

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26246006

研究課題名(和文) 環境超高压電子顕微鏡を用いた実装電池反応の原子レベルその場観察

研究課題名(英文) Atomic level and in-situ observation of battery-related materials by environmental high-voltage electron microscopy

研究代表者

田中 信夫 (Tanaka, Nobuo)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・研究員

研究者番号：40126876

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では反応科学超高压電子顕微鏡を用いて、リチウム電池関連材料を酸化しない状態で電子顕微鏡観察する装置を開発した。電池材料を加熱したり、電圧印加したり、雰囲気を変化させたりしてその場観察し、その劣化過程機構を原子レベルで研究した。各種電池材料を走査透過電子顕微鏡を用いた電子エネルギー損失分光法で組成分布を、電子回折法で薄膜界面の歪解析を行った。

研究成果の概要(英文)：In the present study, using an environmental high-voltage electron microscope, (1)lithium-related materials were studied under non-exposure-in-air conditions, (2) In-situ observations were performed with heating, applied voltages and various atmospheres in order to study degradation processes of the materials, and (3)various kinds of battery-related compounds were studied by STEM-electron energy loss spectroscopy for analysis of elemental distribution, and nano-probe electron diffraction mapping for study of local strain around interfaces of multi-layered structures.

研究分野：電子顕微鏡

キーワード：環境電子顕微鏡 電池材料解析 非大気露出試料転送 その場観察

1. 研究開始当初の背景

電池材料の原子レベルの構造やエネルギー状態の透過電子顕微鏡(TEM)による研究は現在最も活発に研究が行われている領域のひとつである。しかしながら通常の TEM 装置による観察では試料の厚さを $0.1 \mu\text{m}$ 以下にしなければならず、これまでの研究では実装電極材料を粉砕して得られる微粒子の観察に止まっていた。従ってより透過力の大きい超高压電子顕微鏡(HVEM)を使って実装材料から作製した数 μm の厚さ試料の観察が求められていた。さらに電気化学反応を起こしながらのその場観察も実装電極試料ではほど遠い状態であった。また実装電池を分解して得た試料を非大気露出条件でこの超高压電子顕微鏡に転送する装置も世界に存在していない状態であった。

2. 研究の目的

本研究ではガス雰囲気中で観察できる世界で唯一の反応科学超高压電子顕微鏡(図 1, 2)を用いて、①リチウム電池の関連材料を酸化や水酸化をしない状態で構造や電子状態を計測できる装置を開発し研究を進める(図 3)。②各種の試料ホルダーを用いて電極材料を加熱したり、電圧印加したり、雰囲気を変化させたりしてその場観察を行い、材料の劣化過程のメカニズムを原子レベルで研究する。③各種電極材料を走査透過電子顕微(STEM)を用いた電子エネルギー損失分光法(EELS)で原子レベルの組成分布解析を、またナノ電子回折法で電極酸化物界面の構造解析を行う。

3. 研究の方法

電池材料観察の主要装置は名古屋大学が世界に誇る超高压環境透過電子顕微鏡(JEM-100KRS)を用いた(図 1)。また反応変化した電極材料の高分解 TEM/STEM 観察用には 200kV の収差補正付き装置(JEM-ARM200)、また炭素電極の環境電子顕微鏡観

察には、別の 200kV および 300kV の装置(H9500, HF-3300)を用いた。観察試料は FIB 加工したものと、粉砕試料をエタノール懸濁し顕微鏡グリッドに載せたものである。高分解能 TEM/STEM 像のシミュレーションには本研究費で購入した市販ソフトの HREM と MacTempas を用いた。



