

# 分析電子顕微鏡による 高容量リチウムイオン電池正極材料の構造解析

秋田 知樹<sup>1)</sup> 田 渕 光 春<sup>2)</sup>

## 1. はじめに

車載用などのリチウム(Li)イオン電池の開発においては高容量電池の開発が盛んに行われており、Li過剰系正極もその一つとして注目されている。Liイオン電池の正極にはCoなどの稀少元素が使用されていることが多いが、広く普及させるには資源量が豊富で安価な材料を用いることが望まれている。我々は高容量正極として期待される $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ にFeやTiなどを固溶した正極材料の開発を進め、その微細構造の観察を行っている。特に、分析電子顕微鏡を用いて遷移金属の固溶状態の分析や結晶構造解析をナノ・原子スケールで行っており、還元処理に伴う構造変化、遷移金属の酸化状態の変化などを調べている。本稿では、分析電子顕微鏡によって得られた最近の研究成果について紹介する。

## 2. Li過剰系固溶体正極材料

現在、Liイオン電池の正極材料として $\text{LiCoO}_2$ や $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ などが利用されているが、より高容量の正極材料の開発を目指して、組成式当たりのLi量が多い $\text{Li}_2\text{MO}_3\text{-LiMO}_2$ (M: 遷移金属)固溶体正極材料の開発が盛んに行われている<sup>(1)-(3)</sup>。これは、図1の構造モデルに示すように、組成式当たりに多くのLiを含む $\text{Li}_2\text{MO}_3$ ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ など)と $\text{LiMO}_2$ ( $\text{LiCoO}_2$ など)との固溶体を形成するものである。一方、Coは稀少元素であり、高価であるため、安価で資源量が豊富な材料による正極材料の開発が望まれている。田渕らは、共沈法と水熱法、焼成法を組み合わせることで、Coを用いず、比較的安価で豊富な遷移金属を用いた新規な高容量正極材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiFeO}_2$ 系)の作製に成功した<sup>(4)</sup>。また、Tiで置換した $\text{Li}_{1+x}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{1-x}\text{O}_2$ においても、高い充放電容量が得られることが示されている<sup>(5)</sup>。これらの電池材料としての実用化を目指して研究開発が進む一方で、基礎研究としての詳細な材料構造解析も重要な課題となっている。

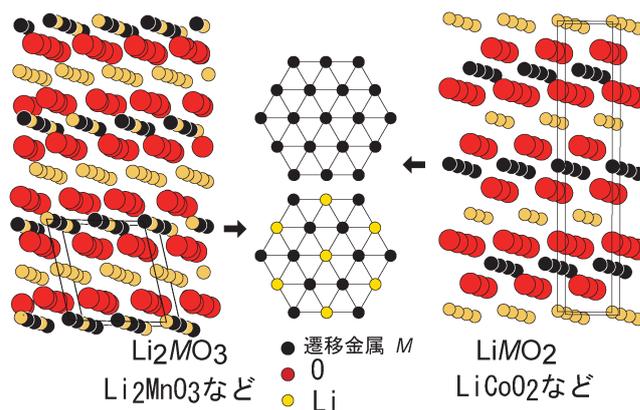


図1  $\text{Li}_2\text{MO}_3\text{-LiMO}_2$  固溶体正極材料の結晶構造モデル。

## 3. 分析電子顕微鏡

Liイオン電池材料の構造解析においても、電子顕微鏡技術が広く用いられつつある。電子顕微鏡では粒子サイズや形態のみならず、結晶構造、局所的な欠陥構造なども評価できる。分析電子顕微鏡では、エネルギー分散型X線分光法(EDS)による組成分析、電子エネルギー損失分光法(EELS)による組成分析、電子状態分析が可能となっており、特に近年の収差補正技術、高感度EDSシステム、モノクロメーターなどの普及により、ナノ・原子レベルの高分解能での組成分析や、電子状態分析が可能となってきている。本研究においては、モノクロメーターを搭載した収差補正電子顕微鏡(FEI社製 Titan<sup>3</sup> G2 60-300)を用いて構造解析を行った。

