

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：83906

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420693

研究課題名(和文) 構造制御型蓄電池材料の創製と微細構造解析

研究課題名(英文) Processing and microstructural characterization of structure controlled battery materials

研究代表者

幾原 裕美 (Ikudara, Yumi)

一般財団法人ファインセラミックスセンター・その他部局等・主任研究員

研究者番号：80450849

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：化学溶液法により構造制御したLiイオン電池用正極配向薄膜の作製法を開発した。合成した正極膜の原子構造像を走査透過型電子顕微鏡の環状明視野法により観察した結果、軽元素の酸素、リチウムを含むすべての構成原子サイトを特定化できた。さらに、配向正極膜の充放電前後の膜内部および表面の原子レベルでの構造解析により、充放電による構造劣化メカニズムを明確化した。

研究成果の概要(英文)：Structure controlled cathodic thin films for lithium ion secondary batteries were successfully fabricated from precursor solutions. Direct observation of atom columns of all elements of the prepared battery materials can be achieved by scanning transmission electron microscopy using annular bright-field detectors. It is clarified that microstructural deformation influenced the electrochemical property. In particular, the surface deformation caused by antisite defects and oxygen loss appears to be a major contributor to the capacity fading when LiCoPO₄ is used as the cathode material in secondary Li-ion batteries.

研究分野：材料工学

キーワード：リチウムイオン電池 表面ナノ構造 正極 構造欠陥 遷移金属酸化物 配向薄膜

1. 研究開始当初の背景

Li イオン二次電池は、高エネルギー密度、出力密度が得られることから、大容量蓄電池デバイスとして電気自動車、ハイブリッドカー等への応用研究が進められている。代表的な Li イオン電池用正極材料としては、Li と遷移金属酸化物との複合体が開発されている。Li イオン電池用正極材料を、結晶構造内への Li イオンの脱挿入法の違いにより分類すると、一次的に Li イオンが脱挿入する LiCoPO_4 などのオリビン構造、二次元的な LiCoO_2 層状構造、三次元的なスピネル構造を有する LiMn_2O_4 などがある。b軸方向へのリチウムイオンが脱挿入する LiCoPO_4 では、リチウムの充放電反応により、容量劣化が進むことが報告されており、電池特性と微細構造との相関性を詳細に検討することが望まれている。

さらに、液系の電解質に替わり、固体電解質を用いた全固体型リチウム電池の開発に向けて、固体電解質材料の Li イオン伝導度と微細構造との相関性についての詳細は明らかになっていない。

二次電池の電極の積層化を進める上で、Li イオンの拡散方向の異方性を含めた電極内部の構造設計、結晶の粒界や電解質との界面等、ナノレベルでの微細構造解析が必要となる。

収差補正機能を搭載した走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 法では、高角度に散乱された電子を選択的に検出し、像を形成することにより、広範囲の試料厚において原子構造像が得られるようになってきた。この場合、像のコントラストが原子番号に大きく依存するため、軽元素と重元素が混在する場合、軽元素の情報を得ることは一般に困難であった。しかし、最近になって、原子分解能 STEM において、明視野領域における低角度散乱された電子を環状検出器で検出する環状明視野 (Annular Bright Field : ABF) 法を駆使することにより、複合酸化物中の酸素や、リチウムなどの軽元素をマンガンなどの遷移金属系重元素と同時に観察できる手法が開発された。

2. 研究の目的

本研究では、化学溶液法を用いて構造制御したリチウム電池用正極膜を作製し、その結晶構造と微細構造について明らかにするとともに、基板とのエピタキシー性および結晶性に着目して電子顕微鏡法、X 線回折法により、構造解析を進める。成膜した正極膜内部あるいは表面の結晶構造、配向性、界面構造の安定性等、原子レベルでの構造解析を行う。また、充放電前後の正極膜を解析することで、電池容量劣化と微細構造との相関性について検討する。さらに、原子分解能 STEM を用いて、全固体二次電池作製に向けた固体電解質、大容量蓄電池デバイスとして期待されているスーパーキャパシター用電極材料のナノ構造解析を行う。

