

X線反射率によるリチウムイオン電池電極／電解液界面のその場計測 In situ XRR Analysis of Electrode/Electrolyte Interface at actual LIB

高松 大郊¹, 水野 翔平¹, 平野 辰巳^{1,2}

Daiko Takamatsu¹, Shohei Mizuno¹, Tatsumi Hirano^{1,2}

¹株式会社日立製作所, ²京都大学

¹Hitachi Ltd., ²Kyoto University

リチウムイオン二次電池 (LIB) の長寿命化・高出力化のためには、電極／電解質界面反応の詳細を理解し制御する必要がある。そこで、実電池と同じ構成からなる薄膜型ラミネートセルを作製し、電池動作下でのその場 X 線反射率 (X-ray Reflectivity) 計測に取り組んだ。充放電に伴う全反射臨界角の可逆変化が観察され、Li 挿入脱離による LiCoO₂ の密度変化を高精度に捉えることができた。

キーワード：リチウムイオン電池, 薄膜電極, 電極／電解液界面, X 線反射率

背景と研究目的

リチウムイオン二次電池 (LIB) は、ラップトップ PC、携帯電話などの民生機器で幅広く利用されており、今後は、プラグインハイブリッド電気自動車、電気自動車への車載や屋外への設置が期待されている。そのためには、LIB の更なる耐久性・安全性の向上が必要である。

LIB のサイクル特性・レート特性の限界は、電極／電解液界面での副反応 (特に正極側) に依存することが共通認識になっている [1-2]。電極反応進行時、電極／電解液界面では、イオンの溶媒和・脱溶媒和による界面層 (SEI) の形成、リチウムイオンの挿入・脱離に伴う電極の電子・局所構造の変化、リチウムイオンの化学ポテンシャル勾配に伴う界面での電気二重層・空間電荷層が生じている。これらの種々の界面反応が LIB のサイクル特性と出力特性の限界を規定していると考えられている。そのため、LIB のさらなる性能向上には、電極／電解液界面の詳細を明らかにし、その界面反応を制御することが必要不可欠である。しかしながら、電池動作中の電極界面の化学状態や反応機構は未解明な部分が多い。これは、界面反応は数ナノメートルのオーダーで起こっているが、この領域での挙動を電池作動状態にて観察する手法が限られ

ることに起因する。また、LIB に用いられる合剤電極は複雑なモロフォロジーを有するため、ナノメートルオーダーの電極／電解液界面を規定することが困難である。そこで我々は、①界面が明確に規定できる平坦な薄膜電極を用いて、②電極最表面をナノスケールでその場評価できる XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) の技術開発を検討してきた [3-4]。一方、X 線反射率 (XRR) による薄膜モデル電極の電極／電解液のその場計測が報告されており [5-6]、XAS と同様に有効な界面評価手法と考えられる。しかし、これらの X 線その場計測は、特殊なデザインのモデル電気化学セルを用いており、実電池環境とは乖離があった。そこで本研究では、実電池と同じ構成からなる薄膜型ラミネートセルを作製し、その電池動作中の正極 (LiCoO₂) / 電解液界面のその場 XRR 計測を検討した。

実験

正極は、Si 基板 (20 mm 角) / Cr (3 nm) / Pt (20 nm) 上に、PLD (パルスレーザー堆積) で LiCoO₂ を製膜した薄膜である。LiCoO₂ の PLD 条件は、Nd:YAG レーザー (出力: 200 mW、波長: 266 nm)、ターゲット: Li 過剰 LiCoO₂、酸素分圧: 0.2 Pa、基板温度: 600°C、製膜時間: 30 min とした。得られた LiCoO₂