## 4. Fe置換 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 正極材料

$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ は200 mA h/g以上の高容量を有し、平均電圧3Vを超える優れた充放電特性を持つことが報告されている<sup>(4)</sup>。X線回折法におけるRietveld解析から、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ 粒子内には層状岩塩型構造(Fe含有 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ )

\* 国立研究開発法人産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 電池技術研究部門; 1) 研究グループ長 2) 主任研究員(〒563-8577 池田市緑丘1-8-31)

Structure Analyses of High Capacity Positive Electrode Materials in Lithium Ion Batteries by Analytical Electron Microscopy; Tomoki Akita and Mitsuharu Tabuchi (Research Institute of Electrochemical Energy, Department of Energy and Environment, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Ikeda)

Keywords: analytical electron microscopy, lithium ion battery, positive electrode, electron energy loss spectroscopy

2015年2月20日受理[doi:10.2320/materia.54.347]

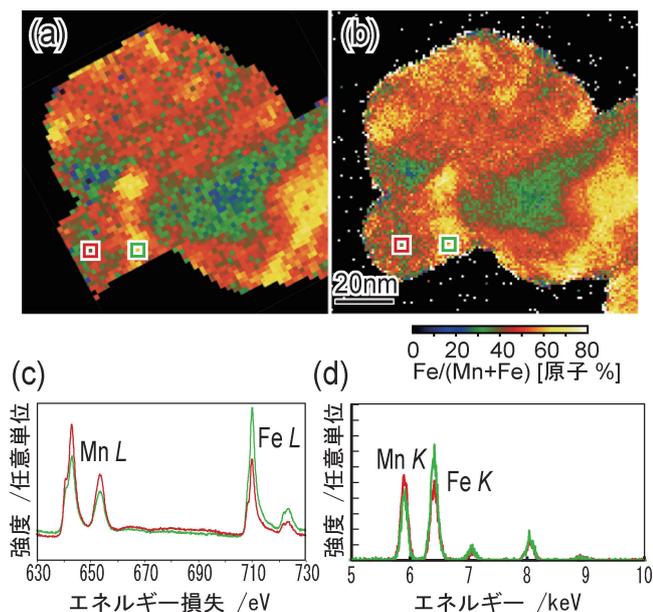


図2  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$  粒子内の遷移金属分布像と対応する(a) EELS スペクトルおよび(b) EDS スペクトル, ならびに, (a) (b) 両像中の□で示した領域より得られた(c) EELS スペクトルおよび(d) EDS スペクトル.

と立方晶岩塩型構造(Mn含有 $\alpha\text{-LiFeO}_2$ )の2相が存在することが分かっていたが, 走査型透過電子顕微鏡法-電子エネルギー損失分光法(STEM-EELS)によるスペクトラム・イメージング法により, 1粒子内に遷移金属の組成分布が存在することが分かった<sup>(6)</sup>. 図2は,  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$  粉末粒子のEELSとEDSによるスペクトラム・イメージング法により得られた遷移金属分布像と, それぞれの点に対応するスペクトルである. スペクトルにおいてMn, Feの強度に違いが現れており, Mnリッチ領域とFeリッチ領域が1粒子内にナノドメインとして共存していることが分かる. このナノドメインは, 1粒子全体の共通なO立方最密格子におけるカチオン(Li, Mn, Fe)サイトの占有率および組成のナノレベル濃度分布を反映するものと考えられる. 図3は, この粒子の環状暗視野走査型透過電子顕微鏡(ADF-STEM)像とそれぞれの領域から得られた高速フーリエ変換(FFT)パターンである. 図3のADF-STEM像では軽元素であるLi, Oの原子カラムは像として検出できないが, 遷移金属Mの原子カラムが明るいコントラストとして観察されている. 図中の粒子上部と下部では結晶構造が異なっており, 層状岩塩型構造と立方晶岩塩型構造の領域が粒子内に存在していることが確認できる.

