

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011 ~ 2012

課題番号：23656398

研究課題名（和文）

ナノプローブを用いたS/TEM内インターカレーション過程その場観察の試み

研究課題名（英文） Attempt of *in-situ* observation of intercalation process in S/TEM by electron nano-probe

研究代表者

武藤 俊介 (MUTO SHUNSUKE)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：20209985

研究成果の概要（和文）：既に実用化されているリチウムイオン二次電池正極活物質材料である $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (LNCA) 及び LiFePO_4 (LFPO) において走査透過型電子顕微鏡 (STEM) と電子エネルギー損失分光法 (EELS) による物性可視化によって、高温サイクル試験に伴う劣化抑制の添加元素効果及び充放電過程における履歴現象の起源解明を行った。

研究成果の概要（英文）：Cathode active materials of lithium ion secondary batteries in practical use, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (LNCA)/ LiFePO_4 (LFPO) were investigated using scanning transmission electron microscopy (STEM) and electron energy-loss spectroscopy (EELS). We have clarified a dopant effect on suppression of degradation associated with many cycling at elevated temperatures and the origin of characteristic hysteresis in the charge-discharge process.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 無機材料・物性

キーワード：リチウムイオン二次電池，透過型電子顕微鏡，電子エネルギー損失分光，その場観察

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池は今後大容量化によって自動車などのハイパワー用途への開発競争が熾烈となる。これまで当研究グループは豊田中央研究所との共同研究で、実用となっているリチウム電池正極材料の劣化分析を行ってきており (S. Muto, *et al.*: *J. Electrochem. Soc.* **156** (2009) A371.)，世界で高い評価を獲得しつつある。次世代正極活物質として期待されるオリビン化合物 LiFePO_4 はその高い熱安定性、低コストなどのいくつかの利点を持っており、実用化へのハードルを越えるためには充放電過程で生じている Li の移動に伴う格子歪み、構造相転移の開始点・進行過程の観察がまさしく鍵を握っている。すなわち**実際に電池内部で生**

じている化学反応過程を観察・測定することが重要であり、既に放射光を用いたその場構造変化・遷移金属の化学状態変化が捉えられている。しかし**ナノ粒子である正極活物質 LiFePO_4 において、「いつ」、「どこで」、「どのような」反応が起きているかを直接明らかにするには透過電子顕微鏡 (TEM) 及び関連ナノプローブ分析技術が不可欠**である。このことの実現のためには、小さなスペースに大気中で変質しやすい活物質材料、電解質を電池として動作可能な構成にして持ち込まなくてはならず、かつ各構成部品は薄膜で、高エネルギー電子に対して透明でなくてはならない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、**TEM用STM測定試料ホルダーを改良し、インターカーレーション反応過程をナノスケールでその場観察・化学状態測定を行うことを試みるものである。** その具体的かつ喫緊の要求が高い応用例として次世代リチウムイオン電池正極活物質として期待されている LiFePO_4 の充放電過程におけるリチウムイオンの移動とそれに伴う構造相転移を透過型電子顕微鏡 (TEM) と電子エネルギー損失分光 (EELS) によってその場観察し、そのための試料マニピュレーションシステムを開発することにある。キーポイントは大気曝露に対して脆弱である活物質微粒子と電気化学的接触をさせて、リチウムイオンを観察可能な速度で移動させるためのナノプローブチップ及び正極薄膜をどのように作製するかにある。

3. 研究の方法

(1) ナノプローブチップ作製・正極の薄膜化 ①リチウム受け入れ材料の選定

STM ナノチップ表面に作製する、正極活物質からリチウムを引き抜く材料を選定する。リチウム導入に対する化学ポテンシャルの差を利用して、接触によるリチウムイオン移動を行わせるものである。現在は Mn_2O_4 層状化合物が候補材料として挙げられている。これまで当研究室は豊田中央研究所・二次電池第一研究室と継続的に共同研究を行ってきた。このため、正極活物質の合成、供給はここからなされる。

