

電子顕微鏡分光と第一原理計算によるリチウム電池正極の機能元素電子状態解析

Chemical Bonding States of Nano-dopants in Li Secondary Battery Cathode Analyzed by EELS and First Principles Calculation

Key-words : STEM-EELS, Li secondary battery cathode, Degradation, Chemical bonding state, First principles band structure calculation

巽 一徹・武藤 俊介・
近藤 広規・佐々木 徹・
右京 良雄

Kazuyoshi TATSUMI^{*1}, Shunsuke MUTO^{*1}, Hiroki KONDO^{*2},
Tsuyoshi SASAKI^{*2} and Yoshio UKYO^{*2}
(*¹Nagoya University, *²Toyota Central R&D Laboratories Inc.)

1. はじめに

高効率なエネルギー利用を目指し、リチウム二次電池材料、特に正極材料は、多数の物質が精力的に研究され、各国がしのぎを削っている。そのなかで、層状岩塩型構造 (α -NaFeO₂ 型構造) の LiNiO₂ 系正極材料は高出力で安価であり、HV/PHV などの高出力用途で特に期待が持たれている。この構造では酸素の面心立方副格子の隙間に遷移金属と Li が交互に層状に並ぶ (図 1)。酸化・還元 of 電池反応に伴い、層状の 2

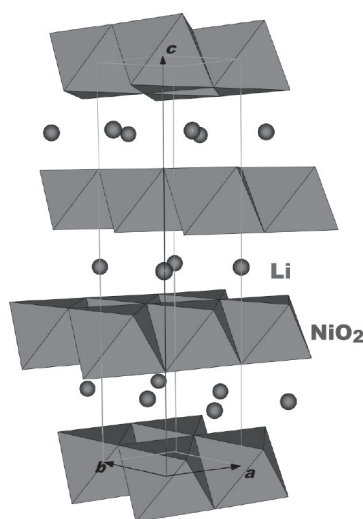


図1 LiNiO₂系正極活物質の結晶構造

次元平面 (インターカレーション面) を Li が動き、脱離・吸蔵される。

熱的安定性や耐久性の面でこの材料は問題があり、Co と Al を共添加した LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (略して NCA) にて改善が図られているものの、繰り返しの充放電サイクルや高温貯蔵による電極機能劣化 (容量低下や抵抗増大) が著しく、その抑制が課題である。その中で、NCA に微量の Mg を添加することによって耐久性が大幅に改善されることが共同研究者らにより報告されている¹⁾。

本稿では、電子顕微鏡分光法と第一原理計算を組み合わせ、充放電サイクル試験前後での NCA 正極活物質構成元素の化学状態から劣化部位を診断した結果を紹介する。微量添加 Mg の原子・電子レベルでの効果についても、電子分光と第一原理計算から調査する。

2. 方法

2.1 電池の作製と分析試料 (正極)

LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ および低濃度の Mg をドーブした LiNi_{0.75}Co_{0.15}Al_{0.05}Mg_{0.05}O₂ が本研究で対象とする正極に含まれる活物質である^{2),3)}。それぞれ NCA および Mg ドープ試料と以後略称する。上記正極活物質から成る正極と、黒鉛を活物質とした負極および電解液 (1M LiPF₆ + 3:7 EC (エチレンカーボネート)/DEC (ジエチルカーボネート) 溶液) により 500mAh 級円筒型電池を作製した。コンディショニング充放電を経た初期電池、および高温 (60~70℃) 充放電サイクル試験後の劣化電池をそれぞれ解体し、取り出した正極を洗浄して分析に供した。

初期正極を収束イオンビーム (FIB) 加工した薄片電極の電子顕微鏡像を図 2 に示す。約 1μm の一次粒子により約 10μm の凝集体を正極活物質は形成している。この正極活物質粒子内の劣化部位診断のため、さまざまな顕微鏡分析を筆者らのグループは試みてきた。

