,20-22}。

一般的なスペクトル解析では、参照試料を用いた既知のスペクトルを利用してフィッティングしていくことが解析の基本的なアプローチである。本来、well-definedな試料が望ましいのが当然だが、電池材料の粉末のように複雑な系においては、議論の手がかりになる手法という側面も要求される。そこで、複雑な系においては、まずデータのみから、参照スペクトルのような純成分を抽出することができれば、解析の手がかりをつかみやすい。実験的に得られたデータのみからスペクトルを分離する手法は、Self-Modeling Curve Resolution (SMCR) と一般に呼ばれる。SMCRの中で、混合スペクトルからの純成分の抽出には、Alternating Least Square (ALS)²³がよく用いられる。

系に n 種類の成分が存在する場合、測定スペクトル $\mathbf{X}$ は

$$\begin{aligned}\mathbf{X} &= \mathbf{CS} = \sum_{i=1}^n \mathbf{C}_i \mathbf{S}_i^T \\ &= \mathbf{C}_1 \mathbf{S}_1^T + \mathbf{C}_2 \mathbf{S}_2^T + \mathbf{C}_3 \mathbf{S}_3^T + \cdots + \mathbf{C}_n \mathbf{S}_n^T\end{aligned}$$

と表現される。 $\mathbf{C}_i$ は成分 i の濃度プロファイル、 $\mathbf{S}_i$ は成分 i

の純スペクトル、 T は転置行列の意味である。実際には $\mathbf{X}$ にエラーやノイズ成分 $\mathbf{E}$ が加わり、

$$\mathbf{X} = \mathbf{CS}^T + \mathbf{E}$$

と記述される。この測定データ $\mathbf{X}$ をもとに $\mathbf{C}$ および $\mathbf{S}$ を求める手続きを行う。最小二乗法を用いて $\mathbf{C}$ と $\mathbf{S}$ を交互に与え、フィッティング残差の変動が十分収束した時点で処理を打ち切る。

ALSの問題として、収束をする際に、アーティファクトが入り、正しいスペクトルの形に収束しないことがしばしば起こる。例えば、回転任意性 (rotation ambiguity) の問題が有る。 $\mathbf{R}$ を回転行列として、測定データ $\mathbf{X}$ は、

$$\mathbf{X} = \mathbf{CS}^T = \mathbf{C}\mathbf{R}^{-1}(\mathbf{R}\mathbf{S})^T = \mathbf{C}'\mathbf{S}'^T$$

と表現できる。そのため、解それ自体は無限に存在する。そこで、ALSでは、拘束条件 (constraints) を課すことによってより正しいと考えられる結果に導くことが行われる。例えば、濃度やスペクトルが負の値を取らないといった条件である。

なお、多変量解析やALSの詳しい説明については、さまざまな解説や実用的な情報もある^{20,24,25}。MatlabやR²⁶などの環境において、利用可能なパッケージとして配布されているものもあり、手法を適用するための敷居も低くなっている^{27,28}。

ALSにおいて、収束計算を実行する際に、初期濃度 $\mathbf{C}_{\text{initial}}$ もしくは、初期スペクトル $\mathbf{S}_{\text{initial}}$ を与える必要がある。Evolving Factor Analysis (EFA)²⁹, Orthogonal Projection

Analysis (OPA)³⁰⁾, Simple-to-use Interactive Self-modeling Mixture Analysis (SIMPLISMA)³¹⁾など種々の SMCR のアプローチが用いられる²⁵⁾. 本研究例では, OPA を用いている. これは, 測定したデータマトリックスの中において “dissimilarity” の大きいスペクトルを抽出する手法である. “dissimilarity” という指標 (d_i) は, 参照セット ($\mathbf{Y}_i$) より,

$$d_i = \det(\mathbf{Y}_i^T \mathbf{Y}_i)$$

として記述される. この $\mathbf{Y}_i$ は $\mathbf{Y}_i = [\mathbf{Y}_{\text{参照}} \mathbf{y}_i]$ で定義され, スペクトル $\mathbf{Y}_{\text{参照}}$ と, あるピクセルのスペクトル $\mathbf{y}_i$ の拡大行列で表される. 最初に, 第一成分の $\mathbf{Y}_{\text{参照}}$ をスペクトラムイメージングの平均スペクトルとして出発し, それと最も “dissimilarity” の大きいスペクトルを抽出する (comp. 1). 続いて, 抽出されたスペクトルを $\mathbf{Y}_{\text{参照}}$ として, 次の “dissimilarity” の大きいスペクトルを抽出する (comp. 2). comp. 1 および comp. 2 のスペクトルを $\mathbf{Y}_{\text{参照}}$ として, さらに次の “dissimilarity” の大きいスペクトルを抽出する. この作業を指定した成分数繰返し (comp. n), 得られたスペクトルを ALS のインプット $\mathbf{S}$ 初期として用いる.