②リチウム受け入れ材料の蒸着

豊田中央研究所の分析部門の協力を受ける。土台となるナノプローブとしては一般的な白金を考えている。また表面層の蒸着法は材料によって異なるが、酸化物であるため、FIBによる成形、レーザープラズマ気相蒸着などが有力候補であろう。また二次電池部門の電気化学的技術による材料作製も検討する。

(2) 正極活物質 LiFePO_4 の充電過程観察の試み

作製されたナノプローブ及び正極を TEM/STM ホルダーに装着し、S/TEM 内へ転送する。これらはすべてグローブボックス内アルゴン雰囲気中で行われる。ここから**試料及び試料ホルダーはアルゴン雰囲気中グローブボックス内で大気に曝露することなく TEM ホルダーに装着される。** グローブボックスから S/TEM への試料ホルダーの転送を行うトランスファーシステムは新規設置される。またすでに 21 年度導入済みの STM ナノプローブをピエゾ駆動する試料ホルダーにおいて、プローブを任意の活物質表面に接触させ、これによってリチウムイオンが正極物質からプローブへ移動する過程をその場 TEM 観察、EELS 測定する。

この正極材料の Li 脱離・挿入は二相反応 ($\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$) によって進行するため、通常の暗視野法だけでなく、エネルギーフィルター像によって一気に相変化及び相境界をイメージングすることが可能である。ところが従来各モデル提案者が公表している TEM/STEM 像はすべて像質が悪く、決定的な結論に至らない。本研究では、本代表者があらかじめ精査した FePO_4 相に特有のピークによるエネルギーフィルター像を得ることで何重にも確認を取り、明確な結論を導くことが期待できる。

(3) 充放電過程における化学結合状態マッピング

本研究で使用する TEM/STM 試料ホルダーは当研究グループ現有の熱電子銃 S/TEM (JEM2100S/TEM) と本学所有の収差補正電界放出型電子銃 S/TEM (JEM-ARM2100F) と共用できる。このため実際の観察にはそれぞれの特性を生かし、使い分けを行う。熱電子銃 TEM の空間分解能は 1nm、収差補正器は 0.1nm であるが、他方軽元素の Li 分析には熱電子銃 TEM が適切であることがわかっている。これらによって、当研究室の専売特許である STEM-EELS スペクトラムイメージングによる化学結合マップを作成、この材料におけるリチウム引き抜き過程の全貌を明らかにする。

4. 研究成果

(1) アルゴン雰囲気中グローブボックス内試料転送システムの作製

リチウム化合物は大気中で特に酸素及び水分によって変質しやすいため、本助成金によって電極から FIB による薄膜加工および TEM 内への装着において大気に曝露することなく転送できるグローブボックス及び TEM 試料ホルダーの開発を行った。これによって一連の転送過程においてリチウム電極取り扱いに必要な酸素分圧・露点の目標値を達成した。

(2) $\text{LiNi}_{1.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (LNCA) 正極の高温サイクルによる容量低下抑制のための添加元素効果の解明

LNCA は高温 (60-70°C) でのサイクル試験によって著しい容量劣化が起こるが、微量な Mg 添加によって著しい改善が見られる。そこで二価の Mg が主として三価の Ni 及び Co サイトを置換することによって余剰の電子が酸素に流れ込み、陽イオン-酸素間のイオン結合性を強化することが EELS 測定と第一原理電子状態計算で明らかになった。このことによって図 1 に示すように、リチウムイオンが脱離した際に残される比較的不安定な局所 NiO_2 相からの酸素脱離が抑制され、NiO

様劣化相への転化を防ぐものと思われる。本結果は一編の学術論文、二編の学会誌への招待論文（解説）、二回の国際学会招待講演として結実した。更に海外 Web サイトである Renewable Energy Global Innovations に注目論文としてフィーチャーされた。