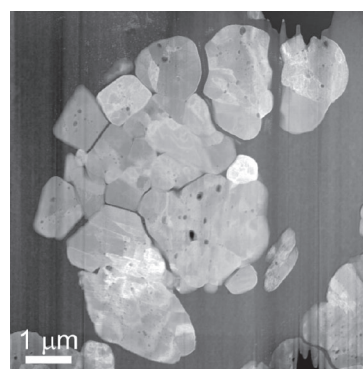


図2 NCA 正極の環状暗視野-走査透過電子顕微鏡 (ADF-STEM) 像

3章で示すように、細く絞った電子プローブをFIB加工した試料面で走査するSTEM-EELS法は、数 μm の材料の基本ユニット全体に対してnmスケールの空間分解能が得られるため、極めて有効な手法の1つである。

2.2 走査透過電子顕微鏡—スペクトラムイメージング—多変量解析 (STEM-SI-MCR)

図3(a)に分析法を模式的に示す。薄片化した板状の試料面 (x, y) を電子プローブが走査し、試料を透過した非弾性散乱電子の損失エネルギー E を測定し、データキューブと呼ばれる3次元スペクトルデータ (x, y, E) を得る。環状暗視野での試料像も得る。

この場合、Ni $L_{2,3}$ や O K 端などのEELS内殻吸収端のスペクトルデータは、価数・配位環境などの化学状態が異なる複数の成分が足されたものと見なせる(図3(b))。含まれる化学状態がわかっており、参照となるスペクトルが得られるなら、参照スペクトルで測定データをフィッティングすることで各種成分の濃度 w を得られる。しかし、参照スペクトルが不明な本研究のケースでは、リファレンススペクトルが不要な多変量解析(Multivariate Curve Resolution, MCR)により、広範囲な試料領域から網羅的に得たデータを恣意的操作なしに化学状態情報(スペクトルと濃度)を抽出する。すなわち、一旦、3次元データを測定場所 p と損失エネルギー NE を引数とする2次元データに変換し、成分スペクトルを表す行列 $S_{NE,k}$ とその濃度を表す行列 $W_{p,k}$ を相互最小二乗フィッティング(Alternative

Least Square-fitting, ALS)により得る⁴⁾。ここで、 NE, P, K はそれぞれ、損失エネルギー、測定試料部位、成分に関するインデックスである。得られた成分スペクトルの特徴を第一原理計算でのスペクトル予想等の知見から、その化学状態を同定する。濃度行列を元の試料面 (x, y) に再配列することで、化学状態の空間分布が得られる。

2.3 理論計算について

本稿で紹介する理論計算は、一般化密度勾配近似(GGA)に基づく第一原理バンド計算により行った⁵⁾。微量添加元素Mgを含め原子位置は計算が高速な第一原理PAW法⁶⁾により求め、EELSの吸収端構造をAPW+lo法を用いて励起原子の内殻空孔を導入して行った。Niの d 軌道電子のクーロン反発を補正するため、 $+U$ をNi d 軌道に導入している⁷⁾。一電子近似に基づくバンド計算において、強相関電子の軌道の情報を含む酸素の吸収端や、軽元素Liの吸収端に対しては、後に示すように、実験のスペクトル構造をぴったりと再現するものではない。さまざまな化学状態をとりうる実用材料において、比較的高速にスペクトル予想を得てかつ、化学結合状態まで踏み込むための1つの処方箋として採っているアプローチであることをご留意いただきたい。

3. 分析結果

3.1 NCA正極の劣化解析

LiNiO₂タイプの正極において、酸化還元を担うのは主としてNiとOの軌道であるので、O K端およびNi $L_{2,3}$ 端EELSにより劣化部位診断が期待できる。これらの吸収端を含むエネルギー領域での典型的なEELSを図4に示す。酸素K端および、Co $L_{2,3}$ 端、Ni $L_{2,3}$ 端が現れている。電解質由来の微量のフッ素K端のシグナルも認められる。

STEM-EELSから多変量解析により抽出した3種のスペクトル成分とその濃度分布を図5に示す。化学状態に特徴的なエネルギー領域のみを考慮するため、O K端では試料の厚みに依存する多重散乱の影響が

