



全固体リチウム二次電池用正極薄膜の X 線回折測定

山本 貴之, Yongho Kee
名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：全固体リチウム二次電池，電極活物質，パルスレーザー堆積

1. 背景と研究目的

スマートフォンやラップトップ PC に用いられるリチウムイオン電池では、高いエネルギー密度が求められるため、高い酸化還元電位（約 4 V vs Li^+/Li ）を持つ LiCoO_2 などの正極材料が用いられている。近年では腕時計型端末や眼鏡型端末など、人が身につける電子デバイスが普及しており、より安全性の高い電池が求められる。さらなる IoT 社会の発展に向けて、適材適所な電池設計が必要であり、多種多様なニーズに対応するための材料開発が必要になる。 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ は酸化還元電位が約 3 V vs Li^+/Li とやや低いが、サイクル安定性が高い、充放電時の体積変化が小さい、原材料費が安価であるといった特徴を有している¹。本研究では、パルスレーザー堆積（PLD）法により作製した $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 薄膜の結晶構造を X 線回折（XRD）測定により調べることを目的とする。

2. 実験内容

RF マグネトロンスパッタリングを用いて Si ウェハ上に Pt 膜を成膜し、Pt/Si 基板を作製した。続いて、基板表面温度が 500 °C となる条件で Pt/Si 基板上に $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 薄膜を PLD 成膜し、薄膜 XRD 測定用の試料とした。薄膜 XRD 測定はあいち SR BL8S1 ビームラインで行った。波長 1.355 Å のシンクロトロン光を入射角 $\omega = 2.0^\circ$ で固定して試料に入射し、二次元半導体検出器 PILATUS 100K を用いた 2 θ スキャンを室温で行った。

3. 結果および考察

XRD 測定の結果を Figure 1 に示す。Pt/Si 基板上に成膜した $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 薄膜は、ターゲットと同様の空間群 $P2_1/a$ に属する monoclinic 相の構造を有することが明らかとなった。一方、あいち SR BL5S2 で行った温度可変粉末 XRD 測定の結果から、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ は 450 °C 以上で空間群 $Pbcn$ に属する orthorhombic 相に構造相転移することがわかっている²。PLD 成膜時の基板表面温度は 500 °C であるため、成膜時には orthorhombic 相の薄膜ができていると予想されるが、室温に冷却する過程で monoclinic 相に相転移していることが示唆された。今後は $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 薄膜の電気化学測定を行い、電極としての特性を評価する。

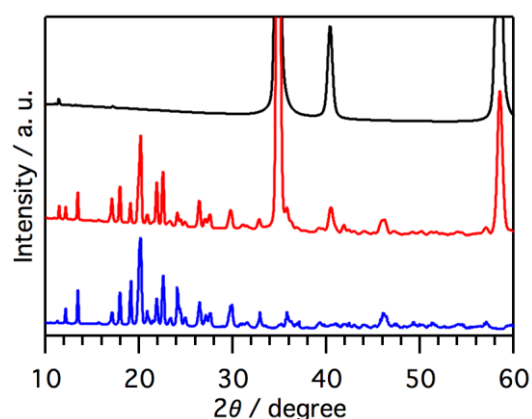


Figure 1. Synchrotron XRD patterns of Pt/Si substrate (black), $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ thin film deposited on Pt/Si (red) and $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ target (blue).

4. 参考文献

1. S. Cotte *et al.*, “Iron molybdate thin films prepared by sputtering and their electrochemical behavior in Li batteries”, *Journal of Alloys and Compounds*, **735**, 1454–1462 (2018).
2. 山本貴之, 「酸化物系全固体二次電池材料の結晶構造解析」, あいちシンクロトロン光センター2020年度公共等利用成果報告書, 2020L2002.