これらの結果から, 1粒子内において, Fe含有 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 領域(Mnリッチ領域)が層状岩塩型構造を有し, Mn含有 $\alpha\text{-LiFeO}_2$ 領域(Feリッチ領域)が立方晶岩塩型構造を有することが分かる. 両領域の境界は結晶粒界, 転位などの格子欠陥を含まず, Oの配置を共通としてLiと遷移金属の分布が徐々に変化しているものと考えられる. このような構造的特徴

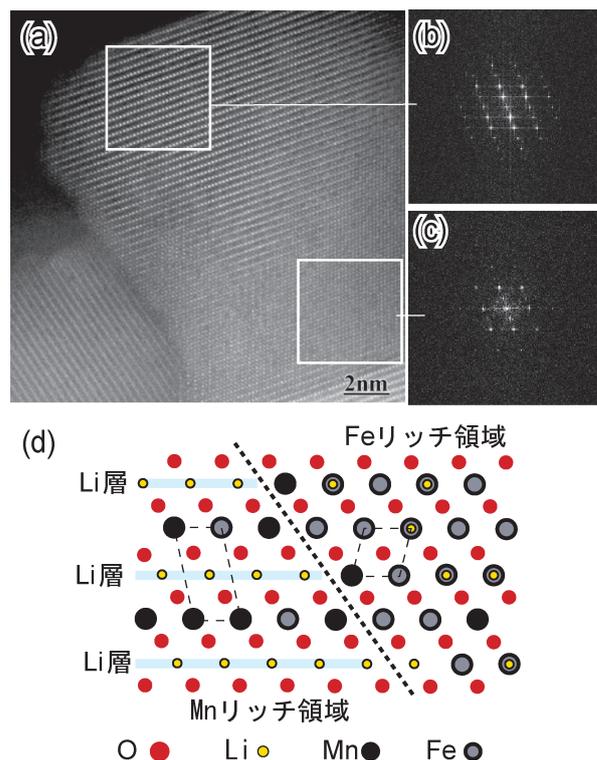


図3  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$  粒子の(a) ADF-STEM像, (b)像(a)中の左上□の領域より得られたFFTパターン, (c)同じく右下□の領域より得られたFFTパターン, (d) (b)および(c)が構成する界面近傍の結晶構造模式図.

を有している正極材料の電池特性に関して, 充放電に伴うLiの出入り, Oの脱離挙動などについての研究が進められ, その充放電メカニズムの解明が進められている<sup>(7)(8)</sup>.

## 5. Ti置換 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 正極材料

Coを含まない $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 系正極材料の一つとしてTi置換 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 系正極材料( $\text{Li}_{1+x}(\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-y})_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1/3$ ,  $0 < y < 1$ ))も高い初期容量を示すことが報告されており<sup>(5)</sup>, 4価のMnの一部を3価に還元することにより, CoやNi等の元素を固溶させることなく, 初期充電時に4.4V以下の容量が出現し, 初期充放電効率が大幅に改善することが見出されている. このような正極材料に関して, 還元処理前後の試料について結晶構造, 遷移金属分布などの評価を行い, その微細構造について検討を行っている<sup>(9)</sup>.

図4は,  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{1-x}\text{O}_2$ の $[010]$ ,  $[100]$ 方向から観察したADF-STEM, 環状明視野走査型透過電子顕微鏡(ABF-STEM)像である. 基本的には $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 構造が見られるが, 図4(b)および(e)中に黒矢印で示したような多くの積層欠陥が見られることが特徴である. 電子回折パターンにおいてもストリーク状のパターンが見られることから, 不規則な構造となっていることが分かる. ただし, これは, 結晶構造が異なる $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 構造が局所的に生じているとも解釈が