様々な初期値を与える手法が多数提案されているのは, 局所的な解への収束を防ぎ, 正しいスペクトルを得るための取り組みと解釈できる. 測定試料の状態, 分析手法によって適切に選ぶ必要がある.

成分数をどのように設定するかについても, 任意性が含まれる. 一連の測定データ $\mathbf{X}$ のスペクトルを特異値分解し, 優れた固有値を算出する主成分分析により, 独立した成分数を見積り, ALS の実行が行われることがある.

4. 被覆正極材料の構造解析への応用

4.1 LiCoO₂ 表面の ZrO₂ の分析

ZrO₂ を用いて表面改質した LiCoO₂ の解析例を Fig. 8 に示す³²⁾. 酸化物による被覆が電池のサイクル特性向上に寄与する報告があり, ジルコニウムを用いて表面改質した試料について EELS による分析を行った. 表面被覆物の形態や EELS 信号強度を得る観点から, 5 wt% 以上の被覆量を意図的に調整し, LiCoO₂ 表面近傍での EELS 測定を行った.

ALS 解析では Fig. 8(a) に示した 5 成分により解析を行った. 初期値は, OPA により抽出した. Fig. 8(c) に示した各成分の分布像とあわせて考察すると, Comp. 1 および Comp. 5 は表面近傍のプラズモン信号が大きく変動するのに対応しており, 解析においてはバックグラウンドとして取り扱った. Comp. 3 は ZrO₂ のスペクトルとよく対応しており, Comp. 2 は LiCoO₂ のスペクトルと対応している. Comp. 2 と Comp. 3 の分布から表面に ZrO₂ が被着しているのがわかる. 一方で, LiCoO₂ 表面近傍に Comp. 4 として異なる成分を得た. Comp. 4 はリチウム *K* 吸収端領域に信号を有しており, 参照標準試料 (Li₂ZrO₃) のスペクトルとよく一致していた (Fig. 8(b)). そのため, 表面近傍でジルコニウムが一部リチウム化して表面に存在している試料であることが分かった. このリチウム化については, 被覆処理の際に 500°C の熱処理を行った際に一部生成していると考えられる. リチウム含有の化合物による被覆効果が報告されてお

Fig. 8 (a) EELS spectra of ZrO₂ coated LiCoO₂ in low energy-loss regions obtained with the ALS method. (b) Enlarged EELS spectra of ZrO₂ coated LiCoO₂ around 50–80 eV, including the Li-*K* edge region. (c) Component maps obtained from the EELS spectra³²⁾.

り³³⁾, 表面近傍におけるリチウム化合物の特定技術としても重要であると考えられる.

以上より, ALS を用いてスペクトル分離した結果, ZrO₂ と LiCoO₂ に加えて, リチウム化した Li-Zr 酸化物のスペクトルおよびその分布を得ることができた. 当初, ZrO₂ による LiCoO₂ の被覆状態を想定して解析していたが, スペクトルイメージングを解析するアプローチから, 結果的には別の成分も検出された.

ALS により得られたスペクトルについては, 十分解釈を検討する必要がある. 収束による局所解の問題や, 成分数の選択などの任意性があるため, 分離した一つ一つのスペクトルについて, 標準試料のスペクトルと比較するなど, 再度の検証をすることで解釈を慎重に行う必要がある.

このように実際の解析には, いくつかの手続きがあるものの, 一連の多変量スペクトルデータを用いて, 複雑な材料の状態をより正しく理解するための一助として, 積極的な利用を期待できるアプローチである.

4.2 Al, Si で被覆した LiCoO₂ 粒子中のリチウム分布

リチウム電池材料においては, 表面被覆により電池特性が向上することが報告されている^{33–37)}. 材料内部でのリチウム分布を検討した結果を示す. モノクロメーターを用いて測定した LiCoO₂ のリチウム *K* 吸収端スペクトルを用いて, 3.1 節 (リチウムの信号強度分布) に従い, 分布評価を行った. コバルトは *M* 端がリチウム *K* 吸収端とエネルギー位置

Fig. 9 Li-K/Co-M intensity map for (a) SiO₂ coated LiCoO₂, (b) bare LiCoO₂, and (c) Al₂O₃ coated LiCoO₂. The contrast of the image is normalized as the Li-K/Co-M intensity ratio. The x in the intensity scale corresponds to the x in Li_xCoO₂³⁹⁾.

