

リチウムイオン二次電池正極材の原子規則配列の定量評価

筑波ラボラトリー 山本 悠

本稿ではリチウムイオン二次電池 (LIB) 正極材料の陽イオン配列に着目した分析電子顕微鏡法を紹介する。LIB 活物質中では充放電の際に Li イオンが円滑に移動できるよう、異種陽イオンが規則配列構造をとることが重要である。しかしながら材料や組成によっては陽イオンミキシングと呼ばれる陽イオン配列の不規則化により Li イオンの移動が妨げられ、電池性能が低下する課題があった。当社ではこの陽イオンミキシングの評価法を新たに確立し、いくつかの代表的な正極活物質のミキシング率を定量評価したので、その事例を併せて紹介する。

1 はじめに

蓄電池は近年、主にノートパソコンや携帯端末、電気自動車載用として広く普及しており、今後も家庭用／産業用分散型電源や再生可能エネルギーの出力変動調整用などとして、その需要はますます増えていくと予想される。数ある蓄電池の中でも、高いエネルギー密度で注目を集めているのがリチウムイオン二次電池 (LIB : Lithium-Ion secondary Battery) である。LIB では充放電の際に電子 (e^-) とリチウムイオン (Li^+) が同時に正負極間を移動するが (図 1)、これらを貯蔵・放出するのが電極活物質の役割である。

さらなる高容量・高出力化のために、正極活物質の構成元素、結晶構造は様々に設計検討されている。その中でも長い歴史と実績を持つ活物質材料は、層状岩塩構造をもつ $LiMeO_2$ (Me は遷移金属元素) である。この結晶中では Li 層と Me 層が規則的に配列することで Li^+ のスムーズな脱離・挿入が実現される。最近では、高容量化のために Me 中の Ni 比率を増加させたハイニッケル型活物質の開発が進められている。しかし $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ のように Me 中の Ni 比率を増加させると、高温環境下での繰り返し充放電などに

おいて、Li と O の脱離による MeO 岩塩構造が形成される¹⁾ 他、陽イオンミキシングが進んだ相の存在が確認されている²⁾。層状岩塩結晶以外の正極材料としては、5V 級の高電位正極材として期待されているスピネル構造材 $LiNi_xMn_{2-x}O_4$ がある。この結晶中では Li と Me が規則配列することで Li^+ の 3 次元的な拡散経路が形成される。しかしながら、Ni の添加量によってはその一部が Li サイトを占有してしまい、やはり Li^+ の移動度に影響を及ぼすことが懸念されていた。

層状岩塩構造、スピネル構造いずれの正極材料においても陽イオンミキシングは電池性能の劣化要因となる重要な物理現象の一つである。ミキシング率の評価法としては X 線回折 (XRD : X-ray Diffraction) が一般的であるが、近年の LIB 正極材料開発にはより高い空間分解能で、かつ元素種に敏感な原子配列情報が求められている。そこで我々が新たに確立したのが、透過型電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscope) を用いた陽イオンミキシング率評価法である。

本稿ではこの手法をスピネル構造、層状岩塩構造のそれぞれに適用し、結晶中の陽イオンミキシング率を定量評価した事例を紹介する。

2 陽イオンミキシング率の定量評価法

2.1 原理と概要

TEM にて結晶性薄片試料に電子線を入射させたとき、結晶中で強い回折 (多重散乱) が生じると、結晶中を伝播していく電子の密度が特定の部位に偏る「電子チャンネルング現象」が起こる (図 2)。チャンネルング電流は電子線の入射方位によってコントロールできるため、この現象を利用すれば結晶中の特定の原子面／原子列を強調したエネルギー分散型 X 線分光 (EDX : Energy Dispersive X-ray spectroscopy) や電子エネルギー損失分光 (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy) が可能となる³⁾。着目する原子面の積層方向に沿って電子線入射方位を連続的に傾けたときの特性 X 線の強度変化から結晶中の原子配列を解析する

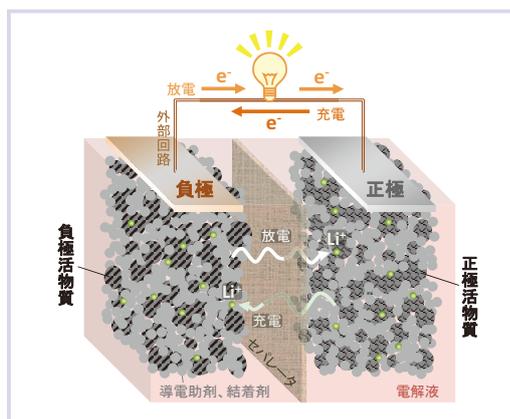


図1 リチウムイオン二次電池の模式図
(e^- : 電子, Li^+ : リチウムイオン)

