 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2017/3/28
課題番号 Project No. 2016B0065 実験課題名 Title of experiment オペランド中性子反射率法による Li イオン二次電池の負極/ 電解質界面における被膜解析 実験責任者名 Name of principal investigator Hiroyuki Kawaura 所属 Affiliation Toyota Central R&D Labs., Inc.	装置責任者 Name of responsible person Norifumi L. Yamada 装置名 Name of Instrument/(BL No.) SOFIA/BL16 実施日 Date of Experiment 2017/2/3-2/7

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.

Figure 1に中性子反射率測定に用いた電気化学測定用セルの模式図を示す。モデル電極はSiウエハ基板にチタンとカーボンをスパッタした積層薄膜である。Siウエハのサイズは30 mm x 30 mm x 3mm^tである。マグネトロンスパッタによりSiウエハ上に約30nmのチタン密着層、および約70nmのカーボン薄膜を製膜した。1.0M LiPF₆ / EC:DEC=1:1(vol%)にLiBOBを1mass%添加した電解液を用い、Liを対極とし、電極間に電解液を浸漬したセパレータを挿入したいわゆる「in-situ測定用2極式電池セル」により実験を行った。電気化学測定はBAS製電気化学アナライザーを用いた。自然電位(Open Circuit Potential Voltage, OCV) 3.4V~0.05 V vs. Li⁺/Liまで、走査速度0.2mV/sで電位走査した後、開回路状態で60°Cに測定セルを加熱しながら、中性子反射率測定を行った。

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.

中性子反射率(Reflectivity)は移行運動量(momentum transfer, $Q_z = (4\pi \sin \theta) / \lambda$, θ :入射角度, λ :中性子線波長)として 0.1~0.6 nm⁻¹の範囲で測定した。得られた反射率スペクトルは Motofit ソフトウェア[1, 2]を用いて、電解液/界面層/電極/基板からなるモデルでフィッティングを行い、膜厚、中性子散乱長密度、界面粗さ変化を求めた。その各層の膜厚、散乱長密度などのパラメータ値は、Levenberg-Marquardt 法アルゴリズム を使って、 χ^2 が最も低い値に設定されるようにフィッティングを行った。

充電時のリニアスイープボルタモグラムを **Figure 2** に示す。充電時にはマイナス電流が流れ、2.1 V, 1.7 V および 0.75 V でピーク電流が流れる。これら 1.7 V および 0.75 V 付近のピークは、それぞれ SEI 被膜形成に伴う LiBOB, EC 溶媒の不可逆な分解反応に伴う還元電流に密接に関係していると考えられている[3]。自然電位状態および 0.05V 充電後 60°C, 20h 保持した反射率データ、フィッティング結果を **Figure 3a** に、散乱長密度(Scattering length density, SLD)を電極内部から表面、電解液の深さ方向で整理した結果 **Figure 3b** に示す。散乱長密度は物質の構成する元素組成と密度から決定される量である。基板 Si, 中間層 Ti および電解液の散乱長密度を一定として、C 電極, SEI 被膜の層厚さ、散乱長密度変化を求めた。

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

Figure 4には充電0.05 V, 60°C加熱時の電極/電解液界面層の厚さ, 散乱長密度変化を示す. SEI被膜の厚さは, 充電とともに増加し0.05Vで 22.4 ± 1.5 nmとなり, 60°Cに加熱すると 16.3 ± 1.5 nmに減少する. SEI被膜厚さは60°Cで加熱保持すると20hまでは増加し 25.2 ± 0.01 nmとなるが, さらに30hまで保持すると 20.4 ± 0.45 nmに減少する. 一方, SEI被膜の散乱長密度は, 0.05V充電時には 2.89 ± 0.09 ($\times 10^{-4}$ nm⁻²)の値を示すが, 60°Cに加熱すると 3.54 ± 0.16 ($\times 10^{-4}$ nm⁻²)に増加する. 保持時間とともに減少し, 保持時間20hで 2.52 ± 0.02 ($\times 10^{-4}$ nm⁻²)の値となり, 30h保持後もほぼ同じ値を示す.