3. 研究の方法

有機前駆体等を用いて、配位子交換反応を行うことで安定な錯体構造を有する前駆体溶液を調製し、これをコーティング溶液として基板に

製膜する。各焼成温度での結晶性を X 線回折法により測定することで、結晶化条件、格子定数を把握する。エピタキシャル電極膜形成のために、基板-膜界面整合条件、熱処理条件を精密に制御して、構造制御膜が得られる最適条件を見出す。

作製した試料の原子構造、元素組成を、局所組成分析 (エネルギー分散型 X 線分光法)、高分解能透過電子顕微鏡法 (HRTEM) および、高角度環状暗視野走査型透過電子顕微鏡法 (HAADF-STEM) を用いて行い計測・評価する。また、軽元素である Li, O 元素については、環状明視野 (ABF)-STEM 法を用いて原子構造解析を行う。この際電子エネルギー損失分光 (EELS) で得られたスペクトルの計算も行い、電子状態の定量的な評価を行う。充放電測定前後の試料について電極内部、あるいは電極表面の微細構造を比較した。

4. 研究成果

化学溶液法を用いて Li イオン二次電池用電極膜の合成手法を検討した。出発前駆体、溶媒、溶液濃度、反応温度を精密に制御して調製し得られた前駆体の熱分解挙動、結晶化挙動を解析した。この結果に基づいて焼成して得られた LiMn_2O_4 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiCoPO_4 などの正極試料について、結晶構造解析、微細構造解析を行った結果、方向制御した電極膜の作製に成功した。

(1) スピネル型 LiMn_2O_4 配向薄膜の作製

LiMn_2O_4 膜の結晶性および配向性は、合成温度とミスフィット係数に大きく依存することが判明した。ミスフィット係数の異なる各種基板上に化学溶液法により製膜した LiMn_2O_4 膜において、断面の TEM 解析および、電子線回折パターン解析を行った。薄膜と基板のミスフィット係数が 3% 以下の場合、 LiMn_2O_4 配向膜が形成した。また、 $\text{Au}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上に (111) 面配向した LiMn_2O_4 膜内部の原子構造像を HAADF-STEM 法により観察した場合、原子番号の大きなマンガンのダイヤモンド骨格が明瞭に観察できた。さらに、ABF-STEM 法ではマンガンのダイヤモンド骨格および、軽元素の酸素、リチウムも同時に観察できエピタキシャルな LiMn_2O_4 膜が成長したことが実証できた。 LiMn_2O_4 膜内部に比べ、 LiMn_2O_4 膜と Au の界面の部分には、格子の不整合による格子歪みが観察されるが、電極界面近傍では、リチウム空孔が格子ひずみを緩和するために導入されていることが分かった (図 1)。負極にリチウムを用いた場合の LiMn_2O_4 膜の充電後、放電後の ABF-STEM 像では、マンガンのダイヤモンド骨格内をリチウムイオンが原子レベルで脱挿入することを観察することに成功した。

さらに、充放電サイクル後の LiMn_2O_4 膜の HAADF-STEM 像を解析した結果、表面構造が変化しており、電池特性の劣化に繋がることを原子レベルで明らかにした。

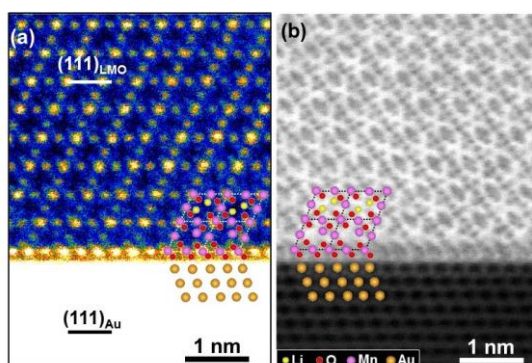


図1. [1-10]方向から観察した LiMn_2O_4 薄膜の (a) HAADF-STEM 像, (b) ABF-STEM 像. Li, Mn, O のすべての構成元素が同時に観察できる.