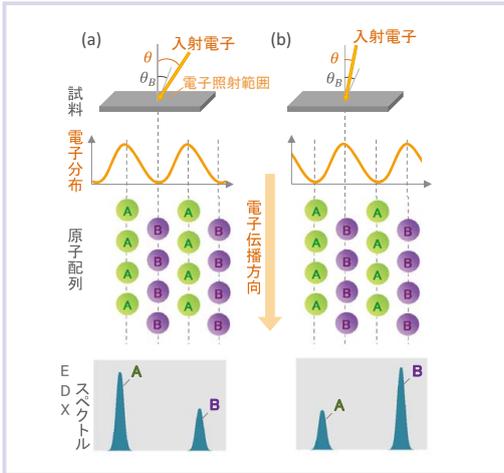


図2 電子チャネリング現象を利用したEDX測定の概略図
 着目原子面のブラッグ角 θ_B に対し、入射電子角度 θ が
 (a) 大きい場合、(b) 小さい場合それぞれで強く励起
 される原子面が異なる。

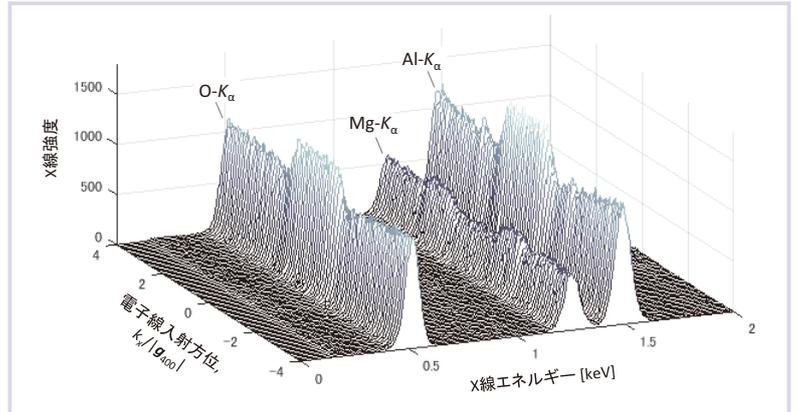


図3 $MgAl_2O_4$ の高角度分解能EDXデータ

手法は、高角度分解能電子チャネリング X 線分光 (HARECXS : High-Angular-Resolution Electron-Channeling X-ray Spectroscopy) と呼ばれ、磁性体共添加元素の占有サイト特定⁴⁾や合金中の構造相割合評価⁵⁾などに用いられてきた。当社ではこの HARECXS 測定のための TEM 自動制御プログラムを独自に構築し、種々の正極材料の陽イオン配列解析に適用することで、本手法の有用性を確認・報告してきた^{2) 6)}。

HARECXS の適用例として $MgAl_2O_4$ スピネル結晶から取得した測定データを図 3 に示す。グラフの横軸 (X 線エネルギー)・縦軸 (X 線強度) が通常の EDX スペクトルに、奥行き方向が電子線入射方位 (スピネル構造の 400 ブラッグ条件を満たす入射方位角度で規格化) にそれぞれ対応している。ここで特に Mg-K 線と Al-K 線の強度変化を見比べると、互いに異なるプロファイル形状を示していることがわかる。電子線入射方位を変化させると結晶中の電流密度分布が変化するため、これらプロファイル形状の差は結晶中で Mg と Al の占有サイトが異なることに対応している。逆に言えば、これらのプロファイル形状を解析することで試料の結晶構造や原子配列に関する情報を抽出できることになる。次節では理論計算を用いて X 線強度プロファイルの形状を

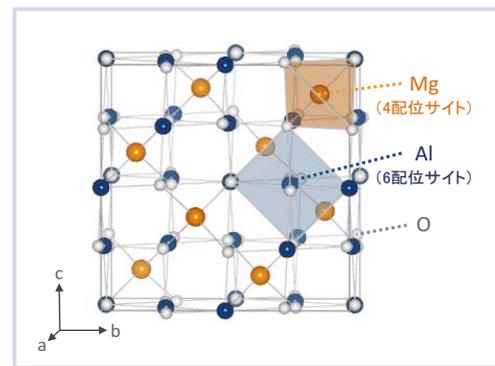


図4 $MgAl_2O_4$ スピネルの結晶構造

評価し、得られた陽イオンミキシング率の定量精度を検証した。

2.2 $MgAl_2O_4$ における定量精度の確認

スピネル結晶の陽イオン位置には「4 配位 (Tetrahedral) サイト」「6 配位 (Octahedral) サイト」の 2 種類が存在し、これらが {400} 面間隔で交互に積層した構造をもつ (図 4)。 $MgAl_2O_4$ では基本的には 4 配位サイトを Mg が、6 配位サイトを Al がそれぞれ占有しているが、Al が一部の Mg を置換し、4 配位サイトのおよそ 15% を占めていることが知られている⁷⁾。この割合を HARECXS で導出することを試みた。