SEI層の構成物質の理論散乱長密度について, LiBOBを含めて**Figure 5**に示す[3,4]. LiBOBの散乱長密度が 2.35×10^{-4} nm⁻²であるのに対して, SEIの主要な構成成分であるLi₂O, PEO, LiPF₆, LiF, ROCO₂Li, Li₂CO₃ およびLi₂C₂O₄の散乱長密度はそれぞれ0.812, 0.822, 2.21, 2.30, 2.35, 2.75, 3.48, 4.10×10^{-4} nm⁻²の値を示す. SEI被膜を構成している化合物の中で, Li₂C₂O₄の散乱長密度が最も大きいことがわかる.

中性子反射率測定により, 0.05V充電 60°C20h加熱後のSEI被膜の散乱長密度が最も大きく, 保持時間とともに減少していた. これは散乱長密度の大きいLi₂C₂O₄が高温保持中に分解して, PEO, Li₂CO₃など化合物に変化したため, SEI被膜全体の散乱長密度が小さくなったことを示している.

LiBOB 添加した電解液を用いて充電後, カーボン電極表面に形成された SEI 被膜の高温雰囲気における構造変化について, 中性子反射率測定により, SEI 被膜の構造, 組成に及ぼす高温保持の影響について検討した結果を以下にまとめる.

1. 充電後に形成された SEI 被膜は高温加熱すると薄くなる. 高温保持時の SEI 被膜厚さは, 保持時間 20h までは増加するが, 保持時間 30h で減少する.
2. SEI 被膜の散乱長密度は高温加熱すると増加する. 高温保持時の SEI 被膜の散乱長密度は, 保持時間 20h までは減少するが, 30h で同じ値を示すようになる.
3. 高温保持中にSEI被膜の散乱長密度が低下した要因は, Li₂C₂O₄が分解し, PEO, Li₂CO₃などの化合物に変化したことによるものである.

参考文献

- [1] Parratt, L. G. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-rays. *Phys. Rev.*, **1954**, 95, 359-369.
- [2] Nelson, A. Co-refinement of Multiple-contrast Neutron/X-ray reflectivity Data using MOTOFIT. *J. Appl. Cryst.* **2006**, 39, 273-276
- [3] Larush-Asraf, L.; Biton, M.; Teller, H.; Zinigrad, E.; Aurbach D. On the electrochemical and thermal behavior of lithium bis(oxalato)borate (LiBOB) solutions. *J. Power Sources* **2007**, 174, 400-407.
- [4] <http://sld-calculator.appspot.com/>

