

論文の内容の要旨

論文題目 リチウムイオン電池材料における異相界面構造解析

氏名 中村 明徳

第1章 諸言

研究背景: リチウムイオン電池 (Lithium Ion Battery: LIB) は広く実用化されている2次電池であり、各電極におけるLiと電子の可逆的な脱挿入 (Intercalation反応) によって充放電反応が進行する。電池特性の更なる改善にむけ、現在でも多くの研究開発が行われている。特に正極材物質は電池全体の容量を制限しており、その特性向上は最も重要な課題となっている。

多くのLIB電極材において、充放電反応中に2相共存反応が観察されている。各電極材粒子の中にLi-rich / Li-poorな相を隔てる異相境界が形成され、充放電反応の進行に伴って相境界が粒内を移動する。2相共存状態におけるLi/電子の脱挿入挙動は相境界の粒内分布・原子構造に大きく依存すると考えられるが、各電極材中における異相境界の粒内分布や詳細な原子構造、並びに充放電反応に与える影響については、ほとんど知見が得られていなかった。

研究目的: 本研究では、充放電中に2相共存反応を示すLIB正極材料のうち、2相間の格子ミスマッチが非常に大きく異方的なLi拡散を示す Li_xFePO_4 系 (第2章)、格子ミスマッチが無視できるほど小さく3次元的なLi拡散パスを有する $\text{Li}_{1-x}\text{Rh}_2\text{O}_4$ 系 (第3章) に着目し、各系において粒内に形成される異相境界構造の原子スケールでのSTEM構造解析を行った。観察された粒内相分布・異相境界構造について、その形成起源と安定性について考察した。第4章ではこれらの結果を比較し、系による2相分離挙動の差異、及びその支配的パラメータについて考察した。最終章 (第5章) にて結果のまとめを行い、本論文の総括とした。

第2章 Li_xFePO_4 異相境界

研究背景と目的: LiFePO_4 は代表的なLIB正極材料であり、1次元的なLi拡散と2相共存反応を同時に示す。エンドメンバーである $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$ 間の格子ミスマッチは非常に値が大きく、弾性歪みエネルギーを最小にする{100}あるいは{101}面上に異相境界が形成される[1,2]。しかしながら、境界部近傍におけるナノスケールでの歪み場・Li組成勾配については詳細な議論がなされていなかった。本章では、このような格子ミスマッチの大きい異相境界に対して原子分解能STEMによる構造解析を行い、局所的な格子サイズとLi組成の相関について明らかにした。

実験方法: 固相反応法により LiFePO_4 粉末を合成し、酸化剤を用いた部分的Li脱離によって異相境界を導入した。酸化処理前後の相同定はXRD測定及びLe Bail解析により行った。樹脂包埋法

によるTEM試料化の後、日本電子製のJEM-2010HC、及び C_s -corrector / Cold-FEGを搭載したJEM-ARM200Fを用いた構造解析を行った。異相境界近傍における格子サイズ変化とLi組成勾配を、高角環状暗視野 (HAADF) STEM・エネルギー損失分光 (EELS) を用いて独立に測定し、Geometrical Phase analysis (GPA)の結果を位置基準として空間的に重ね合わせることで、格子サイズとLi組成の間に何ら依存関係を仮定することなく境界構造を特定した。

