

干渉顕微鏡による電極近傍の拡散現象観察とリチウム電析機構の包括的研究

北海道大学 大学院工学院材料科学専攻 博士後期課程一年 かめ

1. 当該分野の状況や課題等の背景、および研究目的

研究背景 リチウムイオン電池 (LIB) は現在、様々なポータブルデバイスに搭載されている。しかし、LIB はこれまでの研究開発により電極容量拡張のほぼ限界に到達している。今後 LIB を電気自動車や再生可能エネルギーの電力貯蔵源とするには、電池の端子電圧や電池容量を向上させ、エネルギー密度を高めることが不可欠である。そのため、新しい電解質や電極材料の開発が不可欠である。

LIB のエネルギー密度向上を志向し、本研究では電解質として従来型電解液より 3 倍以上濃度の高い**高濃度電解液 (HCE)**を、電極として**金属リチウム (Li)** を適用した。HCE 中では液中に存在するほぼ全ての溶媒がリチウムイオン (Li^+) と配位している (図 1)。HCE を使用した電池に 4 V 以上の電圧を印加した際、分解する溶媒がごく僅か¹であることから、現行 LIB を上回る高い端子電圧を実現させられる。金属 Li は従来の黒鉛負極の 10 倍以上もの理論容量を有し、低い密度や電極電位を示すため、次世代蓄電池材料として期待されている。しかし、Li は充放電反応の際、凸凹とした形状で析出する傾向がある (図 2(a))。不均一な形状の Li は電池内でセパレータを貫通し、回路の短絡や発火事故をもたらす可能性がある (図 2(b))。よって、**HCE と Li を蓄電池へ適用するには、HCE 中における Li 析出機構の解明が不可欠である。**

Li 析出反応が開始する前は、電解液中の濃度は均一である (図 3(a))。析出反応が開始すると、電極近傍の Li^+ が消費され、 Li^+ 濃度が低下する。よって、電極近傍とバルクとの間に濃度差 (濃度勾配) が生じる。液中の Li^+ は濃度勾配を駆動力に、 Li^+ 濃度の高い領域から低い領域に向けて拡散する (図 3(b))。一般に、Li の析出反応は電解液中の Li^+ 拡散が大きな影響を及ぼす。しかし、拡散現象の観点から Li 析出機構に迫った研究例はごく僅かである^{2,3}。

研究目的 電解液中における Li 析出は、電極表面での Li^+ 消費に伴う Li^+ の電極近傍への拡散現象を起点に進行する (図 4)。電極表面で脱溶媒和した Li^+ は電子を得て Li 原子となり、析出時間の経過に伴い結晶へと成長し、凹凸状の析出形態へと発達する。電極に析出した Li の表面には、固体-電解液界面 (SEI) と呼ばれる表面皮膜が形成される。SEI は析出形態を支配すること、そして電解液成分の分解により形成されることが知られている。よってこれまでの研究では SEI に着目し、**HCE 中の拡散現象と Li^+ を取り巻く溶媒和構造が SEI の組成や厚さに及ぼす影響を解明することを目的とした。**

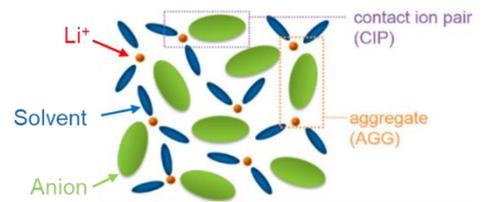


図 1 HCE 中のイオン種と溶媒の配位状態¹。

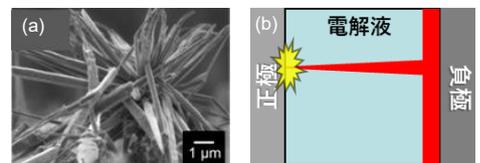


図 2 (a)電析 Li の SEM 像と(b)電池内における短絡。

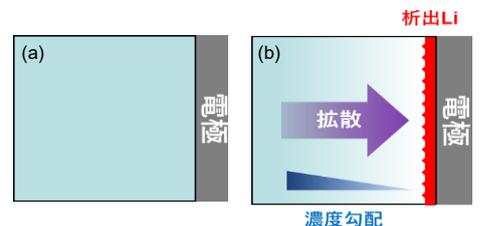


図 3 Li 析出反応の(a)開始前と(b)開始後における電極近傍の濃度変化。

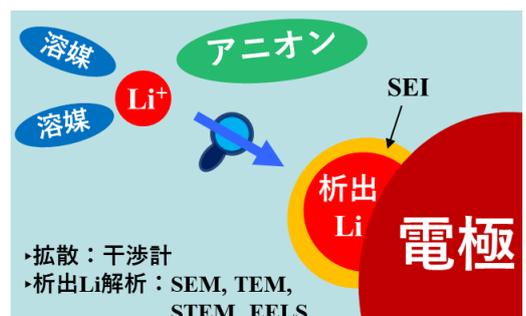


図 4 本研究の全体像。

2. 実験方法

カソードには銅、アノードには Li を用いた。電解液は、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルアミド (LiTFSA) とスルホラン (SL) をモル比 1 : 2 で混合した HCE を使用した。定電流密度 (1.0, 2.5, 5.0 mA cm⁻²) で Li を電気化学的に析出 (電析) させ、干渉顕微鏡にてカソード

