

平成21年 6月 8日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18760013
 研究課題名 (和文) リチウム二次電池正極におけるヤーン・テラー歪抑制効果の画像診断に関する研究
 研究課題名 (英文) Study on a visible analysis of Jahn-Teller distortion in Li secondary batteries
 研究代表者
 串田 一雅 (KUSHIDA KAZUMASA)
 大阪教育大学・教育学部・准教授
 研究者番号：80372639

研究成果の概要：ゾルーゲル・スピコーティング法を用い、シリコン基板上に Fe 置換 LiMn_2O_4 膜を作成する手法を確立した。作成した試料に対し、100～500サイクルの充放電実験を行い、上記の Fe 置換量に対する放電容量を調べ、ヤーン・テラー格子歪抑制効果との相関性を調べた。また、その際の表面形状変化を原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察した。さらに、同試料の電気伝導特性および光物性を評価した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,000,000	0	1,000,000
2007年度	500,000	0	500,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,000,000	150,000	2,150,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物性・結晶工学

キーワード：新機能材料、リチウムイオン二次電池、原子間力顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

2004年、火星に到達した探査機「Spirit」は、着陸時、初期電源としてリチウム電池を使用した。また、近年、ナノテクノロジーの発達により高度化した電子演算回路およびマイクロモーターは、同一基板上に集積され微小電気機械システム (MEMS: Microelectromechanical systems) と呼ばれる新機能素子を生み出した。MEMS 素子はすでにバイオメディカル分野への応用を視野に入れている。これらの事実は、MEMS 素子への小型電源搭載と素子寸法に見合った電源の微細化の必要性を示唆している。

このような潜在的需要に応えるべく、現在までに次の研究が行われている：

- ・シリコン集積回路と電源 (バッテリー) の一体化を念頭に置き、リチウムイオン積層伝導薄膜をシリコン等の半導体基板内に埋め込む「シリコン基板埋め込み全固体型リチウム2次電池」の作成と評価が行われた (*Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 5066)
- ・原子間力顕微鏡 (AFM) に導電性プローブを組み合わせることで、 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ の面積を有する微小リチウム2次電池を実現し、充放電動作にともなう表面モフォロジー (表面形態) の変化が同時に観察された

[Appl. Phys. Lett. **84**, (2004) 3456]。
・低コストかつ簡便な正極材料作成法としてゾル-ゲル・スピコーティング法が提唱され、シリコンVLSI技術との整合化技術の開拓が行われた。その際、スピネル型 LiMn_2O_4 の(100)面上のLi原子配列像が観察された (Appl. Phys. Lett. **76**, (2000) 2238)。
・また、全固体型リチウム2次電池はMEMS素子等への非常時における電力供給源としての応用可能性を有する。この観点に立脚し、微細リチウム2次電池のIC回路への電力供給の試みも行われている。

上記の研究は”on-chip”電池の誕生として、一連の成果をもたらしたが、同時に新たな課題をもたらした。すなわち、充放電を繰り返すことによる電池性能の劣化は電池を微細化した場合に顕著となる。また、性能劣化と表面モフォロジー変化は連動する。本研究課題では、上記背景で明らかとなった問題点の克服と因果関係の解明を行うべきとの着想に至った。

2. 研究の目的

充放電を繰り返すことによる電池性能の劣化の因果関係の原因として次の事象を予測した：

正極材料に使用したスピネル型 LiMn_2O_4 ($\text{Li}^+\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_4^{2-}$)において、 $\text{Mn}-e_g$ 電子と $0-2p$ 電子間の電子反発のため Mn^{3+} の周囲には格子歪が生ずる。充放電動作を繰り返すと格子間にLiが残留するため $\text{Mn}-e_g$ 電子が増加し、最終的にはヤーン・テラー相転移(立方晶→正方晶)が生ずる。この結晶構造変化は電池容量低下等の性能劣化を引き起こす。この相転移は LiMn_2O_4 結晶格子に6%程度の体積変化をもたらすため、結晶粒界の大きさに変化が生ずる。マイクロ～ナノメータ領域においては結晶粒界の大きさの変化は、表面形態変化として直接観測されると予測される。

そこで、本研究課題においては、スピネル型 LiMn_2O_4 におけるヤーン・テラーイオンである Mn^{3+} を Fe^{3+} で置換することによりヤーン・テラー相転移を抑制し、 Fe^{3+} 置換量と相転移抑制効果との相関を原子間力顕微鏡(AFM)や走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて直接観察することを目的とした。