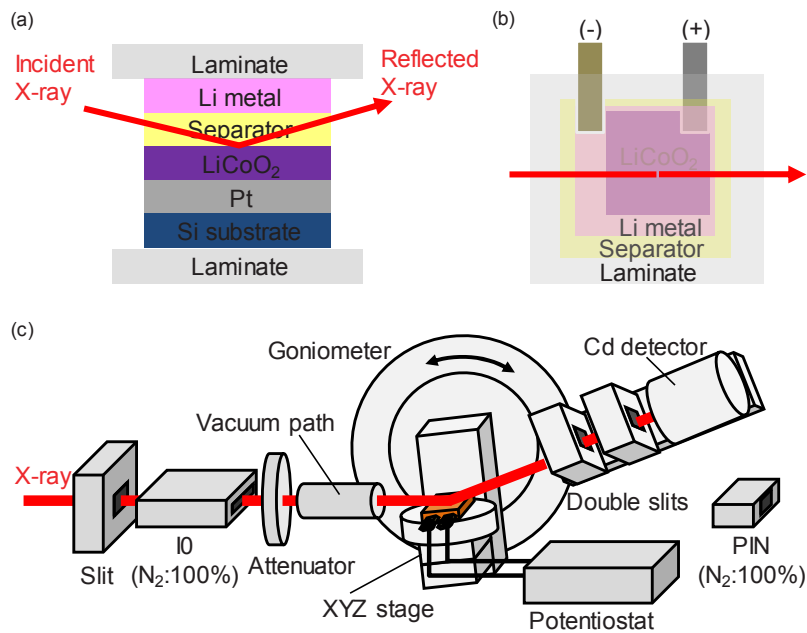


Fig. 1. Schematic drawing of (a) cross view and (b) top view of the Laminate cell. (c) Schematic of in situ XRR measurement of the LIB cell under battery operation at BL16XU.

薄膜は、広角・面内 X 線回折測定から、(00 l) 配向の LiCoO₂ 単相からなる c 軸が幅広い分布を持つ多結晶薄膜であった。薄膜型ラミネートセルは、薄膜正極、セパレータ、電解液：EC/DEC=1/2、リチウム塩：LiClO₄ (2 Mol)、対極：Li 金属で構成され、Al ラミネートでシールされた構造である。Fig. 1(a)(b)に、本研究で作製した薄膜型ラミネートセルの断面および上面の模式図を示す。XRR 測定では、ラミネートセルの上面から X 線を入射し、LiCoO₂ 薄膜/Pt/Cr/Si 積層基板の各層で反射・干渉した X 線を検出した。Fig. 1(c)に、本研究における XRR 実験の模式図を示す。XRR 測定は、SPring-8 の BL16XU で実施した。Si (111) の二結晶分光器により X 線エネルギー：21 keV、入射ビームサイズ：20 (鉛直) × 500 (水平) μm、Cd 検出器などの実験条件で実施した。X 線強度は $\sim 1 \times 10^{11}$ photon/sec であった。

薄膜型ラミネートセルの充放電は、3.2 V ~ 4.2 V (vs Li/Li⁺、以下割愛) の電位領域を、走査速度：0.1 mV/sec の CV 法 (Cyclic Voltammetry) で行い、その間、 $2\theta = 0.1 \sim 0.7^\circ$ の角度範囲での XRR 測定を繰り返した (各測定時間：386秒)。また、充電前の開回路 (OCV)、充電後の 4.2 V、放電後の 3.2 V の 3 点では、ア

ッテネータと連動して $2\theta = 0.1 \sim 1.6^\circ$ の全角度範囲での XRR 測定を実施した。XRR の反射率プロファイルからの電子密度分布への解析は、MOTOFIT [7] にて行った。

結果および考察

Fig. 2(a)に、XRR 測定時の薄膜型ラミネートセルの CV 曲線を示す。3.9 V 近傍に Li の挿入・脱離による鋭いピークが存在しており、Li 挿入脱離反応が進行していることが分かる。電極サイズ、LiCoO₂ 膜厚： ~ 33 nm、電気量から換算した充電時の電気容量は 158 mAh/g であり、妥当な結果となっている。Fig. 2(b)(c)に、CV 曲線上の青印で示した各電位における XRR プロファイルを示す。Fig. 2(b)は充電中、Fig. 2(c)は放電中の結果である。 $2\theta = 0.22^\circ$ 近傍で観察された反射率が最低となる位置 (青矢印) は、LiCoO₂/電解液界面での全反射臨界角 (θ_{TR}) に相当する。 θ_{TR} 周辺の拡大図を右側に示した。充電により θ_{TR} が低角側にシフトし、放電により θ_{TR} が広角側にシフトした。 θ_{TR} の変化は、LiCoO₂ と電解液の密度差を反映しており、低角側へのシフトは密度差の低下を、広角側へのシフトは密度差の増加を意味する。ここで、充電における θ_{TR} の低角シフト量 (密度減少分) から算出