結果および考察： XRD測定により、Pristine粉末は LiFePO_4 単相であり、酸化処理後の粉末中にはLi-rich/Li-poor相の共存が確認された。低倍明視野TEM観察及び電子回折による解析から、粉末粒子内部はLi-richな $\text{Li}_{1-\beta}\text{FePO}_4$ 相、多量のクラックが導入されていた粒子外殻部はLi-poorな $\text{Li}_\alpha\text{FePO}_4$ 相であると同定された。2相間の格子ミスマッチによる弾性歪みを緩和するため、多数のクラックが導入されたと考えられる。異相境界はクラック終端部近傍に存在しており、misfit転位の存在は確認できなかった。連写HAADF-STEM像・Gaussian fittingを用いた格子長さ測定、EELSラインスキャンを用いたLi組成分布の解析、および位置基準設定のためのGPA歪み測定を適用した結果、本系における異相境界の特異な構造が初めて明らかとなった。境界部分においてはVegard則に類するような格子サイズとLi組成の関係が破綻しており、異相境界の大部分は中間的なLi組成と FePO_4 相に匹敵する小さな格子サイズを有していた。 Li_xFePO_4 構造の相安定性を考察した結果、境界部での格子サイズ縮小は、attractiveな相互作用を示す Li^+e^- (Fe^{2+}) イオン対距離を短縮させ、本来不安定である中間Li組成相を部分的に安定させるためであると推測された。一方で、圧縮歪み状態ではLi拡散が大きく阻害されるという計算結果が報告されており、境界部における格子サイズの縮小はLi拡散を阻害している可能性が高い。

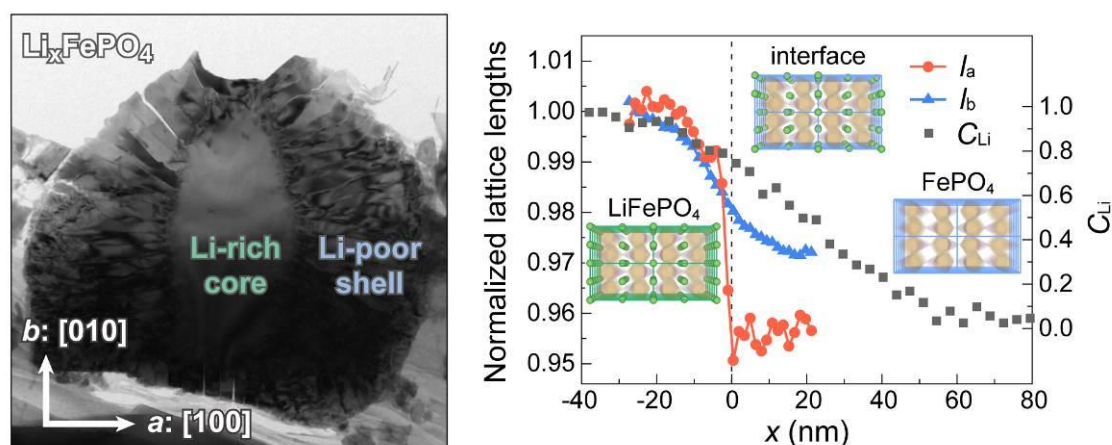


Fig. 1 (left) Bright field TEM image for a partially delithiated Li_xFePO_4 particle. (right) Normalized lattice lengths and Li concentration gradient measured across the phase interface.

第3章 $\text{Li}_{1+x}\text{Rh}_2\text{O}_4$ 異相境界

研究背景と目的： $\text{Li}_{1+x}\text{Rh}_2\text{O}_4$ はspinel構造を有し、第2章の Li_xFePO_4 と同様充放電反応中に2相共存反応を示すが、その格子ミスマッチは無視できるほど小さい[3,4]。バルク中のLi拡散パスは3次元ネットワークを形成しており、2相分離時の相分布・異相境界原子構造も Li_xFePO_4 系におけるそれとは大きく異なると予想される。本系のようなゼロ歪み系電極材においても、異相境界の分布・構造についてはほとんど明らかにされておらず、より高い空間分解能における境界構造の解析が求められている。本章では、ゼロ歪み正極材である $\text{Li}_{1+x}\text{Rh}_2\text{O}_4$ 系に対し、粒内に形成される異相境界のSTEM構造解析を行った。またMonte Carlo法による理論計算を行い、観察された異相境界構造の安定性を議論した。