3. 研究の方法

① LiMn_2O_4 へのFe置換ドーピングと置換量制

御

・酢酸リチウムおよび酢酸リチウムを原材料として用い、 LiMn_2O_4 用ゾル液を作成した。このとき、酢酸マンガンの一部を酢酸鉄に置き換えることで LiMn_2O_4 へのFe置換ドーピングと置換量制御を行った。
・作成したゾル液を、上記多結晶シリコン層上にスピコートし、 $500\sim 800^\circ\text{C}$ で焼成した。
・形成した $\text{LiMn}_2\text{O}_4:\text{Fe}$ 膜について、薄膜用X線回折法、ラマン散乱法、X線光電子分光法およびラザフォード後方散乱法を使用し、結晶性および組成を評価した。

②Fe置換量とヤーン・テラー効果抑制の相関性の解明

・ $\text{LiMn}_2\text{O}_4:\text{Fe}$ 膜に対し、 $100\sim 500$ サイクルの充放電実験をガルバノスタティック法にて行う。電解質として、炭酸プロピレンに過塩素酸リチウムを溶解したものをガラスウールに浸潤させ使用し、負極には金属リチウムを使用する。これらをテフロン製セル内に正極、電解質、負極の順に設置し、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4:\text{Fe}$ 膜を正極としたリチウム2次電池を作成する。
・様々なFe置換量に対して充放電特性を調べる。すなわち、様々なFe置換量に対する放電容量を調べ、ヤーン・テラー効果抑制との相関性を調べる。

③Fe置換 LiMn_2O_4 の走査型電子顕微鏡および原子間力顕微鏡を用いた表面観察

・種々のFe置換量の $\text{LiMn}_2\text{O}_4:\text{Fe}$ 膜に対し $100\sim 500$ サイクルの充放電を行い、 20 サイクルごとに原子間力顕微鏡(AFM)や走査型電子顕微鏡(SEM)を使用し表面を観察した。

④Fe置換 LiMn_2O_4 の電気伝導特性および光物性評価

・さまざまなFe置換量に対して、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4:\text{Fe}$ 膜の電気伝導特性および光物性を評価した。

4. 研究成果

(1) ゾル-ゲル・スピコーティング法を用い、シリコン基板上にFe置換 LiMn_2O_4 膜を作成した。通常スピネル型 LiMn_2O_4 膜を作成する場合、酢酸リチウムおよび酢酸マンガンを原子数比 $1:2$ になるように計量しメチルアルコール中に溶解するが、本研究では、原材料である酢酸マンガンの一部を酢酸鉄に置き換えてゾル液を作成することにより LiMn_2O_4 へのFe置換ドーピングと置換量の制御を図った。置換量は 5% 、 10% 、 15% 、 20% である。これらの溶液にクエン酸を添加しゾル液を作成した。作成したゾル液をシリコン基板上にスピコーティングし 500°C 、 30 分間焼成した。試料の結晶性および組成の評

価には、薄膜用X線回折法、ラザフォード後方散乱法を用いた。試料の組成は概ね原材料の混合比と一致した。

(2) 作成した試料に対し充放電実験を行った。なお、放電時、スピネル型 LiMn_2O_4 において、Li組成が20%増加するとヤーン・テラー効果による構造変化（立方晶から正方晶）が生じる。Fe置換 LiMn_2O_4 膜においては、置換量が多いほど構造変化が生じないことが明らかとなった。

(3) 作成した試料に対し、100~500サイクルの充放電実験を行い、上記のFe置換量に対する放電容量を調べ、ヤーン・テラー格子歪抑制効果との相関性を調べた。また、その際の表面形状変化を原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察した。

(4) ゴルゲル・スピンコーティング法を用い、シリコン基板上にFe置換 LiMn_2O_4 膜を作成した。通常のスピネル型 LiMn_2O_4 膜を作成する場合、酢酸リチウムおよび酢酸マンガンを原子数比1:2になるように計量しメチルアルコール中に溶解するが、本研究では、原材料である酢酸マンガンの一部を酢酸鉄に置き換えてゾル液を作成することにより LiMn_2O_4 へのFe置換ドーピングと置換量の制御を図った。置換量は5%、10%、15%、20%である。これらの溶液にクエン酸を添加しゾル液を作成した。作成したゾル液をシリコン基板上にスピンコーティングし500°C、30分間焼成した。試料の結晶性および組成の評価には、薄膜用X線回折法、ラザフォード後方散乱法を用いた。試料の組成は概ね原材料の混合比と一致した。作成した試料に対し光吸収法およびラマン散乱法等の光物性評価を行いFe置換量との相関を調べた。Fe置換 LiMn_2O_4 膜においては、置換量が多いほどd-d遷移に起因する吸収ピークが長波長側にシフトすることが明らかとなった。

