

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 2017/03/30 承認者 Approver Kazuhiko Soyama 提出日 Date of Report 2017/03/28
課題番号 Project No. 2016A0030 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 曾山 和彦 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 2016/11/13:18h~11/16:9h 2017/1/26:9h~1/29:9h

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> (30nm) ②リチウムイオン電池セル: 正極薄膜/電解液(EC/DEC=1/1+LiClO <sub>4</sub> : 1M)/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評価した。</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。電池セルを組んだ状態(OCV)および 4.2V まで充電した状態の反射率を、 $\theta/2$  (度)=0.3/0.6、1.5/3.0、の2点、測定時間は各 2、16 時間で測定した。充電の CV(Cyclic Voltammetry)曲線から 3.9V の Li 脱離ピークが明瞭に測定されている(図 3 参照)。充電容量 173mA/g で妥当な結果であった。Motofit の反射率解析コードを使用し、Si 基板/SiO<sub>2</sub>/Cr/Pt/Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>/電解液のモデルで解析した結果を図 3 に示す。測定反射率と計算反射率は良く一致していることがわかる。図 4 に解析した散乱長密度の深さ分布を示す。OCV から 4.2V への充電による LiCoO<sub>2</sub>→Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> への変化により、その散乱長密度は増加している(Li は負の散乱長密度)。更に、Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>と電解液との界面幅は 30→48 Å に増加しており、界面での Li イオンの濃度勾配が増加していることを示唆している。本課題により、実電池に近い新規な電池セルで、オペランドでの中性子反射率の計測、Li 脱離による散乱長密度の増加及び界面幅の増加が解析できることが確認できた。

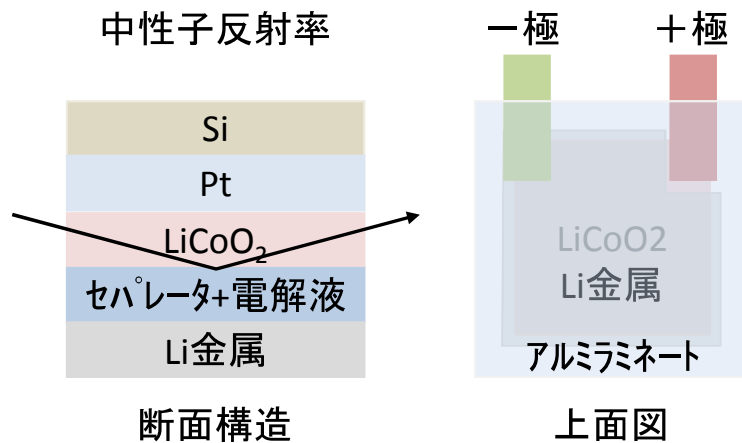


図1 正極薄膜とリチウムイオン電池セルの構造

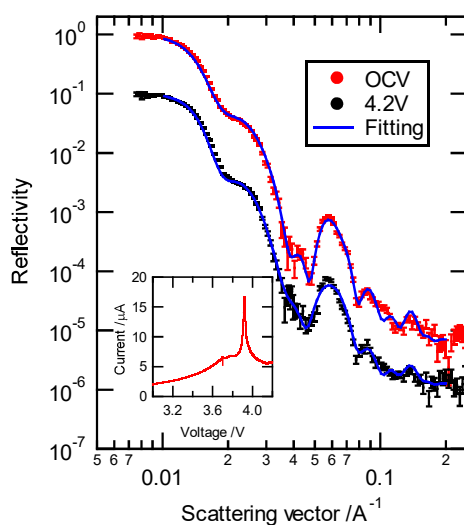


図3 中性子反射率とCV曲線

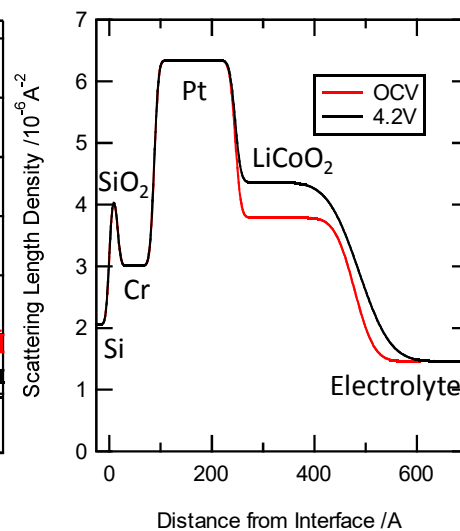


図4 散乱長密度の深さ分布