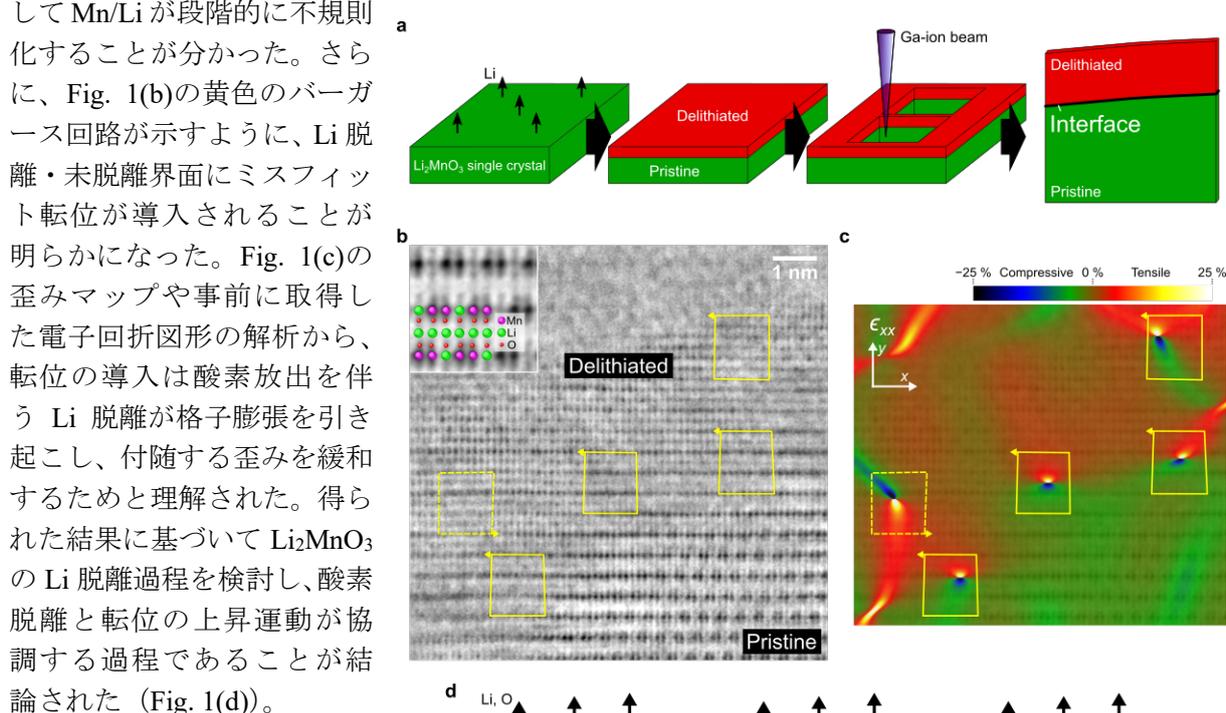


原子分解能 STEM による Li_2MnO_3 正極の Li 脱離・未脱離界面構造解析Atomic-resolution STEM analysis of delithiated/pristine interface in Li_2MnO_3 東大工¹, JFCC², JST PRESTO³, °仲山 啓^{1,2}, 石川 亮^{1,3},小林 俊介², 柴田 直哉^{1,2}, 幾原 雄一^{1,2}Univ. Tokyo¹, JFCC², JST PRESTO³, °Kei Nakayama^{1,2}, Ryo Ishikawa^{1,3},Shunsuke Kobayashi², Naoya Shibata^{1,2}, Yuichi Ikuhara^{1,2}

E-mail: kei_nakayama@jfcc.or.jp

Li_2MnO_3 に代表されるLi過剰系層状酸化物はLiイオン電池の次世代高容量正極として有望であるが、第一充電(Li脱離)後から顕著な性能劣化を示すため、Li脱離過程を詳細に理解する必要がある。Li脱離は材料内部のLi脱離・未脱離界面の移動を伴って進行するため、界面領域の局所構造が特に重要だが、バルク領域の重畳等による解析の困難さに由来して未だ明らかになっていない。本研究では、単結晶試料、集束イオンビーム(FIB)加工、走査透過型電子顕微鏡法(STEM)を組み合わせ、 Li_2MnO_3 におけるLi脱離・未脱離界面の原子分解能直接観察を行い、この界面の移動という観点からLi脱離過程について検討した。

Fig. 1(a)にSTEM試料作製の概要を示す。酸化剤を用いて Li_2MnO_3 単結晶表面から数nmの領域でLi脱離を行い、FIB加工によりLi脱離・未脱離界面の断面試料を作製した。STEM観察では、電子エネルギー損失分光法により、Li脱離が酸素放出を伴うことが明らかになった。また、環状暗視野法および環状明視野法による原子構造解析から、Li脱離量の増加に伴い、中間状態を経由してMn/Liが段階的に不規則化することが分かった。さらに、Fig. 1(b)の黄色のバーガー回路が示すように、Li脱離・未脱離界面にミスフィット転位が導入されることが明らかになった。Fig. 1(c)の歪みマップや事前取得した電子回折図形の解析から、転位の導入は酸素放出を伴うLi脱離が格子膨張を引き起こし、付随する歪みを緩和するためと理解された。得られた結果に基づいて Li_2MnO_3 のLi脱離過程を検討し、酸素脱離と転位の上昇運動が協調する過程であることが結論された(Fig. 1(d))。



【謝辞】本研究は NEDO RISING2 プロジェクト (JPNP16001)の助成を受け実施した。

【参考文献】K. Nakayama et al., Nat. Commun. **11**, 4452 (2020).

Fig. 1 (a) Schematic view of sample preparation. (b) ABF STEM image of partially delithiated Li_2MnO_3 . (c) Strain map obtained from (b). (d) Schematic view of the delithiation process of Li_2MnO_3 .