

原子分解能 STEM による カリウムイオン電池正極材料の構造解析

筑波ラボラトリー 宮崎 吉宣

多くの分野の材料研究・開発において、電子顕微鏡による原子レベルの構造解析がブレイクスルーをもたらすことが期待される。材料のスクリーニングや性能向上には、ナノメートルスケールの局所における結晶構造や結晶欠陥が重要なヒントとなるが、その解析に際しては多くの場合、透過型電子顕微鏡（TEM）が最も強力な手段となる。本稿では、次世代電池として注目されるカリウムイオン電池の正極材料について、TEM の手法の一つである原子分解能 STEM 像観察を行い、これまで見つかっていなかった新規の結晶構造と特異な欠陥構造という、材料の物性理解につながる知見を明らかにした事例を紹介する。

1 はじめに

材料の物性を理解するうえで、原子の配列、すなわち結晶構造を知ることが必要不可欠であることは論をまたない。結晶構造を解くための最も一般的な方法はX線回折（XRD）であるが、XRD で求められる結晶構造は、数 μm 程度以上のX線照射領域からの平均構造であるため、よりミクロの視点で見たときに、異なる構造が見えてくることは珍しくない。また転位・積層欠陥といった結晶欠陥も材料特性に影響するが、その構造の詳細を解析する方法として最も有効なのはTEMによる直接観察である。収差補正装置（Cs コレクター）付きの透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた原子分解能 STEM（走査透過電子顕微鏡）像による直接構造解析は、そのための一つの選択肢として近年普及してきた。

実材料における原子像観察には、TEM 装置のPRに用いられるモデル的な試料の場合とは異なり、TEM 用薄片試料への加工時の損傷や観察時の電子線照射による損傷、結晶子の小ささや格子歪みのために精密な方位合わせが困難であることなど、解決しなくてはならない問題が多い。しかしながら、首尾よく観察が成功して局所の原子構造情報が得られれば、多くの分野の材料における研究開発に計り知れないほど大きな進展をもたらす。このほど当社では、国立研究開発法人産業技術研究所関西センター（以下産総研）から試料提供を得て、次世代電池材料として注目されるカリウムイオン電池正極材料について、原子分解能 STEM による直接観察からの構造解析を行い、結果として多くの重要な知見を得たのでここに紹介する。

2 ハニカム層状酸化物系カリウムイオン電池正極材について

リチウムイオン電池（LIB）は現代社会に不可欠なものとなっているが、リチウムは、資源が一部の地域に偏在する希少元素である。近年、リチウムを他の金属に置き換えた次世代電池の研究が盛ん

になっており、その一つとしてカリウムイオン電池（KIB）が注目を集めつつある。KIB の実用化には高性能の正極材料の開発が課題となっているが、最近、産総研から、ハニカム構造を特徴とする層状酸化物群が、4V 級の高い作動電位を示すことが報告された¹⁾。その結晶構造は図 1（a）に示す通り、 NiO_6 八面体と TeO_6 八面体が辺共有してできたスラブと呼ばれる板状構造とカリウムイオンのハニカム格子層による積層を成している。ハニカム格子は、従来の正極材料に一般的な三角格子と比較してサイト数が多いため、それぞれのサイトの占有率が低くなり、空サイトを伝わってイオンが移動しやすいために高い性能を示すとされる。

高性能を示した材料の一つである $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ 試料の構造をさらに詳しく見てみると、カリウムイオンを取り巻く酸素原子が三角柱（Prism）型の配位構造をとっていて、さらに積層の水平位置は 2 層で元の位置に戻る。このため P2 型²⁾ と呼ばれる。これに対して従来の LIB 等によくみられる層状岩塩構造では、アルカリ金属イオンの酸素配位構造は八面体（Octahedron）であり、3 層で元の位置にもどる O3 型²⁾ 構造と分類される。

