

# STEM EELS を用いた Li イオン二次電池正極 $\text{LiFePO}_4$ における 2 相界面の緩和過程観察

JFCC ナノ構造研究所 小林 俊介 桑原 彰秀 クレイグ・フィッシャー 右京 良雄  
東京大学総合研究機構, JFCC ナノ構造研究所 幾原 雄一

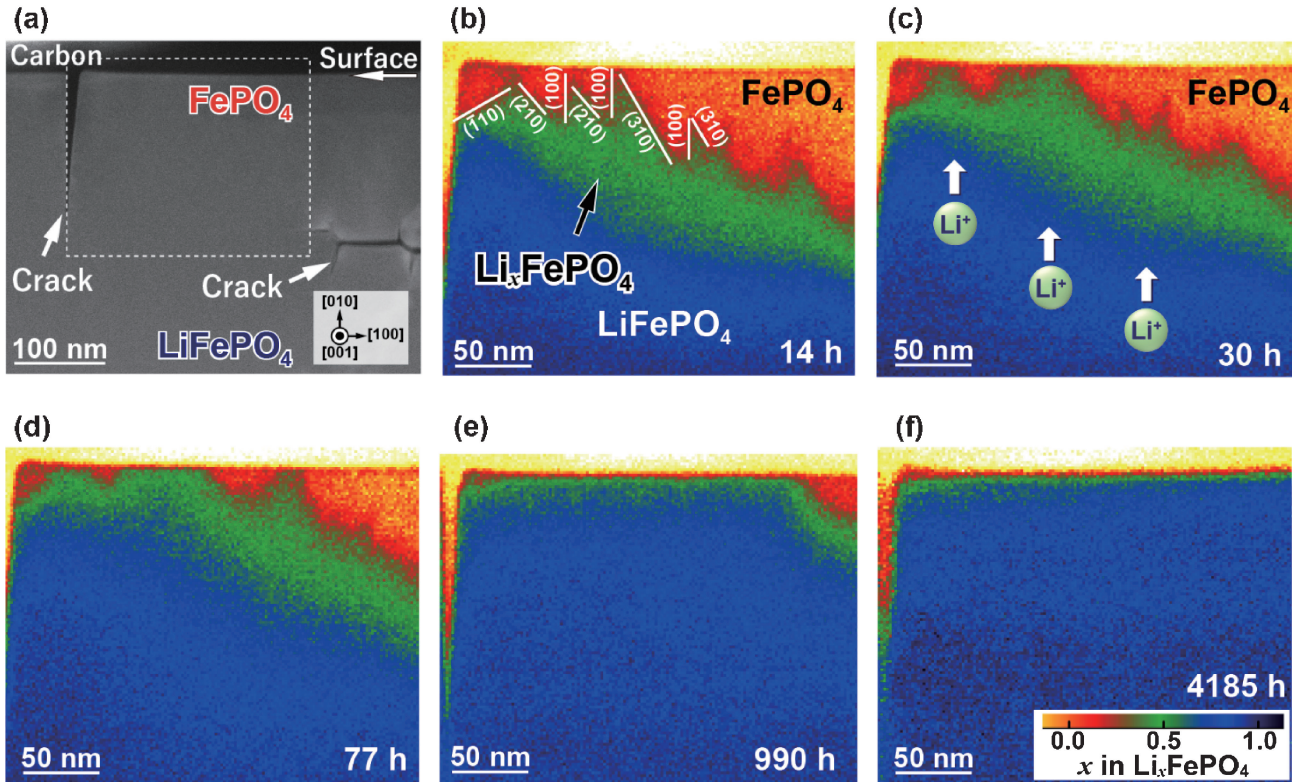


Fig. 1 (a)  $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$  界面から取得した ADF STEM 像. 図(a)の破線領域において Li 脱離反応停止から (b) 14 h, (c) 30 h, (d) 77 h, (e) 990 h と (f) 4185 h 後に取得した Li 濃度マップ. 図(f)の挿入図に各マップに対応する Li 濃度カラースケールを示す.

オリビン型  $\text{LiFePO}_4$  は Li イオン二次電池の正極材料として実製品に用いられ, さらなる性能向上には, 電極内部での Li イオンの分布や移動現象を把握し, 材料設計を行っていく必要がある. 本研究では, モノクロメータを搭載した走査型透過電子顕微鏡 (STEM) と電子エネルギー損失分光法 (EELS) により Li イオン分布を計測した. モノクロメータを用いた高分解能 EELS により, 価電子 EEL スペクトルの Li イオン濃度に依存したスペクトル形状変化の計測が可能となる. そのスペクトルの変化を規格化することで新たな Li 濃度イメージング手法を確立した<sup>(1)</sup>.

Fig. 1 (a) に単結晶  $\text{LiFePO}_4$  の (010) 表面<sup>(2)</sup> から化学的に Li イオンを脱離処理することによって得た  $\text{LiFePO}_4$  と  $\text{FePO}_4$  の界面近傍の ADF STEM 像を示す. この観察像からは各相を識別することは困難である. ここで, 新たに確立した観察手法により Fig. 1 (a) の破線領域から取得した Li 濃度マップを Fig. 1 (b) ( $\text{FePO}_4$  形成後 14 時間) に示す.  $\text{FePO}_4$  (オレンジ),  $\text{LiFePO}_4$  (紺色) 領域に加えて, 中間相

$\text{Li}_x\text{FePO}_4$  (緑色) 領域も可視化することに成功した. そして,  $\text{FePO}_4$  と中間相の界面近傍には Li 空孔が周期配列した  $\text{Li}_{2/3}\text{FePO}_4$  が存在し, この  $\text{FePO}_4/\text{Li}_{2/3}\text{FePO}_4$  界面は  $\{h10\}$  面 ( $h = 1, 2, 3, \dots, \infty$ . i.e.  $\{110\}, \{210\}, \{310\}, \dots, \{100\}$ ) によるファセット構造を形成する.  $\text{FePO}_4$  形成後 77~4185 時間 (約半年間) における界面構造の変化・移動の様子を観察した結果を Fig. 1 (c)–(f) に示す. Li 拡散が容易な  $\langle 010 \rangle$  方向へ中間相とファセット構造の変化を伴いながら Li イオンが移動し, 最終的に  $\text{FePO}_4$  領域が消失する (Fig. 1 (f)).

モノクロメータを用いた高分解能 EELS により, オリビン正極材料中の Li イオン分布を可視化し,  $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$  界面の構造, さらには, Li イオンが移動し緩和していく過程の観察に成功した<sup>(3)</sup>.

## 文 献

- (1) S. Kobayashi, *et al.*: *Microscopy*, **66** (4) (2017), 254–260.
- (2) S. Kobayashi, *et al.*: *Nano Lett.*, **16** (2016), 5409–5414.
- (3) S. Kobayashi, *et al.*: *Nat. Commun.*, **9** (2018), 2863.  
(2018年 8 月 19 日受理) [doi:10.2320/materia.58.94]

Observation of Biphasic Interface Relaxation in Li-ion Battery Cathode Material  $\text{LiFePO}_4$  by STEM EELS; Shunsuke Kobayashi, Akihide Kuwabara, Craig A. J. Fisher, Yoshio Ukyo and Yuichi Ikuhara  
Keywords: scanning transmission electron microscopy (STEM), electron energy loss spectroscopy (EELS), lithium-ion battery,  $\text{LiFePO}_4$   
TEM specimen preparation: Focused ion beam, Ar-ion milling  
TEM utilized: JEM-2400FCS (200 kV) + Wien filter monochromator, GIF Tridiem ERS EELS spectrometer