

積層型蓄電池材料の創製と構造解析

ファインセラミックスセンター 幾原裕美

Chemical Processing and Atomic Structure Analysis of Cathode Thin Films for Rechargeable Battery

Yumi H. Ikuhara

Nanostructures Research Laboratory, Japan Fine Ceramics Center

化学溶液法を用いて、Li イオン電池の正極材である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ および $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の薄膜の作製手法について検討した。調製した前駆体溶液を各種基板に成膜し、焼成条件を検討した結果、高電位型正極材である単相の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 膜および $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 膜を作成できた。走査透過型電子顕微鏡による構造観察より、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ において(111)面が原子レベルで配向していることが明らかになった。

Single phase $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$) cathode thin films for lithium ion battery on various kinds of substrates was fabricated using chemically solution deposition (CSD) method by controlling the processing conditions. The interface structures, crystal orientation between the film and substrate were investigated using XRD, and scanning transmission electron microscopy (STEM). Structural observation by STEM revealed that the (111) plane is oriented at the atomic level in the $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ film.

1. はじめに

リチウムイオン電池は、モバイル電子機器用の小型バッテリーのみならず、大容量蓄電池デバイスとして電気自動車用蓄電池として注目され、研究開発が進められている。¹⁻²⁾ また、電池の安全性の観点から有機電解液を用いない不燃性の固体電解質を用いた全固体型リチウム電池の開発が期待されている。³⁾

従来の正極候補材としての LiMn_2O_4 は、空間群が $\text{Fd-}3\text{m}$ に属したスピネル構造からなり、リチウムイオンは、四面体位置(8a サイト)に配位し、 Mn^{3+} と Mn^{4+} は、八面体位置(16d サイト)をランダムに配位している。この正極材は酸素欠損により $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ 構造となると、 Mn^{3+} が Mn^{4+} より増加し、立方晶から正方晶に変化するヤーンテラー歪が導入されるため、構造劣化が問題となっている。そこで、Mn の一部を Ni や Co に置換した $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, x=0\sim 0.5$) では、構造劣化が緩和され、さらに 5V 級の高電位型正極材として期待される⁴⁾。したがって、固体電解質と、高電位型正極材との複合化が実現できれば、さらに大容量のリチウム電池開発が加速化できる。そこで本研究では、化学溶液法を用いた $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ や $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ などの正極モデル膜の作製法について検討することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 正極膜の作製

LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LNMO) 正極膜を基板に製膜する手法として、有機前駆体溶液を用いた化学溶液法により膜を作製した。⁵⁾ まず、LiOCH(CH₃)₂、Mn(OCH(CH₃)₂)₂ をエトキシエタノール(C₂H₅OC₂H₄OH : EGMEE)にそれぞれ溶解し、窒素雰囲気中、135℃で3時間還流し、配位子交換反応により得られたLi(OC₂H₄OC₂H₅)とMn(OC₂H₄OC₂H₅)_x 溶液およびNi(OC₂H₄OC₂H₅)₂を反応することで[Li-O-Mn(Ni)]錯体を形成させた前駆体溶液を調製した。LNMO 前駆体の結晶化の温度依存性を検討するため、一部、溶媒を留去した前駆体粉末について、酸素中で熱処理を行い、XRD 評価により、その結晶性を確認した。また、比較として、Niの代わりにCoを置換したLiCo_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LCMO)粉末、Niを添加していないLiMn₂O₄ (LMO)についても同様に粉末を合成し、格子定数の変化を確認した。さらに作製したLNMO およびLCMO 前駆体溶液を用いて、基板上にスピコート法により成膜し、酸素雰囲気中で熱処理を行った。

2.2 微細構造解析

得られた薄膜試料の結晶構造は、X線回析法により結晶方位を定め、また、収差補正器を搭載した走査透過型電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM)により、断面の微細構造を解析した。STEM法では、0.1nm以下に絞った電子プローブを薄膜試料上で走査し、各プローブ位置における散乱電子を試料下部の環状暗視野検出器(Annular Dark Field (ADF) detector)で収集し、プローブの走査と同期させてモニター上に像を形成することで、原子レベルの構造解析が可能となる。高角度に散乱された電子を検出するHAADF法では、原子番号Zのおよそ2乗に対応した像コントラストを得ることができるため、重元素であるMn(Z=25)などの観察が可能となる^{6,7)}。STEM観察用試料は、FIB法に用いて以下のように作製した。正極膜の観察部位に保護膜として、カーボンおよびタングステンをスパッタ後、Gaイオンビームを試料表面上に照射してスキャンさせることで観察膜表面をエッチングして、抽出領域周辺を除去する。その後、抽出領域の底面および側面を切断し、タングステンプローブを固定後、試料を切断する。このようにFIB法で調整したサンプルをアルミニウムグリッドに固定した後、さらに、イオンミリング法により薄片化して、STEM観察試料として解析を進めた。