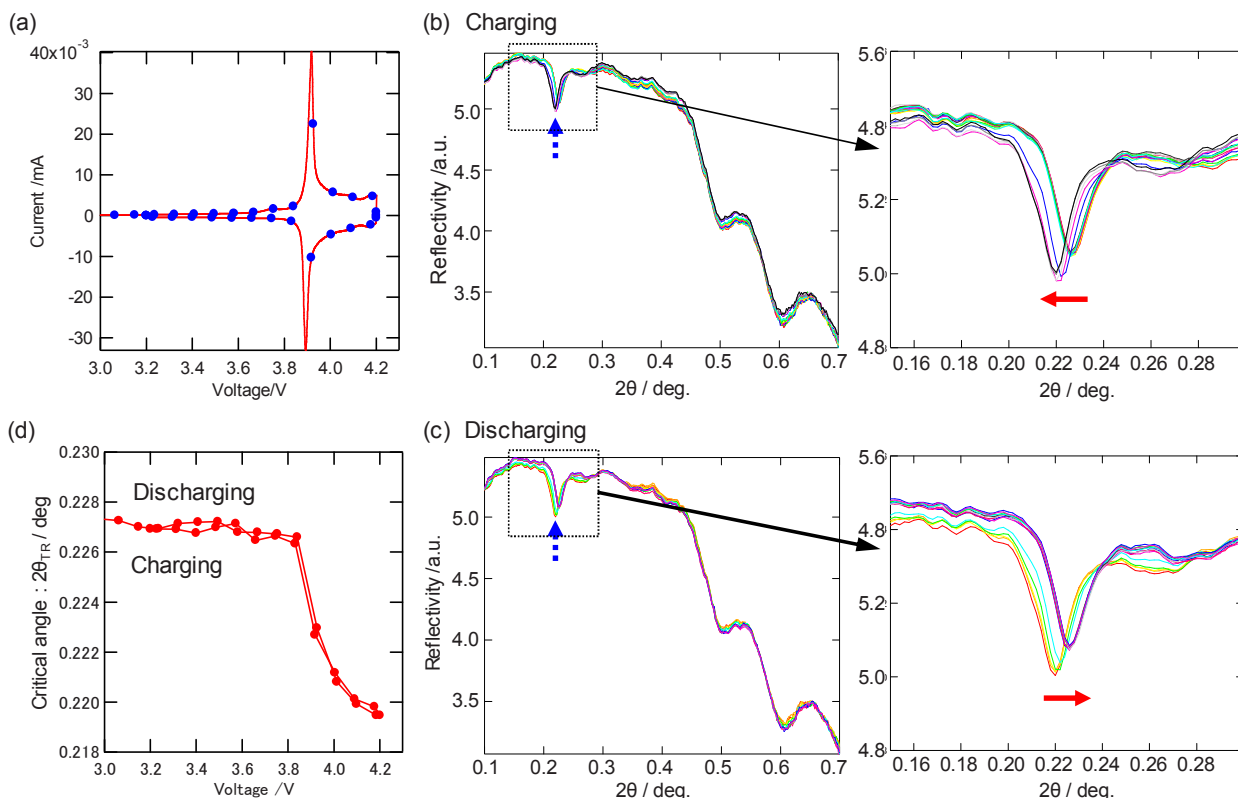


Fig. 2. (a) CV curve of the LIB Cell during in situ XRR measurements. Scan rate is 0.1 mV/sec. XRR profiles are measured at the points shown as blue circles. (b)(c) Obtained XRR profiles during (b) charging and (c) discharging, respectively. Blue arrows indicated the critical angle (θ_{TR}) of the LiCoO_2 / Electrolyte interface. (d) Plots of the θ_{TR} changes during charging and discharging.

した密度差は、 -0.36 g/cm^3 であった。この密度差は、 LiCoO_2 から $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ への密度変化： -0.27 g/cm^3 とほぼ等しい[8]。このことから、XRRにおける θ_{TR} の変化は、充放電による LiCoO_2 の密度変化を検出していると考えられる。Fig. 2(d)に、充放電中の θ_{TR} を電位に対してプロットした結果を示す。充電では3.9 V付近で θ_{TR} が減少し、放電により元の角度に戻っている。このことから、実電池と同じ構成からなる薄膜型ラミネートセルに対しても、Li挿入脱離反応で生じる電極界面密度差の可逆変化をその場計測できることが分かった。さらに、反射率が最低となる θ_{TR} の解析精度から、密度差の解析精度が0.1%と非常に高いことが判明した。

続いて、OCV、充電4.2 V、放電3.2 Vの3点で取得した反射率プロファイルのフィッティング解析を行った。Fig. 3(a)の反射率プロファイルをフィッティング解析することで、Fig. 3(b)の散乱長密度 (SLD) を見積もった。また、Table 1にはフィッティング解析結果を

まとめた。Fig. 3(b)ならびにTable 1から、OCVから4.2 Vへの充電により、①SLDが減少し、②界面幅は増加した。また、4.2 Vから3.2 Vへの放電により、①SLDが増加し、②界面幅は減少した。①のSLDが充電で減少し放電で増加したことは、Li脱離・挿入による LiCoO_2 の密度変化を反映していると考えられる。また、②の界面幅が充電で増加し放電で減少したことは、充電で LiCoO_2 電極内のリチウムイオン濃度勾配が増加し、放電で元に戻っていく様子を反映していると考えられる。以上から、実電池と同じ構成のラミネートセルに対しても、XRRによって充放電中の LiCoO_2 の界面幅・膜密度の変化を定量算出できることが分かった。

