

平成23年度 トピックス

重点領域 (エネルギー変換・貯蔵材料) における支援成果

固体界面におけるリチウム拡散現象の表面回折法によるその場観察

^a東京工業大学, ^b日本原子力研究開発機構菅野了次^a, 平山雅章^a, Kim Kyungsu^a, 鈴木耕太^a, 田港聡^a, Kim Sangryun^a, 萩原明日菜^a, 稲見俊哉^b, 田村和久^b, 小西啓之^b, 水木純一郎^b

【研究目的】

リチウム電池の更なる性能向上のために、電極表面の反応機構に注目が集まっている。しかし、ナノ電極表面や固固界面の反応中の電極挙動を捉える手法は少なく、詳細な反応機構は明らかになっていない。本研究は、これまでに固液系の電極界面反応機構解析のために開発したPulsed Laser Deposition (PLD) エピタキシャル薄膜をモデル電極として表面X線回折法で電池電極表面構造を検出する手法を固固界面に適用し、表面修飾効果発現機構の解明を目指した。

【成 果】

本研究では、 LiMn_2O_4 (LMO) 薄膜電極と、固体電解質 Li_3PO_4 (LPO) を LMO 薄膜上に堆積させた積層薄膜電極に対して、その場X線回折測定を行い、LMO電極の表面及び内部の結晶構造変化をその場観察した。LMO電極では、充放電サイクル中に可逆的な格子の膨張収縮をする一方で、表面は内部に比べて格子定数変化が小さく、原子配列の対称性が低下することが明らかになった。一方、LPO/LMO電極も同様に可逆的な格子変化を示すが、LMO電極と比べて電極表面の格子定数変化が小さくなり、結晶構造の対称性が維持されることが分かった。以上の結果より、LPOの堆積により、電池作製時に電気二重層が形成される過程でLMO電極の内部構造が大きく変化すること、充放電中の電極表面の結晶構造が安定化することが表面修飾発現機構に寄与していると示唆される。

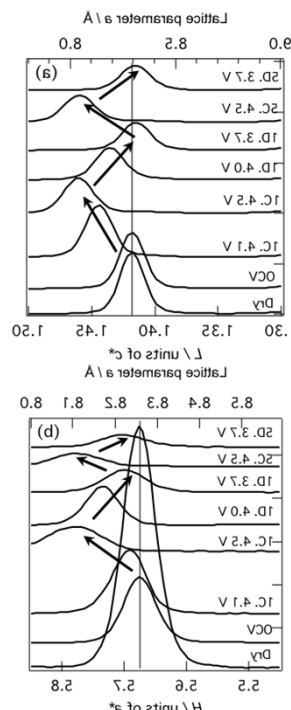


図1 LMO電極のその場X線回折測定結果

(a) バルクの111反射
(b) 表面の8-4-4反射

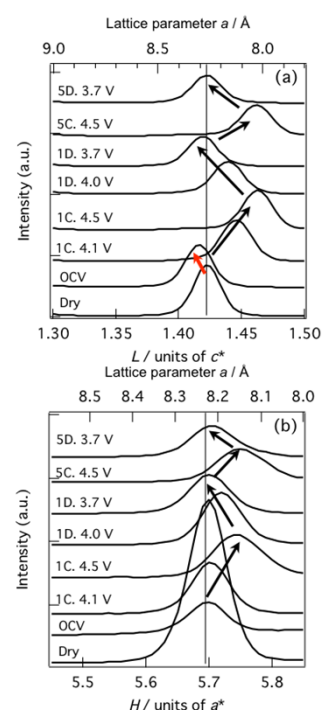


図2 LPO/LMO電極のその場X線回折測定結果

(a) バルクの111反射
(b) 表面の8-4-4反射