

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

Surface-structure study on lithium battery materials using surface x-ray diffraction

菅野了次¹, 山田淳夫¹, 園山範之¹, 森大輔¹, 箕浦真知子¹, 田村和久², 高橋正光²,
水木純一郎²

Ryoji Kannoⁱ, Atsuo Yamadaⁱ, Noriyuki Sonoyamaⁱ, Daisuke Moriⁱ, Machiko Minoyraⁱ,
Kazuhisa Tamuraⁱⁱ, Masamitsu Takahashiⁱⁱ, Junichiro Mizukiⁱⁱ

1. 東京工業大学大学院総合理工学研究科, 2. 日本原子力研究所 関西研究所

i . Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

ii . Japan Atomic Energy Research Institute

リチウム二次電池の正極材料である層状岩塩型 LiCoO_2 とスピネル型 LiMn_2O_4 の配向性の異なる数種類の単結晶薄膜をパルスレーザーアブレーション(PLD)法により合成した。これらの薄膜を電極に用いて、in-situ X 線反射率測定を行った。本測定により、充放電時における電極/電解液界面の表面構造を明らかにした。

Single crystal $\text{LiCoO}_2 \cdot \text{LiMn}_2\text{O}_4$ thin films were deposited on the (1 1 1), (1 1 0) and (1 0 0) planes of single crystal SrTiO_3 by pulsed laser deposition (PLD). The film orientations of $\text{LiCoO}_2 \cdot \text{LiMn}_2\text{O}_4$ depend on the substrate planes. The electrochemical behavior of LiCoO_2 was studied with these thin films. Surface structure change at the electrode/electrolyte was examined by in-situ surface X-ray reflectivity using SPring-8(BL14B1) under a constant potential.

本研究では、パルスレーザーアブレーション法 (PLD) により、基板方位を変化させて製膜条件を最適化し、配向性を制御した単結晶薄膜を合成した。本方法はターゲットとほぼ同じ組成比の薄膜が得られる利点がある。

単結晶薄膜を得るために、合成条件を最適化して、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 の単結晶薄膜を得た。単結晶 SrTiO_3 基板上に 3 種類の配向を持つ LiCoO_2 、

LiMn_2O_4 単結晶薄膜を成長させることに初めて成功した。これらの薄膜については、すでにその電気化学特性について調べ、結晶の配向性による違いを見いだした。この結果から作製した膜は界面での電気化学反応の異方性を検討するのに適した反応場であることが示された。そこで、本研究では SPring-8 の高輝度 X 線を用いて in-situ X 線反射率測定法により、電気化学反応に

伴う界面の表面構造の変化を明らかにした。

正極に LiCoO_2 または LiMn_2O_4 の単結晶薄膜を用い X 線透過窓を有する専用セルを作成し、初期開回路電位で測定を行い、その後電位を上げて平衡状態に達してから測定を行う作業を繰り返した。最後に再び初期開回路電位まで戻して測定を行った。電解質には LiPF_6 を、電解液に EC/DEC を、負極には Li 金属を用いた。Fig. 1 に層状構造が基板に対して成長した LiCoO_2 薄膜の結果を示す。電位による界面構造の変化は見られなかった。

LiMn_2O_4 薄膜では顕著な差異が観測された。Fig. 2 は基板法線方向に LiMn_2O_4 の(1 1 0) が配向し、Fig. 3 は基板法線方向に LiMn_2O_4 の(1 1 1) が配向した場合の in-situ 反射率測定結果である。定電位印可後の反射率スペクトルは、高電位の印加に伴って反射率の減衰が大きくなることに加え、 LiMn_2O_4 (1 1 1)を電極に用いた場合(Fig. 3)では 3.2V 以上で振動成分が観測された。速い減衰は表面の凹凸の増加に、振動成分の発現は屈折率の異なる表面被膜の生成とその成長にそれぞれ対応づけることが可能である。電極物質や

