

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

**Direct Observation of Electrode Reaction of Lithium Battery Cathode  
using Surface X-ray Diffraction**

菅野了次<sup>1</sup>、坂本和幸<sup>1</sup>、平山雅章<sup>1</sup>、小西宏明<sup>1</sup>、森 大輔<sup>1</sup>、  
園山範之<sup>2</sup>、田村和久<sup>3</sup>、水木純一郎<sup>3</sup>

Ryoji Kanno<sup>1</sup>, Kazuyuki Sakamoto<sup>1</sup>, Masaaki Hirayama<sup>1</sup>, Hiroaki Konishi<sup>1</sup>, Daisuke Mori<sup>1</sup>,  
Noriyuki Sonoyama<sup>2</sup>, Kazuhisa Tamura<sup>3</sup>, Jun'ichiro Mizuki<sup>3</sup>

<sup>1</sup>東京工業大学総合理工学研究科、<sup>2</sup>名古屋工業大学工学研究科、<sup>3</sup>日本原子力研究開発機構  
<sup>1</sup>Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology,  
Graduate School of Engineering, <sup>2</sup>Nagoya Institute of Technology, <sup>3</sup>Japan Atomic Energy Agency

PLD 法により作製した配向性の異なる LiFePO<sub>4</sub> エピタキシャル薄膜を用いて、電気化学反応下で *in-situ*X 線回折測定を行い、リチウムのインターカレーション反応に伴う構造変化を調べた。LiFePO<sub>4</sub> 薄膜では電気化学反応に伴う反射のシフトは見られなかった。また配向性の違いによる影響も観測されなかった。LiFePO<sub>4</sub> 薄膜では層状岩塩型構造を持つ LiMO<sub>2</sub> (M=Co, Ni, Mn) 薄膜とは異なる挙動を示すことが明らかになった。

Epitaxial LiFePO<sub>4</sub> thin films were deposited on the (110) plane of single crystal SrTiO<sub>3</sub> by pulsed laser deposition (PLD) method. *In-situ* X-ray diffraction measurements were performed to investigate the structural change of LiFePO<sub>4</sub> during electrochemical reaction. The diffraction peak shift was not observed for LiFePO<sub>4</sub> thin film and it was independent of the orientation of the LiFePO<sub>4</sub> films. The diffraction peak of LiFePO<sub>4</sub> films showed different behavior of the LiMO<sub>2</sub> (M = Co, Ni, Mn) films with the layered rock-salt type structure.

### 緒言

リチウム電池正極材料として用いられているインターカレーション材料では、電極界面において電気化学的にリチウムが構造中から可逆的に脱挿入する。電極界面での電気化学反応は、これまで電気化学測定によって調べられてきたが、実際の界面でどのような反応

が進行しているかは、殆ど明らかになっていない。特に界面での脱溶媒和過程や被膜形成反応など、高出力電池の開発の指針となる反応過程の解明が望まれている。この反応過程を明らかにするには、粒界や導電剤の影響を除いた理想界面を用いる必要がある。我々はこれまでに、リチウム電池正極材料のエピタ

Table 1 PLD conditions for the epitaxial thin films of LiFePO<sub>4</sub>.

Temperature $T$ / °C	Distance $d$ / cm	Frequency $f$ / Hz	Time $t$ / min	Pressure $P$ / Pa
650 (post anneal)	7.5	10	60	3.3 (Ar)
700	7.5	10	60	3.3 (Ar)

キシタル薄膜を Pulsed Laser Deposition 法 (PLD 法) により作成し、理想界面を構築し、SPring-8 での *in-situ* 反射率、X 線回折測定を行い、正極材料の種類や配向性により、表面反応、電気化学反応、電極内拡散機構が異なることを明らかにした。本研究では、次世代正極材料として注目されている LiFePO<sub>4</sub> のエピタキシャル薄膜電極を作製し、電気化学反応に伴う構造変化のその場観察を行った。

### 実験

LiFePO<sub>4</sub> のエピタキシャル薄膜は PLD 法により Nb を 0.5% ドープした SrTiO<sub>3</sub> (STO) 単結晶の (110) 面上に作製した。薄膜の作成条件を Table 1 に示す。薄膜の配向は、薄膜 X 線回折法により決定した。SPring-8 BL14B1 において、得られた LiFePO<sub>4</sub> 薄膜を用いて、*in-situ* X 線回折測定を行った。測定は OCV (3.1 V) で測定を行った後、4 V に電圧を印加し、1 分間静置した後、2 分間隔で繰り返し測定を行った。

### 結果と考察

基板法線方向の薄膜 X 線回折測定の結果、650°C (post annealing)、700°C の条件で作製した薄膜は、それぞれ (200)、(020) 配向していることが明らかになった。

Fig. 1 に (200) 配向した LiFePO<sub>4</sub> 薄膜の 200 反射の *in-situ* X 線回折図形を示す。電圧の印可前後および時間の経過に伴うプロファイルの

