


(※本報告書は英語で記述してください。ただし、産業利用課題として採択されている方は日本語で記述していただいても結構です。)

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2017/7/7
課題番号 Project No. 2017A0103 実験課題名 Title of experiment オペランド中性子反射率法によるLiイオン二次電池の電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 2017/5/11-5/15

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にはモデル電極の模式図，**Figure 2**には測定に用いる電気化学測定用セルの外観写真を示す。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る。Siウェハのサイズは30 x 30 mm x 3mm^t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。電解液は1.0M LiPF₆/EC:DEC=1:1(vol %)を用いた。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3.0 V～0.05 V vs. Li⁺/Liまで，走査速度0.2mV/sで電位走査しながら，充放電2サイクル中の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0.1～0.5 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。

充放電2サイクルのサイクリックボルタモグラムの**Figure 3**に示す。1サイクル充電時にはマイナス電流が流れ，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。放電時にはプラス電流に変化して，0.4 V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1.5 V～0.5 V，0.5 V～0.3 Vの電流変化はそれぞれDEC，ECの分解に伴うものと考えられている[3]。2サイクル充電時にはLi挿入・脱離に伴うピーク電流は認められたが，DEC，ECの分解反応に伴う還元電流は2サイクル充電時には検出されなかった。充電時0.3 V～0.05 Vの還元電流，および放電時の0.1 V～1 Vの酸化電流はそれぞれLi挿入・脱離に伴うものであり[4]，良好なサイクル特性を示している。

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

Figure 4には3.0 V～0.05 Vの電位で充放電1サイクル，2サイクルの中性子反射率(Reflectivity)および移行運動量(Qz)の変化を測定時間で整理した結果を，サイクル電位を追記して示す．サイクルにかかわらず，反射率プロファイルは充電時の0.3 V～0.05 V，放電時の0.05 V～1.5 Vで反射率プロファイルが変化する(点線赤丸部分)．

充放電2サイクル中の反射率スペクトルを，10分毎に積算した反射率プロファイルについて電解液/界面層/電極/中間層/基板からなるモデルでフィッティング解析を行った．1サイクル充電初期3.0 Vおよび0.05 V充電後の反射率プロファイルのフィッティング結果を**Figure 5**に示す．Siウェハと電解液の散乱長密度(Scattering length density, SLD)は理論密度と分子量から求め一定とした．銅，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．1サイクル充電初期3.0 V，0.05 V充電後，および放電後3.0 Vの反射率プロファイルのフィッティングを行い，散乱長密度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 6**に示す．

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，散乱長密度(SLD)の変化を，サイクル毎に整理した結果を**Figure 7**および**Figure 8**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3.0 V～0.3 V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110 nmの値となる．放電0.05 V～1.0 Vの電位で110±7 nmの電極厚さを保持し，放電電位1.0 Vを超えると減少し1.2 V～3.0 Vの放電電位で95±1.5 nmの厚さとなる．2サイクル充放電では，充電3.0 V～0.4 Vで94±2 nmの電極厚さであり，1サイクルと同様に0.2 V充電時に増加する．充電0.1 Vから放電1.0Vまで110±10 nmの電極厚さとなり，放電電位1.0 Vを超えると減少し，1.2 V～3.0 V放電電位で充電初期とほぼ等しい厚さとなる．サイクルにかかわらず，充放電に伴いシリコン電極中へのリチウムが挿入・脱離反応が生じていることを示しており，**Figure 3**に示す充放電に伴う電流変化にも対応している．

