

オペランド中性子反射率法を用いた電極/電解液界面 における被膜形成過程の解析

Operando Measurement of Solid Electrolyte Interphase Formation at Working Electrode of Li-ion Battery by Time-slicing Neutron Reflectometry

川浦宏之¹, 原田雅史¹, 近藤康仁¹, 水谷守¹, 高橋直子¹,
杉山純¹, 山田悟史²

1 豊田中央研究所, 2 高エネルギー加速器研究機構

Li イオン二次電池において充放電中に負極上に形成される被膜(SEI, solid electrolyte interphase)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. これまで充電動作下(オペランド)における電極/電解液界面の被膜厚み変化を測定し, 解析することに成功した[1]. 本研究では, 充放電サイクルにおける負極の被膜形成挙動をその場解析するため, カーボン薄膜電極と電解液との界面を中性子反射率法によって調べた.

モデル電極はSiウェハ基板にスパッタしたC/Ti積層薄膜を用い, Liを対極とし, in-situ測定用2極式セルにより実験を行った. 走査速度0.2mV/sで自然電位(Open Circuit Voltage, OCV) 3.3V~0.05 Vの範囲で充放電を2サイクル行い, 中性子反射率を同時測定した. 測定はJ-PARC BL16に設置された中性子反射率計(SOFIA)で行った. 解析ソフトウェアMotofitを用いて, フィティングを行い, 膜厚, 中性子散乱長密度, 界面粗さ変化を求めた.

図 1 には充放電中の中性子反射率(Reflectivity)および移行運動量(Q_z)の変化を電位で整理した結果を示す. 充放電中の電極/電解液界面の状態変化が明瞭に観察され, 1.5V 初期充電(図中矢印部分)後から反射率スペクトルが変化する. 反射率スペクトルの解析から, 充電とともにカーボン膜中に Li が挿入され, 放電後には Li が脱離していることが分かった.

さらに, 0.05V 初期充電後に約 40nm の厚さを有する SEI 被膜が形成され, 初期放電とともに約 30nm まで減少した. 2 サイクル充電時には成長するが放電後はほぼ同じ厚さの SEI 被膜となった.

講演では, 充放電サイクル中の SEI 被膜の厚さおよび散乱長密度の経時変化を説明し, SEI 被膜の構成成分について議論する.

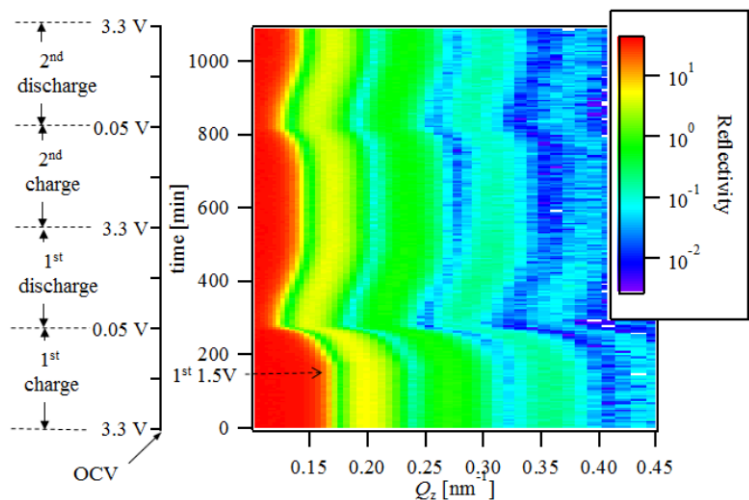


Figure 1 NR profiles as a function of potential during charge and discharge reaction obtained by *operando* measurement.