実験・計算方法： 高圧固相反応法によって合成された LiRh_2O_4 粉末を正極、Li金属を負極とした

電気化学的充放電を行い、部分的なLi挿入によって粒子内部に異相境界を導入した。樹脂包埋によるTEM試料化の後、電子顕微鏡による構造解析を行った。使用した装置等は第2章と同一である。環状明視野 (ABF) STEM法とEELS測定との併用により、異相境界の発見と相同定、および境界近傍の歪み場解析を行った。観察された異相境界構造の安定性を議論するため、密度汎関数法 (DFT) とクラスター展開法により求められたEffective Cluster Interaction (ECI) energyを引用し[5]、canonical Monte Carlo法による各異相境界エネルギーの算出を行った。また線形弾性論の範囲で異相境界近傍の弾性歪みエネルギーを概算し、Monte Carlo法によって求めた界面エネルギーと比較することで、実験的に観察された異相境界の安定性について考察した。

結果および考察： [110]方位からのABF-STEM像観察の結果、非常に幅の狭い{111}異相境界が見出された。EELSラインスキャンにて取得したlowloss領域スペクトルを各単相試料 (LiRh_2O_4 、 $\text{Li}_{x>1.9}\text{Rh}_2\text{O}_4$) の標準データと比較し、ABF像中における明領域はLi-poor相、暗領域はLi-rich相であると同一とした。HAADF像を用いた格子歪み解析より、境界近傍の歪み場は無視できるほど小さい事を確認した。この{111}異相境界はMonte Carlo計算によって再現され、静的に安定な境界構造であることが明らかとなった。{111}境界エネルギーは他の低次数面よりも十分低く、粒内において優先的に{111}境界面が形成される。本系においてはLi脱挿入によってLiイオンの結晶学的位置が変化し、相境界近傍に非常に近接した高エネルギーLiイオン対が形成されるが、{111}面ではこのイオン対面密度が最小となり、高い安定性が実現されていると考察された。一方、弾性歪みの観点では{111}面は最も不利な面であり、より格子ミスマッチの大きい2相共存系では異なる異相境界面が最安定となることが予想された。

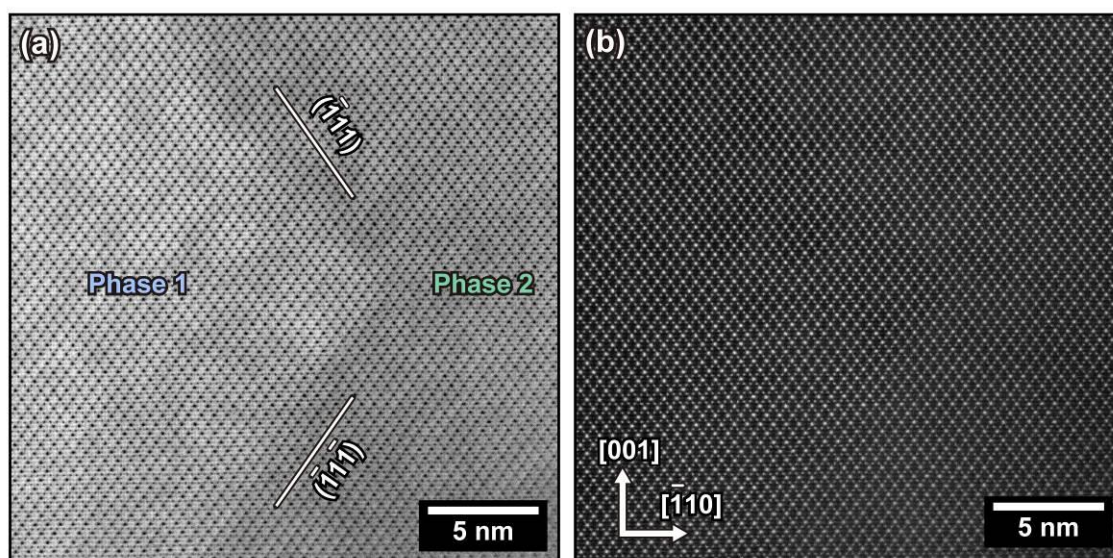


Fig. 2 (a) ABF and (b) HAADF STEM images around the {111} phase interface taken from the $\text{Li}_{1.4}\text{Rh}_2\text{O}_4$ particle.