現在、これらの成果を総括した論文を執筆中である。

(5) 新しい充填四面体化合物 Li_3AlN_2 および Li_3GaN_2 は、Li-N bond長とAl-NあるいはGa-N bond長が異なるため、格子内に局所歪みを有する。この局所歪みがもたらす電子構造変化を、DV-X α 法によるコンピューターシミュレーションを用いて解明した。結果を図1~4に示す。

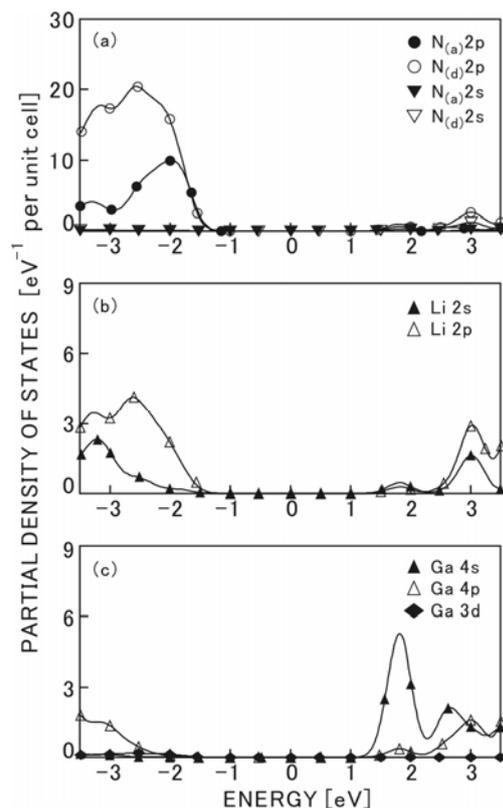


図1 Li_3AlN_2 (歪なし) の電子状態密度分布

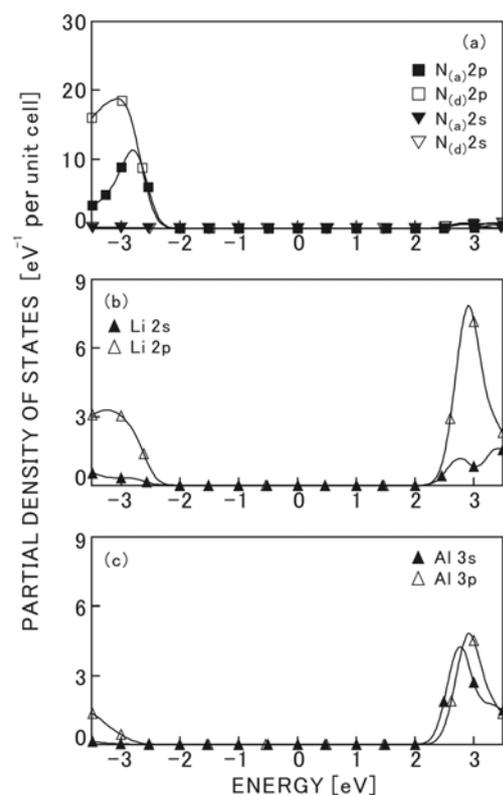


図2 Li_3AlN_2 (歪なし) の電子状態密度分布

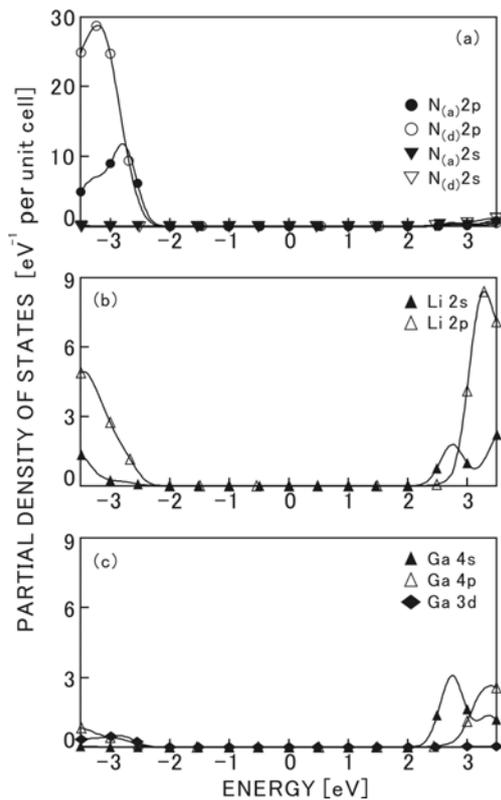


図3 Li_3GaN_2 (9.3%) の電子状態密度分布

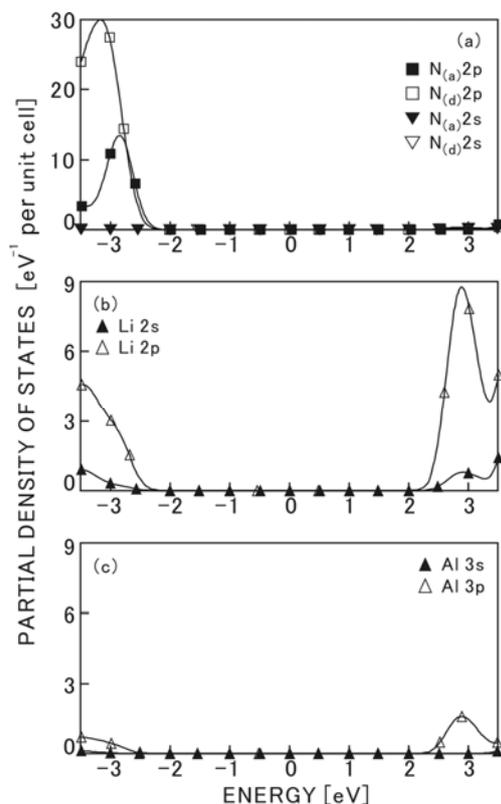


図4 Li_3AlN_2 (12.6%) の電子状態密度分布

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

① K. Kushida and K. Kuriyama, *Physica Status Solid (c)* Vol. 3, pp. 2800-2803 (2006). 査読あり

② K. Kuriyama, A. Onoue, Y. Yuasa and K. Kushida, *Surface Science*, Vol. 601, pp. 2256-2259 (2007). 査読あり

③ K. Kuriyama, Y. Yamashita, T. Ishikawa, K. Kushida, *Phys. Rev. B*, Vol. 75, pp. 233204-1-233204-4 (2007). 査読あり

④ K. Kushida and K. Kuriyama, *Phys. Rev. B*, Vol. 76, pp. 245234-1-245234-8 (2007). 査読あり