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

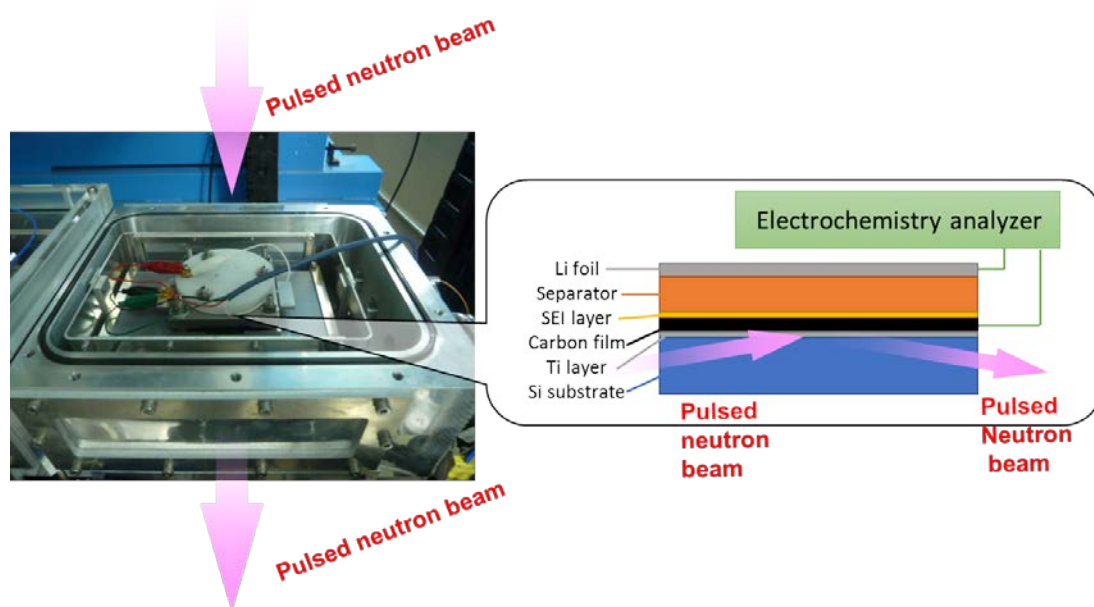


Figure 1. Schematic illustration of the electrochemical cell and cross-section of the model battery system for *in situ* NR measurements.

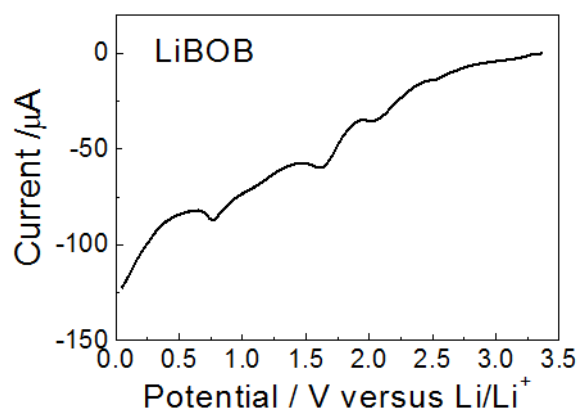


Figure 2. Linear sweep voltammograms of carbon thin film in 1 M LiPF₆/EC:DEC=1:1 containing 1 wt % LiBOB.

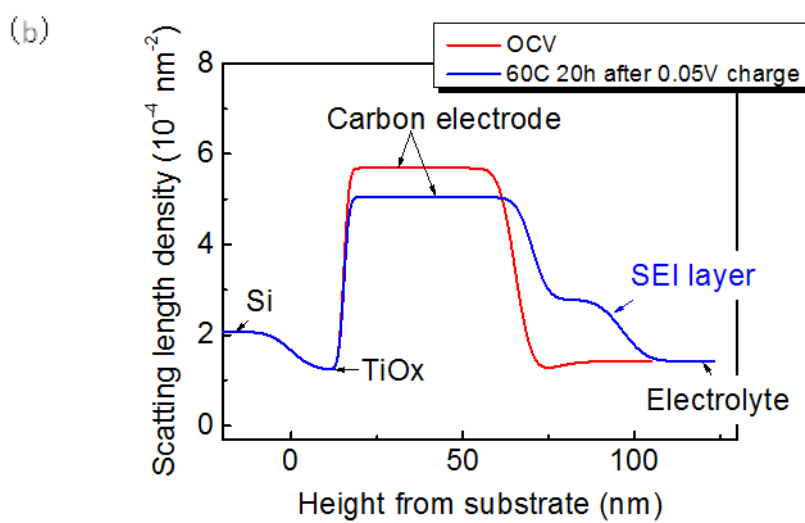
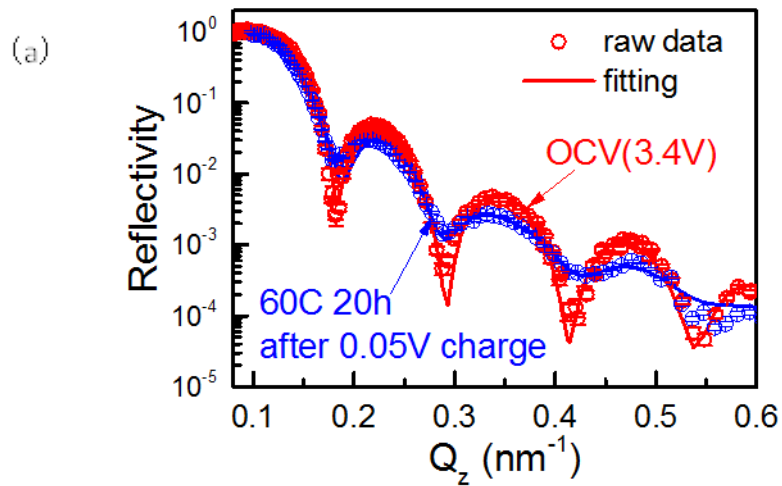