こうした結晶構造は粉末 X 線回折により確認されていたが、先述の通り、局所の視点で見た場合には、同じ構造単位から構成されるが配列の仕方が異なった構造多型や、ランダムだと思われた原子配列の部分的な規則化といった相違も見えてくる可能性がある。また、積層欠陥や転位といった結晶欠陥の存在が予想された。こうした結晶構造の差異や欠陥は電池特性や相転移挙動に大きな影響を与える。このため TEM 観察によって、さらなる性能向上へ向けたヒントや、多くの類似構造物質群の中からどの材料にターゲットを絞るかといったスクリーニングのための情報が得られることが期待された。

3 実験方法

試料は粉体であり、主として c 方向が薄い板状を呈しているため（図 1（d））、そのままでは積層構造の TEM 観察は困難で

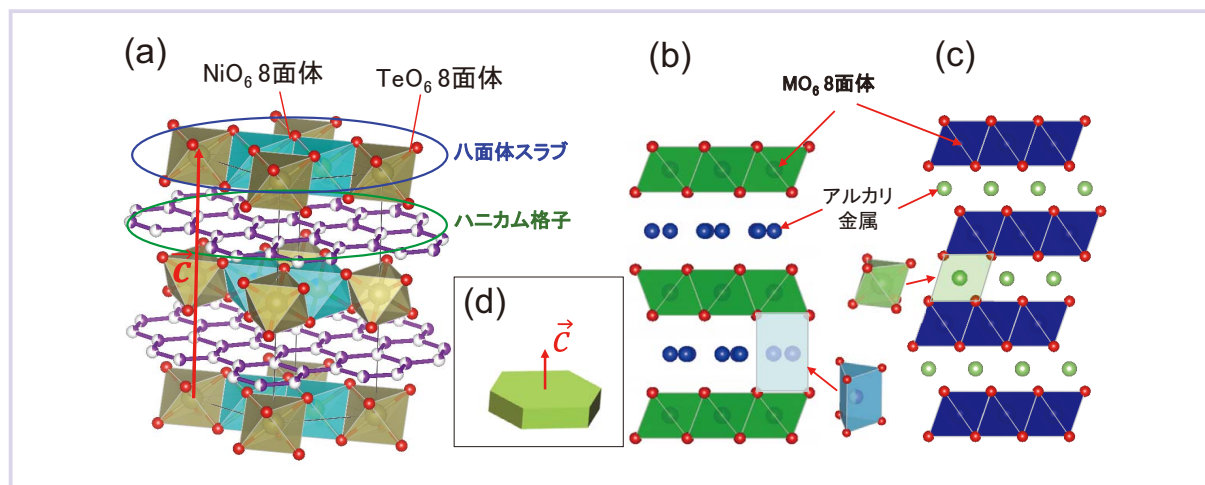


図1 (a) ハニカム層状酸化物の結晶構造 (b) P2型ハニカム層状酸化物
(c) O3型(層状岩塩構造)の積層構造 (d) 典型的な試料粒子形状の模式図

ある。エポキシ樹脂に包埋したうえで、アルゴンイオンミリング法で樹脂ごと薄膜化した。STEM 像は JEM-ARM200F (日本電子) を用いて、加速電圧 200 kV で取得した。この装置では原子番号依存コントラストである HAADF (高角環状暗視野) -STEM 像と、軽元素を可視化する ABF (環状明視野) -STEM 像とを同時に取得することで、ほぼすべての原子位置が特定可能である。複数の結晶方位からの原子分解像に基づき 3 次元の結晶構造モデルを作成した。像取得に際しては、スキャン中の試料ドリフトによる像ひずみを避けるために、高速取得画像積算法³⁾ による補正を行い、信頼性を高めた。また、100 mm² SD (Si ドリフト) 型検出器 2 台装備による STEM-EDX (エネルギー分散型 X 線分析) 元素マッピングを原子レベルで行い、

