

実験概要

OnPoint 検出器 と Octane Elite Super EDS システム

タイトル

強度差組成決定法を使用したリチウムの定量分析

測定装置

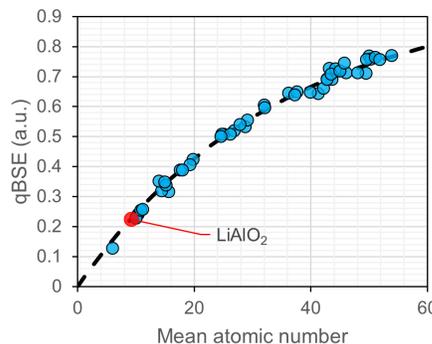
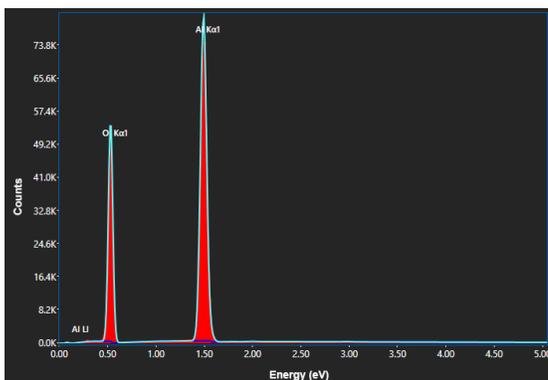
酸化リチウム試料中のリチウム濃度を測定するためにGatan OnPoint™検出器とEDAX Octane Elite Super EDSシステムを使用しました。

背景

リチウム (Li) イオン電池は、高エネルギー密度でエネルギー貯蔵が可能で、他の技術に比べて軽量なため、電気化学電池として広く採用されています。しかし、Liのマイクロスケールでの分布を測定できる特性評価技術は依然として強く求められています。エネルギー分散型・波長分散X線分光法 (EDS・WDS) などの走査型電子顕微鏡 (SEM) で一般的に用いられるマイクロアナリシス技術は、蛍光収率の結合状態依存性やX線の再吸収の影響から、リチウムを含む低原子番号元素 ($Z \leq 3$) には適用が困難です [P. Hovington et al, Scanning 38 (2016) p571-578]。しかし、金属合金に関する最近の研究では、リチウム強度差組成決定法 (Lithium by composition-by-difference method: Li-CDM) を用いて、Liを ~1 wt% の精度で定量分析することが実証されました [J.A. Österreicher et al., Scripta Materialia 194 (2021) 113664]。Li-CDM法では、EDSと反射電子 (BSE) 信号を定量的に記録し、計算によってリチウム含有量を決定することができます。ここでは、この方法を化学量論が既知の材料に拡張し、リチウムアルミネート (LiAlO_2) のリチウム含有量を1.0 wt%以上の優れた精度で決定しました。

試料と手法

高純度 (99.99 %) LiAlO_2 (100) 結晶基板をGatan PECS™ IIシステムで平面研磨した後、Li-CDM法で分析しました。OnPoint BSE検出器を用いて56試料のqBSE分析を行い、測定されたqBSEと平均原子番号 Z の間に優れた相関関係が得られました (図1)。Octane Elite Super EDS検出器を用いたEDS分析では、AlとOの含有量は確認できたものの、予想通りLiのピークは測定できませんでした。次に、DigitalMicrograph® ソフトウェアを使用してLi-CDM分析を実施しました。 LiAlO_2 サンプルの公称組成と測定で得られた濃度を表1にまとめます。



Elemental Composition

	Li	Al	O
Stoichiometry			
at. %	25.0	25.0	50.0
Standard dev.	-	-	-
EDS			
at. %	-	29.6	70.4
Standard dev.	-	1.6	5.1
Composition by difference			
at. %	22.5	22.9	54.6

図1. (左) LiAlO_2 試料のEDSスペクトル(加速電圧20kV、測定時間50秒) (右) 平均原子番号に対してプロットされた定量反射電子信号 (qBSE)

表1. (左) LiAlO_2 試料の定量結果

まとめ

Li-CDM法により、 LiAlO_2 試料のLi含有量は 22.5 ± 3.50 at. % (9.48 ± 1.71 wt. %) であり、公称組成25.0 at. % (10.5 wt. %) から僅か1 wt. % でした。この結果は、より広範囲の試料に対して Li-CDM 法が適応できることが検証され、リチウム電池材料の特性評価の可能性を広げました。

謝辞

Li-CDM の発明者である Johannes Österreicher 博士とオーストリア工科大学に感謝します。

電子顕微鏡用ソリューションの詳細については、Gatan.comおよびEDAX.comをご覧ください。