

「エネルギー高効率利用のための相界面科学」
平成 23 年度採択研究代表者

H24 年度
実績報告

高柳邦夫

東京工業大学大学院理工学研究科・特任教授

ナノとマクロの相界面と物質移動ナノサイクル

§ 1. 研究実施体制

(1)「高柳」グループ

① 研究代表者:高柳 邦夫 (東京工業大学 大学院理工学研究科、特任教授)

② 研究項目

- ・全固体型リチウムイオン電池の相界面
 - ・全固体型ナリチウムイオン電池の作製と観察
 - ・電池反応“その場”観察システムの構築
 - ・電池反応“その場”観察
- ・ナノ粒子触媒の相界面ナノサイクル
 - ・0.5 Å 分解能電顕による格子間チタン拡散場の観察
 - ・活性化される局所状態の分光計測
 - ・ガス導入による相界面構造・組成・状態ナノサイクルの観察
- ・非晶質相に埋もれた相界面
 - ・顕微観察手法開拓
 - ・顕微観察材料応用

(2)「大島」グループ

① 主たる共同研究者:大島 義文 (大阪大学 超高压電子顕微鏡センター、特任准教授)

② 研究項目

- ・液体型リチウムイオン電池の相界面
 - ・電気化学反応観察ホルダーの開発
 - ・電気化学的金ナノワイヤ形成の観察
 - ・ナリチウムイオン電池の作成
 - ・電池反応の“その場”観察

§2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

1. リチウムイオン電池(全個体型/液体型)の相界面

(1)電池反応”その場”観察システムの開発

電池寿命を決める重要な要素である電池反応サイクルにおける正極材料の構造変化を明らかにするため、50pm 分解能電子顕微鏡(R005)装置(図 1-1a)による”その場”観察システムを構築した。図 1-1b に示すようなナノリチウムイオン電池(正極:マンガン酸リチウム、電解質:イオン液体、負極:チタン酸リチウム)をその場観察用の(S)TEM ホルダー(図 1-1c)に装填し、充放電過程における(走査型)透過電子顕微鏡像、電子エネルギー損失分光の逐次観察ができる(図 1-1d)。このシステムでは、ノイズ対策などにより電流 1pA の測定精度で、ナノリチウムイオン電池のサイクリックボルタンメトリーが可能となった。

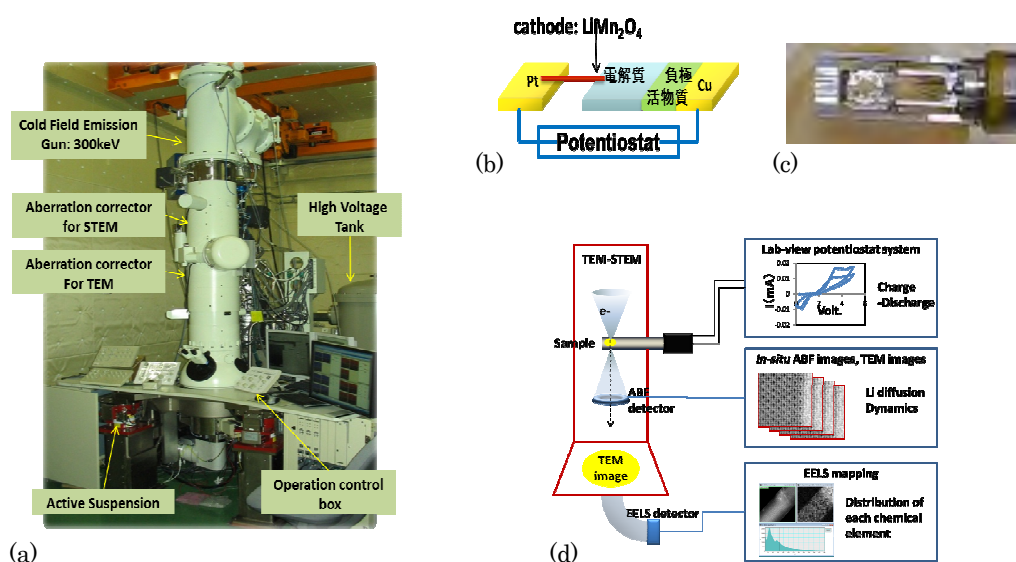


図 1-1 (a)R005 電子顕微鏡, (b)ナノリチウムイオン電池構成, (c) “その場” 観察試料ホルダー(先端部), (d) “その場” 観察システム

(2)正極ナノワイヤ構造の観察

図 1-2 は、正極材料に用いた LiM_2O_4 ナノワイヤの結晶構造(スピネル構造)である。この[001]ワイヤを[100]方向から見ると、マンガンと酸素が重なったカラム、および、リチウムカラムを観察できる。ABF(環状明視野)観察法で顕微鏡観察した結果、このナノワイヤは、 $\{110\}$ 面と $\{100\}$ 面で囲まれていること、また、(010)面の最外表面は、Li イオンでなく、Mn イオンと O イオンの結晶面で終端していることがわかった³⁾。

