

実験報告書様式(一般利用課題・成果公開利用)

(※本報告書は英語で記述してください。ただし、産業利用課題として採択されている方は日本語で記述していただいても結構です。)

	承認日 Date of Approval 2016/6/21 承認者 Approver Dai Yamazaki 提出日 Date of Report 2016/6/21
課題番号 Project No. 2015A0012 実験課題名 Title of experiment 中性子反射率によるリチウムイオン電池正極の界面構造評価 実験責任者名 Name of principal investigator 平野辰巳 所属 Affiliation (株)日立製作所	装置責任者 Name of Instrument scientist 山崎 大 装置名 Name of Instrument/(BL No.) 試料垂直型偏極中性子反射率計:写楽 (BL17) 実施日 Date of Experiment 2016/4/23:10h~4/26:10h

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)  
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.
①リチウムイオン電池用正極薄膜: Si 基板(3mm)/Cr(2nm)/Pt(20nm)/LiCoO <sub>2</sub> (50nm) ②リチウムイオン電池セル: 正極薄膜/電解液/Li 金属

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。) Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.
<p><b>【背景と目的】</b></p> <p>リチウムイオン二次電池(LIB)は、民生機器、産業・車載用途など幅広く利用されており、高容量、長寿命、低コストが課題である。LIB の長寿命化は電極/電解液界面での副反応に依存することが指摘されている。電池反応時、電極/電解液界面では、イオンの溶媒和・脱溶媒和による界面層形成、リチウムイオンの挿入・脱離に伴う電極の電子・局所構造の変化、界面での電気二重層・空間電荷層が生じ、電池特性を支配すると考えられる。LIB で用いられる合剤電極は複雑な形態となるため、電極/電解液界面が規定できない。そこで、薄膜モデル電極を用いた充放電できる実電池に近い新規なセルを作製し、充放電における正極/電解液界面におけるリチウムイオンの反応を中性子反射率法により検討した。</p> <p><b>【実験方法と結果】</b></p> <p>従来、中性子反射率で報告されている充放電セルは電解液を満たしたセルに正極薄膜面を接した構造のため、サイクル試験や界面層形成は難しいと考えられる。そこで、充放電できる実電池に近い新規なセルを作製した(図1)。Si 基板上に下地層(Cr/Pt)、LIB 正極(LiCoO<sub>2</sub>)を成膜した薄膜正極、電解液を浸漬した</p>

## 2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

セパレータ、Li 金属の対極を積層させ、アルミラミネートでシールされた構造である。正極、Li 金属から取り出した電極タブの2極式での充放電が可能である。この電池セルは鉛直方向で保持できるため、BL17での反射率測定が可能となっている。

電解液による中性子の吸収を考慮し、中性子を Si 基板側から入射、Si 基板側から出射した中性子を測定した。まず、リチウムイオン電池用正極薄膜のみの反射率を測定した。 $\theta/2$  (度) $=0.3/0.6, 0.9/1.8, 2.7/5.4$  の3点、測定時間は各 1、2、8 時間である。次にリチウムイオン電池セルを、OCV、3.7V、4.3V の電圧で測定した。測定条件は、 $\theta/2$  (度) $=0.3/0.6, 0.9/1.8, 2.0/4.0$  の3点、測定時間は各 1、2、4 時間である。図2に電流-電圧曲線(CV 曲線、0.2 mV/秒)を示す。充電による Li 脱離のピークは 3.9V 近傍に出現するが、早い電圧掃引速度や高いセル抵抗により 4.2V の高電位側にシフトしていることがわかる。図3に規格化した、正極薄膜のみ(黒破線)、電池セルの OCV(赤線)、3.7V(青線)、4.3V(黒線) の中性子反射率を示す。電池セルの反射率は、正極薄膜のみに比べて高  $q$  側での散乱成分が高いことがわかる。また、電位による電池セルの反射率は  $q = 0.3 \text{ nm}^{-1}$  付近に差異がみられるが、他の領域では大きな差異が見られない。今後、詳細な反射率の解析を進める予定である。

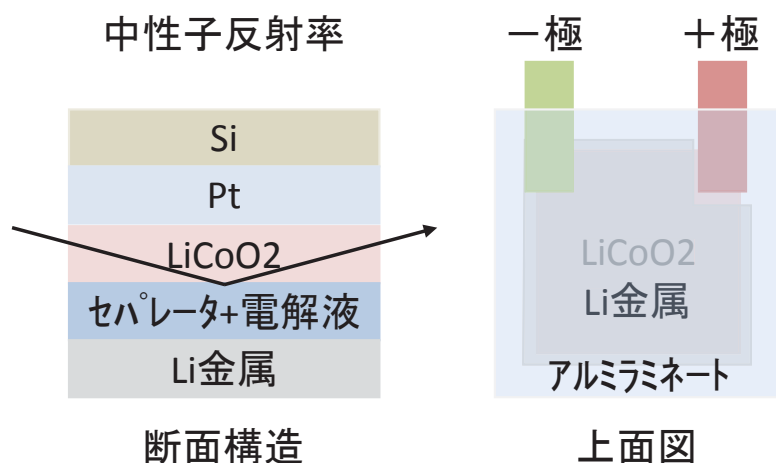


図1 正極薄膜とリチウムイオン電池セルの構造

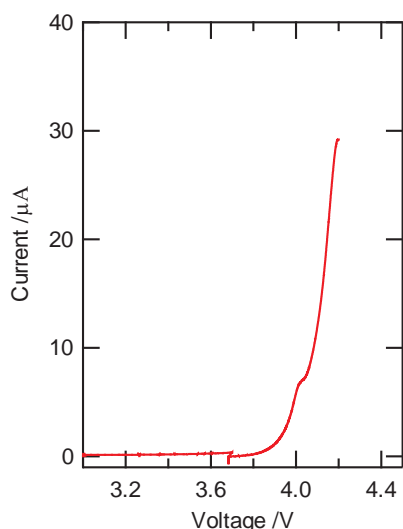


図2 CV曲線

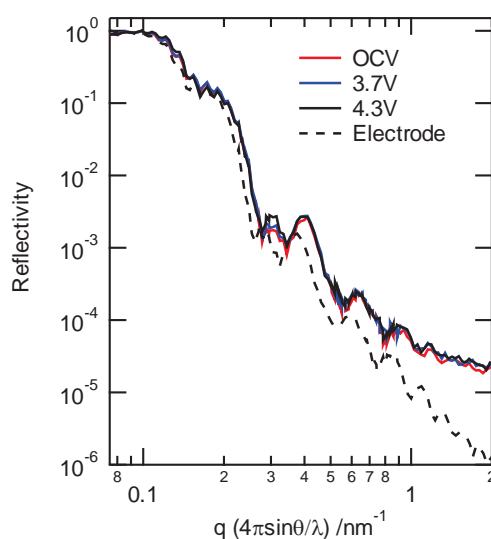


図3 中性子反射率