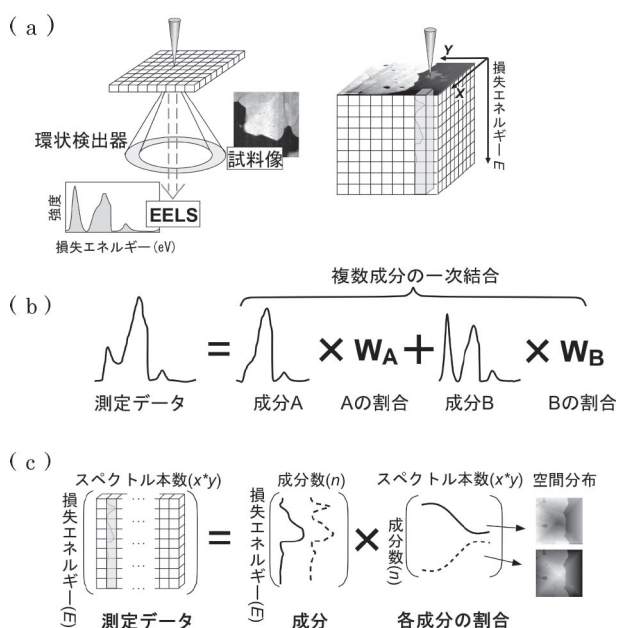


図3 (a)走査透過電子顕微鏡を用いた電子線エネルギー損失、(b)分光試料1部位のスペクトルデータ、(c)多変量解析を用いた成分スペクトルとその空間分布

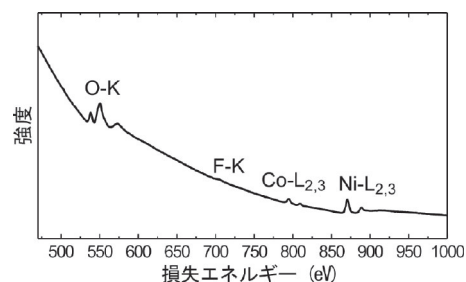


図4 NCA正極での活物質粒子から得たEELスペクトル

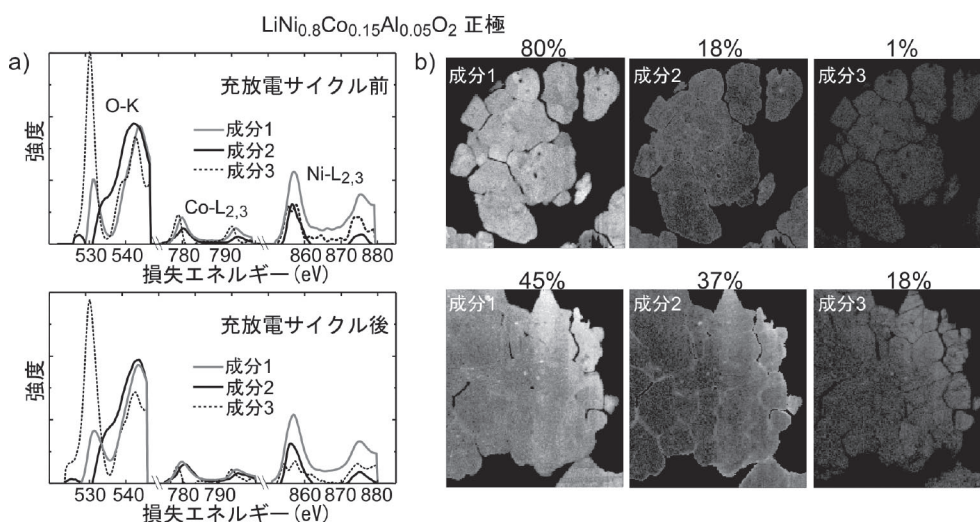


図5 (a)電池充放電サイクル試験前後のNCA正極材で解析された成分スペクトルと(b)その空間分布。分布図の数字は分析領域全体での各成分の占める割合を示す。

大きい立ち上がりから+20eV以上の部分は解析に用いていない。抽出された1から3の成分スペクトルでは、O K端の立ち上がりのピークのエネルギー位置と強度に顕著な違いが見られる。LiNiO₂およびNiOのスペクトルとの参照から、成分1は正常なLiMO₂の層状結晶、成分2はNiOに類似しており、X線吸収分光による詳細な解析結果²⁾と併せて、劣化した化学状態であると結論した。遷移金属のL₂/L₃の強度比が成分1、2で3+、2+の価数を示していることからこれは裏付けられる。成分3はO K端の立ち上がりのピークの強度が極めて大きく、これは既報のLi_{1-x}Ni_{0.8}Co_{0.2}O₂ (x=0.07–0.74)のスペクトル⁸⁾と比較すると、Li欠損した相状態に対応する。この成分のCo・NiのL₂/L₃比はほかの成分より大きく、CoとNiは3+よりも高価数であると考えられることから、この帰属は妥当である。O K端の立ち上がりのピーク強度を文献⁸⁾と比較すると、Li組成は、成分1でx~0、成分3でx>0.7である。

