

# MLF Experimental Report

## 中性子反射率法による Li イオン二次電池の電極電解質界面における被膜解析

### Direct Measurement of Interface Layer at Working Electrode in Li-Ion Batteries by Neutron Reflectometry

豊田中央研究所 川浦宏之

Toyota Central Research & Development Laboratories, Inc. Hiroyuki Kawaura

#### 1. Introduction

Liイオン二次電池(LIB)において充放電中に負極上に形成される被膜(Solid electrolyte interphase, SEI)は、電池の安全性、耐久性などに大きな影響を及ぼすと考えられている。これまでカーボン電極を用いて充電動作下(オペランド)で中性子反射率(Neutron Reflectometry, NR)測定することにより、充電中のSEI被膜構造の変化をとらえることに成功した[1]。一方、シリコン電極は黒鉛負極の約10倍の理論容量を有することが知られており、高容量LIB負極材料として期待されている。黒鉛系材料ではSEI被膜がさらなる電解液の分解を防ぐ保護膜として機能すると考えられている一方で、シリコン負極はSEI被膜の働きのみならず、容量、サイクル特性などの電気化学特性とSEI被膜構造との関係も未解明である。前報では、オペランドNR法によりシリコン電極と電解液界面に形成されるSEI被膜の充放電サイクルにおける構造変化について検討した[2]。本研究では、リチウムビスオキサレートボラート(Lithium bis(oxalate)borate, LiBOB)を添加した場合の電極および電極/電解液界面の構造変化を調べた。

#### 2. Experiment

Figure 1にはモデル電極の模式図を示す。モデル電極はSiウェハ基板に銅とシリコンをスパッタした積層薄膜であり、Siウェハのサイズは $30 \times 30 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}^3$ である。マグネトロンスパッタによりSiウェハ上に約50nmの銅密着層、および約70nmのシリコン薄膜を製膜した。1.0M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}=1:1(\text{vol.}\%)$ 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「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。初期電位3.0V $\sim$ 0.05V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^+$ まで、走査速度0.2mV/secで電位走査しながら、充放電2サイクル中のNR測定を行った。

中性子反射率は移行運動量( $Q_z = (4\pi \sin \theta) / \lambda$ ,  $\theta$ :入射角度,  $\lambda$ :中性子線波長)として0.1 $\sim$ 0.5  $\text{nm}^{-1}$ 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、散乱長密度(Scattering length density, SLD), 界面粗さ変化を求めた。Siウェハと電解液のSLDは理論密度と分子量から求め、充放電2サイクル中、10分毎に積算した反射率プロファイルについて、銅、電極シリコンおよび電極/電解液界面層の3層でフィッティングを行った。その各層の膜厚、SLDなどのパラメータ値は、Levenberg-Marquardt法アルゴリズムを使って、 $\chi^2$ 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。

#### 3. Results

充放電2サイクルのサイクリックボルタモグラムのFigure 2に示す。

1サイクル充電時には還元電流が流れ、電流量は1.5Vから増加し始め0.3V付近からピーク電流が流れる。放電時には酸化電流に変化して、0.4Vおよび0.6V付近にピーク電流が流れる。1サイクル充電時の1.5V $\sim$ 0.3Vの電流変化はLiBOB, DECおよびECの分解に伴うものである。2サイクル充放電時にはLi挿入・脱離に伴うピーク電流は認められたが、DEC, EC, LiBOBの分解反応に伴う還元電流は検出されなかった。1サイクル充電初期3.0V, 0.05V充電後、および放電後3.0Vの反射率プロファイルのフィッティングを行い、SLD変化を電極内部から表面、電解液の深さ方向で整理した結果をFigure 3に示す。シリコン電極の厚さは充電とともに増加し、放電とともに減少する。Liは負のSLDを有するため、シリコン電極のSLDは充電(Li挿入)に従って低下し、放電(Li脱離)とともに増加する。一方、SEI被膜は充電後に形成されていることがわかる。

充放電2サイクル中のシリコン電極と電極/電解液界面層の厚さ、SLDの変化を、サイクル毎に整理した結果をFigure 4およびFigure 5にそれぞれ示す。1サイクル充放電時のシリコン電極の厚さは、初期電位3.0V