第4章 2相分離挙動の比較と考察

第2章、第3章の結果を踏まえ、2相分離型LIB電極材中における異相境界の形成、およびその原子構造について考察を行った。粒内のマクロスケールでの相分布は、共存する2相間の格子ミスマッチとLi拡散異方性によって予測可能である。格子ミスマッチが大きい場合は界面歪み最小化、小さい場合は局所的なLiイオン間・Li-ホスト構造間相互作用エネルギー最小化を満たすよう境界面が規定される。Li拡散の異方性によって最安定でない境界面が強制的に形成された場合も、界面歪みが無視できれば界面エネルギー方位差も絶対値として小さくなり、Li拡散によって別の

準安定面へと遷移できる。異相境界の原子構造については、界面歪みが小さい場合は短範囲のイオン間相互作用を考慮すれば十分である一方、界面歪みが大きい場合は単純な議論では境界構造を決定できない。両バルク相の弾性的な特性、Li拡散異方性、弾性歪みエネルギーの方位依存性、並びに局所的なLi組成と格子サイズの相関全てを考慮した上で、最終的に系の自由エネルギーが減少するかを判定する必要がある。

第5章 総括

本研究では原子分解能STEM観察により、2相共存反応を示すLIB電極材の異相境界構造解析を行った。得られた知見を以下にまとめる。

- ・格子ミスマッチが大きく1次元的なLi拡散を示す Li_xFePO_4 系においては、異相境界は中間Li組成と圧縮された格子サイズを有しており、従来前提とされてきたVegard則は成立していなかった。プロセス由来のLi組成分布下において系のエネルギーを下げるため、局所的に結晶格子が収縮したものと推測される。

- ・格子ミスマッチが小さく3次元的なLi拡散を示す $\text{Li}_{1-x}\text{Rh}_2\text{O}_4$ 系においては、spinel構造の{111}面上に位置する幅の狭い異相境界が観察された。{111}面上では境界部に生じる近接Liイオン対密度が最小となるため、粒内に安定的に形成されたものと考えられる。

- ・上記の2種の系における解析結果を比較し、2相分離を起こすLIB電極材中の異相境界構造について考察した。重要な因子は弾性歪みエネルギーと局所的な原子構造由来の界面エネルギーの競合であり、Li拡散の異方性も考慮することで境界形成の挙動を系統的に理解することができた。

発表論文

1. A. Nakamura, S. Furutsuki, S. Nishimura, T. Tohei, Y. Sato, N. Shibata, A. Yamada, and Y. Ikuhara, “Phase Boundary Structure of Li_xFePO_4 Cathode Material Revealed by Atomic-Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy”, *Chem. Mater.* **26**, 6178-6184 (2014)
2. A. Nakamura, Y. Gu, K. Taniguchi, N. Shibata, H. Takagi, and Y. Ikuhara, “Phase interface structures in $\text{Li}_{1-x}\text{Rh}_2\text{O}_4$ zero strain cathode material analyzed by scanning transmission electron microscopy”, *Chem. Mater.* **27**, 938-943 (2015)
3. A. Nakamura, S. Furutsuki, S. Nishimura, Y. Sato, N. Shibata, A. Yamada, and Y. Ikuhara, “Phase boundaries in the delithiated LiFePO_4 crystals”, *AMTC Letters*, **3** (2012)

引用文献

- [1] G. Chen *et al.*, *Electrochem. Solid-State-Lett.*, **9** (6), A295-A298 (2006)
- [2] D. A. Cogswell and M. Bazant, *ACS Nano*, **6** (3), 2215-2225 (2012)
- [3] Y. Okamoto *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 086404 (2008)
- [4] Y. Gu *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 6550-6552 (2013)
- [5] A. Van der Ven *et al.*, *Solid State Ionics*, **135**, 12-32 (2000)