

リチウムイオン電池における電極表面の
充放電反応下でのその場構造解析
**In-situ Structural Analysis of the Electrode Surface for Lithium Battery
Cathode during Charge-Discharge Process**

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

Ryoji Kanno¹, Kazuyuki Sakamoto¹, Masaaki Hirayama¹, Hiroaki Konishi¹, Daisuke Mori¹,
Noriyuki Sonoyama², Kazuhisa Tamura³, Jun'ichiro Mizuki³

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

PLD 法により作製した配向性の異なる LiFePO_4 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_4 薄膜では電気化学反応に伴う反射のシフトは観測されず、*b* 軸方向のドメインで強度変化が観測された。 LiFePO_4 薄膜では層状岩塩型構造を持つ LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) 薄膜とは異なる挙動を示すことが明らかになった。

Epitaxial LiFePO_4 thin films were deposited on the (110) plane of single crystal SrTiO_3 by pulsed laser deposition (PLD) method. *In-situ* X-ray diffraction measurements were performed to investigate the structural change of LiFePO_4 during electrochemical reaction. While no peak shifts of the diffraction peaks were observed for $\text{LiFePO}_4(a,b)$ thin film, the intensity of the reflection change for the *b* direction domain. The diffraction peak of LiFePO_4 films showed different behavior from those of the LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) 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

キシタル薄膜を Pulsed Laser Deposition(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_4 のエピタキシタ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_4 のエピタキシタル薄膜は PLD 法により Nb を 0.5% ドープした SrTiO_3 (STO) 単結晶の (110) 面上に作製した。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 $\text{LiFePO}_4(a,b)$ 薄膜を用いて、*in-situ* X 線回折測定を行った。電圧を OCV から 5.0 V まで印加する過程の 400, 040, 222 反射のピークシフト及び反射強度を測定した。*in-situ*X 線回折測定を行った。

結果と考察

$\text{LiFePO}_4(a,b)$ 薄膜を用いて、*in-situ* X 線回折測定を行った。電圧を OCV から 5.0 V まで印加する過程の 400, 040, 222 反射のピークシフト及び反射強度を測定した。Fig. 1 に 400, 040, 222 反射の X 線回折図形を示す。電圧を印加した際、*a* 軸配向に起因する 400 反射ではピークシフト、反射強度変化は観測されなかったのに対し、*b* 軸配向に起因する 040, 222 反射ではピークシフトは観測されなかったが、反射強度の減衰が観測された。

LiFePO_4 のリチウム脱挿入過程は二相反応であり、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]。測定した

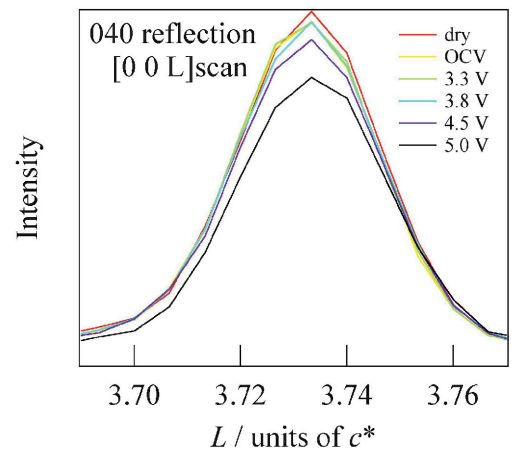
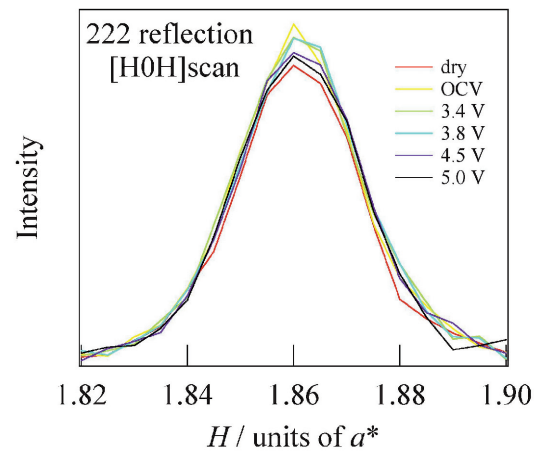
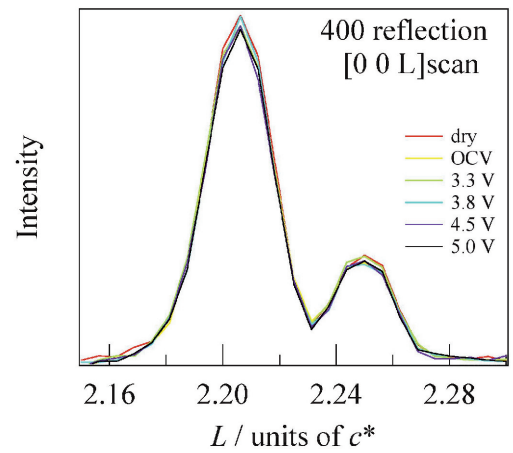


Fig. 1 XRD patterns of 400 (a), 040 (b), and 222 (c) reflections for LiFePO_4 thin film with anodic potential steps from OCV to 5.0 V and dry condition.

400, 040, 222 の反射では位置は変化せず強度のみが変化しており、バルクの結果と一致する。

今回用いた薄膜では *a*, *b* 軸の二つのドメインを有し、双方のドメインの拡散挙動が観測

できる。 b 軸配向のドメインでは反射強度の減衰が観測された。これは b 面を通じて Li がディインターカレートすることに対応する。一方、 a 軸配向のドメインでは反射強度に変化が観測されなかった。これは a 面では Li のディインターカレートが進行していないと考えられる。これらの結果はリチウムが $[020]$ 方向に一次元的に拡散するとされているこれまでの計算結果と対応する [3]。

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.

論文発表状況・特許状況

- [1] M. Hirayama, N. Sonoyama, T. Abe, M. Minoura, M. Ito, D. Mori, A. Yamada, and R. Kanno, "Characterization of electrode /electrolyte interface for lithium batteries using *in-situ* synchrotron X-ray reflectometry -new experimental technique using LiCoO₂ model electrode," *Journal of Power Sources*, (投稿中).
- [2] K. Sakamoto, H. Konishi, N. Sonoyama, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki and R. Kanno, "Mechanistic Study on Lithium Intercalation using a Restricted Reaction Field in LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂", IMLB 2006 proceeding, (投稿中).

キーワード

リチウム電池、エピタキシャル薄膜、界面反