これに対して，シリコン電極の散乱長密度(SLD)はサイクルにかかわらず0.2 V充電時に急激に低下し，0.05 V充電後，放電ともに増加し，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～0.3 Vの充電電位で $1.34 \pm 0.1 (x 10^{-4} \text{ nm}^{-2})$ の値を示し，1サイクル0.05 V充電後 $-0.01 \pm 0.05 (x 10^{-4} \text{ nm}^{-2})$ に減少し，1.2 V～3.0 Vの放電電位で $1.44 \pm 0.1 (x 10^{-4} \text{ nm}^{-2})$ に増加する．さらに2サイクル充放電では，3.0 V～0.3 Vの充電電位で $1.44 \pm 0.17 (x 10^{-4} \text{ nm}^{-2})$ の値を示し，2サイクル0.05 V充電後 $0.19 \pm 0.05 (x 10^{-4} \text{ nm}^{-2})$ に減少し，1.2 V～3.0 Vの放電電位で $1.46 \pm 0.17 (x 10^{-4} \text{ nm}^{-2})$ に増加する．

初期電位3.0 V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[5]，その界面層は $21.3 \pm 0.9 \text{ nm}$ の厚さであり， $2.10 \pm 0.05 (x 10^{-4} \text{ nm}^{-2})$ の散乱長密度を有する．界面層の厚さは1サイクル充電1.0 Vから変化する始め，充電電位1.0 V～0.4 Vで $29.0 \pm 3.0 \text{ nm}$ に増加し，充電0.3 V付近で減少するが充電0.05 V後に急激に増加する．1サイクル充電時の1.5 V～0.3 Vの電流変化はDEC，ECの分解に伴うものであり[21]，SEI被膜は電解液成分の分解により形成されることから，充電0.3 V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，放電開始電位0.05 Vから放電電位0.6 Vまでは約63 nmを示し，放電電位0.8 Vを超えると減少して，放電電位1.1 V～3.0 Vでは $45.8 \pm 3.0 \text{ nm}$ の値となる．2サイクル充放電では，SEI被膜の厚さは充電3.0 V～0.4 Vで44～52 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．充電0.05 Vから放電0.6 Vまで $72 \pm 8.0 \text{ nm}$ であり，放電電位1.0 Vを超えると減少し，1.2 V～3.0 V放電電位で充電初期とほぼ同じ値となる．

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

一方、界面層の散乱長密度は、初期電位3.0 Vで $2.1 \pm 0.05 (x 10^{-4} \text{ nm}^{-2})$ の値を示すが、1サイクル充電電位1.0 V \sim 0.4 Vでは増加し $3.0 \pm 0.5 (x 10^{-4} \text{ nm}^{-2})$ となる。Li挿入・脱離が生じる充電0.05 V \sim 放電1.0 Vの領域では、SEI被膜の散乱長密度は $2.4 (x 10^{-4} \text{ nm}^{-2})$ から $4.0 (x 10^{-4} \text{ nm}^{-2})$ とばらつきがあり、放電電位1.0 V \sim 3.0 Vの領域で $2.7 \pm 0.1 (x 10^{-4} \text{ nm}^{-2})$ の範囲でほぼ一定の値を示す。2サイクル充放電も1サイクルと同様に充電電位3.0 V \sim 0.1 Vでは、SEI被膜の散乱長密度は $2.64 \pm 0.13 (x 10^{-4} \text{ nm}^{-2})$ の値でほぼ一定値を示す。Li挿入・脱離の生じる放電電位0.05 V \sim 1.0 Vでは $2.2 (x 10^{-4} \text{ nm}^{-2})$ \sim $4.0 (x 10^{-4} \text{ nm}^{-2})$ とばらつきが大きくなり、放電電位1.0 V \sim 3.0 Vで $2.7 \pm 0.1 (x 10^{-4} \text{ nm}^{-2})$ の範囲でほぼ一定の値を示す。

界面層の厚さは、DECおよびEC分解が生じる充電電位1.0 V \sim 0.4 Vで約30 nmとなり、その散乱長密度は $3.0 \pm 0.5 (x 10^{-4} \text{ nm}^{-2})$ の値を示す。SEI被膜の厚さは、Li挿入・脱離が生じる充電電位0.05 Vから放電電位0.6 Vで、1サイクル目では約60nm、2サイクル目では約75nmまで増加し、その散乱長密度は大きくばらついた。このことから、SEI被膜の構造はLi挿入・脱離する電位では大きく変化していることが推定される。また、サイクルに関わらずSEI被膜の厚さは放電電位1.1 V \sim 3.0 Vで、約45 \sim 50 nmの値を示し、散乱長密度の値も約 $2.7 (x 10^{-4} \text{ nm}^{-2})$ で一定の値を示すことがわかった。