3. 結果と考察

3.1 正極膜の作製

まずLNMOの結晶化温度を調べるために、LNMO前駆体粉末を酸素気流中、各温度で焼成した試料について、XRD回析を行った。図1に、各温度で焼成したLNMO粉末のXRDパターンを示すが、600℃~700℃のいずれの温度でも、単相のLNMO粉末が得られた。平均の結晶子径は、600℃、650℃、680℃の焼成によりそれぞれ、約10nm、15nm、20nmと大きくなった。図2に680℃で焼成したLNMO、LCMO、LMO粉末のそれぞれの格子

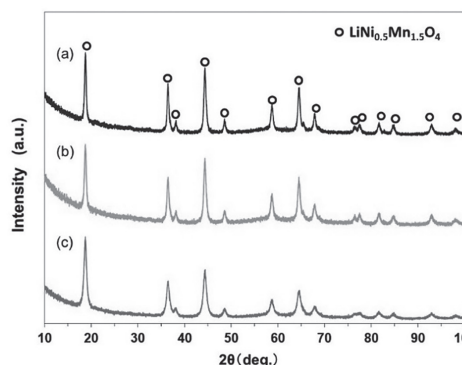


Fig.1 Powder XRD patterns of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ heat treated at (a) 680°C, (b) 650°C and (c) 600°C.

定数をプロットした。Mn サイトの一部を Co、Ni が置き換わることで、格子定数は、LMO の、0.823 nm から、LNMO では、0.816 nm、LCMO では、0.813 nm と、収縮することが分かった。

そこで、STO(111)単結晶基板の上に LNMO 前駆体溶液をスピコート法により製膜し、焼成温度による LNMO 前駆体の結晶化挙動を解析した。

図 3 に、SrTiO₃ (111) 単結晶基板の上に LNMO 膜を成膜し (a) 680°C と (b) 600°C でそれぞれ焼成した試料の XRD パターンを示す。ピーク強度の大きな STO 基板由来の (111) 面、(222) 面に対応する 39.9°、86.3° のピークが観測された。また、LNMO 膜の (111) 面、(222) 面に対応する 18.62°、38.82° のピークが優位に観察されたことから、LNMO 膜は、(111) 面に優先配向していることが確認できた。

また、600°C 焼成試料試料に比べ、680°C 焼成試料でより強度が高いことから、配向性が優れていることが示唆された。

そこで、(111) 面の配向性がより高い 680°C で焼成した LNMO 膜の膜厚および結晶性、基板との界面整合性等の微細構造について検討するため、FIB 法により膜断面試料を作製し、走査透過型電子顕微鏡 (STEM) により観察を行った。

図 4 に、膜断面の HAADF-STEM 像を示す。膜厚約 30 nm の LNMO 膜が形成していることが観察でき、膜内部には、約 30 nm の結晶子が配列している。また、図 5 に、LNMO 膜と STO 基板の界面の HAADF-STEM 像と、それぞれの結晶モデルを示す。立方晶系スピネル型構造である LNMO は、入射方向が [1-10] の場合、重元素である Mn (Ni) のダイヤ

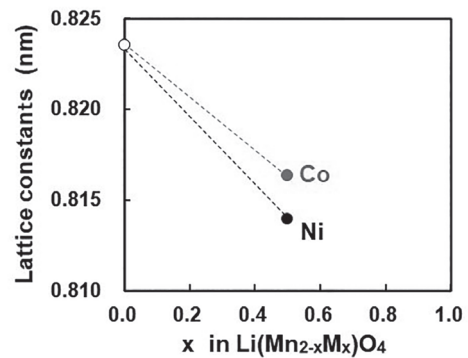


Fig. 2 Lattice constant of the LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ and LiCo_{0.5}Mn_{1.5}O₄.

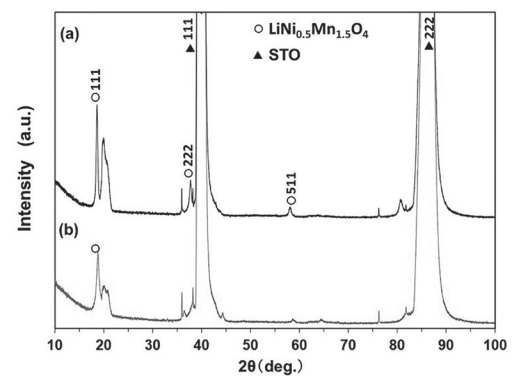


Fig. 3 XRD pattern from an LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ thin film on SrTiO₃ substrate heat treated (a) 680°C, (b) 600°C.

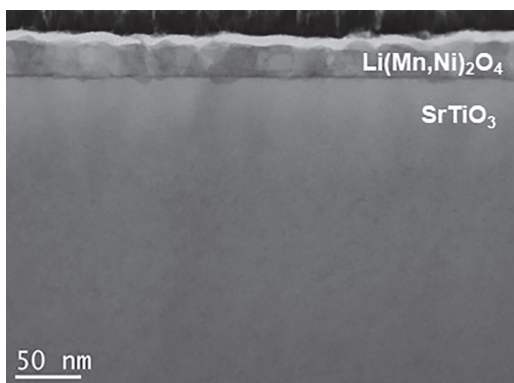


Fig. 4 Cross-sectional HAADF STEM images taken along images of hetero-interfaces LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ thin film and SrTiO₃ substrate.