Figure 3. (a) Neutron reflectivity as a function of Q_z value for the samples at OCV and the sample kept for 20h at 60°C. The solid lines are the best simultaneous fits.

(b) The SLD profiles for the best fits. The layer position of Si, TiOx layer, carbon electrode, SEI layer, and electrolyte are indicated.

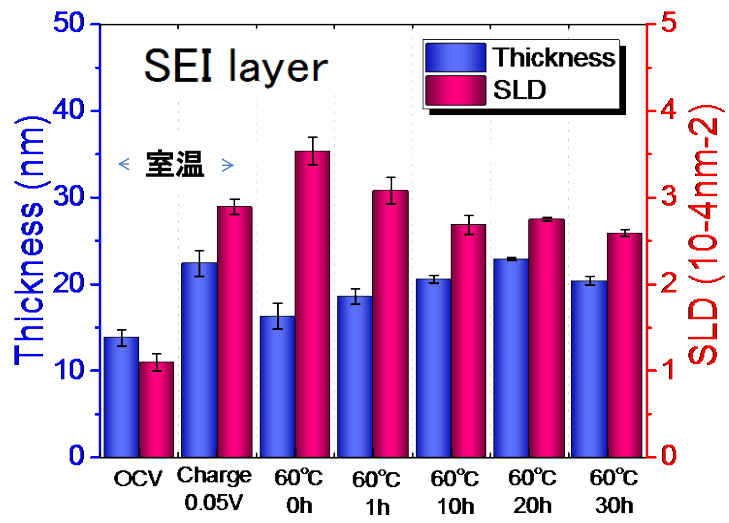


Figure 4. Selected fitting parameters as a function of measurement point. The red and blue rods are the total thickness and the SLD of the SEI layers from the model fitting.

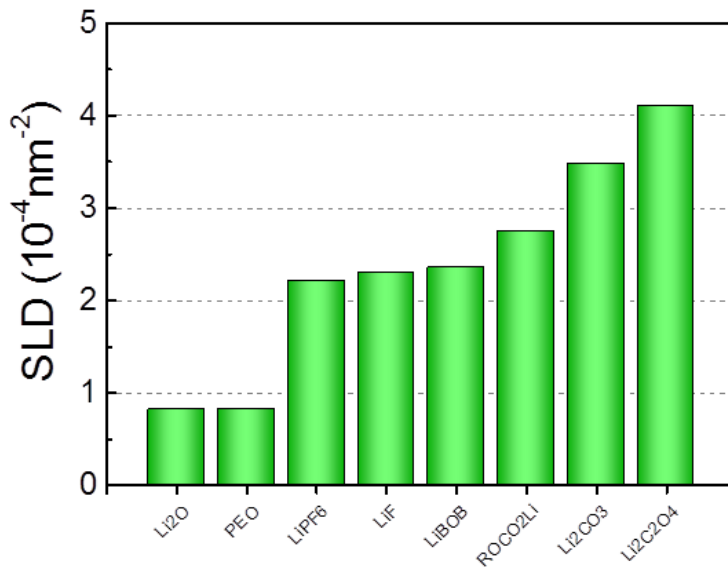


Figure 5. Value of scattering length density for major components in the SEI layer.