電解液/界面層/電極からなる単層モデルでフィッティングした結果、Li挿入・脱離が生じる電位では、電極電解液界面層の厚さ、散乱長密度が大きく変化することが分かった。しかしながら、今回の解析では10分毎に積算した反射率プロファイルについて、単層モデルでフィッティングを行ったものである。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、電極および電極電解液界面に形成される化合物を考慮した多層モデル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。

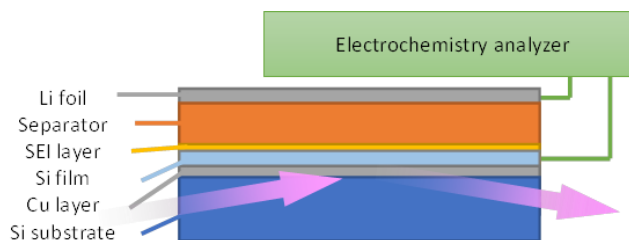


Figure 1 Model multilayer of electrode/electrolyte interface

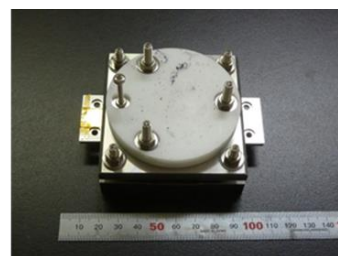


Figure 2 Developed cell for simultaneous measurement of NR and cyclic voltamogram to observe in-situ electrochemical reaction at the interface.

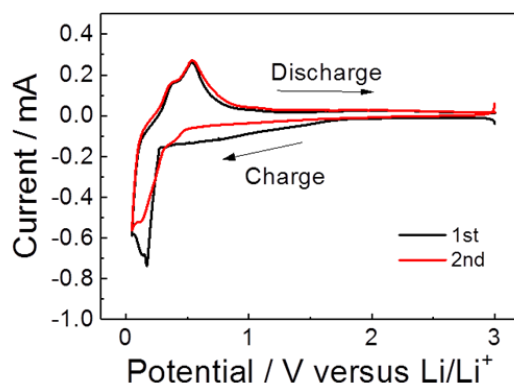


Figure 3. Voltammogram of the silicon thin film electrode in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6$ dissolved in a 1:1 volumetric mixture of ethylene carbonate and diethyl carbonate.