(2) オリビン型 LiCoPO_4 膜の作製

$\text{Au}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 上に LiCoPO_4 前駆体溶液を用いて成膜, 焼成することで(210)優先配向した LiCoPO_4 膜の作製に成功した. LiCoPO_4 膜断面の原子構造像を ABF-STEM 法により観察した結果, [010] 方位に Li イオンが規則的に配列し, リチウムイオンの脱挿入方向は, 膜面より 60 度傾斜して配向していることが明らかになった. このような構造制御した配向膜を用いて充放電試験を行い, 電池容量劣化メカニズムについて解析を行った. 充放電サイクル試験前後の膜試料について, HAADF-STEM 法および EELS 法により解析を行い, 充放電による構造変化を解析した. その結果, 膜表面において充電により, 空孔となったリチウムサイトにコバルトイオンが置き換わるアンチサイト欠陥が形成され, 酸素欠損により, リン酸四面体構造に歪みが導入された. このような構造劣化が, 充放電容量の抑制につながったことを解明した.

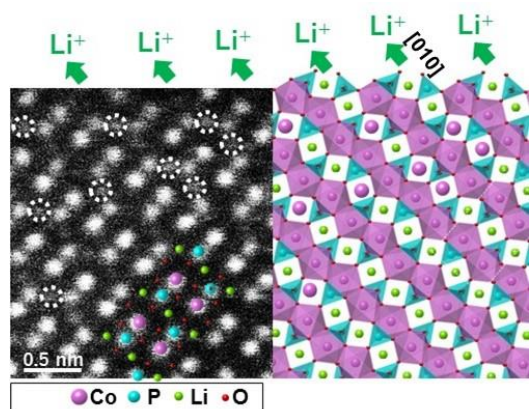


図2. LiCoPO_4 薄膜の断面の HAADF-STEM 像 (a) と模式図 (b). リチウムイオンは [010] 方向 (矢印方向) に脱挿入する.

(3) $\text{La}_{(1-x)/3}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ 固体電解質の構造解析

安全性, 熱安定性に優れた全固体型リチウムイオン電池用の固体電解質である $\text{La}_{(1-x)/3}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ (LLNO) について, X 線回折, STEM を用いた構造解析を行い, Li 濃度, イオ

ン伝導特性と微細構造との相関について考察した. [110] 方位より観察した LLNO には, (001) 面に沿った長周期の La 変調構造および (001) 面の La リッチ層における短周期の変調構造を原子レベルで明らかにした. この変調構造は, $x \approx 0.08$ において最も顕著に観察できた. これらの微細構造がリチウムイオン伝導特性に大きく関わっていることを明らかにした.

(4) その他の蓄電池材料の構造解析

スーパーキャパシター用負極材である CoP ナノワイヤーの構造について STEM を用いて観察した. ナノワイヤーは多結晶 CoP からなり, 表面より約 10nm の酸化膜が形成していることが判明した.

配向正極膜の形成, および薄膜内部, 表面, 基板との界面の構造解析について大きな進捗があった. また, 充放電前後の原子レベルの構造解析により, 電極の原子レベルでの構造劣化が, 電池特性に大きく関わっていることを明らかにできた. 以上より, 新規リチウムイオン電池の開発には, ナノ構造制御およびナノ構造解析が今後も大きく貢献できることが期待できる.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- (1) Y. H. Ikuhara, X. Gao, C. A. J. Fisher, A. Kuwabara, H. Moriwake, K. Kohama and Y. Ikuhara, "Atomic Level Changes during Capacity Fade in Highly Oriented Thin Films of Cathode Material LiCoPO_4 ", *J. Mater. Chem. A*, 5, 2017, 9729-9738. 査読有
DOI: 10.1039/C6TA10084H
- (2) X. Hu, C. A. J. Fisher, S. Kobayashi, Y. H. Ikuhara, Y. Fujiwara, K. Hoshikawa, H. Moriwake, K. Kohama, H. Iba and Y. Ikuhara, "Atomic Scale Imaging of Structural Changes in Solid Electrolyte Lanthanum Lithium Niobate upon Annealing", *Acta Mater.*, 127, 2017, 211-2191. 査読有
DOI: 10.1016/j.actamat.2017.01.028.
- (3) X. Hu, S. Kobayashi, Y. H. Ikuhara, C. A. J. Fisher, Y. Fujiwara, K. Hoshikawa, H. Moriwake, K. Kohama, H. Iba and Y. Ikuhara, "Atomic Scale Imaging of Structural Variations in $\text{La}_{(1-x)/3}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.13$) Solid Electrolytes", *Acta Mater.*, 123, 2017, 167-176. 査読有
DOI: 10.1016/j.actamat.2016.10.025
- (4) Z. Zheng, M. Retana, X. Hu, R. Luna, Y. H. Ikuhara, and W. Zhou, "Three-Dimensional Cobalt Phosphide Nanowire Arrays as Negative Electrode Material for Flexible Solid-State Asymmetric Supercapacitors"