STEM 原子像の解釈を検証した。

4 新規結晶構造の発見

4.1 P3 型 $K_2Ni_2TeO_6$

$K_2Ni_2TeO_6$ 組成の試料において、既知の P2 型の結晶に混じって、新たな積層パターンを持った結晶が観察された。まず、 $[100]$ 晶体軸入射の HAADF-STEM 像で比較してみる (図 2)。明るく見えるスポットは Te で、やや暗いスポットは Ni である。P2 型 (図 2 (a) 左上) では上下のスラブ (Te と Ni の列) はまっすぐ垂直に積層しているのに対して、新規相 (図 2 (b) 左上) では、Te 位置が横に $1/3$ 周期ずつずれて積層している。一方、 $[1\bar{1}0]$ 入射では Te と Ni は重なっているため同一の明るさの

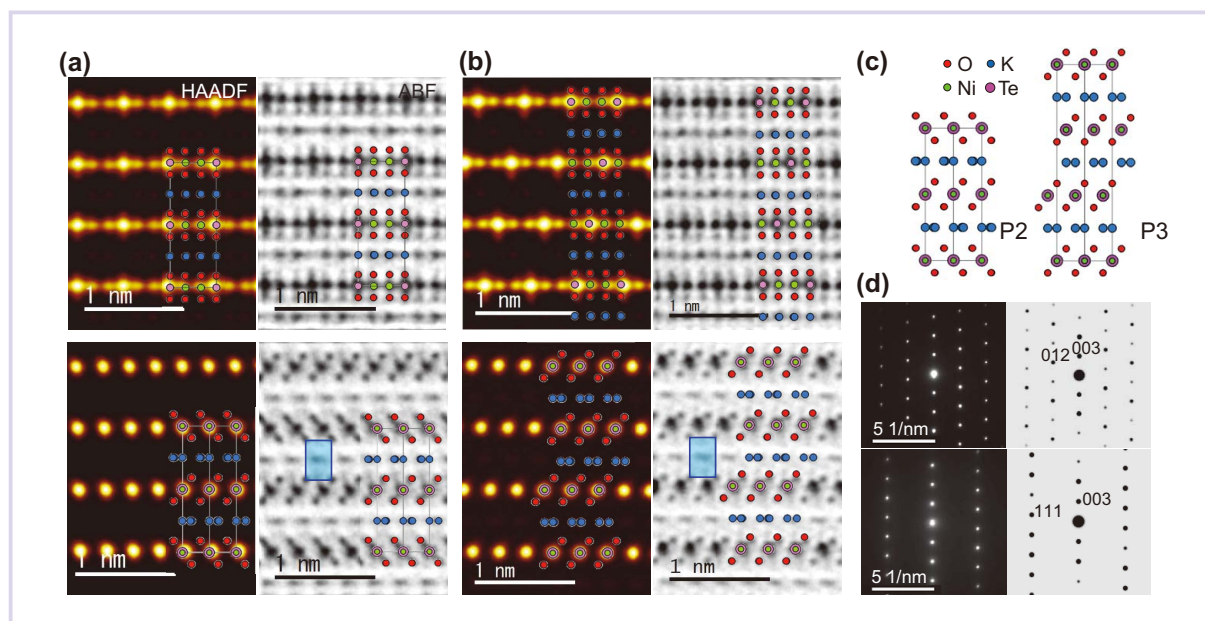


図2 (a) P2型(従来相)と(b) P3型(新規相)の原子分解能STEM像 ※上段: $[100]$ 入射 下段: $[1\bar{1}0]$ 入射
(c) P2型とP3型の結晶モデルの $[1\bar{1}0]$ 投影図の比較 (d) 新規相の電子回折図形とP3型構造モデルから計算したパターンとの比較