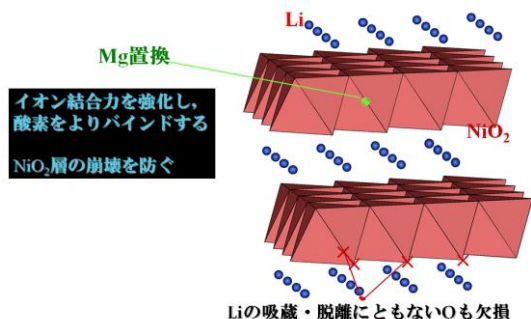


図1 LNCA への Mg 添加効果の模式図。

(3) Li 化学状態の可視化

リチウムイオン二次電池ではもちろんリチウムイオンの挙動に注目するが、軽元素であるリチウムの分析は一般に容易ではない。そこで我々は有力な軽元素分析手段である EELS を用い、STEM-EELS スペクトラムイメージ法を適用した。しかしながらリチウムのスペクトルは同時に正極に用いられる遷移金属の内殻吸収スペクトルと重畳するために、詳細な化学結合状態の解析が困難であった。我々は独自に開発した多変量スペクトル解析をこの手法に応用し、図2に示すように正極活物質表面におけるリチウムの化学結合状態分析とその空間分布の可視化に成功した。

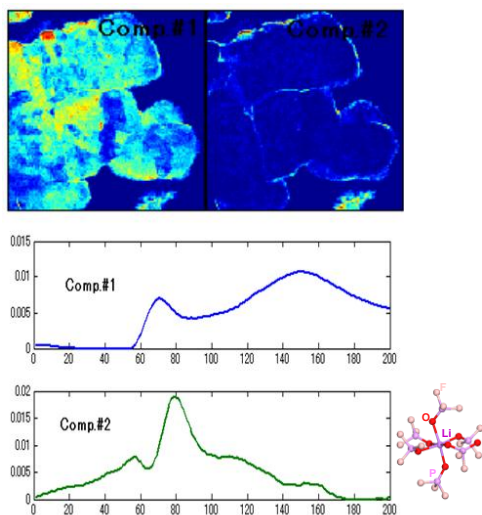


図2 LNCA 活物質におけるリチウムの分析とその可視化。表面状態が成分2である。

(3) LFPO 正極における充放電履歴現象の起源の解明

LiFePO₄ (LFPO) 活物質は高温安定性に優

れており、かつ資源として豊富な鉄を成分とする点で注目されている。本物質を正極として用いたときの充放電履歴についていくつかのモデルが提案されていた。我々は収差補正器搭載 STEM-EELS を用い、100% 充電状態からリチウムを 50% 挿入した活物質粒子では外側が LFPO 相、内側が FPO (FePO₄) 相、逆に完全放電状態からリチウムを 50% 引き抜いた上他では外側が FPO、内側が LFPO 相であるコアシェル構造になっていることを明らかにした。これによって図3に示すように本電極の履歴現象が説明できると共に、従来支持されてきた充放電過程のドミノカスケードモデルに修正が必要であることを示した。

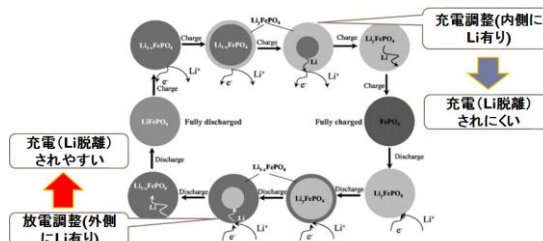


図3 本研究で明らかになった充放電過程の模式図。

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 4 件)

- ① 巽一蔵, 武藤俊介, 近藤広規, 佐々木歳, 右京良雄, 電子顕微鏡分光と第一原理計算によるリチウム電池正極の機能元素電子状態解析, セラミックス, 査読有, 47 巻, 2012, pp. 528-533
- ② 武藤俊介, 巽一蔵, 近藤広規, 堀渕嘉代, 右京良雄, STEM-EELS 多変量解析を用いた Li 化学状態マッピング, 顕微鏡, 査読有, 47 巻, No.3, 2012, pp. 127-130
- ③ S. Muto, K. Tatsumi, Y. Kojima, H. Oka, H. Kondo, K. Horibuchi, Y. Ukyo, Effect of Mg-doping on the degradation of LiNiO₂-based cathode materials by combined spectroscopic methods, Journal of Power Sources, 査読有, Vol. 205, 2012, pp. 449-455: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.071>
- ④ Y. Kojima, S. Muto, K. Tatsumi, H. Kondo, H. Oka, K. Horibuchi, Y. Ukyo, Degradation analysis of a Ni-based layered positive-electrode active material cycled at elevated temperatures studied by scanning transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy, Journal of Power Sources, 査読有, Vol. 196, 2011,

pp. 7721-7727:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.05.017>

〔学会発表〕(計 10 件)