これらの化学状態の空間分布(図5(b))を見ると、充放電サイクル前においても劣化状態(NiO-like相)が少なからず分布している。また、充放電サイクルにより劣化状態の濃度が正極活物質粒子表面や界面で著しく増加している。詳細は文献⁹⁾、¹⁰⁾に譲るが、正極活物質中で劣化状態の占める体積率を用いて正極の容量低下は定量的に説明できる。

3.2 微量添加Mgの効果

3.2.1 STEM-EELS分析

Mgドープ試料でのSTEM-EELS分析した結果を図6に示す。成分1と2はノンドープの場合と同様で、LiMO₂正常相とLi欠損相に帰属できる。成分3はノ

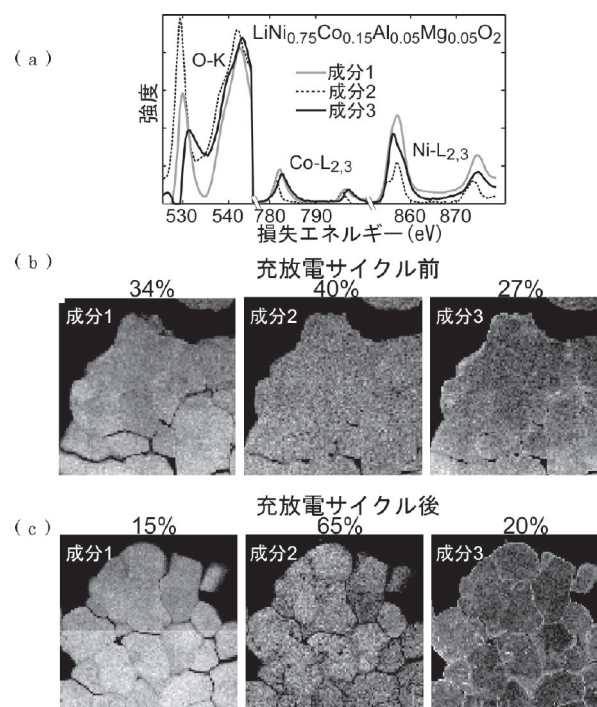


図6 (a)MgドープNCA正極材で解析された成分スペクトルと(b)、(c)その空間分布。分布図の数字の意味は図5と同じ。

ンドープの場合のNiO-like相とは次に述べるようにスペクトル構造が異なっている。また、ノンドープの場合に比べ充放電サイクルによりその量が増えていない。

LiNiO₂およびNiO-like相、新たに見いだされた成分3のNi L_{2,3}、O K端実験スペクトルを図7(a)、(b)で比較する。Ni L₂/L₃のピーク強度比においてもL₃ピークの微細構造においても成分3は3価(LiNiO₂)と2価(NiO)の中間状態である。同様にO K端の

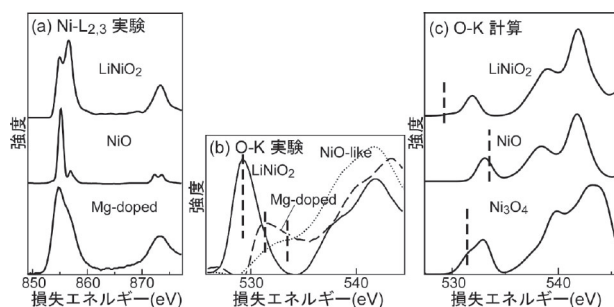


図7 Mg ドープ試料でみられた成分3と参照物質との比較 (a)Ni L_{2,3}, (b)O K, (c)理論計算でのO K 端スペクトル予想

プレピーク位置も LiNiO₂ と NiO-like 相の間である。LiNiO₂ や NiO と酸素の副格子が同一で、両者の中間的な酸化還元状態で自由エネルギー極小値をとる候補の1つとして、Li_xNi_{3-x}O₄ (x<1/6) のスピネル構造が考えられる。この場合、O K 端のプレピークのレッドシフトは、遷移金属の原子サイトの配位数の減少によっても説明しうるであろう。すなわち、スピネル構造中の4面体サイトに類似した局所原子配列が、正極活物質粒子表面で形成されている可能性がある。実際、スピネル構造は LiCoO₂ 正極の劣化表面で実験的に観測されている¹¹⁾。

