

大気圧 MeV-SIMS による固液界面分析に向けた研究

Research for Solid-liquid Interface Analysis by MeV-SIMS at Atmospheric Pressure

京大院工¹, [○](M2) 野々村知也¹, 瀬木利夫¹, 松尾二郎¹

Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.¹

[○]Tomoya Nonomura¹, Toshio Seki¹, Jiro Matsuo¹

E-mail: nonomura.tomoya.83e@st.kyoto-u.ac.jp

リチウムイオン電池(LIB)は、スマートフォンやノート PC などの電源、さらには電気自動車の電源としても使用され始め、人類の生活やビジネスに必要不可欠となった。そのため、今後の LIB の性能向上が期待されており、LIB の固液界面の反応メカニズムを理解することが重要であると考えられている。LIB は電極が帯電状態にあるときに、電極-電解液界面で還元された分解物が電極表面を覆い、SEI(Solid Electrolyte Interface)と呼ばれる保護膜が生成され、電解液化合物のさらなる還元や帯電した電極の腐食を抑制するといった重要な役目を果たしている[1][2]。しかし、LIB の充放電中における SEI 層の有機成分の分析方法は確立されておらず、SEI 層の生成過程は未だに解明されていない。LIB の電解液は、揮発性の高い材料であり、高真空を要求するイオンビームによる分析手法は適用困難であったが、我々の研究グループでは、一次プローブに MeV 領域のエネルギーをもつ重粒子を用いた二次イオン質量分析法(MeV-SIMS)の研究開発を行ってきた[3]。高エネルギー重粒子は飛程が大きく、大気圧下での試料の分析が可能であるため、LIB の電解液の測定に有効である。本研究では、実際に LIB に使用される電解質塩を有機溶媒に溶解させ SIMS 測定を行った。

一次イオンにはタンデム型加速器により 6 MeV に加速した Cu^{4+} を用いた。ビーム電流量は直径 100 μm で 0.5 pA である。本実験では、電解液として、エチレンカーボネート(以下 EC)に LiPF_6 を 1 M 溶かしてシリコンウェハーの上に滴下し、MeV-SIMS 測定を行った。 LiPF_6 は大気非曝露のまま、Ar ガスで満たしたグローブボックス内で作成し、サンプルチャンバーまで運搬、He 大気圧下で測定した。測定結果を図 1 に示す。図 1 から EC+ LiPF_6 の測定では、EC のみの測定では得られなかった、 Li^+ , LiPF_6 由来の物質が多く検出されていることがわかる。図のように、リチウムイオンが付加されたイオンの収量が高く得られた原因は、リチウムのイオン化ポテンシャルが低いためであると考えられる。また、 LiF を含む二次イオンが検出された理由としては LiPF_6 の一部が LiF に改変したためであると考えられる。また、強度の試料とノズル間距離依存性に関する実験を行うことで、図 1 に示したリチウムイオンが付加したそれぞれの二次イオンは試料表面由来の物質であることがわかっている。このことから、大気圧 MeV-SIMS が LIB 電解液の試料表面に対して、高い感度を有していることが分かった。発表当日には、LIB の負極表面を測定した結果についても示す予定である。

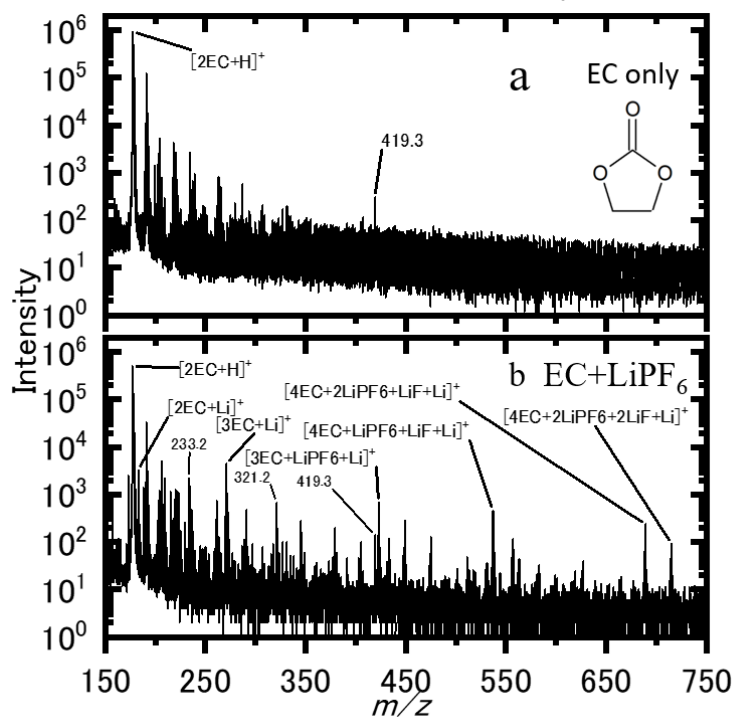


Fig.1 SIMS spectra of (a) EC only and (b) EC which LiPF_6 (1 M) was dissolved

参考文献

- [1] J.Veter *et.al.* Jour. of Pow. Sour. 147 (2005) 269–281
- [2] E. Peled, in: J.-P. Gabano (Ed.), Lithium Batteries (1983) 43– 72.
- [3] T.Seki *et.al.*, Nucl.Inst.Meth.B371(2016)189-193