スポットの配列となっているが、こちらもP2型(図2(a)左下)では垂直に積層しているのに対して、新規構造(図2(b)左下)では1/3周期ずつずれている。ABF-STEM像では、HAADF-STEMでは見えないKと酸素も含めてすべての原子位置が可視化される。 $[1\bar{1}0]$ 入射像でKの周囲のOの配置を見ると、いずれも青で示した長方形の構造となっていて、これは三角柱配位、すなわちP型の特徴を示す。また、スラブを構成するNiとTeに隣接するOの方向に注目すると、従来のP2型では一層ごとに向きが反転するジグザグ構造を取る(言い換えれば八面体スラブの向きが反転している)のに対して、新しい積層構造ではすべてのスラブにおいて同じ方向に酸素が位置するために、この差が積層ずれを生み、元の位置にもどるのに3層を要するP3型²⁾に分類される新しい構造となっていることが分かる。これら2方位からの観察結果をもとに3次元構造モデルを作成し(図2(c))、それぞれの方位のSTEM像に重ねるといずれも原子位置がよく一致した。モデルの妥当性は、電子回折図形を撮影し、モデルにもとづいたシミュレーションと比較するとよく一致することからも確かめられている(図2(d))。結論としては、従来のP2型に対して、スラブの反転が無いために積層のずれが導入されたP3型の結晶構造が明らかにされた。こうした積層のずれはKイオンのおかれる周辺環境が従来構造とは異なることを示すため、当然ながらイオンの輸送物性に影響を及ぼすと考えられる。どちらの構造が良いかといった検討は、今後の研究課題となるだろう。

4.2 KNaNi₂TeO₆

もう一つ、原子分解能STEMによって今回初めて解き明かされた結晶構造を紹介する。Kの半分をNaで置き換えたKNaNi₂TeO₆の組成で、新たに合成された物質である。伝導

カチオンを2種類含んだ新しい概念の電池であるDual Cation Batteryの正極として使える可能性がある。Kのみを含む相とNaのみを含む相はどちらもP2型の結晶構造をとることがわかっており、両者の違いはKとNaのイオン半径の差からくるスラブ間距離の差である。XRDによる構造解析では、平均層間距離が両者の中間をとる新たな結晶相が生成したことを示していたが、具体的にKとNaがどのように配列しているのかはわかっていなかった。

解答は原子分解能STEM像によって明快に得られた。図3(a)のHAADF-STEM像では、スラブ間距離が2種類の値をとり、それぞれの値が、KとNaを単独で含む結晶相のスラブ間距離に対応することが分かった。注目すべきは両者が交互に規則正しく出現することで、ABF-STEM像のコントラストからもそれぞれのスラブ間にKとNaが入っていると解釈できるため、KとNaは別々の層として、交互に規則正しく挿入されていることがわかる。もう一つこれらの像からわかったことは、Kを挟んだスラブが上下に垂直に積層しているのに対し、Naを挟んだスラブは図の左右方向に1/3周期だけずれて積層しており、さらに、ずれの方向は一見ランダムで周期性が無いことである。こうした非周期性をふくむ構造はXRDなどによる解析が極めて難しく、TEMの直接観察が威力を発揮する。

この構造についても、2方位からの観察に基づき、3次元の構造モデルを作成した。図3(b)にSTEM拡大像と作成した構造モデルを重ねているが、原子位置はよく一致する。またこの倍率では、KとNaの層内の配列の仕方にも相違が見えてくる。図3(b)右下の $[1\bar{1}0]$ からのABF-STEM像ではK(青い四角の中心)がダンベル状に2つのサイトが並んで見えているのに対して、Na(黄色い四角の中心)では片側だけにコントラストが