NiO の O K 端の計算結果は、実験のピーク位置を良く再現するものの、LiNiO₂ 相の強度の大きいプレピークの位置と強度の再現性は不十分であった。Ni d 軌道の電子相関を補正する U_{eff} の値を変えても改善は見られなかった。これは、Ni 3d/O 2p 軌道電子における多体効果（いわゆる励起子の効果）が GGA+ U で十分考慮されていないためと考えている。加えて、LiNiO₂ O K 端の実験スペクトルにおいて 535eV のメインピークの端点とプレピークのエネルギー差は約 6eV であるが、計算でのバンドギャップは 5eV と過少評価されていることも関与するであろう。

新たな成分の酸素周囲の局所環境について、仮想的な Ni₃O₄ スピネルにて O K 端を、よくスペクトル構造が再現された NiO と同じスキームで計算した。計算のエネルギー値は、実験の 542eV 付近のメインピークの位置で較正している。上記の予想通り、低エネルギー側にシフトしたプレピークが現れ、これは4面体サイトの Ni d 軌道に混成した O2p 軌道によるものであった。それより +2eV 高エネルギー側にもう1つのピーク構造が認められる。これは八面体サイトの Ni d 軌道と混成した O2p 軌道によるものであった。これら2つのピークのエネルギー位置は、NiO-like 相に対する中間相の実験スペクトルと対応する。また、このエネルギー差は、Ni 周囲の結晶場の違いによる

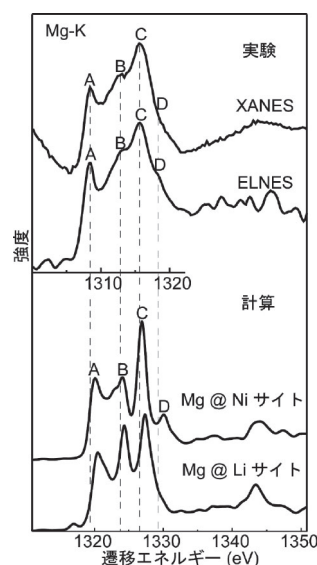


図8 充放電サイクル試験前の Mg ドープ NCA における Mg K 端スペクトルの実験と計算での比較

ものと考えられるため、励起子効果の弱い NiO や中間相の場合には通用する結果と考えている。検証は多体効果を厳正に取り入れた計算¹²⁾と比較する必要があるが、現在の計算資源では困難である。

この化学状態においては、Ni L_{2,3} スペクトルは2価と3価の中間的なプロファイルを、実験結果と同様に示すと予想される。

3.2.2 ドーパント Mg の局所化学環境

ドーパント Mg の原子・電子レベルでの劣化抑制における役割を調べるため、Mg K 端の実験と理論計算から Mg 周囲の局所化学環境を調べた。Mg の濃度が希薄なことから、放射光施設での X 線吸収分光と、TEM モードの EELS 実験を行った¹³⁾。図8において、両者のスペクトル形状は対応していることがわかる。計算では、LiNiO₂ の基本単位格子 (z=1) を 3×3×3 倍に拡張したスーパーセルの Ni および Li サイトに Mg を1原子置換したモデルを用いた。計算と実験のピーク位置および強度の比較から、Mg は主として LiNiO₂ の Ni サイトを置換すると言える。

この Ni サイト置換の場合でのドーパント周囲の化学結合変化を電子密度として図9に示す。この図は、スーパーセル計算で求めた電子密度から各原子の電子密度を差し引いた、差電子密度の等値面を原子配列とともに示している。Mg 周囲の第1,2近接 O において、電子密度が増大していることがわかる。この電子密度変化を、イオン結合的な観点から更に調べた。図10(a)には Bader 法¹⁴⁾で求めた各イオンの電荷の絶対値をプロットしており、ドーパント近傍の酸素の電荷が増大していることが確かめられる。イオン結合力の目安