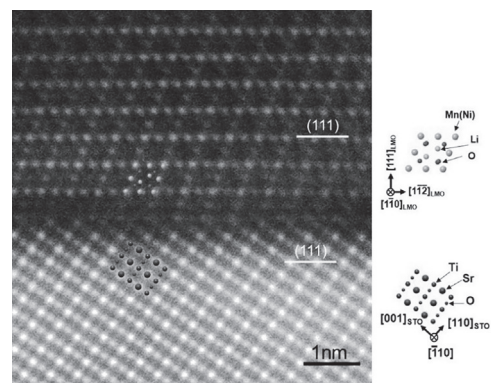


Fig. 5 HAADF STEM image of LNMO epitaxial film grown on STO substrate taken down the [1-10] LNMO / [-110] STO zone axis.

モンド構造が明るいコントラストで観察できることから、単結晶膜が形成できていることが示唆された。また、膜面は、(111)面に配向しており、XRD 回折結果と一致している。一方、基板の STO 単結晶は、立方晶系のペロブスカイト型構造から成り、入射方向が $[-110]$ の場合、モデル図のような原子配列をとり、これを STEM 像に重ねると一致することから、STO (111)面が LNMO (111)面と配向していることが分かる。界面の原子列がスムーズに接していることから、反応相もなく膜形成が進行したことが明らかになった。

一般に膜の結晶性および配向性は、焼成温度と基板とのミスフィット係数に依存する。

基板と LNMO 膜の、格子整合性は、ミスフィット係数(f) ($f = (d_1 - d_2)/d_2$ 、ここで、 d_1 、 d_2 は、それぞれ、膜と基板の格子面間隔)で表されるが、(200)_{STO}面と(400)_{LMO}面のミスフィット係数はそれぞれ、5.7%であった。次に、 Al_2O_3 (0001)基板に Au をスパッタ法により製膜した基板(Au(111)/ Al_2O_3 (0001)と表す)上に LCMO 膜を上記と同様に製膜した。図 6 の膜の XRD 回折パターンより、Au (111)を製膜した Al_2O_3 (0001)基板に、(111)面が配向した LCMO 正極膜が得られたことが明らかになった。(200)_{Au}面と(400)_{LCMO}面のミスフィット係数は、0.2%と小さいため、高配向膜が形成できたと考えられる。

4. 結論

有機系前駆体溶液を調製することにより、結晶子径が 20 nm 以下のリチウムイオン電池用正極粉末 LNMO および LCMO の合成法を確立した。また、調製した前駆体溶液を用いて、(111)面に配向した高電位型正極材である LNMO 膜および LCMO 膜を作製できた。HAADF-STEM による原子レベルでの構造観察より、LNMO 膜は基板に対して、界面の原子列がスムーズに接していることから、反応相もなく膜形成が進行したことが明らかになった。また、正極膜の配向性は、膜と基板のミスフィット係数が小さいほど、配向性が高いことが示唆された。

5. 謝辞

本研究は、平成 30 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) M. M. Thackeray, C. Wolverton, E. D. Isaacs, *Energy Environ. Sci.*, 5, 7854 (2012).
- 2) J. B. Goodenough, *Energy Environ. Sci.*, 7, 14 (2014).
- 3) J. M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, 414, 15 (2001)
- 4) T. Ohzuku, S. Takeda, M. Iwanaga, *J. Power Sources*, 81–82, 90 (1999).
- 5) Y. H. Ikuhara, X. Gao, R. Huang, C. A. J. Fisher, A. Kuwabara, H. Moriwake, and K.

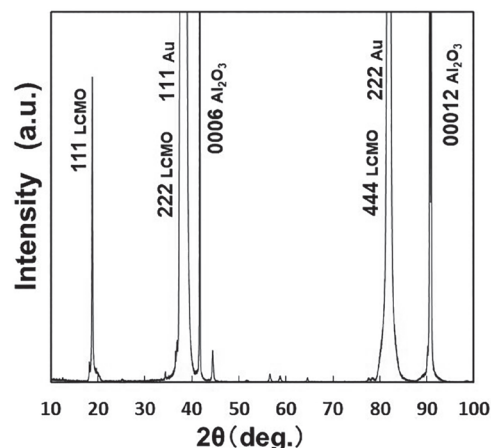


Fig. 6 XRD pattern of an $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thin film on Au(111)/ Al_2O_3 (0001) substrate heat treated at 680°C.

- Kohama, J. *Phys. Chem. C*, 118, 19540 (2014)
- 6) Y. H. Ikuhara, X. Gao, C. A. J. Fisher, A. Kuwabara, H. Moriwake, K. Kohama and Y. Ikuhara, *J. Mater. Chem. A*, 5, 9729(2017).
 - 7) X. Hu, S. Kobayashi, Y. H. Ikuhara, C. A. J. Fisher, Y. Fujiwara, K. Hoshikawa, H. Moriwake, K. Kohama, H. Iba and Y. Ikuhara, *Acta Mater.*, 123, 167–176, (2017).