図 5 (a) は Mg-K 線と Al-K 線の実測値プロット、図 5 (b) は

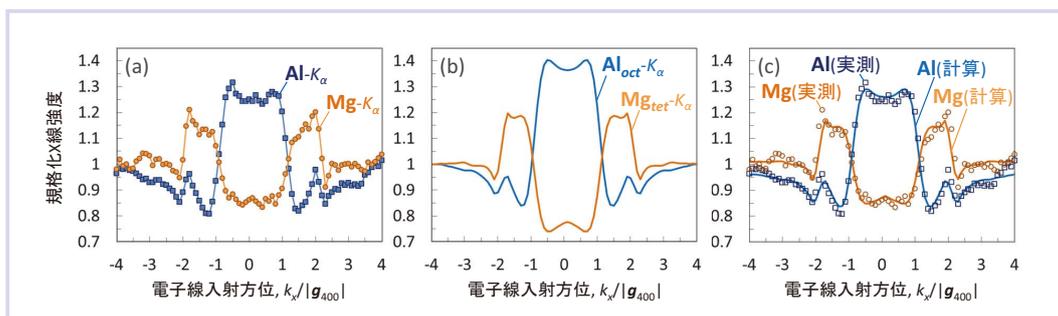


図5 $MgAl_2O_4$ のX線強度プロファイル (X線強度は強い回折が起こらない $\pm 4g_{400}$ での強度で規格化)
 (a) 実測データ、(b) 計算プロファイル、(c) フィッティング結果

理論計算プロファイルである。Mg, Al それぞれについて 4 配位サイト・6 配位サイトにいる場合のプロファイルを計算し、それらの線形和で実測値をフィッティングすることで (図 5 (c)), フィッティングパラメーターとして Mg, Al のサイト占有率が導かれる。MgAl₂O₄ 薄片試料中の複数の視野で HARECXs 解析を行ったところ、4 配位サイトの 14.4% (6 視野での測定の平均値、標準偏差 3.2%) が Al によって占められている結果となった。この値は上記の文献値と標準偏差の範囲内でよく一致しており、本手法が高い精度で原子配列を評価できることが確認された。

3 HARECXs 法による正極活物質の原子配列解析

3.1 スピネル正極材中の陽イオンミキシング率の定量評価⁶⁾

MgAl₂O₄ と同じ結晶構造をもつ LiNi_xMn_{2-x}O₄ 正極活物質の解析結果から紹介する。解析の目的としては「Li サイト (4 配位サイト) の何 % を、6 配位サイトを占めるべき Ni, Mn が占有しているか」に着目した。試料には新品未使用で Ni 添加量 x を 0 から 0.7 まで変化させた LiNi_xMn_{2-x}O₄ 単結晶粒子を準備し、これらの TEM 分析用薄片加工には集束イオンビーム (FIB : Focused Ion Beam) 装置を用いた。薄片化した LiNi_xMn_{2-x}O₄ 単結晶についてそれぞれ HARECXs 解析を行い、Ni 添加量と Mn, Ni の占有サイトの相関を調べた。

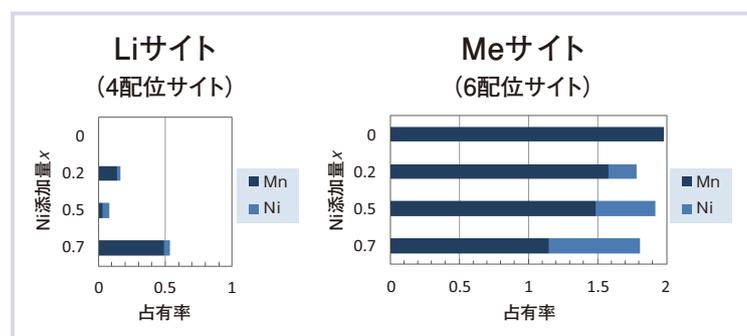


図6 陽イオンサイト占有率のNi添加量 x 依存性

結果を図 6 に示す。まず Ni に着目すると、添加量に関わらず、常に 5% 前後の Li サイトを占有していることが分かった。これは「Ni が一部の Li を置換する」という理解を定量的に裏付ける結果である。そして、さらに注目すべきはホスト元素である Mn の柔軟な挙動である。Ni 添加量 $x=0.2$ や 0.7 では、これまで着目されていた Ni 以上に、多くの Li サイトを Mn が置換していることが新たに判明した。