今後の課題

本研究で確立した薄膜型ラミネートセルのその場XRR計測は、密度差の解析精度が0.1%と非常に高精度であった。しかし、LIBの充放電に伴うLi移動による LiCoO_2 の膜厚

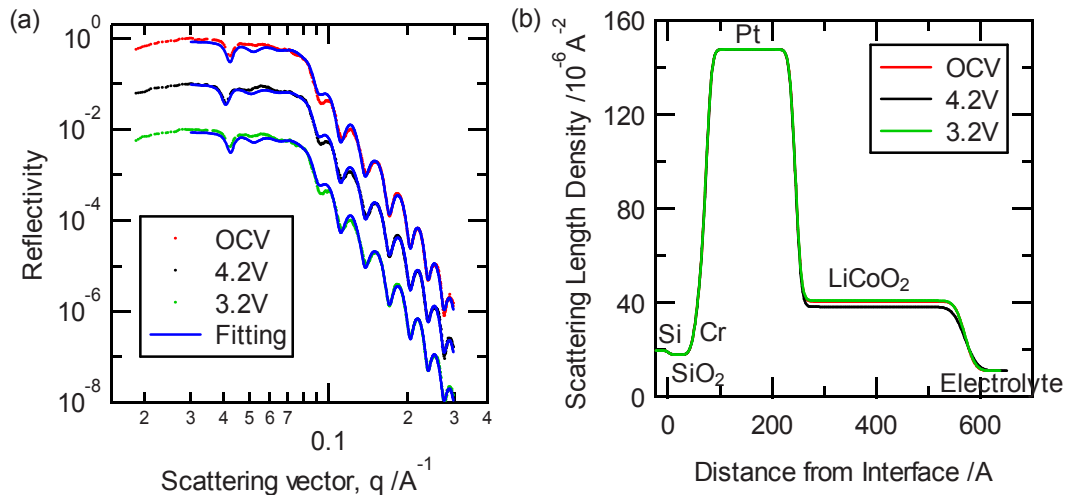


Fig. 3. (a) Reflectivity profiles and corresponding fitting results. (b) Scattering Length Density calculated by fitting.

Table 1. Fitting results of XRR. Refractive index = $1 - \delta + i\beta$, SLD = $2\pi/\lambda^2 \times \delta$, iSLD = $2\pi/\lambda^2 \times \beta$.

XRR	SLD			Film thickness(Å)			Roughness of interface(Å)			iSLD		
	OCV	4.2V	3.2V	OCV	4.2V	3.2V	OCV	4.2V	3.2V	OCV	4.2V	3.2V
Electrolyte	10.987	←	←	-	-	-	-	-	-	(0.005081)	←	←
LiCoO2	(40.521)	38.203	40.86	326.34	←	←	14.927	18.9	15.646	(0.61626)	←	←
Pt	(147.69)	←	←	170.58	←	←	9.0445	←	←	(11.585)	←	←
Cr	(56.458)	←	←	18.337	←	←	8.1893	←	←	(1.0305)	←	←
SiO2	17.82	←	←	54.913	←	←	9.3728	←	←	(0.041963)	←	←
Si	(19.689)	←	←	-	-	-	(5)	←	←	(0.067651)	←	←

変化の検出感度が、X線では十分でない可能性が示唆された。今後は、軽元素に高感度でLiの散乱因子が負という特徴を有する中性子線による薄膜型ラミネートセルのその場中性子反射率計測を進めてゆく。

謝辞

本研究の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発（RISING2）の支援により実施した。

参考文献

- [1] D. Aurbach et al., J. Power Sources **165**, 491 (2007).
- [2] D. Aurbach, et al., J. Electrochem. Soc. **147**, 1322 (2000).
- [3] D. Takamatsu et al., J. Phys. Chem. Lett., **2**, 2511 (2011).
- [4] D. Takamatsu et al., Angew. Chem. Int. Ed., **51**, 11597 (2012).

- [5] M. Hirayama et al., J. Power Sources **168**, 493 (2007).
- [6] M. Hirayama et al., J. Electrochem. Soc., **154**, A1065 (2007).
- [7] A. Nelson, J. Appl. Cryst. **39**, 273 (2006).
- [8] H. B. Yahia et al., Chem. Mater. **25** (2013) 3687-3701.