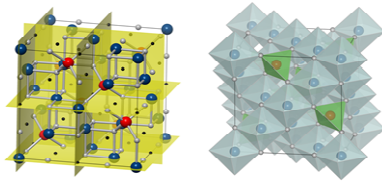


図 1-2. LiM_2O_4 模式図: スピネル構造ではリチウムイオン(赤)は4面体位置, 遷移金属イオン(青)は8面体位置(M: Mn, V), 酸素イオン(灰色)は4面体や8面体を構成する. 黒点是非占有の格子点. リチウムイオンや遷移金属イオンが入りうるサイト.

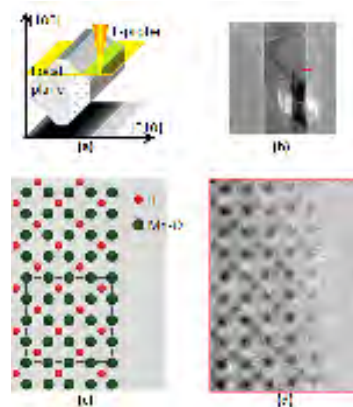


図 1-3 LiMn_2O_4 ナノワイヤの電子顕微鏡観察. (a)顕微鏡観察から得られたナノワイヤの外形, (b)ナノワイヤ内の面状欠陥, (c)リチウムイオンの原子列とマンガンと酸素イオンが混ざった原子列が配列した構造モデル, (d)ABF(環状明視野)像.

(3)リチウム拡散を観る環状明視野法(ABF)の定量評価

LMO ナノワイヤ構造やリチウム拡散過程を解析するため、ABF 像の成因や定量性を検討した。その結果、像強度(コントラスト)がカラム内にあるイオンのポテンシャル $v(x)$ に比例することを実験(図 1-3)と理論式から明らかとした³⁾。

この結果と、「 LiV_2O_4 試料で、 $\text{Li}:\text{O}:\text{V}$ のカラム強度比が 1:2:4 である」という実験結果を合わせると、「ABF 像は原子番号の 0.7 乗程度に比例する」という Z-contrast 則が導かれる。さらに、各種イオンの表面拡散を ABF 観察するため(Li イオンの拡散や Mn イオンの溶出現象)、ナノワイヤ表面にいるリチウムやマンガンイオンの検出可能性を実験と理論から検討し、ABF 検出器の検出角に依存することを示した²⁾。

(4)リチウムイオンの移動とスピネル構造の変化過程

正極 LMO と同じスピネル構造をもつ LiV_2O_4 結晶を ABF 観察した。リチウムイオンが安定な酸素 4 面体位置から移動したときに V イオンの移動が誘起されてスピネル構造(立方晶)が defective-NaCl 型に構造変化することを明らかとした¹⁾。図 1-4 は [110] 方向から構造変化の過程を“その場”観察した結果である。

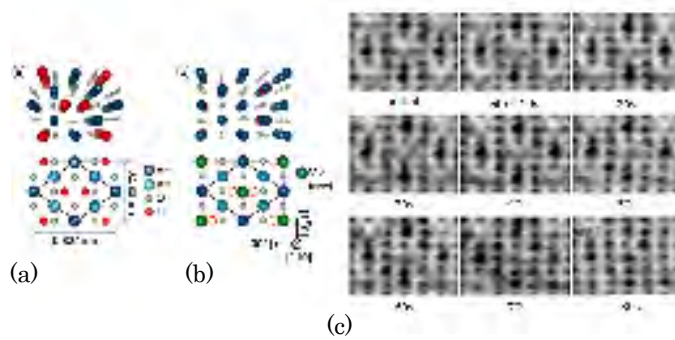


図 1-4 50pm 分解能電子顕微鏡による LiV_2O_4 結晶 “その場” 観察. (a)[110]方向から見たスピネル構造模式図. (b)defective-NaCl 構造の模式図. (c) LiV_2O_4 結晶構造変化を示す ABF 像シリーズ. ABF 像のカラム強度変化は、Li イオン(赤色)が 4 面体位置から移動した結果、V イオン(青色)の移動が誘起されていることを示した¹⁾.