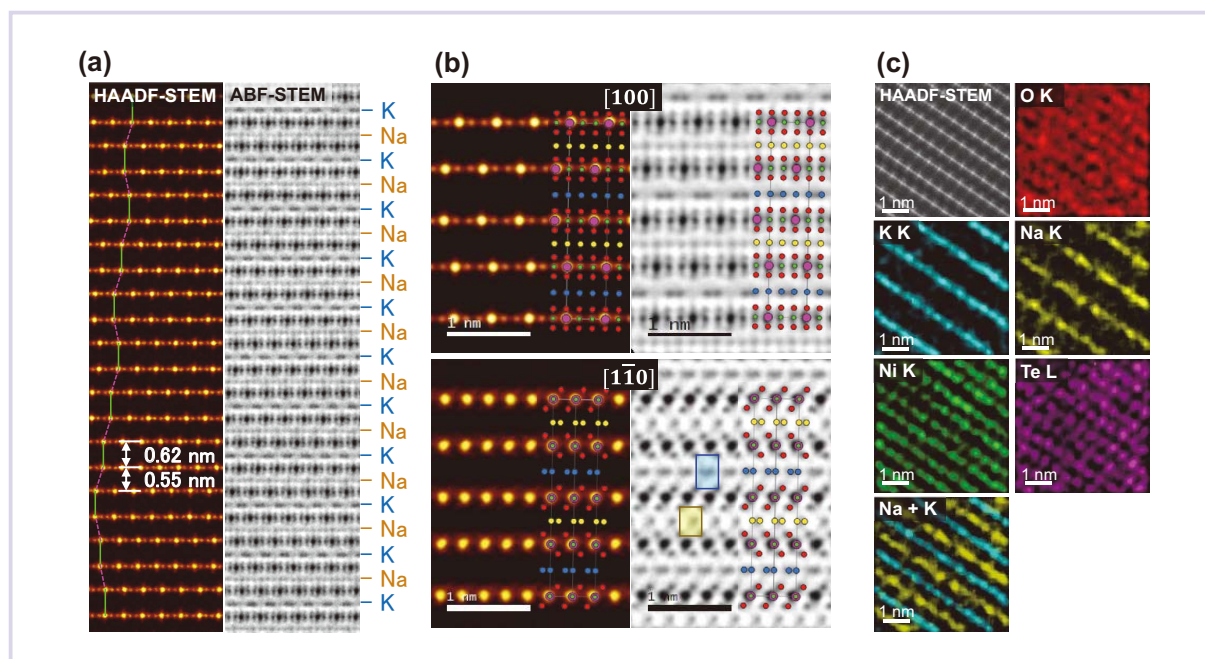


図3 KNaNi₂TeO₆の原子分解能像

(a) KとNaの交互積層を示すSTEM像 (b) (a)の拡大像と投影構造モデル (c) STEM-EDXカラムマッピング像

ある。これは、Kがハニカム格子をなしているのに対してNaは三角格子であることを示唆する。

STEMの像解釈をより確かにするため、STEM-EDXマッピング像を取得している（図3(c)）。NiとTeは分離しており、KとNaは交互に積層していることが確かめられた。

以上、 $\text{KNaNi}_2\text{TeO}_6$ ではKとNaは別々の層に収まっていて、なおかつ両イオンの置かれる環境が異なっているという事実が判明した。この結果から一つの材料中で2種類のイオンを別々に制御し、性能向上を目指すという新しい発想が生まれている。

5 結晶欠陥の観察

今回の観察では、多様で特異な結晶欠陥構造が観察されているが、ここでは1例を紹介する。図4はP3型 $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ で観察された層の湾曲構造のSTEM像である。低倍率のHAADF-STEM像（図4(a)）では層が折れ曲がっている様子が見え、通常ならば、ある面を境に明瞭に結晶が折れ曲がる構造である双晶（図4(c)上）と推定される。ところが、原子レベルまで拡大すると（図4(b)）、緩やかにカーブして見える。ABF-STEM像をもとに原子構造モデルを作成すると（図4(c)下）、スラブとK層がそれぞれ構造を保ったままカーブしていることがわかる。こうした構造は広い領域に層間のずれを生じ、通常は極めて不安定なため、酸化物の電池材料ではこれまで報告が無い。こうしたずれを許容している本材料は、層間の束縛が極めて弱いことを示唆している。層間の束縛の弱さはイオンの動きやすさにつながっていると考えられるため、この写真は本材料の高性能の要因を端的に示したものであるといえよう。