が重なってしまう問題があり、EELSを用いた解析が難しい元素の組合せであった³⁸⁾。しかし、エネルギー分解能の向上により、ある程度の精度でリチウム分布を再構築できるようになった。コバルトのスペクトル強度の変動が極小のエネルギー位置の信号強度で割ることで、厚みの効果をキャンセルし、コバルトの信号強度に対するリチウムの信号強度分布を可視化した。スペクトルを解析したところ、LiCoO₂とLi_{0.5}CoO₂を用いて検討することで比較的良好なリチウム組成分布を得られることがわかっている³⁹⁾。

この解析を電池性能の異なる試料に適用して、リチウム分布を構築し、電池特性との相関を調べた。試料には、シリコン酸化物被覆とアルミニウム酸化物被覆を用いた。アルミニウム酸化物被覆はサイクル特性の向上が報告されている典型的な系で、シリコンはゾルゲル法により比較的均一に被覆できるため、意図的に絶縁体として表面を覆うことで被覆の効果について検討した。電池の特性は、アルミニウム酸化物を1 wt%被覆したものはサイクル特性が向上し、シリコンを2.6 wt%被覆したものは大きく低下した。そこで、それぞれのサンプルについてリチウム分布評価を行った。

Fig. 9に示したように、サイクル特性の悪いシリカ被覆のLiCoO₂粒子(**Fig. 9(a)**)においては、充放電サイクル試験後のリチウム分布は不均一であることがわかった。表面に抵抗の大きい部位が存在し、数10 nmのスケールで充放電反応が不均一に発生していると考えられる。一方でサイクル特性のよいアルミによる表面処理試料(**Fig. 9(c)**)においては、リチウムの分布が均一化し、反応が粒子全体でスムーズに行われたことがわかった。これらの傾向は複数の粒子で同様に見られている。キャリアであるリチウムを分析することで、電池の反応性について解析することが可能である。前述の、多変量解析を組み合わせることで、リチウム分布に加えて、劣化部位の化学状態分布を示すことで、電池反応を議論することも可能である⁴⁰⁾。

5. おわりに

STEM-EELS法によるリチウム分布測定の実例について紹介した。リチウム電池材料の分析では、リチウムの動きそのものが電池の性能を左右するため、その分析は重要である。3.3節に述べたように、より正確な定量値を求めることができれば理想的だが、実際の材料系では困難な場合が多い。そのような場合にも、リチウム量が多い、少ないといっ

た半定量的な評価手法でも、実際の電池材料の解析には十分有益な情報が得られると考えている。電子顕微鏡のEELSは高い空間分解能でリチウムの分布を測定できる手法であるが、一方で、充放電特性の評価を行った電池から分析用の試料を作製するのに時間がかかるというデメリットもある。リチウムイオン電池材料の場合、大気への暴露などを避けたい場合も多く、試料作製がひとつの課題となっている面もある。大気非暴露の試料ホルダーやグローブボックスを介した試料搬送システムなどが用いられているが、STEM-EELS法を一般的な手法として広く用いるには、さらに試料作製の問題を解決していく必要がある。