変化が見られなかったことから、LiFePO<sub>4</sub> 薄膜は電気化学反応の前後で構造を保持していることが明らかになった。またリチウムのデインターカレートに伴う反射のシフトは殆ど見られなかった。これらの結果はバルクの LiFePO<sub>4</sub> について報告された結果と対応している。バルクの LiFePO<sub>4</sub> のリチウム脱挿入過程の大部分は 2 相反応であり、リチウムの脱挿入に伴う格子定数の変化はほとんど見られない [1, 2]。

Fig. 2 に (020) 配向した LiFePO<sub>4</sub> 薄膜の 040 反射の *in-situ* X 線回折図形を示す。(200) 配向した薄膜と同様に電圧の印可、電圧印可後の時間経過に伴う反射のシフトは見られず、薄膜の配向の違いによる挙動の変化は観測さ

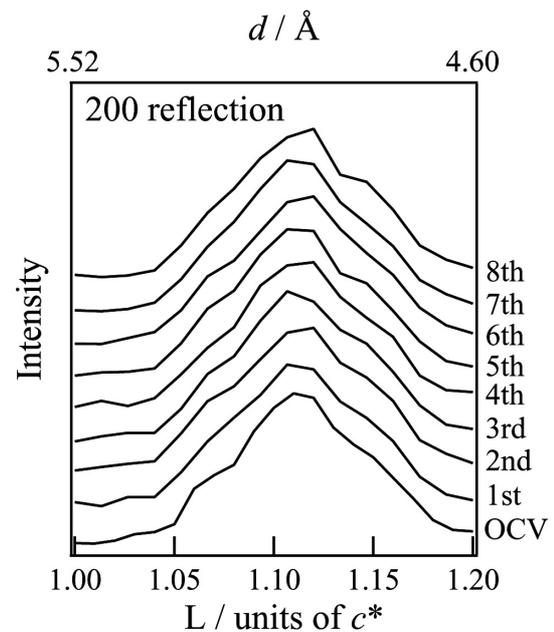


Fig. 1 XRD patterns of 200 reflection for LiFePO<sub>4</sub> thin film during electrochemical reaction under OCV and 4 V.

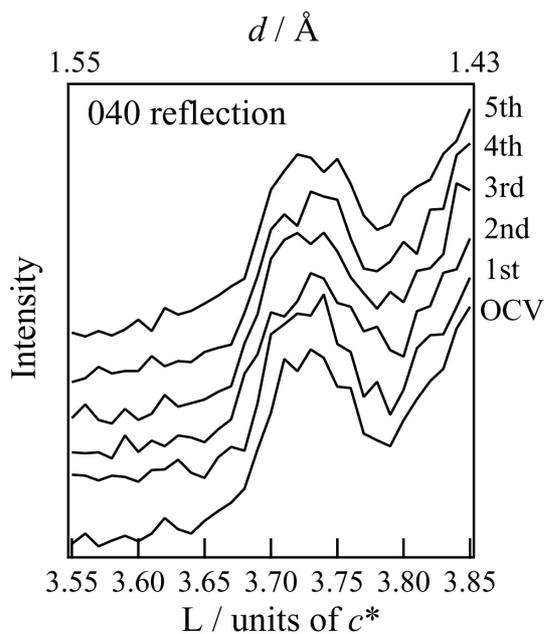


Fig. 2 XRD patterns of 040 reflection for LiFePO<sub>4</sub> thin film during electrochemical reaction under OCV and 4 V.

れなかった。以上の結果から LiFePO<sub>4</sub> 薄膜ではこれまで得られた、電気化学反応に伴う反射の挙動に薄膜の配向性の違いによる明確な違いが見られた、二次元層状構造を持つ LiCoO<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 薄膜とは異なる挙動を示すことが明らかになった。

LiFePO<sub>4</sub> 薄膜では配向の違いによる反射の挙動の変化の違いは観測されなかったが、リチウムが [020] 方向に一次元的に拡散すると考えられていることから [3]、リチウムの脱挿入反応の反応場となる薄膜の表面では、配向性の違いによる構造変化が生じる可能性がある。また LiFePO<sub>4</sub> は層状岩塩型の LiMO<sub>2</sub> (M=Co, Ni, Mn) とは異なる構造、充放電機構を持つために、LiMO<sub>2</sub> (M=Co, Ni, Mn) と比較することで、電極反応機構に関するさらなる知見が得られると考えられることから、今後は *in-situ* 表面 X 線回折測定、反射率測定を行うことで、表面の構造変化、被膜形成の有無と配向性の関係を明らかにする必要がある。

## 参考文献

- [1] J. M. Tarascon and C. Masquelier, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (2005) 916.
- [2] A. Yamada, H. Koizumi, N. Sonoyama and R. Kanno, *Electrochem. Solid State Lett.*, **8** (2005) A409.
- [3] D. Morgan, A. Van der Ven and G. Ceder *Electrochem. Solid State Lett.*, **7** (2004) 30.