- ① 武藤俊介, グリーンビーグル材料の特性と局所電子状態可視化, 日本金属学会 2013 年春期大会(基調講演), 2013 年 3 月 27 日, 東京理科大学(東京都)
- ② 武藤俊介, セラミックス担持金属微粒子触媒における局所電子状態の可視化へー化学反応は TEM で「見えるか」ー, 日本顕微鏡学会 第 56 回シンポジウム(招待講演), 2012 年 11 月 20 日, 北海道大学学術交流会館(北海道)
- ③ 武藤俊介, 複合電子分光による物性画像診断とそのリチウム電池材料への応用, 高分子分析研究懇談会第 362 回例会(招待講演), 2012 年 4 月 26 日, ゆうぼうと(東京都)
- ④ 小嶋悠嗣, 武藤俊介, 巽一蔵, 近藤広規, 大砂哲, 右京良雄, LiFePO_4 正極における電位調整時の充放電履歴と粒内相分布, 日本金属学会 2012 年度春期講演大会, 2012 年 3 月 28 日, 横浜国立大学(神奈川県)
- ⑤ S. Muto, K. Tatsumi, Y. Kojima, H. Kondo, T. Sasaki, K. Horibuchi, Y. Ukyo, Diagnostic STEM-EELS Analysis of Cathodes in Lithium-Ion Secondary Batteries, International Symposium on Role of Electron Microscopy in Industry ~ Toward genuine collaboration between academia and industry~(招待講演), 2012 年 1 月 19 日, 名古屋大学(愛知県)
- ⑥ 小嶋悠嗣, 武藤俊介, 巽一蔵, 近藤広規, 大砂哲, 右京良雄, LiFePO_4 正極における充放電履歴と粒内相分布, 日本金属学会第 149 回秋期講演大会, 2011 年 11 月 7 日, 沖縄コンベンションセンター(沖縄県)
- ⑦ 武藤俊介, TEM 法による蓄電池材料解析技術, 第 27 回格子欠陥フォーラム(招待講演), 2011 年 9 月 20 日, 立山国際ホテル(富山県)
- ⑧ 武藤俊介, 化学状態から探るリチウムイオン二次電池正極の相分布マッピング, 第 27 回分析電子顕微鏡討論会(招待講演), 2011 年 9 月 6 日, 幕張メッセ国際会議場(千葉県)
- ⑨ S.Muto, Diagnostic STEM-EELS Analysis of Cathodes Degradation in Lithium-Ion Secondary Batteries, Microscopy & Microanalysis 2011(招待講演), 2011 年 8 月 9 日, Nashville, Tennessee(USA)
- ⑩ 小嶋悠嗣, 武藤俊介, 巽一蔵, 近藤広規, 堀淵嘉代, 右京良雄, Phase distribution

and cycling history in the LiFePO_4 electrode, 日本顕微鏡学会(第 67 回)学術講演会, 2011 年 5 月 18 日, 福岡国際会議場(福岡県)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://reginnovations.com/key-scientific-articles/degradation-analysis-of-a-ni-based-layered-positive-electrode-active-material-cycled-at-elevated-temperatures-studied-by-scanning-transmission-electron-microscopy-and-electron-energy-loss-spectroscopy/>(海外 Web サイト Renewable Energy Global Innovations に注目論文として feature された)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武藤 俊介(MUTO SHUNSUKE)
名古屋大学・工学研究科・教授
研究者番号: 20209985

(2) 研究分担者なし

(3) 連携研究者

近藤 広規(KONDO HIROKI)
豊田中央研究所・研究員
研究者番号: 60394904