6 まとめと他分野への展開

以上、原子分解能STEMによって、初めて解き明かされた結晶構造や、特異な結晶欠陥について紹介した。これ以外にも、別の組成における新たな結晶構造や、転位や積層欠陥などの特徴的な結晶欠陥が確認されている。これらの成果は産総研と当社による3報の共著論文としてまとめられ、国際学術誌に投稿された（うち1報は掲載決定済み⁴⁾）。TEM研究のためのデモサンプルではない実材料において、高品位の原子分解能STEM像がもたらす原子構造の知見が、大きく電池正極材料の研究開発を進展させるという好例を示せたといえよう。本技術の適用先は、当然電池材料に限ったことではなく、無機結晶性の機能材料全般となる。例えば触媒の解析は金属ナノ粒子と担体

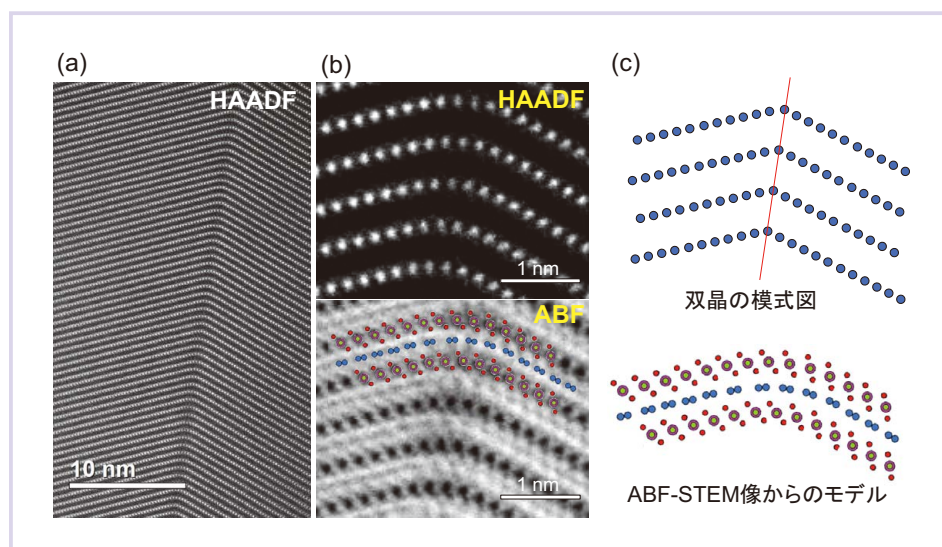


図4 積層の屈曲構造

(a) 低倍率HAADF-STEM像 (b) 原子分解能STEM像 (c) 構造モデル

の原子レベルの構造解析そのものであるし、各種デバイスの果てしないスケールダウンにおいては半導体やセラミックスの結晶や異相界面などの原子レベルでの構造制御が要求されるようになってきている。こうした分野ではますます原子像観察の重要性は高まっていくと考えられる。当社としてもこれまで培ってきたTEM技術を活かして先端材料の研究開発の促進に貢献していきたい。

7 謝辞

産総研のマセセ・タイタス主任研究員には快く試料をご提供いただいたうえ、ハニカム層状酸化物の物理やカリウムイオン電池正極材料についてご教授いただき、また結晶構造の解釈についてたくさんの議論をさせていただきました。この場を借りて改めて御礼申し上げます。

文 献

- 1) T. Masese, Kazuki Yoshii, Minami Kato, Keigo Kubota, Zhen-Dong Uang, Hiroshi Senoh, Masahiro Shikano : *Nat. Commun.*, **9**, 3823 (2018) .
- 2) C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagenmuller : *Physica*, **B 99**, 81 (1980) .
- 3) K. Kimoto, Toru Asaka, Xiuzhen Yu, Takuro Nagai, Yoshio Matsui, Kazuo Ishizuka : *Ultramicroscopy*, **110**, 778 (2010) .
- 4) T. Masese, Y. Miyazaki, G. M. Kanyolo, T. Takahashi, M. Ito, H. Senoh, T. Saito : *ACS Appl. Nano Mater.*, (in press) .



宮崎 吉宣
(みやざき よしのぶ)
筑波ラボトリー