(5)液体型リチウムイオン電池観察用電気化学反応観察ホルダーの開発

透過型電子顕微鏡を用いて電気化学反応の”その場”観察を行うための試料ホルダーを開発した(図 1-5a)。図 1-5b に電気化学反応セルの概念図を示す。このセルは、本体を石英とし、その本体に電子線を透過できる厚さ 50nm の窒化シリコン隔膜を担持したシリコンメンブレンを耐酸アルカリ性のエポキシ樹脂で接着し組み立ててある。電極としては、作用極、参照極、対極の 3 極を取り付けてある。

この電気化学反応セルを用いて電解液(0.2M CuSO_4 + 0.05M H_2SO_4)における金表面への銅電着プロセスを観察した。図 1-5c は、このプロセスのサイクリックボルタンメトリーである。作用極を -0.1V 以下にすると金表面に銅が吸着し、逆に、約 $+0.15\text{V}$ で金表面から銅が脱離する。図 1-5d は、このセルの窒化シリコン隔膜を光学顕微鏡で観察した像である。負バイアスにおいて金表面に銅が徐々に吸着し、正バイアスにおいて銅が徐々に脱離していく様子がわかる。このような変化は、透過型電子顕微鏡でも観察した。

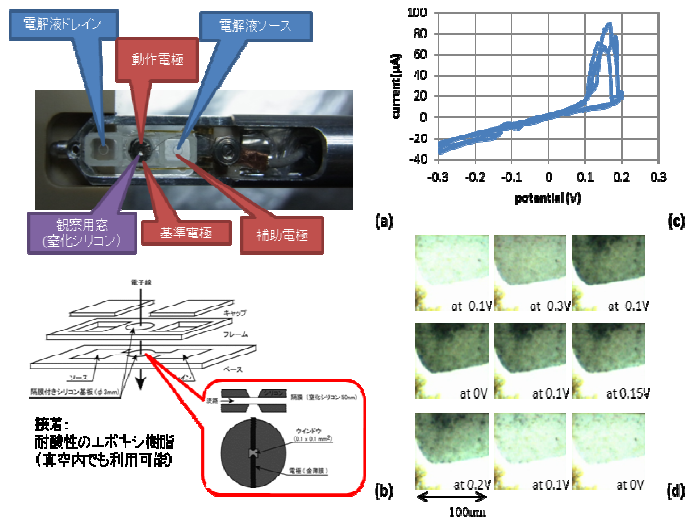


図 1-5 電気化学反応ホルダー. (a)試料台の写真. (b)電気化学反応セルの概念図. (c)Au 電極/CuSO₄ 溶液/Cu 電極のサイクリックボルタメトリー. (d)光学顕微で観察した電気化学反応セル内の Au 電極表面の変化.

2. ナノ粒子触媒の相界面ナノサイクル

(1)0.5 Å分解能電顕による格子間チタン拡散場の観察

低温 CO 酸化触媒として知られる金ナノ粒子とチタニア基板の界面における物質移動を 0.5 Å 分解能電顕によって観察し、格子間チタンイオンを個々に観察できることを示した。さらに、格子間チタンイオンが金-チタニア界面の周縁部に集積していることを明らかにした。実験では、チタニア微結晶を真空中加熱して脱酸素した後に、金粒子を真空中で蒸着させた。CO 酸化の活性化に必要な O₂ イオン生成に Au/TiO₂ 縁近くが関与するという説があるので、金粒子とチタニア界面の縁に集積している格子間チタンイオンと CO 酸化との関係が課題である。