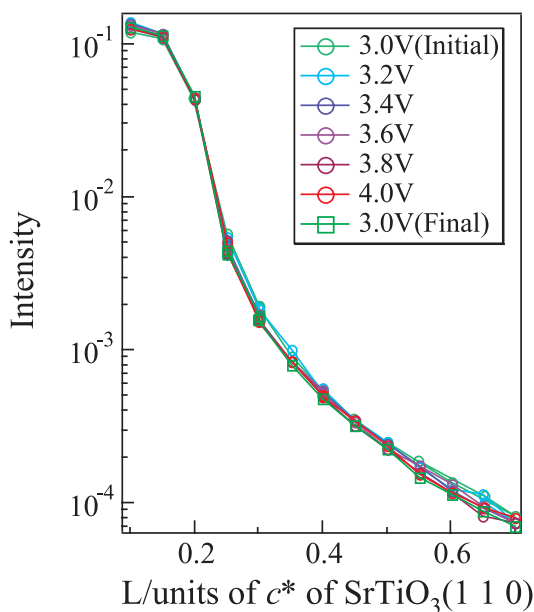


Fig.1 In-situ X-ray reflectivity measurement for LiCoO_2 (-1 -1 0).

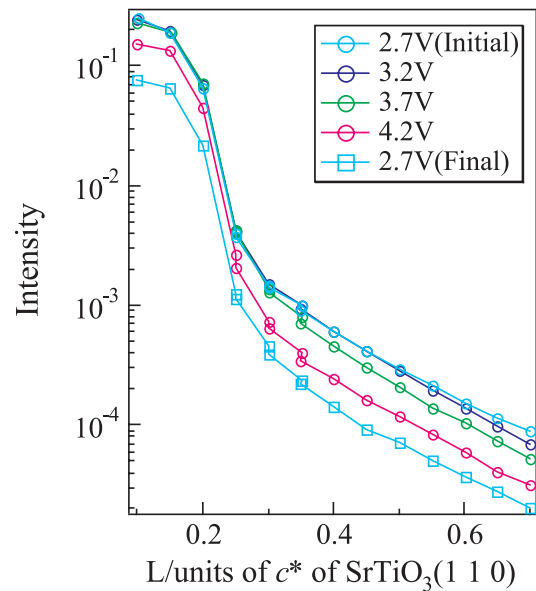


Fig.2 In-situ X-ray reflectivity measurement for LiMn_2O_4 (1 1 0).

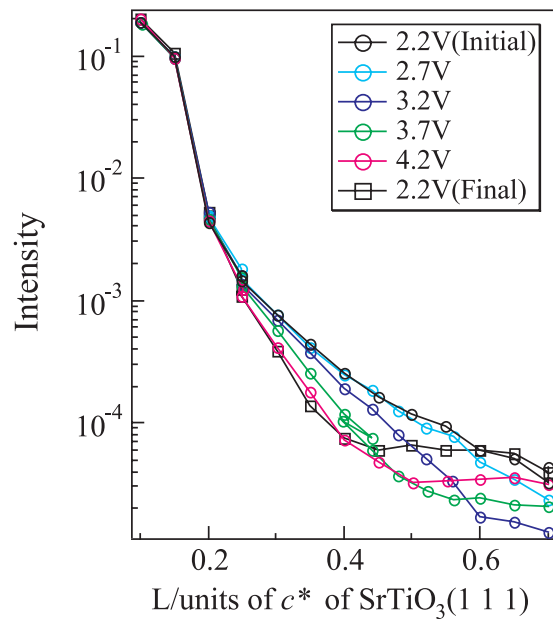


Fig.3 In-situ X-ray reflectivity measurement for LiMn_2O_4 (1 1 1).

配向面の違いが、電気化学反応に伴う界面の表面構造の変化に影響を与えることが明らかになった。

今後、 LiCoO_2 や LiMn_2O_4 の配向性の異なる薄膜を電極に用いて、同様の測定を行うことで配向面による界面の表面構造の違いをさらに界面の表面構造変化を明らかにする必要がある。