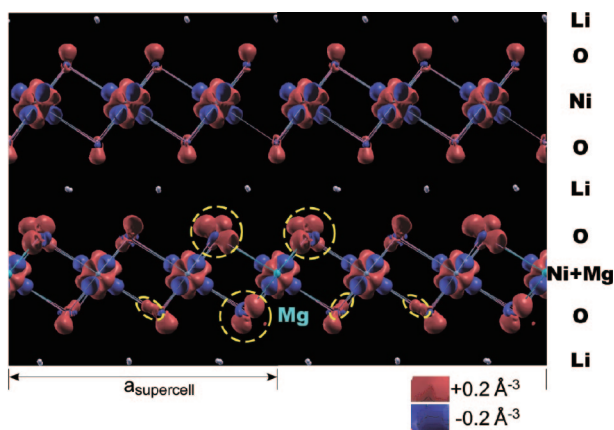


図9 計算で得たドーパント Mg 周囲の電子状態。ドーパントを含む結晶の電子密度から原子の電子密度を差し引いた差電子密度等値面 ($\pm 0.2 \text{ electron}/\text{\AA}^3$) を示す。

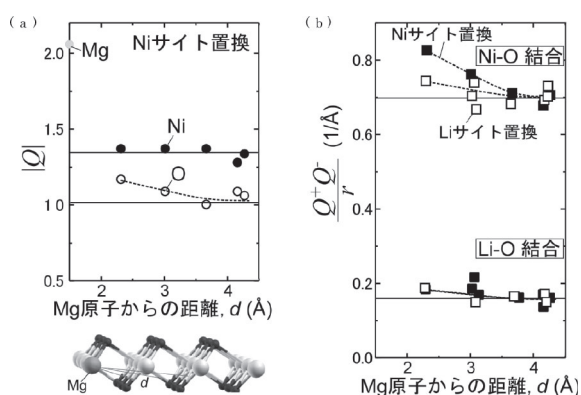


図10 (a) 計算で求めたドーパント Mg 周囲のイオンの有効電荷の絶対値, (b) 近接原子間のイオン結合力の分布

として、各結合間の電荷の絶対値の積を結合距離で割った値を、ドーパントからの距離に対して図10(b)にプロットしている。水平線は、ノンドープの LiNiO_2 での Li-O、Ni-O のイオン結合力を表しており、特に Ni サイトを Mg が置換することで Ni-O 結合が強化されることがわかる。

Mg はイオン結合力の強化により酸素をより束縛し、 NiO_2 層から O が抜け出し劣化状態の NiO-like 相となるのを阻むものと考えられる。 Li_xNiO_2 において、 $x < 0.3$ の充電状態で Mg ノンドープに限定して劣化が進行するという Chang らの報告¹⁵⁾ とこの見解は符号する。STEM-EELS 分析で見いだされた中間状態 (4 面体サイトの Ni) は、NiO-like な化学状態まで NiO_2 層が崩壊せず、準安定な状態で留まっているものと考えられ、Mg による化学結合力強化と整合する。

4. おわりに

今回紹介させていただいた電子顕微鏡分析の対象は、Li 電池中の正極というリアル・マテリアルである。

本稿では電池性能についての試験結果や分析結果との定量比較は紙面の都合上省かせていただいたが、性能評価された試験材を電子顕微鏡試料に準備し、その内部を原子・電子のレベルまで扱え得たのは、第一線の電池開発と電子顕微鏡の両グループが密接に歩んできた賜物であり、エネルギー材料開発・基礎科学の今後の更なる共同連携の一助に本稿がなれば幸いである。