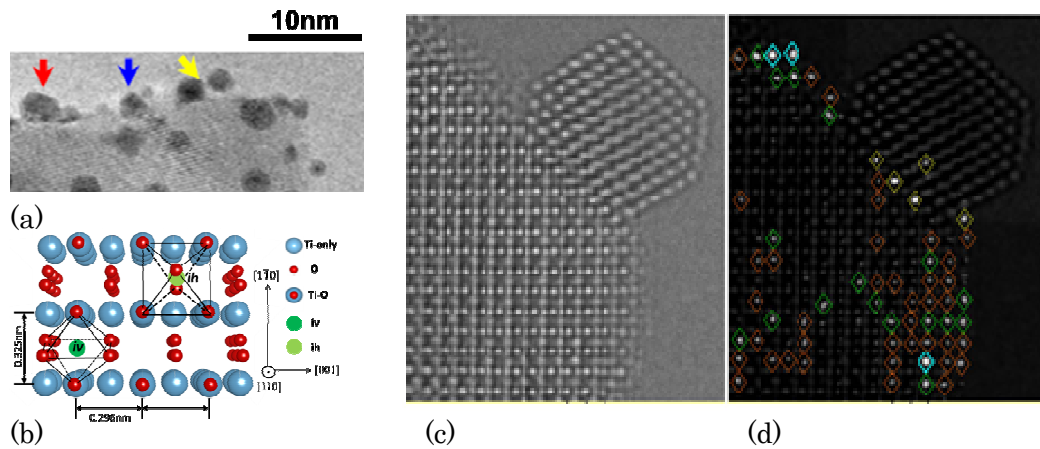


図 2-1 (a)チタニア基板に付着した金ナノ粒子. (b) TiO_2 (ルチル型)結晶と格子間チタンイオン. (c) TiO_2 結晶の高分解能 TEM 写真と格子間チタンイオンの像. チタニア試料の端部に見える格子間チタンイオンを矢印で示す. (d) 金粒子とチタニア界面の縁に周集積した格子間チタンイオン. ならびに、チタニア基板内に分布している格子間チタンイオン. 格子間チタンイオンが見える場所を、オレンジ、緑、青色の菱形図形で示してある。

3. 非晶質相に埋もれた相界面

(1)非晶質相界面構造の顕微観察手法の開拓

非晶質 IGZO 薄膜を 0.5 \AA 分解能電子顕微鏡観察して、電気伝導率に関与する金属-金属間イオン距離を抽出する ACF(auto-correlation)法を検討した。金属イオンと酸素八面体を構成する酸素イオンとの相関を除いて、金属-金属イオン間相関が得られることが分かった。

4. 国内外研究者と連携した研究

R005 装置による試料観察を行なった。

- 燃料電池正極材料の観察用サンプル作製技術の確立

(川田プロジェクトとの共同研究)

セリア系酸化物多層膜の観察用サンプルを作成し、その構造や組成について調べた。

- 正極材料ナノワイヤの構造研究

(産総研 周豪慎先生との共同研究)

LMO ナノワイヤを用いたナリチウムイオン電池を作製し、電池反応を確認した。

- 薄膜電池の構造評価

(東工大 菅野了次先生との共同研究)

薄膜電池の観察用サンプルを作成し、その構造や組成について調べた。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Soyeon. Lee, Yoshifumi Oshima, Seiji Niitaka, Hidenori. Takagi, Yasumasa Tanishiro, and KunioTakayanagi, “In-situ Annular Bright-Field Imaging of Structural Transformation of Spinel LiV_2O_4 Crystals into Defective $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$ ”, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.**51**,No.2, 020202-1-3, 2012 (DOI:10.1143/JJAP.51.020202)
2. Soyeon Lee, Yoshifumi Oshima, Hidetaka Sawada, Fumio Hosokawa, Eiji Okunishi, Toshikatsu Kaneyama, Yukihiro Kondo, Yasumasa Tanishiro and Kunio Takayanagi, “Surface Imaging by ABF-STEM: Lithium Ions in Diffusion Channel of LIB Electrode Materials”, e-J. Surf. Sci. and Nanotech. vol.**10**, pp.454-458, 2012 (ISSN 1348-0391)
3. Soyeon Lee, Yoshifumi Oshima, Eiji Hosono, Haoshen Zhou and Kunio Takayanagi, “ Reversible Contrast in Focus Series of Annular Bright Field Images of a Crystalline LiMn_2O_4 Nanowire”, Ultramicroscopy ,vol.**125**, pp.43-48, 2013 (DOI:10.1016/j.ultramic.2012.09.011)
4. Yoshifumi Oshima, “Study of ballistic gold conductor using ultra-high-vacuum transmission electron microscopy”, J. Electron Microscopy , vol.**61** No.3, pp.133-144, 2012 (DOI:10.1093/jmicro/dfs019)
5. Suhyun Kim, Yoshifumi Oshima, Yasumasa Tanishiro, Kunio Takayanagi, “Study on probe current dependence of the intensity distribution in annular dark field images”, Ultramicroscopy, vol. **121** pp.38-41, 2012 (DOI:10.1016/j.ultramic.2012.06.016)
6. Yoshifumi Oshima and Yoshihiko Kurui, “In situ TEM observation of controlled gold contact failure under electric bias”, Physical Review B **87**(R) .081404 (5 pages).2013 (DOI:10.1103/PhysRevB.87.081404)