

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2014.06.09
課題番号 Project No. 2013B0247 実験課題名 Title of experiment Li イオン二次電池の負極/電解質界面構造に対する中性子反射率法の応用 実験責任者名 Name of principal investigator 原田雅史 所属 Affiliation 株式会社豊田中央研究所	装置責任者 Name of responsible person 山田悟史 装置名 Name of Instrument/(BL No.) SOFIA/BL16 実施日 Date of Experiment 2014年2月23日～25日, 2014年4月5日～6日

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.

Si ウェハ基板にチタンとカーボンをスパッタした積層薄膜をモデル電極とした(図1)。Si ウェハ基板は 30mm x 30mm, 厚さは 3mm で, チタンの厚さは 30nm, カーボンの厚さは 50nm に設定した。電解液は EC:DEC=1:1(vol%)の溶媒に 支持塩として 1mol/l LiPF₆ を用いた。

図2に示すように、測定セルは対極、参照極に Li を, 作用極として積層薄膜を用いて、ポテンシostatで電位を制御しながら反射率測定を行った。

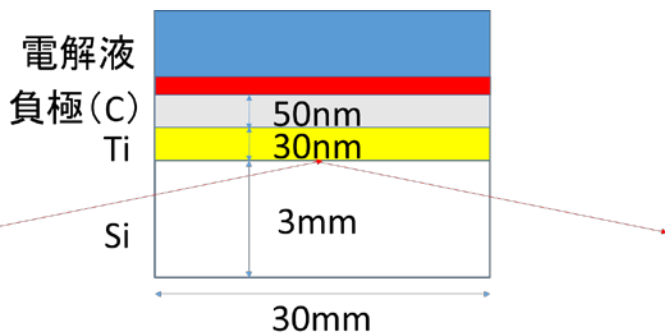


図1 モデル積層薄膜



図2 測定セル

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.

中性子の入射角は、 0.3° 、 0.6° 、 1.2° に設定した。カーボン負極の電位は、ポテンシオスタットで Li/Li^+ に対して、 1.5V 、 1.0V 、 0.5V 、 0.05V に制御した。開回路、および、各電位において、中性子反射率を測定した結果を図 3 に示す。 $\Delta q/q = 2\%$ 、 300kW で 1 時間程度測定した結果である。臨界角やフリンジを観測することができた。また、電位によるスペクトルの変化も検出することができた。

モデルフィッティングして得られた断面プロファイルを図 4 に示す。カーボンと電解液の界面に被膜の層を仮定することによって、実験値と計算値の誤差の値 (χ) は小さくなった。フィッティングによりチタン層は酸化チタンの散乱長密度に近く、カーボン層の厚さは約 70nm の値を示したが、実際の膜構造に近い値が得られた。電位の異なるスペクトルについて、被膜の層以外の構造を共通パラメータとしてグローバルフィットした結果、被膜の構造変化を抽出することができた(図 4 の挿入図)。

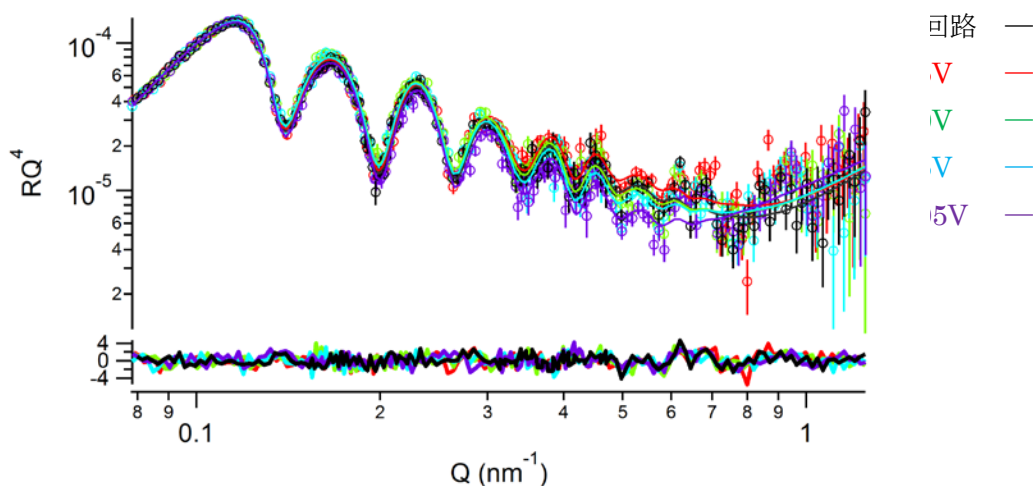


図 3 中性子反射率スペクトル

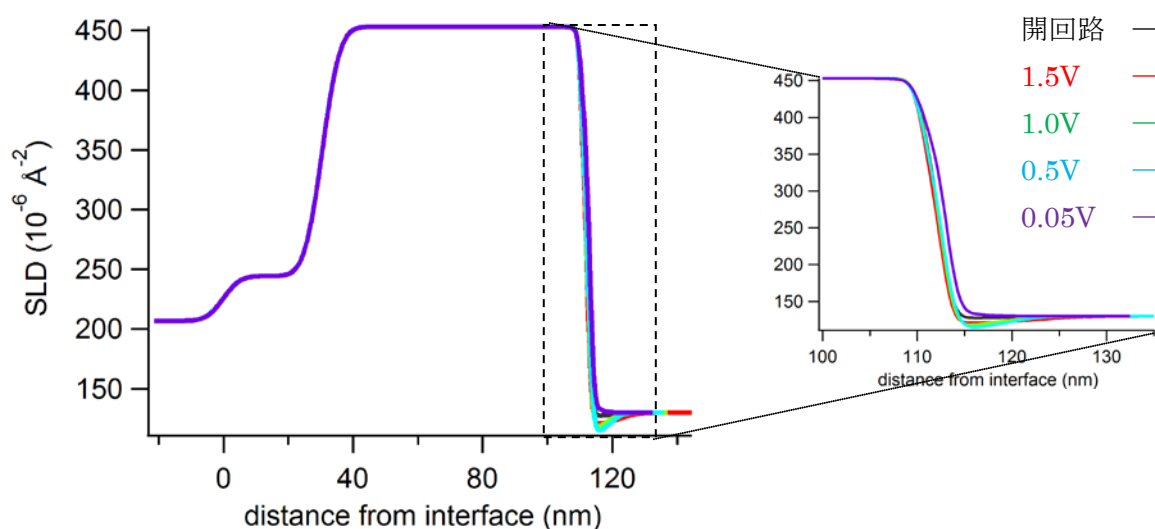


図 4 散乱長密度の断面プロファイル