

# マテリアル先端リサーチインフラ利用報告書

## ARIM User's Report

[Release : 2024.07.25] [Update : 2024.04.02]

### 課題データ / Project Data

課題番号 Project Issue Number	23KU0037
利用課題名 Title	リチウムイオン電池用高Ni含有Li金属酸化物の耐水性の解析のためのTEM-EDX、TEM-EELSによる粒子表面組成解析
利用した実施機関 Support Institute	九州大学 / Kyushu Univ.
機関外・機関内の利用 External or Internal Use	外部利用/External Use
横断技術領域 Cross-Technology Area	計測・分析/Advanced Characterization
重要技術領域 Important Technology Area	次世代ナノスケールマテリアル/Next-generation nanoscale materials 革新的なエネルギー変換を可能とするマテリアル/Materials enabling innovative energy conversion
キーワード Keywords	二次電池/ Secondary battery, 電子顕微鏡/ Electronic microscope

### 利用者と利用形態 / User and Support Type

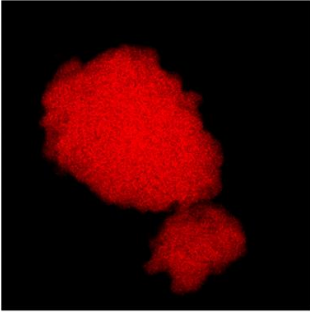
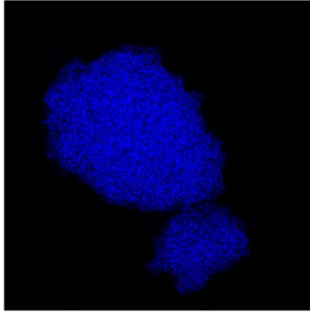
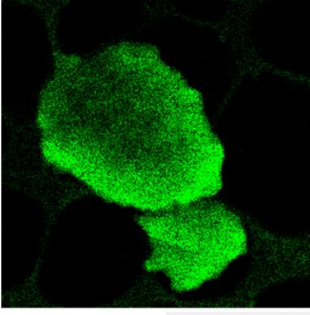
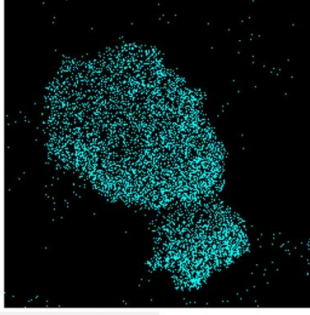
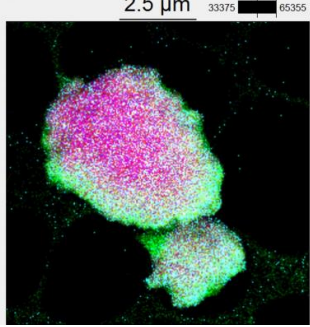
利用者名（課題申請者） User Name (Project Applicant)	松本 太
所属名 Affiliation	神奈川大学化学生命学部応用化学科
共同利用者氏名 Names of Collaborators in Other Institutes Than Hub and Spoke Institutes	
ARIM実施機関支援担当者 Names of Collaborators in The Hub and Spoke Institutes	前野 宏志
利用形態 Support Type	技術補助/Technical Assistance

### 利用した主な設備 / Equipment Used in This Project

利用した主な設備 Equipment ID & Name	KU-004 : 広電圧超高感度原子分解能電子顕微鏡
---------------------------------	----------------------------