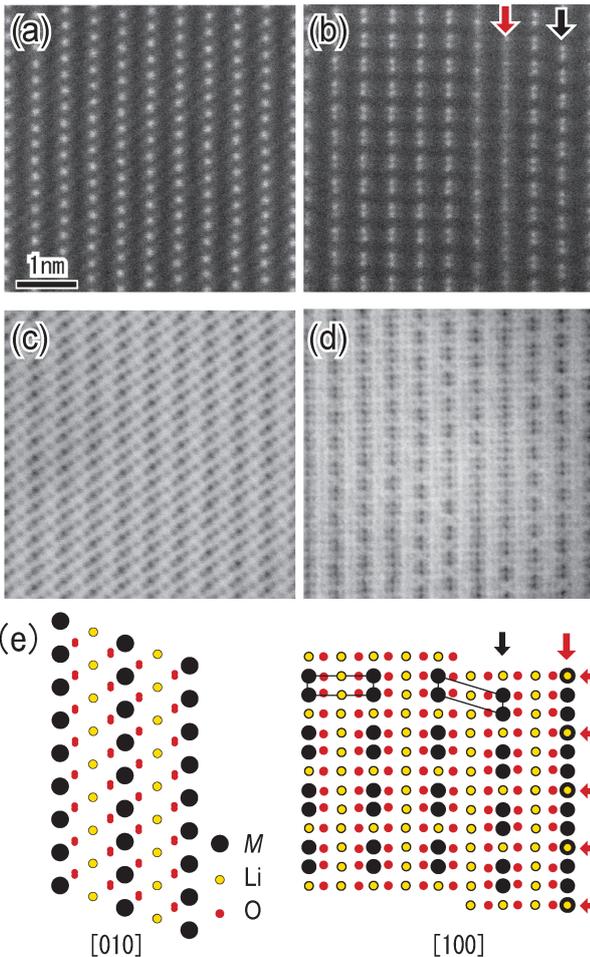


図4  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{1-x}\text{O}_2$  粒子の (a) (b) ADF-STEM 像, (c) (d) ABF-STEM 像, (e) 構造構造模式図. なお, (a) および (c) は [010] 入射, (b) よび (d) は [100] 入射.

可能である. また, 図4(b)および(e)中の赤矢印に見られるように,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  構造では2つの遷移金属  $M$  の原子カラムの間にLiの原子カラムが存在するが, ADF-STEM 像に本来Liの原子カラムが占める位置に  $M$  由来の明るいコントラストが観察されており, Li- $M$  層内の規則構造の乱れが生じていることが分かる.

図5は, 還元処理前後の  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{1-x}\text{O}_2$  試料の ADF-STEM 像である. 矢印で示したように, 還元処理後には粒子に多孔質状のコントラストが現れている部分があることが分かる. これは充電後の  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$  に観察されている形態変化<sup>(10)</sup>と同様であると考えられ, 還元処理は初回充電と類似の効果があることが予想される. また, 図6は STEM-EELS 法により得られたLiの分布像である. Li K 吸収端の信号強度を試料厚さで規格化したものを分布像としている. 化学分析の結果から還元処理によってLi量が減少したことが分かっているが, ここでは粒子内にLiが減少した領域が生じていることが確認できる. 図7は, STEM-EELS 法により得られたMnおよびTiの分布像を示している.  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$  と同様に  $M$  にナノスケールの分布が

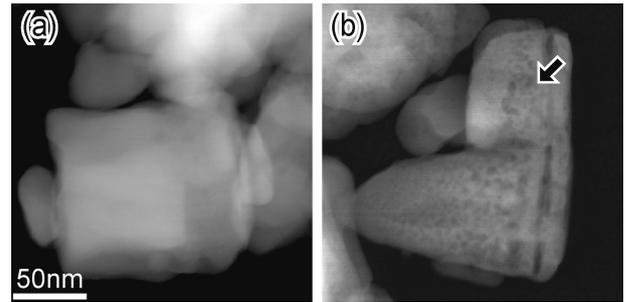


図5 還元処理前後の  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{1-x}\text{O}_2$  粒子の ADF-STEM 像. (a)還元処理前, (b)還元処理後.