図 1: 反応科学超高压電子顕微鏡の外観

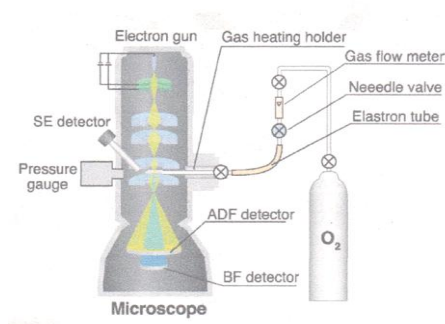


図 2: ガス雰囲気その場観察法の説明図

4. 研究成果

目的①について、代表者田中は 3 年度目までに電池材料を実用物から取り出すためのグローブボックスから非大気露出条件で超高压電子顕微鏡に転送できるシステムを完成させた(図 3)。 200kV 加速電圧の透過電子顕微鏡用の非大気露出試料ホルダーは市販されているが、超大型となる超高压電子顕微鏡用の非大気露出転送ホルダーを開発したのは世界で初めてである。この成果は米国電子顕微鏡学会(2016)で発表し、AMTC Letter(2016)に論文として発表した。

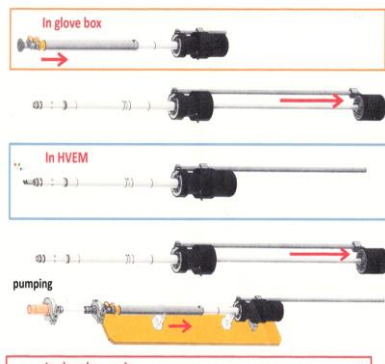


図 3：開発した非大気露出転送試料ホルダー

現在では、このシステムは名古屋大学超高压電子顕微鏡施設が受託しているナノテクノロジープラットフォーム事業で企業などにも使用公開されている。

目的②について、代表者は試料としてリチウム二次電池電極用のリチウムコバルタイト (LiCoO_2) 薄片と、白金触媒などを分散させた燃料電池炭素電極を用いて研究を行った。前者については、実際のリチウム電池でも頻繁におこる異常昇温を超高压電子顕微鏡中で再現するため、本研究助成金で開発した半導体チップ加熱装置(図 4)で LiCoO_2 薄片を加熱しその相変態を電子回折法と電子顕微鏡法で調べ米国電子顕微鏡学会(2016)で発表した。

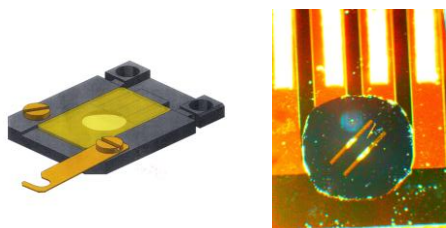


図 4：開発した試料ホルダー先端の加熱 & 電圧印加用半導体チップ

図 5 は昇温時に LiCoO_2 の六方晶結晶中に生ずる、酸素が脱離したことで生成した立方晶の CoO の電子顕微鏡像(微小斑点)である。

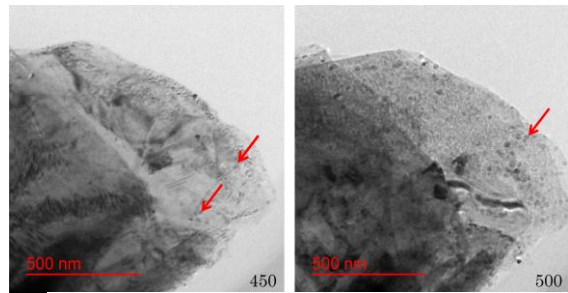


図 5： LiCoO_2 の加熱変化のその場 HV-TEM 観察

また後者については、図 6, 7 に示すように、ナノチューブ炭素電極上の白金や貴金属触媒微粒子を酸素、窒素、水素雰囲気中での加熱し、その動的挙動を反応科学超高压電子顕微鏡 (RS-HVEM) と環境透過電子顕微鏡 (E-TEM) および走査電子顕微鏡 (E-SEM) を併用して 3 次元的に捉えることに世界で初めて成功した。その成果は *Microscopy* (2016) と *Chem Cat Chem* (2018) に発表した。

