

理想電極界面を用いたリチウム電池正極薄膜の表面修飾の効果発揮メカニズム解明

トヨタ自動車株式会社 竹林 義友

1. Introduction

近年、ハイブリッド車、プラグインハイブリッド車や電気自動車の実用化が進んでいるが、更なる車両性能向上のためにリチウムイオン二次電池の飛躍的な特性向上が望まれている。電池特性向上のためには、電極/電解液界面における電荷移動、イオン拡散、副反応等を正しく理解し、それらを踏まえた材料開発を行うことが必要である。電極表面については *in situ* XRD 等による構造解析が行われているが[1]、電解液側の変化も同時に捉えた報告例は少ない。電極/電解液界面での反応を理解するためには、電極表面のみでなく電極表面近傍の電解液側の構造変化も明らかにすることが求められるため、中性子反射率測定が有効な手法であると考えられる。

今回、均一で平滑な表面を有するエピタキシャル薄膜をモデル電極に用い、中性子反射率解析による電極/電解液界面構造の把握および薄膜表面の修飾有無による違いについて検討を実施した。

2. Experiment

リチウム電池正極薄膜として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (LNCM) 及びその表面に Li_3PO_4 を修飾した試料を用いて検討を行った。電解液は軽元素(1H)を重水素(D)に置換した PC を用い、0.1M- LiPF_6 となるよう調製した。

正極薄膜： $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3 / \text{SrRuO}_3 / \text{LNCM}$ (30nm)

$\text{Nb}:\text{SrTiO}_3 / \text{SrRuO}_3 / \text{LNCM}$ (30nm) / Li_3PO_4 (5nm)

電解液： 0.1M- LiPF_6 / PC

試料を専用の電気化学セルに固定し、対極をLi金属として電解液で満たした。ポテンシオスタットを用いて電極電位を規制することで充放電状態を制御し、OCP(open-circuit potential)-4.5V の電圧範囲で測定を実施した。

3. Results

図 1 に LNCM 薄膜、図 2 に Li_3PO_4 修飾膜の散乱長密度プロファイルを示す。図 1 から LNCM と電解液バルク間に数 nm の界面層が形成されていることが確認できた。また高電位にすることで界面層の散乱長密度が増加していることがわかる。本手法により、電極近傍の電解液側の構造変化を捉えられ、電極/電解液界面の反応解析に有効であることが確認できた。

Li_3PO_4 修飾膜については、修飾層にもわずかな散乱長密度の変化が認められ、未修飾に対し電極近傍の電解液側の状態が変化していることがわかった。電極の表面修飾が界面の電解液側にも影響を及ぼしていることが示唆された。

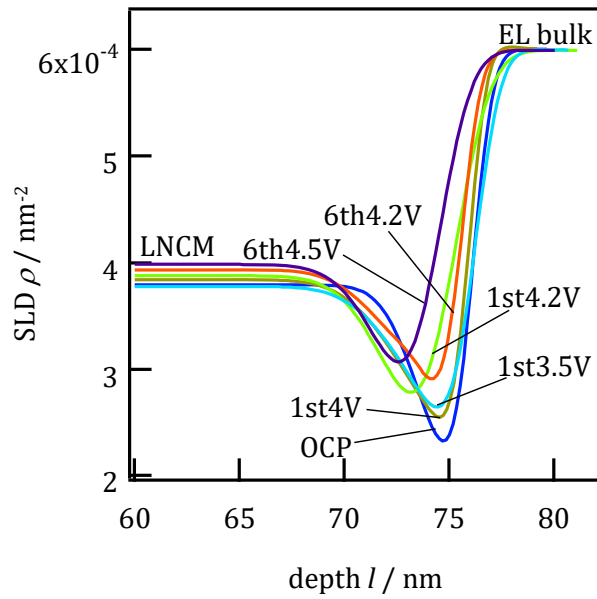


図 1. LNCM 薄膜の散乱長密度プロファイル

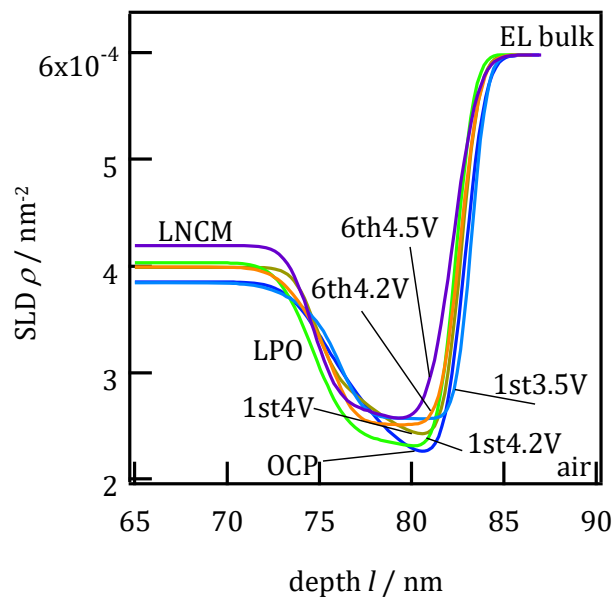


図 2. Li_3PO_4 修飾膜の散乱長密度プロファイル

4. Conclusion

電極/電解液界面構造の解析および表面修飾の影響検証に中性子反射率測定が有効であることが示された。今後は本結果の再現性確認や中性子反射率結果と電極特性の対応について検証していく予定である。

[1] Machiko Abe, Hideaki Iba, Kota Suzuki, Hiroaki Minamishima, Masaaki Hirayama, Kazuhisa Tamura, Jun'ichiro Mizuki, Tomohiro Saito, Yuichi Ikuhara, and Ryoji Kanno, J. Power Sources, 345 (2017) 108.