従来の XRD では Ni, Mn の電子数が互いに近いため、複数種の遷移金属元素を区別したミキシング率測定は困難であった。その点、HARECXs であれば元素ごとの占有サイト定量評価が可能であり、より精度の高い原子配列情報を提供できると期待される。

3.2 層状岩塩正極材中のミキシング相割合の定量評価²⁾

試料には新品未使用の LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (NCA) 活物質粒子を、薄片加工には試料冷却機構を備えた FIB (Cryo-FIB) 装置を用いた。図 7 は薄片試料断面の高角環状暗視野 - 走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM : High-Angle Annular Dark-Field Scanning TEM) 像であり、明るいコントラストで観察されているのが NCA 凝集体 (二次粒子) を輪切りにした断面である。この二次粒子の内部・表面部に位置する一次粒子を複数個ずつ選び出し、各粒子で HARECXs 解析を行うことで、二次粒子内の陽イオンミキシング分布を把握することが可能となる。

NCA は Li 層と Me 層が (003) 面間隔で O 層を挟んで交互に積層した層状岩塩構造をとる (図 8 (a))。この構造をもつ正極活物質中の陽イオンミキシングは、スピネル単結晶のように粒子全体に分散しているのではなく、層状岩塩相と不規則層状岩塩相 (図 8 (c)) の中間遷移相 (図 8 (b)) として拡大していくことが確認されている。そのため、NCA から取得した各元素の X 線強度プロファイルの評価では、原子サイトごとの理論プロファイルではなく、「層状岩塩構造相 (正常相)」「部分的に不規則化した層状岩塩構造相 (ミキシング



図7 NCA凝集体 (二次粒子) 断面の HAADF-STEM 像

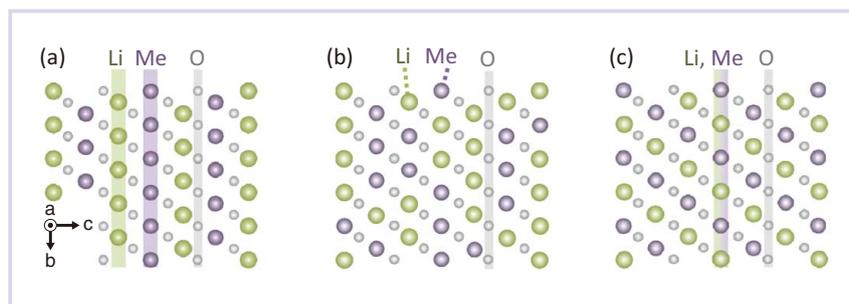


図8 NCA結晶構造 (a) 層状岩塩構造 (正常相), (b) 部分不規則層状岩塩構造 (ミキシング相), (c) 不規則層状岩塩構造

相)に含まれる元素の理論プロファイル(図9)を用いることとした。これらを見比べると、正常相では中央に鋭いピークのみが現れるのに対し、ミキシング相ではピークの裾部分が盛り上がっていることがわかる。この強度に着目することで、ミキシング相を定量評価することができる。その際、完全に不規則化した層状構造相や、粒子表面から広がるMeO岩塩構造については、今回の試料が未使用の活物質粒子であり、かつ測定領域を一次粒子の中心部に限定していることから、どちらも考慮しないこととした。

二次粒子内部および表面部での実測HARECXSPロファイルをそれぞれ図10(a)および(b)に示す。図10(a)は内部に存在する粒子で陽イオンミキシング相割合が0%、図10(b)は表面部に存在する粒子で陽イオンミキシング相割合が18%である。(a)と比べ、(b)では中央ピーク裾部分の強度が成長しており、ミキシングがかなり進んだ粒子であることがわかる。平均値(図10(c))と比較すると、内部・表面部ともにミキシング相割合は数%程度であるものの、表面部では陽イオンミキシング相割合の高い粒子の存在が観測されている。本検討では未使用の正極活物質を対象としたが、本法を用いれば二次粒子内の任意範囲の規則度分布を定量的に評価できることが示された。このことは電池材料のさらなる高性能化に貢献するものと期待される。