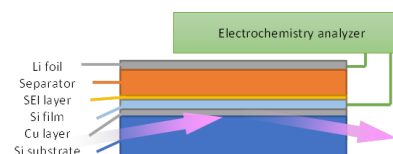


Figure 1 Model multilayer of electrode/electrolyte interface

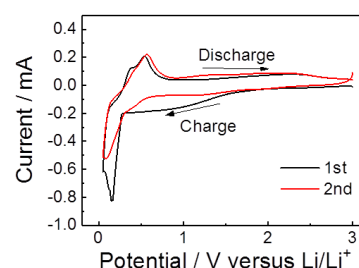


Figure 2. Voltammogram of the silicon thin film electrode in 1 mol dm<sup>-3</sup>  $\text{LiPF}_6$  dissolved in a 1:1 volumetric mixture of ethylene carbonate and diethyl carbonate+1mass% LiBOB.

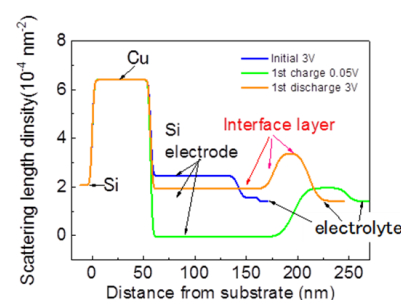


Figure 3. Evolution of scattering length profiles obtained by fitting of the electrochemical reaction at the model electrode.

～0.3V充電時まで75～85nmの値を示し、0.2 V充電時に急激に増大し約150 nmの値となる。放電0.05 V～0.7 Vの電位で143±5 nmの電極厚さを保持し、放電電位0.7 Vを超えると減少し1.0 V～3.0 Vの放電電位で121±3 nmの厚さとなる。2サイクル充放電では、充電3.0V～0.4Vで120±2 nmの電極厚さであり、1サイクルと同様に0.2 V充電時に急激に増加する。充電0.05Vから放電0.4Vまで162±2 nmの電極厚さとなり、放電電位0.4 Vを超えると急激に減少し、1.2V～3.0V放電電位で2サイクル充電初期とほぼ等しい厚さとなる。

シリコン電極のSLDはサイクルにかかわらず0.7V充電時に急激に低下し、0.05 V充電後、0.4V放電以降増加し、放電電位1.0 Vを超えると充電初期の値に戻る。すなわち、1サイクル充放電では、初期電位3 V～0.7Vの充電電位で $2.3 \pm 0.4 ( \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2} )$ の値を示し、1サイクル0.05 V充電後  $0.2 \pm 0.3 ( \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2} )$ に減少し、1.0 V～3.0 Vの放電電位 $2.1 \pm 0.3 ( \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2} )$ に増加する。さらに2サイクル充放電では、3.0 V～0.7 Vの充電電位で $1.9 \pm 0.2 ( \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2} )$ の値を示し、2サイクル0.05 V充電後  $0.3 \pm 0.1 ( \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2} )$ に減少し、1.0 V～3.0Vの放電電位で $1.8 \pm 0.15 ( \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2} )$ に増加する。Liは負のSLDを有することから、SLD変化は充放電に伴いシリコン電極中へのリチウムが挿入・脱離反応を示しており、充放電に伴う電流変化(Figure 2)にも対応している。

Figure 5(a)に示すように初期電位3.0Vの電極電解液界面には、成膜後に形成された物理吸着層が存在しており、その界面層は $13.2 \pm 5 \text{ nm}$ の厚さであり、 $1.33 \pm 0.12 ( \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2} )$ のSLDを有する。界面層の厚さは1サイクル充電1.7Vから変化し始め、充電電位1.4Vで $36.0 \pm 1.4 \text{ nm}$ に増加し、その後充電0.4Vまで減少するが、充電0.2 Vで急激に増加する。SEI被膜は電解液、添加剤成分の分解により形成されることから、充電1.7V以降の界面層をSEI被膜と呼ぶこととする。SEI被膜の厚さは、充電電位0.2Vから放電電位0.7Vまでは $58 \pm 10 \text{ nm}$ を示し、放電電位0.7 Vを超えると減少して放電電位0.8V～3.0Vでは $36 \pm 8 \text{ nm}$ の値となる(Figure 5(b)). 2サイクル充放電では、SEI被膜の厚さは充電3.0V～0.2Vで35～40 nmであり、1サイクルと同様に0.05 V充電時に急激に増加する。