謝 辞 本稿で紹介した X 線吸収スペクトルは名古屋大学吉田朋子准教授に測定戴いた。ここに感謝の意を表する。

文 献

- 1) H. Kondo, Y. Takeuchi, T. Sasaki, S. Kawauchi, Y. Itou, O. Hiruta, M. Yonemura, T. Kamiyama and Y. Ukyo, *J. Power Sources*, **174**, 1131-1136 (2007).
- 2) T. Sasaki, T. Nonaka, H. Oka, C. Okuda, Y. Ito, Y. Kondo, Y. Takeuchi, Y. Ukyo, K. Tatsumi and S. Muto, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A289-A293 (2009).
- 3) S. Muto, Y. Sasano, K. Tatsumi, T. Sasaki, K. Horibuchi, Y. Takeuchi and Y. Ukyo, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A371-A377 (2009).
- 4) S. Muto, T. Yoshida and K. Tatsumi, *Mater. Trans.*, **50**, 964-969 (2009).
- 5) P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Technische Universität Wien, Austria, 2001).
- 6) G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B*, **59**, 1758-1775 (1999).
- 7) S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B*, **57**, 1505-1509 (1998).
- 8) J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami and B. Fulz, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 2887-2891 (2003).
- 9) Y. Kojima, S. Muto, K. Tatsumi, H. Oka, H. Kondo, K. Horibuchi and Y. Ukyo, *J. Power Sources*, **196**, 7721-7727 (2011).
- 10) S. Muto, K. Tatsumi, Y. Kojima, H. Oka, H. Kondo, K. Horibuchi and Y. Ukyo, *J. Power Sources*, **205**, 449-455 (2012).
- 11) H. Gabrisch, R. Yazami and B. Fultz, *J. Power Sources*, **119-121**, 674-679 (2003).
- 12) W. Olovsson, I. Tanaka, T. Mizoguchi, G. Radtke, P. Puschnig and C. Ambrosch-Draxl, *Phys. Rev. B*, **83**, 195206, 8 (2011).
- 13) K. Tatsumi, Y. Sasano, S. Muto, T. Yoshida, T. Sasaki, K. Horibuchi, Y. Takeuchi and Y. Ukyo, *Phys. Rev. B*, **78**, 045108-1-8 (2008).
- 14) R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules—A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford (1990).
- 15) C. C. Chang, J. Y. Kim and P. N. Kumta, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1722-1729 (2000).

筆者紹介



巽 一岐 (たつみ かずよし)

2002年京都大学大学院工学研究科博士課程修了。
日本学術振興会特別研究員、名古屋大学大学院工
学研究科助手、助教、講師を経て2012年より准
教授。理論計算と顕微鏡分光による分析手法開発、
無機固体材料分析に従事。

[連絡先] 〒464-8603 名古屋市千種区不老町
名古屋大学 大学院工学研究科 マテリアル理工
学専攻 量子エネルギー工学分野

E-mail: k-tatsumi@nucl.nagoya-u.ac.jp



武藤 俊介 (むとう しゅんすけ)

1986年大阪大学基礎工学研究科博士前期課程
修了、2004年より名古屋大学大学院工学研究科
教授として現在に至る。主として透過電子顕微鏡
と関連分光法によるナノ材料物性研究に従事。

E-mail: s-mutoh@nucl.nagoya-u.ac.jp

近藤 広規 (こんどう ひろき)

大阪大学大学院工学研究科物質科学専攻博士後
期課程修了、工学博士。2003年(株)豊田中央研
究所入社。リチウムイオン二次電池の研究開発に
従事。

[連絡先] 〒480-1192 愛知県長久手市横道41-1
(株)豊田中央研究所 二次電池基盤研究室

E-mail: h-kondo@mosk.tytlabs.co.jp

佐々木 巖 (ささき つよし)

名古屋大学大学院工学研究科材料機能工学専攻
博士後期課程修了、工学博士。1994年(株)豊田
中央研究所入社。リチウムイオン二次電池の研究
開発に従事。

E-mail: sasakit@mosk.tytlabs.co.jp

右京 良雄 (うきょう よしお)

東京工業大学博士後期課程修了、工学博士。
(株)豊田中央研究所シニアフェロー、1984年入
社後構造用セラミックスおよび触媒材料の研究を
経て1996年よりリチウムイオン二次電池の研究
開発に従事。

[連絡先] 〒480-1192 愛知県長久手市横道41-1
(株)豊田中央研究所 右京特別研究室

E-mail: e0705@mosk.tytlabs.co.jp