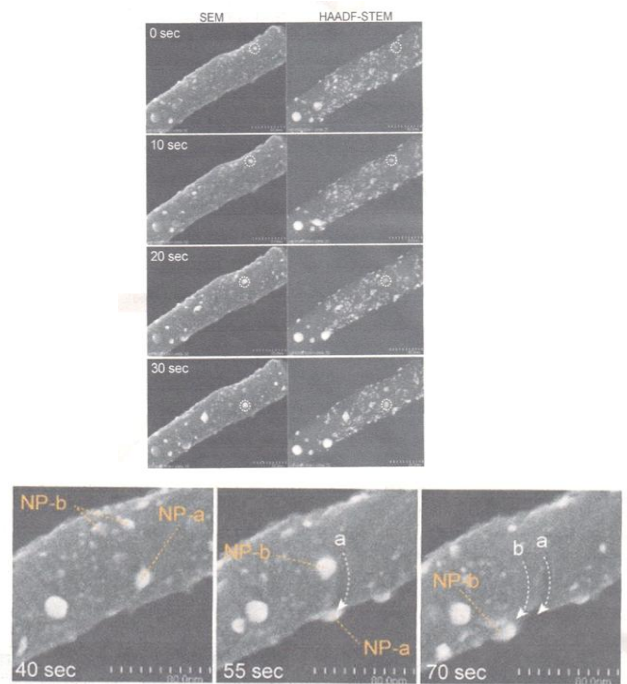


図 6：(上)酸素雰囲気中加熱時の炭素ナノチューブ電極上の白金微粒子の動的挙動 SEM と STEM 像 (下)SEM 拡大像では白金粒子の表面上の移動経路が可視化されている (a, b の矢印)。

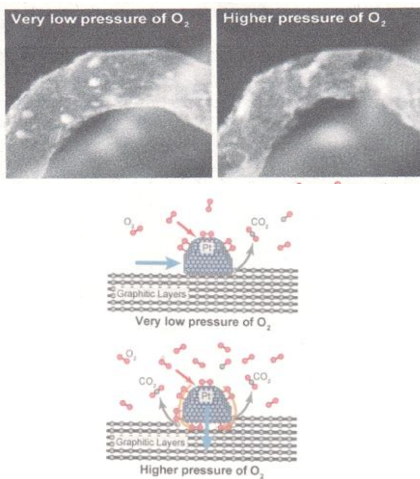


図 7: (上)白金微粒子と炭素ナノチューブ電極の加熱反応の酸素分圧差による変化と(下)反応のモデル図

さらに代表者は、国際共同研究としてリチウム硫黄電池の硫黄陰極中に混入されたグラファイト微粒子の量子サイズ効果が電池特性に及ぼす影響について研究し *Nature Asia Materials* (2016) に発表した。

また目的②に関係して、代表者は LiCoO_2 を ex-situ で充放電させ、その周囲電気特性(サイクリックボルタノメトリー)を測定したあと、試料を図 8 に示す電子エネルギー損失分光法(EELS)と分解能 0.1 nm 以下の収差補正走査透過電子顕微鏡法(STEM)とで研究した。図 9 は丁度 0.5 モル Li-原子が欠損したときに生ずる特異構造を [00.1] 方向から原子コラムレベルで観察したものである。

通常の六方晶の原子コラム位置の暗視野 STEM 像に 2 倍周期の構造コントラストがでているのが観察される。これは Li-原子コラム内の Li 原子が

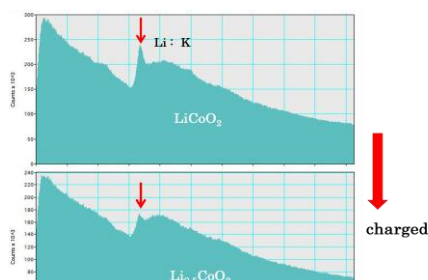


図 8: LiCoO_2 充電時のリチウム離脱の EELS 計測

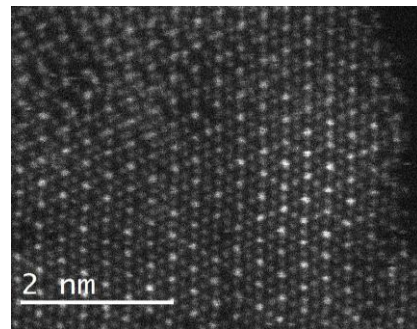


図 9: リチウム離脱による 2 倍特異構造の ADF-STEM 像

充電に伴い脱離して生じたものであり、以前に X 線回折で存在が示唆されていた特異構造に対応するものである。この結果は 2017 年 11 月にシンガポールで開催された IMNano の招待講演で発表した。