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

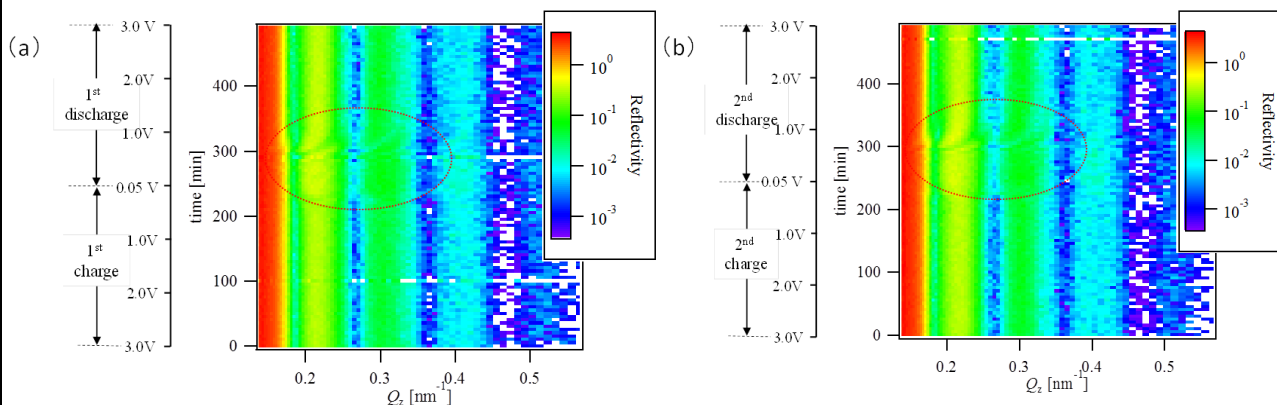


Figure 4. The view of a contour plot R as functions of Q_z and E in silicon thin film electrode using *in situ* NR. (a) 1st cycle and (b) 2nd cycle.

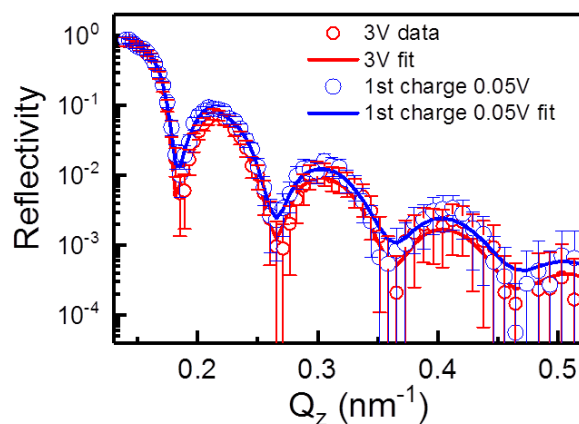


Figure 5. Neutron reflectivity vs. Q_z and fitting results (solid line) at different potentials.

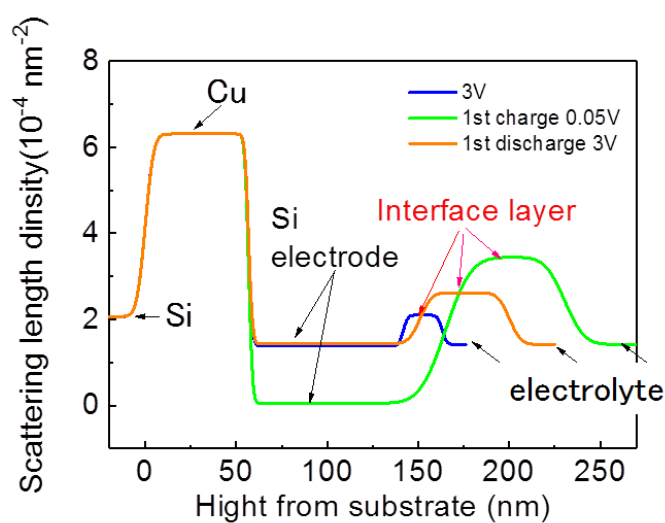


Figure 6. Evolution of scattering length profiles obtained by fitting of the electrochemical reaction at the model electrode.