一方、界面層のSLDは、1サイクル充電電位2.0Vで $1.2 \pm 0.13 ( \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2} )$ の値を示し、1サイクル充電電位2.0Vを超えると増加する。SEI被膜のSLDは1サイクル放電電位0.05V～0.7Vで $2.4 \pm 0.2 ( \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2} )$ の値を示し、放電電位0.8Vで増加して放電電位0.8V～3.0Vで $3.3 \pm 0.4 ( \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2} )$ の範囲ではほぼ一定の値を示す(Figure 5(b)). 2サイクル充放電サイクルでは、SEI被膜のSLDは初期電位3.0V～充電電位0.2Vで $3.3 ( \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2} ) \sim 4.0 ( \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2} )$ の値を示す。SEI被膜のSLDはLi挿入・脱離が生じる充電0.05V～放電0.9Vの領域で減少し、 $2.2 ( \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2} )$ から $2.9 ( \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2} )$ の値となり、放電電位1.0V～3.0Vの領域で $3.9 \pm 0.2 ( \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2} )$ の範囲ではほぼ一定の値を示す(Figure 5(b)). SEI被膜のSLDは、1サイクル充放電中に増加し、2サイクル充放電時にはLi挿入・脱離が生じる充電電位0.05V～放電電位0.9Vの領域でSEI被膜は構造変化が生じている。

#### 4. Conclusion

電解液/界面層(SEI層)/Cu密着層/電極モデルでフィッティングした結果、初回充電1.7V～0.4Vの電位範囲でSEI被膜が成長すること、Li挿入・脱離が生じる電位ではSEI被膜の厚さ、および散乱長密度が大きく変化することが分かった。今後、電流変化が大きい電位領域では、短時間の積算スペクトルでの解析を行うとともに、多層SEI層での解析を実施して、シリコン電極におけるSEI被膜形成メカニズムを解明していく予定である。

#### References

- [1] H. Kawaura et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 9540–9544.
- [2] MLF Experimental Report 2017A0103.

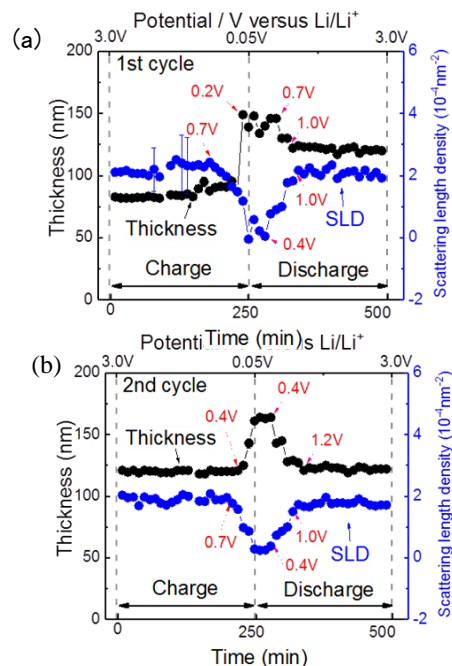


Figure 4. Evolution of the silicon electrode during charge and discharge reaction: thickness and scattering length density of (a) 1<sup>st</sup> cycle and (b) 2<sup>nd</sup> cycle as a function of time and potential.

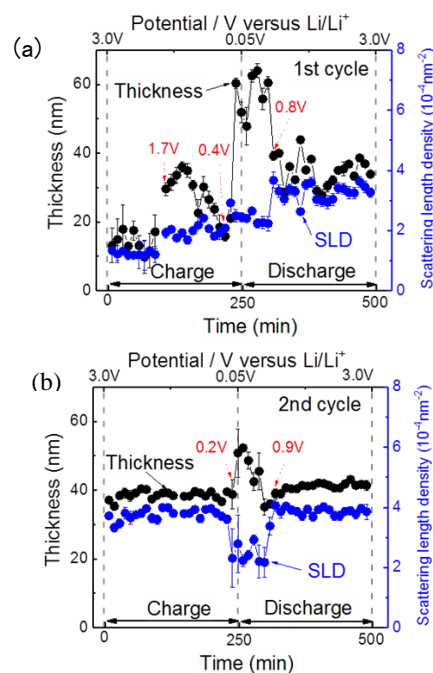


Figure 5. Evolution of the interfacial layer at silicon electrode during charge and discharge reaction: thickness and scattering length density of (a) 1<sup>st</sup> cycle and (b) 2<sup>nd</sup> cycle charge and discharge reaction interfacial layer as a function of time and potential.