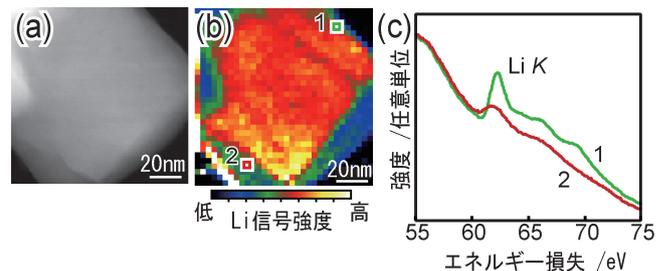


図6 還元処理後の  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{1-x}\text{O}_2$  粒子の (a) ADF-STEM 像, (b) EELS によるLi分布像, (c) 像(b)中の□で示した領域から得られたLi K 吸収端 EELS スペクトル.

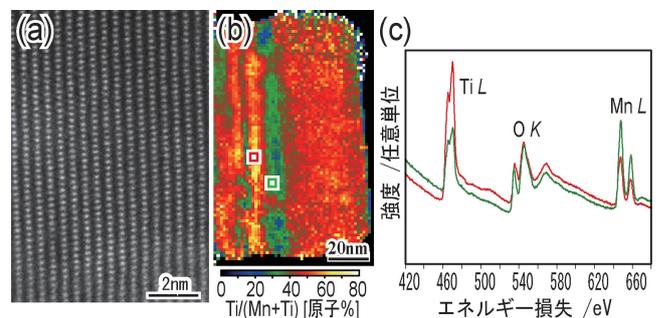


図7 還元処理後の  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{1-x}\text{O}_2$  粒子の (a) ADF-STEM 像, (b) Ti および Mn の分布像を示す EELS スペクトル, (c) 像(b)中の□で示した領域から得られた EELS スペクトル.

あることが分かる. 図7(a)の高分解能 ADF-STEM 像による結晶構造の観察結果と合わせて, Mn および Ti の分布は (001)面に垂直な方向に生じやすい傾向があることが分かる.  $\text{Mn}^{4+}$  と  $\text{Ti}^{4+}$  ではイオン半径が大きく異なるために固体を形成しにくい, 原子レベルで積層欠陥を生じながら一次粒子の結晶を形成しているものと考えられる.

図8は, ADF-STEM 像と像中に示した各領域から得られた Ti L 吸収端 EELS スペクトルである. 赤は多孔質状になった領域, 緑は一樣なコントラストの領域から得られたスペクトルである. これらのスペクトルには結晶場に起因する4つの特徴的なピークが見られ, 還元処理によってもTiの

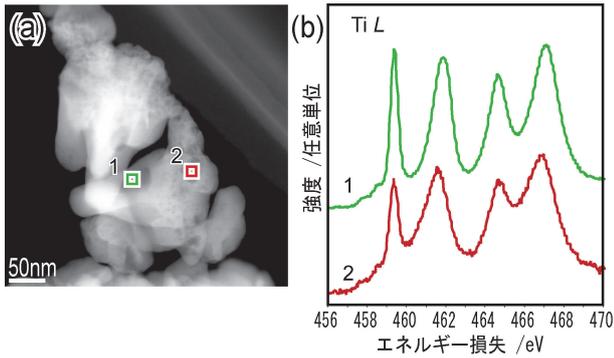


図8 還元処理後の $\text{Li}_{1+x}(\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{1-x}\text{O}_2$ 粒子の(a) ADF-STEM像, (b) Ti L 吸収端のEELS スペクトル.

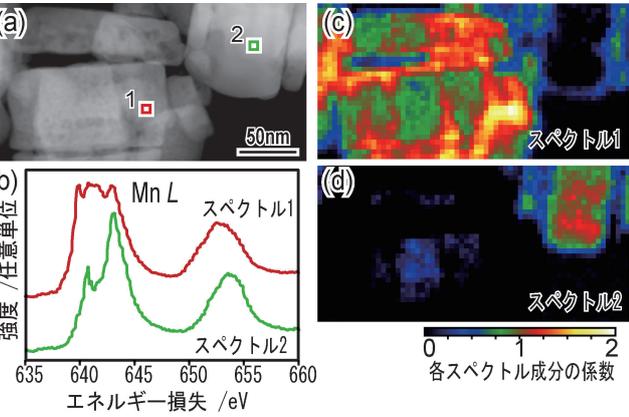


図9 還元処理後の $\text{Li}_{1+x}(\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{1-x}\text{O}_2$ 粒子の(a) ADF-STEM像と(b) Mn L 吸収端 EELS スペクトルおよび, 本 EELS スペクトルを用いて MLLS フィッティングにより得た Mn の酸化状態分布像. (c) スペクトル 1, (d) スペクトル 2 により構築した分布像.