### 報告書データ / Report

<p>概要 (目的・用途・実施内容) Abstract (Aim, Use Applications and Contents)</p>	<p>リチウムイオン二次電池に用いられる正極材料は水分に対して耐性が低く、正極を作製する場合、水分が非常に低い環境で行わなければならないという問題がリチウムイオン電池の製造コストを下げられない要因の一つとなっている。本研究では様々なタイプの正極材料があることからどの材料がどの程度水分に対して弱いのか、さらに水とどのような反応によって正極材料の構造が破壊されるのかを明らかにすることを目的としている。TEM観察では水分に長時間暴露した後の正極粒子表面の元素組成を分析することを目的とした。</p>
<p>実験 Experimental</p>	<p>用いた正極材料はリチウムイオン電池の製造に用いられている実際のものを用いた。温度25°C、湿度20%の環境に10、30日暴露したサンプルと水分に暴露しなかった3条件での比較を行った。3条件のサンプルを用いて電池を作製し、正極の性能試験を行うものとサンプルの化学分析をTEMおよびXPSを用いて行った。XPSは大学に設置されているラボ機を用いた。</p>
<p>結果と考察 Results and Discussion</p>	<p>本研究では、<math>\text{LiFePO}_4</math>、<math>\text{LiMn}_2\text{O}_4</math>、<math>\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2</math>、<math>\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2</math>の正極材料を研究対象とした。Fig.1にこれの正極材料を用いて温度25°C、湿度20%の環境に10、30日暴露したサンプルと水分に暴露しなかった3条件でのサンプルを準備し、それらのサンプルを用いて正極を作製し、電池試験を行った結果を示す。電池業界で言われているような耐水性の性能の順番になった。この中で特に<math>\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2</math>の水分に対する性能の低下は著しいことが確認できた。<math>\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2</math>と他の3つの正極材料の違いはNiの含有モルパーセントであり、Niの高含有率が原因と考察された。そこで水分に暴露された<math>\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2</math>のTEN-EDXマッピングを測定した。その結果をFig. 2示す。元素マッピングの結果、粒子表面からNi元素が無くなっていることが明確に分かった。表面状態をXPSで検討したが、粒子表面の現象であるため、XPSでの分析では情報が得られなかった、そのため表面の限定的な電子状態の分析を目的に、水分に暴露された粒子表面に残された元素の電子状態をTEM-EELSで測定を試みたが、粒子の厚さが問題となりTEL-EELSでの測定ができなかった。今後はより小さな粒子を用いてTEM-EELSを用いて粒子表面でどのような現象が起こっているのかの検討を行う予定である。</p>
<p>図・表・数式 1 Figures, Tables and Equations 1</p>	<p>Figure 1 consists of four subplots (a, b, c, d) showing Capacity (mAh/g) versus Cycle (0 to 50) for different cathode materials. Each plot compares three conditions: Bare sample (blue diamonds), 25°C 20RH% 10 days (black squares), and 25°C 20RH% 30 days (red circles).  (a) <math>\text{LiFePO}_4</math>: Capacity starts at ~150 mAh/g and slightly decreases to ~130 mAh/g after 50 cycles. The 30-day exposure shows the most significant decrease.  (b) <math>\text{LiMn}_2\text{O}_4</math>: Capacity is stable around 100 mAh/g for all conditions.  (c) <math>\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2</math> (<math>x &gt; 0.8</math>): Capacity starts at ~160 mAh/g and drops significantly to ~60 mAh/g after 50 cycles, especially for the 30-day exposure.  (d) <math>\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2</math>: Capacity is stable around 140-150 mAh/g for all conditions.</p> <p>Fig. 1 水分暴露および非暴露の正極材料を用いて作製した電池の充放電サイクル試験結果</p>

<p>図・表・数式 2 Figures, Tables and Equations 2</p>	<div style="display: flex; flex-wrap: wrap; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">(a) Ni </div> <div style="text-align: center;">(b) Co </div> <div style="text-align: center;">(c) O </div> <div style="text-align: center;">(d) Al </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">  <p>2.5 μm 33379 65355</p> </div> <p>Fig. 2 <math>\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2</math>正極材料の水分暴露後のTEM-EDX観察結果. 25°C、20%湿度、30日後のサンプルを使用.</p>
<p>その他・特記事項 (参考文献・謝辞等) Remarks(References and Acknowledgements)</p>	

成果発表・成果利用 / Publication and Patents

<p>DOI (論文・プロシーディング) DOI (Publication and Proceedings)</p>	
<p>口頭発表、ポスター発表 および、その他の論文 Oral Presentations etc.</p>	
<p>特許出願件数 Number of Patent Applications</p>	0件
<p>特許登録件数 Number of Registered Patents</p>	0件