

表面 X 線回折法を用いた単結晶リチウム電池

正極材料表面の精密構造解析

Structural study on surfaces of Lithium battery materials using surface x-ray diffraction

菅野了次、園山範之、森大輔、伊藤真純、平出哲也、田村和久[†]、高橋正光[†]、水木純一郎[†]
Ryoji Kanno, Noriyuki Sonoyama, Daisuke Mori, Masumi Ito, Tetsuya Hiraide, Kazuhisa Tamura[†],
Masamitsu Takahashi[†], Jyunichiro Mizuki[†]

東京工業大学 大学院総合理工学研究科, 原研関西研 構造物性研究 G[†]

Department of Electronic Chemistry, Tokyo Institute of Technology, SPring-8

リチウム電池材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ のエピタキシャル薄膜のリチウムイオン脱挿入時における *in situ* X 線回折測定を行った。測定は BL14B1 にて、最初に開回路電位において回折図形測定を行った後、電位を変化させながら測定した。表面に多くのリチウムイオン脱挿入路がある $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の(110)面が表面を占める薄膜 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (110)薄膜) においては電位の変化により 104 反射が可逆的にシフトした。 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (110)薄膜で Li イオンが可逆的にインターラーレーションすることを、直接測定により初めて明らかにできた。一方、表面にほとんどリチウムイオン脱挿入路を持たない $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (001)薄膜では反射のシフトは認められず、リチウムイオンの脱挿入行われていないことが明らかになった。

In situ X-ray diffraction was measured for $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ epitaxial thin films on charge-discharge electrochemical reaction. In $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (110) film with many lithium ion intercalation routes, 104 reflection shifted reversibly on charge-discharge. These results indicate that the direct evidence of lithium intercalation process to epitaxial thin film. No reflection shift was observed in $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (001) film with few intercalation routes.

平滑薄膜表面上でのリチウムイオンインターカレーションプロセスを直接的に調べるために、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ エピタキシャル薄膜を用いてリチウムイオン脱挿入中の *in-situ* X 線回折測定を行った。測定はビームライン BL-14B1 にて、マイラーフィルムの窓に正極

を密着させることにより微小角から X 線を入射させることができる専用のセルを用いて行った。最初に開回路電位で回折図形の測定を行った。0.2 V ずつの電位を印加し、定常状態となった後に、回折図形を測定する操作を繰り返し行った。4 V まで印加した後、逆に印

加電圧を下げながら反射率測定を行った。LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ (110) 薄膜では 104 反射を、LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ (001) 薄膜においては 104 反射と 003 反射を観測した。Fig. 1 に LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂(110) 薄膜の結果を示す。LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂(110) 薄膜はリチウムイオン拡散層が薄膜法線方向に向いているため、多くのリチウムイオン脱挿入経路を持つ。(a)は充電時、(b)は放電時の 104 反射を示す。電位を印可するに従い高角度側にシフトする。電位を下げるとき反射は逆方向に可逆的にシフトした。

バルク材料の LiNiO₂ の充放電前後の格子定数を Table 1 に示す。LiNiO₂ は充電に伴い、 d_{104} は減少し d_{003} は増加する。LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 薄膜の充放電時の挙動はバルクのものと同じである。LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ (110) 薄膜で Li イオンが可逆的にインターラーチューションすることを、直接測定により初めて明らかにした。

一方、LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ (001) 薄膜の反射の電位依存性を Fig. 2, Fig. 3 に示す。リチウムイオン拡散層が薄膜法線方向と垂直なため、ほとん

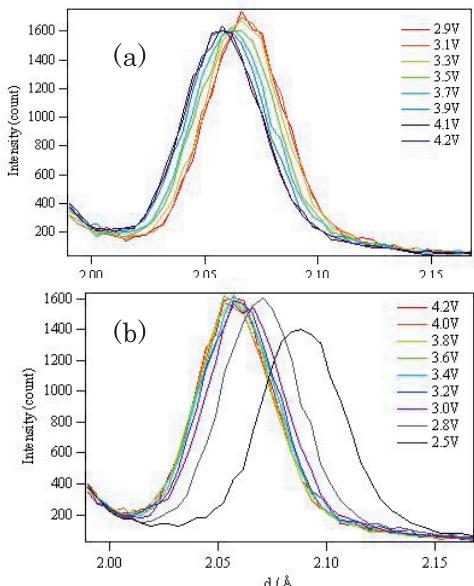


Fig.1. In-situ X-ray diffraction for 104 of LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ (110) film
(a) charging, (b) discharging

State	a [Å]	c [Å]	d_{104} [Å]	d_{003} [Å]
Before charge	2.8715	14.1781	2.036	4.726
After charge	2.8277	14.3934	2.025	4.798

Table 1 the lattice constants for polycrystalline LiNiO₂ before and after charging

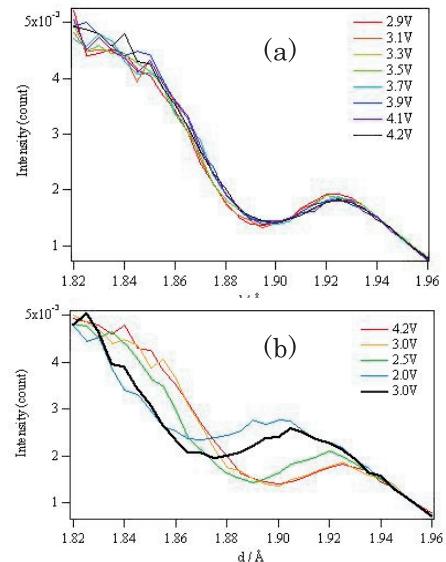


Fig.2. In-situ X-ray diffraction for 104 of LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ (001) film
(a) charging, (b) discharging

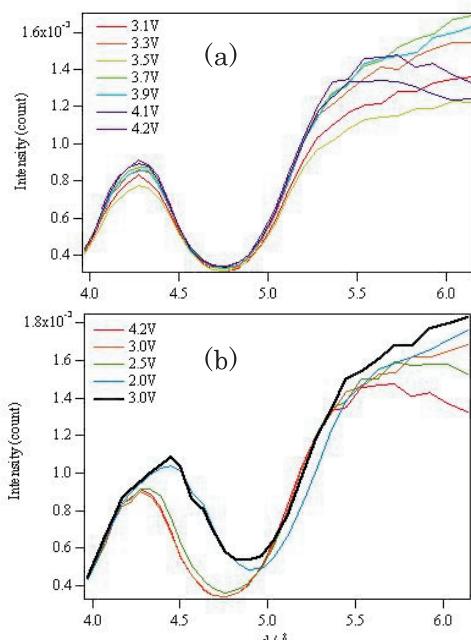


Fig.3. In-situ X-ray diffraction for 003 of LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ (001) film
(a) charging, (b) discharging

どリチウムイオン脱挿入経路を持たない

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (001) 薄膜では、充放電時に反射は移動せず、リチウムの（ディ）インターラーションは進行しない。電位 2.0V まで放電を行うと、 d_{104} は減少し、 d_{003} は増加した。さらに 2.5V に電位を戻しても反射は元の位置に戻らなかった。 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (001) 薄膜では、3V より高電位では Li イオンが可逆的にインターラーションしないが、2.5V までの過放電では構造変化を伴うインターラーションが起こることが明らかとなった。