さらに目的③について、分担者武藤は $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (LCA) 酸化物の価電子状態を EELS を用いて解析し、状態分布図を作成し(図 10(a), (b)) *Microscopy* (2017) に発表した。

また LiFePO_4 電極試料を観察し、その電気的特性に大きな影響を与える充放電時のリチウム原子の拡散経路について考察を行い *J. Power Sources* (2015) に発表した。

同じく目的③について、分担者齋藤はスパッタリングと光伝導効果を組み合わせて生成した BiFeO_3 や LaAlO_3 のエピタキシャル成長膜の界面近傍の歪みについてナノ電子回折マッピング法で詳細に調べた。この界面歪みは実用電池材料の重要な特性である酸化物の電気伝導性に大きく影響するためである。この結果は *Japanese J. Applied Physics* (2016) に発表した。

以上のように、科学研究費で助成された本研究は、名古屋大学が世界で唯一設備する反応科学超高压電子顕微鏡を用いた環境超高压電子顕微鏡の周辺機器(非大気露出試料転送システム)の開発から始まり、リチウム電池の正極材料である LiCoO_2 の加熱相変態の研究、充放電過程におけるリチウムの離脱に伴う特異構造の原子レベル観察、

燃料電池電極モデル試料上の白金微粒子のガス反

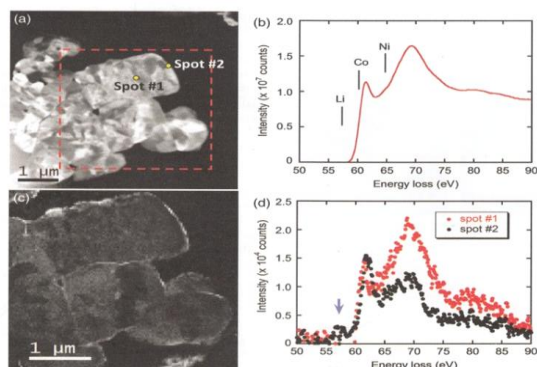


図 10: LiNiCoAlO(LCA)の元素分布像と価電子状態解析

応過程のその場での 3 次元観察、各種の近未来電池材料の充放電時の元素移動の研究、作製されたモデル電極試料薄膜の界面歪みの解析など、現代の電池材料に関わる各種のその場観察と原子レベル解析を行った。

本研究を遂行するにあたり、ご支援下さった名古屋大学超高压電子顕微鏡施設の荒井博士、山本、樋口、中野の技術員諸氏に、また電池材料について種々相談にのっていただいた名古屋大学工学研究科の本山博士に改めて感謝申し上げます。

5. 主な発表論文など

[成果論文] (10 件)

- (1) N. Tanaka, K. Higuchi, Y. Yamamoto, S. Arai and S. Ohta:
"Further development of an environmental HVEM for reaction science by a new non-exposure transfer holder"
Proc. Microscopy and Microanalysis (2016), #426.
- (2) N. Tanaka, K. Higuchi, Y. Yamamoto, S. Arai and S. Ohta:
"Development of a new non-exposure transfer holder for an environmental HVEM"
AMTC Letter, 5(2016), 60.
- (3) K. Yoshida, S. Arai, Y. Sasaki and N. Tanaka:
"Catalytic oxidation of carbon nanotubes with noble metal nanoparticles", *Micron*, 76(2015), 19.
- (4) K. Yoshida, S. Arai, Y. Sasaki and N. Tanaka:
"Catalytic behavior of noble metal nano-particles for the hydrogenation and oxidation of multiwalled carbon nanotubes"

Microscopy, doi: 10.1093/jmicro/dfw007, 65(2016), 1.
(5) K. Yoshida, S. Arai, H. Matsumoto, M. Shirai and N. Tanaka:

"Catalytic etching of multi-walled carbon nanotubes controlled by oxygen gas pressure"
Chem Cat Chem, 10(2018), 1.