ACS Appl. Mater. Interfaces, 9, 2017, 16986-16994. 査読有
DOI :10.1021/acsami.7b01109.

- (5) Yumi H. Ikuhara, Xiang Gao, Rong Huang, Craig A. J. Fisher, Akihide Kuwabara, Hiroki Moriwake, and Keiichi Kohama, “Epitaxial growth of LiMn_2O_4 thin films by chemical solution deposition method for multilayer lithium ion batteries” J. Phys. Chem. C, 118, 2014, 9540-19547. 査読有
DOI: 10.1021/jp504305q.

[学会発表] (計 7 件)

- (1) 幾原裕美, 胡肖兵, 小林俊介, Fisher Craig, 森分博紀, 藤原靖幸, 干川圭吾, 小浜恵一, 射場英紀, 幾原雄一, “ $\text{La}_{(1-x)/3}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ 固体電解質の Li 濃度と微細構造との相関”, 日本セラミックス協会 2017 年年会, 日本大学, 東京, 2017 年 3 月 17 日~19 日.
- (2) Yumi H. Ikuhara, Xiang Gao, Craig A. J. Fisher, Akihide Kuwabara, Hiroki Moriwake, Keiichi Kohama, Yuichi Ikuhara, “Microstructural characterization of oriented cathodic thin films for lithium ion batteries prepared by chemical solution deposition”, 18th International Meeting on Lithium Batteries(IMLB), Chicago (USA) 2016 年 6 月 20 日~24 日.
- (3) 幾原裕美, 高翔, 菅原義之, クレイグ・フィッシャー, 桑原彰秀, 森分博紀, 幾原雄一, 小浜恵一, “化学溶液法による Li イオン電池用正極膜の合成と構造解析”, 日本セラミックス協会 2016 年年会, 早稲田大学, 東京, 2016 年 3 月 14 日~16 日.
- (4) 幾原裕美, 高翔, 菅原義之, クレイグ・フィッシャー, 桑原彰秀, 森分博紀, 幾原雄一, 小浜恵一, “化学溶液法による Li イオン電池用正極膜の合成と微細構造解析”, 第 56 回電池討論会, ウィンク愛知, 名古屋, 2015 年 11 月 11 日~13 日.
- (5) Yumi H. Ikuhara, Xiang Gao, Craig A. J. Fisher, Akihide Kuwabara, Hiroki Moriwake, Yuichi Ikuhara and Keiichi Kohama, “Microstructures of Li-ion battery thin films epitaxially grown by chemical solution deposition”, Materials Science and Technology 2015, Columbus (USA) 2015 年 10 月 4 日~8 日.
- (6) Yumi H. Ikuhara, “Microstructures, interfaces and properties of the epitaxially grown Li ion crystals by CSD method” 2014 Collaborative Conference on Materials Research (CCMR), Incheon (Korea), 2014 年 6 月 23 ~ 27 日.
- (7) Yumi H. Ikuhara, Xiang Gao, Craig A. J. Fisher, Akihide Kuwabara, Hiroki Moriwake, Rong Huang, Yuichi Ikuhara and Keiichi Kohama, “Chemical processing and microstructures of thin films for Li battery application”, 13th International Conference on Modern Materials and Technologies. Montecatini Terme (Italy), 2014 年 6 月 9 日~13 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

幾原裕美 (Ikuhara Yumi)
一般財団法人ファインセラミックスセンター
ナノ構造研究所 主任研究員
研究者番号 : 80450849