

表面 X 線回折法を用いた単結晶リチウム電池エピタキシャル薄膜正極の 界面反応のその場観察

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, 日本原子力研究開発機構[†]
Department of Electronic Chemistry, Tokyo Institute of Technology,
JAEA[†]

リチウムイオン電池正極界面におけるリチウム脱挿入反応機構を調べるために、リチウム電池材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 のエピタキシャル薄膜の電圧印加下での *in situ* X線回折測定を行った。得られた反射位置の電圧依存性より $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 薄膜ではリチウム脱挿入反応機構が面方位により異なっていることが、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜では遷移金属層内に不規則配列したリチウムサイトを通してリチウムが拡散していることが、 LiMn_2O_4 薄膜では薄膜の充放電中の安定性が面方位により異なることがそれぞれ明らかになった。

In situ X-ray diffraction was measured for $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 epitaxial thin films on charge-discharge electrochemical reaction. The charge-discharge performance largely dependent on the materials and its orientation. For $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, lithium intercalation was ruled by the 2D lithium diffusion route, whereas there is 3D diffusion route for $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ through disordered Li sites in transition metal later. In the case of LiMn_2O_4 , the cycle performance depended on the film orientation. This seems to be attributed to the surface stability of each orientated film.

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、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 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 BL14B1 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出来る専用のセルを用いて行った。最初に開回路電圧で回折図形の測定を行った。その後 0.2~1.0 V ずつの電圧を印加し、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す。

返し行った。所定の電圧まで上げた後、逆に印加電圧を下げながら回折測定を行った。 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 及び $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ では、表面に多くのリチウムイオン脱挿入路がある(110)面が表面を占める薄膜 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (110)膜) では 104 反射を、(001)膜においては 104 反射と 003 反射を観測した。 LiMn_2O_4 薄膜では(110)膜では主に 111 反射を、(111)膜では 440 反射と 111 反射を観測した。

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 膜では、(110)膜においては電圧の変化により 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)膜で Li イオンが可逆的にインターカレーションすることを、直接測定により初めて明らかにすることができた。また、4.2 V-5.0 V の電圧領域では反射の分裂が観測され、二相で反応が進行していることが確認された。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)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。

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜では(110)膜では、回折測定の結果は $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 薄膜と同じ傾向を示し、リチウムが脱挿入していることが確認できたが、(001)膜では $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 膜では見られなかったリチウムの脱挿入に対応する反射のシフトが観測された。(Fig. 1)このことは、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ では遷移金属層内に不規則配列したリチウムサイトを通してリチウムが拡散していることを示している。

LiMn_2O_4 薄膜では(110)、(111)膜の両方でリチウムの脱挿入に対応した反射のシフトが観測されたが、初期開回路電圧 (3.2 V) と 4.2 V の電圧を交互に印加したところ、(110)膜では 1 サイクル後ほとんどシフトが見られなく

なったのに対し、(111)膜ではサイクルを繰り返しても反射のシフトは持続された。(Fig.2) この結果は、 LiMn_2O_4 薄膜ではマンガン溶出による表面失活機構が面方位により異なることを示していると思われる。

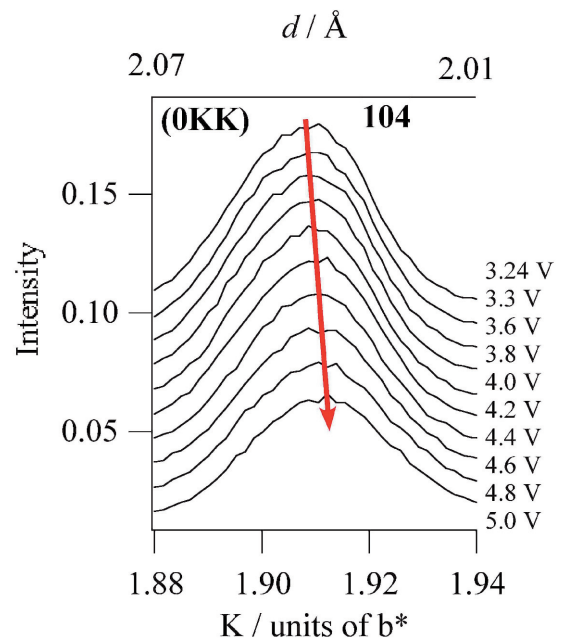


Fig.1 XRD peaks for $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (003) thin film.

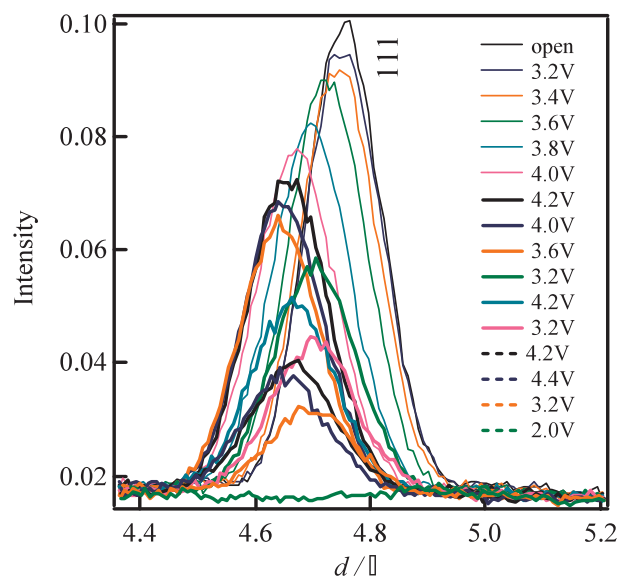


Fig.2 XRD peaks for LiMn_2O_4 (111) thin film.