(6) J. Park, J. Moon, C. Kim, J. Kang, E. Lim, J. Park, K. Lee, S. Yu, J. Seo, J. Lee, J. Heo, N. Tanaka, S. Cho, J. Pyun, J. Cabana, B. Hong and Y. Sung:

"Graphene quantum dots: structural integrity and oxygen functional groups for high sulfur/sulfide utilization in lithium sulfur batteries"

NatureAsiaMaterials, (2016) doi:10.1038/am.2016.61.

(7) N. Tanaka and S. Arai:

"Development and future directions of environmental high-voltage scanning transmission electron microscopy" (Invited paper)

Proc. IM-Nano (Singapore), p. 29.

(8) S. Muto and K. Tatsumi:

"Detection of local chemical states of lithium and their spatial mapping by scanning transmission electron microscopy"

Microscopy, 66(2017), 39.

(9) Y. Honda, S. Muto, K. Tatsumi, K. Kondo, K. Horibuchi, T. Kobayashi and T. Sasaki:

"Microscopic mechanism of path-dependence on charge-discharge history in lithium iron phosphate cathode analysis using scanning transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy spectral imaging"

J. Power Sources, 291(2015), 85.

(10) S. Nakashima, T. Uchida, K. Doi, K. Saitoh, H. Fujisawa, O. Sakata, Y. Katsuya, N. Tanaka and M. Shimizu.

"Strain evolution of epitaxial tetragonal-like BiFeO₃ thin films on LaAlO₃ substrates prepared by sputtering and their bulk photovoltaic effect"

Japanese J. Applied Physics, 55(2016), 101501.

[学会発表] (6 件)

(1) N. Tanaka et al., "Development of a new non-exposure transfer holder for an environmental HVEM", AMTC (May, 2016, Nagoya)

(2) 田中信夫ら "環境超高压電子顕微鏡用非大気試料転送ホルダーの開発" 72 回顕微鏡学会 (June, 2016, 仙台)

(3) N. Tanaka : "Research direction of environmental TEM for nano-materials", 11th Asia-Pacific Microscopy Conference (May, 2016, Phuket)

(4) N. Tanaka : "Future prospects of environmental TEM", Nature Conference (May, 2017, Hangzhou)

(5) N. Tanaka : "Development and future directions of environmental HV-TEM",

International Workshop on Advanced and In-situ Microscopy (November, 2017, Singapore)

(6) N. Tanaka : "New possibility of environmental HVEM in Nagoya University", 3rd East-Asia Microscopy Conference (November, 2017, Busan).

【図書】 (3件)

(1) N. Tanaka : "STEM of nanomaterials" (2015, Imperial College Press) 571 頁

(2) N. Tanaka : "Electron nano-imaging" (2017, Springer) 333 頁

(3) 田中信夫 : "走査透過電子顕微鏡の物理" (2018, 共立出版) 150 頁

【産業財産権】 (0件)

○出願状況 (0件)

該当なし

○取得状況 (0件)

該当なし

[その他]

該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者: 田中信夫 (名古屋大学未来材料

システム研究所名誉教授) 40126876

(2) 研究分担者: 菊田浩一 (名古屋大学工学研究科

教授) 00214742

武藤俊介 (名古屋大学未来材料

システム研究所教授) 20209985

齋藤 晃 (名古屋大学未来材料

システム研究所) 50292280

(3) 連携研究者 該当なし

(4) 研究協力者 荒井重勇 (名古屋大学未来材料

システム研究所特任准教授)

吉田 要 (日本ファインセラ

ミクスセンター研究員)