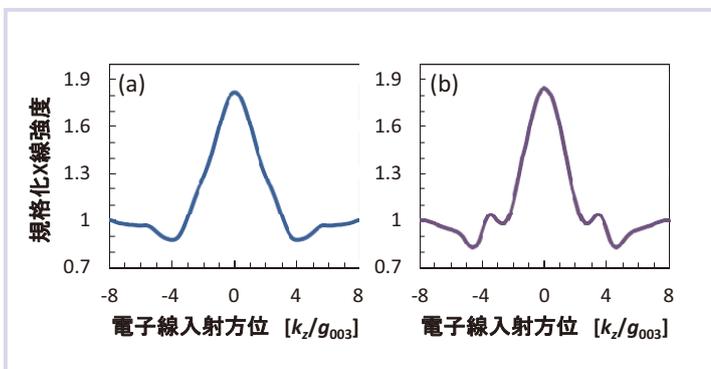


図9 NCAのNi-K線強度の理論HARECXSPプロファイル
(a) 正常相, (b) ミキシング相

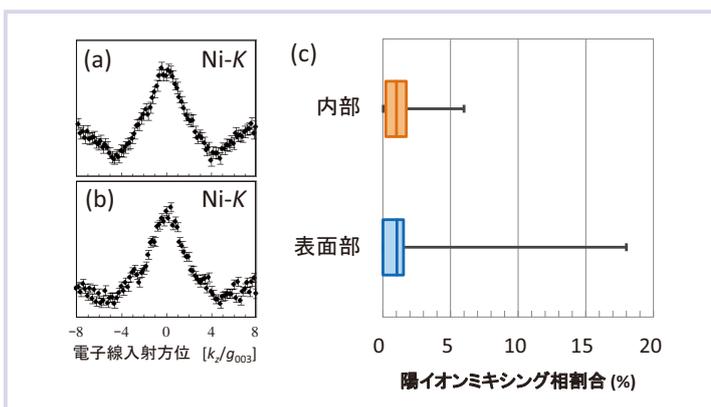


図10 NCAのX線強度プロファイル (a) ミキシング相割合0%, (b) 18%の場合, (c) NCA二次粒子の陽イオンミキシング分布

4 おわりに

現代の蓄電池の代名詞とも言えるLIBについて、その代表的な正極活物質材料の規則配列構造に着目した分析事例を紹介した。スピネル結晶 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ については、Ni, Mnのミキシング率をそれぞれ区別して定量評価することができた。層状岩塩構造NCAについては、二次粒子中の陽イオンミキシング相割合分布を高い空間分解能で解析することができた。今回扱った正極活物質はいずれも充放電を行っていない新品だったが、本手法は劣化品にも適用可能である。今後は充電状態(SOC)やサイクル数とミキシング率・分布の相関などについても検討していきたい。

HARECXSP実験を行う際の注意点としては、前処理薄片加工が必須である他、Liは検出できない、材料によっては電子線の長時間照射によって結晶構成元素の脱離や規則配列の不規則化が誘発される点などがある。しかしながら、本手法に電子回折や明/暗視野観察法、STEM-EDX/EELSといった従来の分析電子顕微鏡法を組み合わせることで、より総合的な局所構造解析を実現できる。本稿で紹介した分析手法が蓄電池の電極活物質をはじめとした多くの材料の開発において役立てば幸いである。

5 謝辞

本研究の一部は国立研究開発法人産業技術総合研究所 秋本順二教授との共同研究として行ったものです。ここに謝意を表します。

文献

- 1) S. Muto, Y. Sasano, K. Tatsumi, T. Sasaki, K. Horibuchi, Y. Takeuchi, Y. Ukyo, *J. Electrochem. Soc.* **156**, A371-A377 (2009).
- 2) Y. Yamamoto, M. Ohtsuka, Y. Azuma, T. Takahashi, S. Muto, *J. Power Sources* **401**, 263-270 (2018).
- 3) 松村晶, 島田幹夫, 日本結晶学会誌 **47**, 55-60 (2005).
- 4) M. Ohtsuka, S. Muto, K. Tatsumi, Y. Kobayashi, T. Kawata, *Microscopy* **65**, 127-137 (2016).
- 5) T. Morimura, M. Hasaka, *Ultramicroscopy* **106**, 553-560 (2006).
- 6) Y. Yamamoto, K. Kataoka, J. Akimoto, K. Tatsumi, T. Kousaka, J. Ohnishi, T. Takahashi, S. Muto, *Microscopy* **65**, 253-262 (2016).
- 7) H. Maekawa, S. Kato, K. Kawamura, T. Yokokawa, *American Mineralogist* **82**, 1125-1132 (1997).



山本 悠
(やまもと ゆう)
筑波ラボトリー