価数は全領域で4価のみであることが確認できている。一方で、図9に示すように、Mn L 吸収端の形状は場所により大きな変化が見られ、Mn が還元されていることが確認できる。図9(c)および(d)は、還元状態の Mn スペクトル (スペクトル 1) と4価のスペクトル (スペクトル 2) を用いて、それぞれのスペクトル成分の線形結合として、最小二乗法によるフィッティング (MLLS フィッティング) で還元領域を可視化したものである。粒子によって還元状態が大きく異なることが分かる。また、多孔質状のコントラストが見られる粒子が還元されていることが分かる。これらの結果から、還元処理がより均一に行われることで充放電反応がより均一に進む可能性があり、電池性能が向上する可能性がある。

### 6. まとめ

分析電子顕微鏡によるLiイオン電池正極材料の微細構造解析について紹介した。電池材料ではその性能を向上させるとともに、広く普及させるにはコストの問題がある。そのため高価な稀少元素を如何に代替、削減できるかは重要な課題である。それぞれ酸化・還元種としての元素の役割を明らかにするとともに、ナノ・原子レベルの構造制御も行うことでその電池特性を制御できる可能性があり、構造解析の立場から新たな材料開発へ貢献することを目指している。

### 文 献

- (1) K. Numata, C. Sakai and S. Yamanaka: Chem. Lett., **26** (1997), 725-726.
- (2) Z. Lue and J. R. Dahn: J. Electrochem. Soc., **149**(2002), A815-822.
- (3) A. Ito, D. Li, Y. Ohsawa and Y. Sato: J. Power Sources, **183** (2008), 344-346.
- (4) M. Tabuchi, A. Nakashima, K. Ado, H. Kageyama and K. Tatsumi: Chem. Mater., **17** (2005), 4668-4677.
- (5) M. Tabuchi, Y. Nabeshima, T. Takeuchi, H. Kageyama, J. Imaizumi, H. Shibuya and J. Akimoto: J. Power Sources, **221** (2013), 427-434.
- (6) J. Kikkawa, T. Akita, M. Tabuchi, M. Shikano, K. Tatsumi and M. Kohyama: Appl. Phys. Lett., **91** (2007), 054103.
- (7) J. Kikkawa, T. Akita, M. Tabuchi, M. Shikano, K. Tatsumi and M. Kohyama: Electrochem. Solid-State Lett., **11** (2008), A183-A186.
- (8) J. Kikkawa, T. Akita, M. Tabuchi, K. Tatsumi and M. Kohyama: J. Electrochem. Soc., **158** (2011), A760-A768.
- (9) T. Akita, M. Tabuchi, Y. Nabeshima, K. Tatsumi and M. Kohyama: J. Power Sources, **254** (2014), 39-47.
- (10) J. Kikkawa, T. Akita, M. Tabuchi, M. Shikano, K. Tatsumi and M. Kohyama: J. Electrochem. Soc., **156** (2009), A839-A845.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
**秋田知樹**  
 1998年 大阪大学大学院工学研究科博士後期課程応用物理学専攻修了  
 1999年 通商産業省工業技術院 大阪工業技術研究所 材料物理部 研究員  
 2004年～ 独立行政法人 産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門  
 2015年4月～ 現職  
 専門分野: 電子顕微鏡, ナノ材料科学など  
 ◎様々な電子顕微鏡手法を用いて触媒材料や電池材料の表面・界面研究を行っている。



秋田知樹



田淵光春