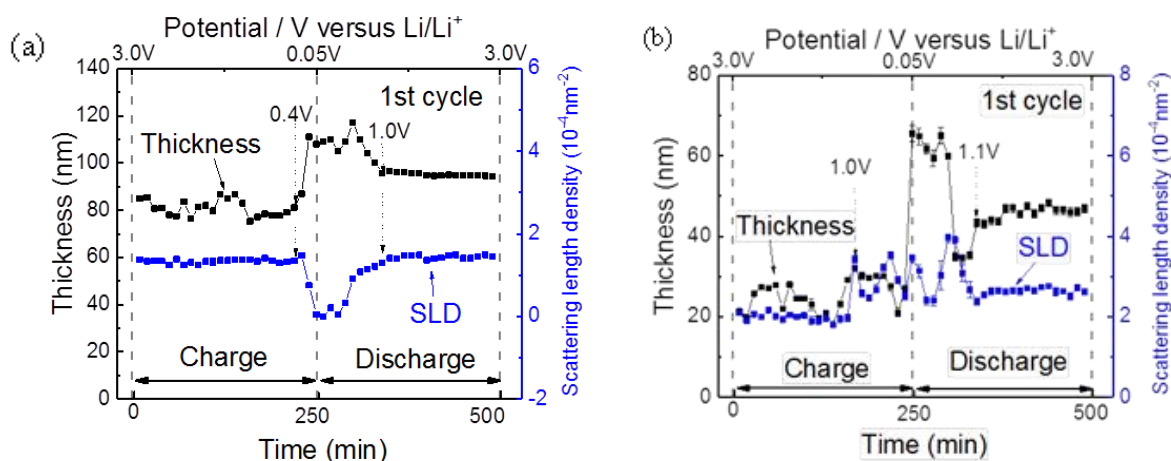


Figure 7. Evolution of the interfacial structure at the silicon electrode during 1st cycle charge and discharge reaction: thickness and scattering length density of (a) electrode and (b) interfacial layer as a function of time and potential.

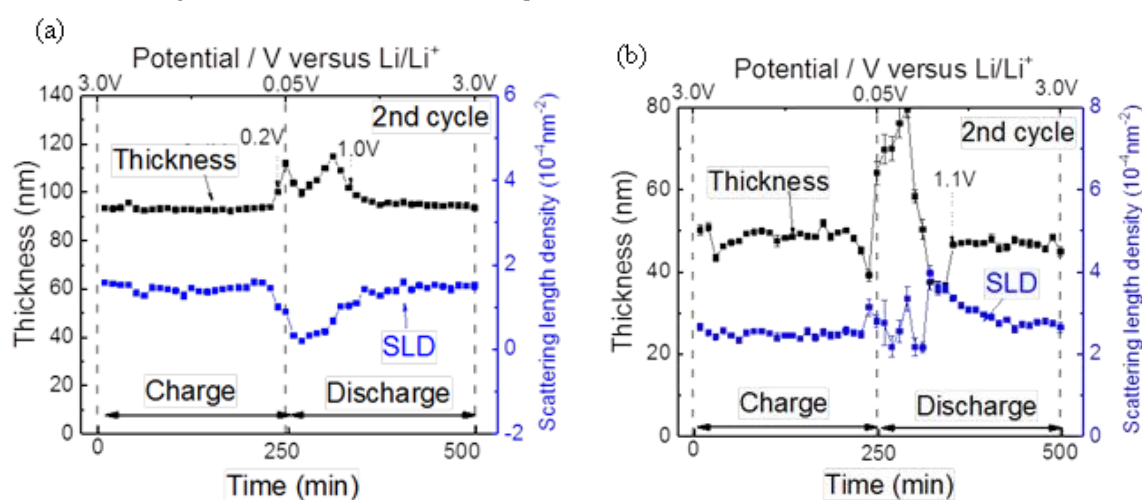


Figure 8. Evolution of the interfacial structure at the silicon electrode during 2nd cycle charge and discharge reaction: thickness and scattering length density of (a) electrode and (b) interfacial layer as a function of time and potential.

- [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] Horowitz, Y.; Han, H.-L.; Ross, P. N.; Somorjai, G. A. In Situ Potentiodynamic Analysis of the Electrolyte/Silicon Electrodes Interface Reactions - A Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 726-729.
- [4] Schroder, K. W.; Celio, H.; Webb, L. J.; Stevenson, K. J. Examining Solid Electrolyte Interphase Formation on Crystalline Silicon Electrodes: Influence of Electrochemical Preparation and Ambient Exposure Conditions. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 19737-19747.
- [5] Hirayama, M.; Yonemura, M.; Suzuki, K.; Torikai, N.; Smith, H.; Watkinsand, E.; Majewski, J.; Kanno, R. Surface Characterization of LiFePO₄ Epitaxial Thin Films by X-ray/Neutron Reflectometry. *Electrochem. Comm.* **2010**, 78, 413-41