謝辞

正極材料試料を提供いただいた産業技術総合研究所電池技術研究部門の田渕光春氏に感謝いたします。

〔文 献〕

- 1) K. Numata, C. Sakai and S. Yamanaka: Chem. Lett., **26** (1997) 725.
- 2) Z. Lue and J. R. Dahn: J. Electrochem. Soc., **149** (2002) A815.
- 3) M. Tabuchi, A. Nakashima, K. Ado, H. Kageyama and K. Tatsumi: Chem. Mater., **17** (2005) 4668.
- 4) M. Tabuchi, Y. Nabeshima, T. Takeuchi, H. Kageyama, J. Imaizumi, H. Shibuya and J. Akimoto: J. Power Sources, **221** (2013) 427.
- 5) K. Kimoto, T. Asaka, T. Nagai, M. Saito, Y. Matsui and K. Ishizuka: Nature, **450** (2007) 702.
- 6) E. Okunishi and I. Ohnishi: Kenbikyō, **47** (2012) 172 [in Japanese].
- 7) M. Haruta, K. Kurashima, T. Nagai, H. Komatsu, Y. Shimakawa, H. Kurata and K. Kimoto: Appl. Phys. Lett., **100** (2012) 163107.
- 8) C. Jeanguillaume and C. Colliex: Ultramicrosc., **28** (1989) 252.
- 9) Y. Kojima, S. Muto, K. Tatsumi, H. Kondo, H. Oka, K. Horibuchi and Y. Ukyo: J. Power Sources, **196** (2011) 7721.
- 10) S. Muto, K. Tatsumi, T. Sasaki, H. Kondo, T. Ohsuna, K. Horibuchi and Y. Takeuchi: Electrochem. Solid-State Lett., **13** (2010) A115.
- 11) J. Kikkawa, T. Akita, M. Tabuchi, M. Shikano, K. Tatsumi and M. Kohyama: Electrochem. Solid-State Lett., **11** (2008) A183.
- 12) F. Cosandey, D. Su, M. Sina, N. Pereira and G. G. Amatucci: Micron, **43** (2012) 22.
- 13) R. F. Egerton: Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, 2nd ed. (Plenum, New York, 1996).
- 14) H. Ikeno, T. Mizoguchi and I. Tanaka: Phys. Rev. B, **83** (2011) 155107.

- 15) C. Mitterbauer, G. Kothleitner, W. Grogger, H. Zandberg, B. Freitag, P. Tiemeijer and F. Hofer: *Ultramicrosc.*, **96** (2003) 469.
- 16) M. Mukai, E. Okunishi, M. Ashino, K. Omoto, T. Fukuda, A. Ikeda, K. Somehara, T. Kaneyama, T. Saitoh, T. Hirayama and Y. Ikuhara: *Microscopy*, **64** (2015) 151.
- 17) M. G. Burke, M. Watanabe, D. B. Williams and J. M. Hyde: *J. Mater. Sci.*, **41** (2006) 4512.
- 18) S. Muto, Y. Sasano, K. Tatsumi, T. Sasaki, K. Horibuchi, Y. Takeuchi and Y. Ukyo: *J. Electrochem. Soc.*, **156** (2009) A371.
- 19) M. Kitta, T. Akita, S. Tanaka and M. Kohyama: *J. Power Sources*, **237** (2013) 26.
- 20) S. Muto: *Materia*, **51** (2012) 416 [in Japanese].
- 21) S. Muto, T. Yoshida and K. Tatsumi: *Mater. Transactions*, **50** (2009) 964.
- 22) S. Muto, K. Tatsumi, Y. Kojima, H. Oka, H. Kondo, K. Horibuchi and Y. Ukyo: *J. Power Sources*, **205** (2012) 449.
- 23) R. Tauler: *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **30** (1995) 133.
- 24) K. Hasegawa: *Quantitative Analytical Techniques of Spectra* (Kodansya Scientific, Tokyo, 2005) [in Japanese].
- 25) R. Wehrens: *Chemometrics with R* (Springer, 2012).
- 26) R Core Team: *R: A language and environment for statistical computing* (R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2012).
- 27) <http://www.mcrals.info/> (Last accessed: 2015-06-19)
- 28) K. M. Mullen, <http://CRAN.R-project.org/package=als> (Last accessed: 2015-06-19)
- 29) M. Maeder: *Anal. Chem.*, **59** (1987) 527.
- 30) F. Cuesta Sanchez, J. Toft. B. Van den Bogaert and D. L. Massart: *Anal. Chem.*, **68** (1996) 79.
- 31) W. Windig and J. Guilment: *Anal. Chem.*, **63** (1991) 1426.
- 32) N. Taguchi, H. Sakaebe, T. Akita, K. Tatsumi and Z. Ogumi: *J. Electrochem. Soc.*, **161** (2014) A1521.
- 33) J. Ni, H. Zhou, J. Chen and X. Zhang: *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 3075.
- 34) J. Cho, Y. J. Kim and B. Park: *Chem. Mater.*, **12** (2002) 3788.
- 35) Y. J. Kim, T. Kim, J. W. Shin, B. Park and J. Cho: *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) A1337.
- 36) S. Oh, J. K. Lee, D. Byun, W. I. Cho and B. W. Cho: *J. Power Sources*, **132** (2004) 249.
- 37) J. Cho, Y. J. Kim and B. Park: *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A1110.
- 38) J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami and B. Fultz: *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 2887.
- 39) N. Taguchi, T. Akita, H. Sakaebe, K. Tatsumi and Z. Ogumi: *J. Electrochem. Soc.*, **160** (2013) A2293.
- 40) N. Taguchi, H. Sakaebe, K. Tatsumi and T. Akita: *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **13** (2015) 284.