

LiFePO₄ の Li 脱離前後における最表面再構成構造

Surface reconstruction states of LiFePO₄ before and after delithiation

○小林俊介¹, クレイグ・フィッシャー¹, 加藤丈晴¹, 平山司¹, 桑原彰秀¹, 右京良雄², 幾原雄一^{1,3}

(1. JFCC, 2. 京大産官学, 3. 東大総研)

°S. Kobayashi¹, C. A. J. Fisher¹, T. Kato¹, T. Hirayama¹, A. Kuwabara¹, Y. Ukyo², and Y. Ikuhara^{1,3}

(1. JFCC, 2. Kyoto Univ., 3. Univ. Tokyo)

E-mail: s_kobayashi@jfcc.or.jp

【緒言】

Li イオン電池正極材料である LiFePO₄ は本質的な低い伝導性を改善する目的で、粒子の微粒子化やカーボンコートによる伝導性の向上させることで実製品化に使用されるに至っている。さらなる、電池特性向上の指針として粒子のプレート化さらにはナノシート化が提案されてきている[1]。すなわち、粒形が微小になることにより表面構造が電池特性に与える影響が大きくなり、表面構造そのものを制御することが非常に重要な研究課題となる。一方で表面構造に関しては理論的な知見[2, 3]が多く、実験的な側面での研究報告例は非常に少ない。その為、表面構造に関してあまり理解されてきていないのが現状である。本研究では軽元素観察が可能な ABF STEM 法を用いて、LiFePO₄ 最表面構造の原子レベルでの直接観察を実施し、Li 原子に依存した最表面の原子配列再構成構造を明瞭に観察することに成功した。

【実験方法】

原子レベルで平坦な最表面構造を得るために結晶方位を制御した LiFePO₄ 単結晶を用いた(Fig. 1)。TEM 試料は FIB により作製し、LiFePO₄ 最表面構造観察には走査型透過電子顕微鏡 (Scanning transmission electron microscopy: STEM) の観察手法である Li イオン等の軽元素観察可能な ABF 法を用いた。

【結果・考察】

Fig.2(a)に[001]入射方位から観察を行った(010) 面(b 面)の BF STEM 像を示す。単結晶を用いることにより(010)面において原子レベルで平坦な面を形成させることに成功した。この表面構造を ABF 法により原子レベルで構造観察を行った結果、最表面近傍まで Li イオンが存在し、さらに、最表面においては、Li イオンの存在の有無に対応した P イオンと Fe イオンの変位構造、すなわち原子配列が再構成構造していることが明らかとなった。この平滑な表面から Li 脱離を行った結果、FePO₄ と LiFePO₄ の格子定数差から Fig.2 (b)に示す通り亀裂が生じる。さらに、経時的に Li イオンがバルク内部から FePO₄ 領域へ拡散する。ここで、内部から拡散する Li イオンは最終的に最表面には到達しないことを構造観察から明らかにした。本結果は、今後、表面構造の制御を行っていく上で、重要な知見を与えるものと考えられる。

【参考文献】

- [1] Y. Zhao *et al.*, Nano lett.**14**, 2849 (2014).
- [2] L. Wang *et al.*, Phys. Rev. B **76**, 165435 (2007).
- [3] C. A. J. Fisher *et al.*, Chem. Mater. **20**, 5907 (2008).

【謝辞】 本研究は NEDO 「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業

(RISING)」および「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発 (RISING II)」において実施されたものである。

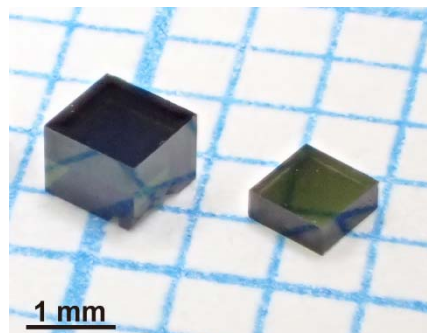


Fig. 1. Photograph of LiFePO₄ single crystal.

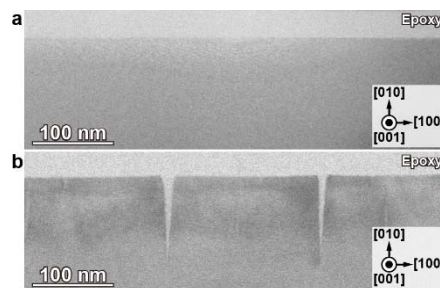


Fig. 2. BF STEM images for Li delithiation process before (a) and after (b) taken from [001] zone axis.