⑤ K. Kuriyama, J. Anzawa and K. Kushida, *J. Crystal Growth*, vol. 330, pp. 2298-2300 (2008). 査読あり

[学会発表] (計5件)

① K. Kuriyama, T. Ishikawa and K. Kushida, 28th. Int. Conf. Phys. Semicond., Wien (2006).

② K. Kuriyama, A. Onoue, Y. Yuasa and K. Kushida, 28th. Int. Conf. Phys. Semicond., Wien (2006).

③ K. Kuriyama, J. Anzawa, K. Kushida, 15th. Int. Conf. Crystal Growth, Salt Lake City, (2007).

④ K. Kushida and K. Kuriyama, 15th. Int. Conf. Crystal Growth, Salt Lake City, (2007).

⑤ K. Kuriyama, Y. Yamashita, T. Ishikawa and K. Kushida, 15th. Int. Conf. Crystal Growth, Salt Lake City, (2007).

[図書] (計1件)

① 「全固体型二次電池の要素技術—安全性と性能の両立—」 (監修: 首都大学東京・金村聖志) サイエンス&テクノロジー株式会社、栗山一男、串田一雅、第2章第4節 (92-100ページ) (2007)

[その他]

大阪教育大学リポジトリ

<http://ir.lib.osaka-kyoiku.ac.jp/dspace/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

串田 一雅 (KUSHIDA KAZUMASA)

大阪教育大学・教育学部・准教授

研究者番号: 80372639

(2) 研究分担者 ()

研究者番号：

(3) 連携研究者 ()

研究者番号：