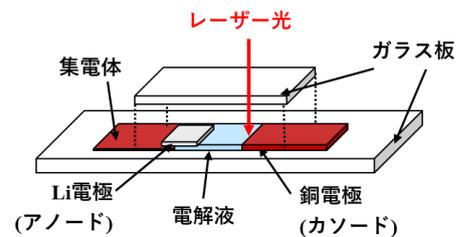


図5 実験セルの概観図。

近傍をリアルタイム観察し、カソード表面の Li⁺濃度の時間変化を測定した。析出物を走査型透過電子顕微鏡 (STEM) で観察し、電子エネルギー損失分光法 (EELS) で析出物の SEI を解析した。様々な濃度の溶液を Raman 分光測定し、Li⁺を取り巻く配位構造を調査した。

3. 実験結果

*当研究の成果は ACS Energy Letters 誌に掲載されました (5. 研究業績 成果-学術論文を参照)。

干渉顕微鏡で測定したカソード表面の LiTFSA 濃度 (C_s) の時間変化を図 6 に示す。 C_s は全ての電流密度において電析時間の経過に伴い減少した。同時刻における C_s は、電流密度が大きくなるにつれ小さくなった。5.0 mA cm⁻² で 100 秒間電析後の析出物の STEM 像を図 7 (a) に示す。SEI の化合物と厚さ分析のため、図中の白抜き丸から四角の方向へ電子線を移動させながら照射し、図 7 (b) のような EELS スペクトルを得た。スペクトルからは Li と酸化 Li (Li₂O) に特有なピークが検知された。よって、電析 Li を覆う SEI の構成化合物は Li₂O であることが明らかになった。Li のピークが消失してから Li₂O のピークが消失するまでの位置の距離を SEI 厚さと仮定すると、その厚さは 40 nm と計算された。同様に 1.0 mA cm⁻² で電析後の析出物表面の SEI 厚さを解析した所、17.5 nm と見積もられた。印加電流密度が大きくなるにつれ SEI 厚さが大きくなる傾向が明らかになった。

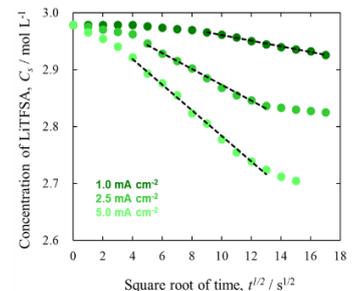


図6 電析に伴うカソード表面濃度の時間変化。

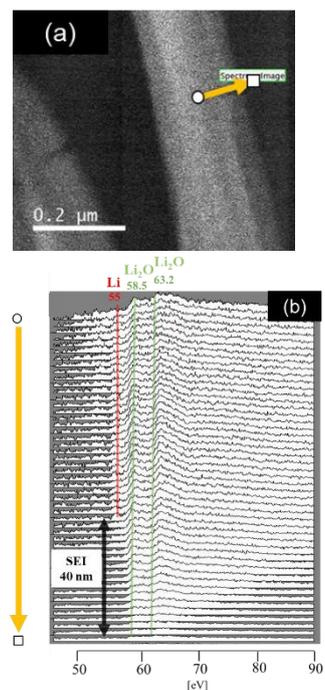


図7 析出物の(a)STEM 像と (b)EELS スペクトル。

LiTFSA と SL、それに様々な LiTFSA 濃度の溶液の Raman スペクトルを図 8 に示す。676 cm⁻¹ に 2.97 mol L⁻¹ 溶液のスペクトルピークが検出された。濃度が小さくなるにつれてピーク強度が低下し、ピークが低波数側へとシフトした。先行研究によるとこの傾向は、溶液の LiTFSA 濃度の低下に伴い、溶液内で Li⁺から脱溶媒和した SL の数が多くなっていく事を示唆している⁴。干渉法では、電析時間の経過に伴いカソード表面で C_s が低下することが明らかになった。Raman 分光測定の結果と併せると、**電析時間の経過に伴い、カソード表面で Li⁺から脱溶媒和された SL の数が増加する**と考えられる。

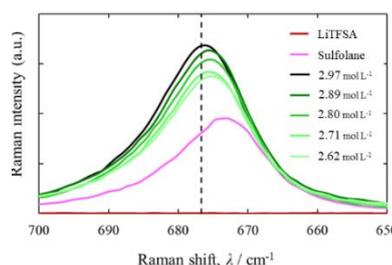


図8 電解液の Raman スペクトル。

溶媒和構造と SEI 皮膜厚さの関係について考察する (図 9)。まず、SL と溶媒和した Li⁺がカソード表面まで拡散する。次に、Li⁺が SL から脱溶媒和し、電極表面へ Li が電析する。その後、副反応の一つとして SL の S=O 結合の解離が生じ⁵、SL 由来の酸素原子が電析 Li に吸着して Li₂O を基調とした SEI を形成したと考えられる。一般に、電流密度の増加に伴い、電析反応はより活発に進行する。これより、カソード表面には脱溶媒和した SL の数も多くなっていく。その結果、副反応としての SL 分解もより多く生じるようになると考えられる。**電流密度の増加に伴い SEI が厚くなった一因は、副反応の反応量が影響している**と考えられる。

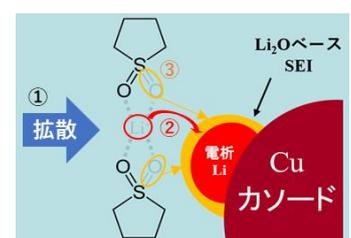


図9 Li 電析現象の概観図。

4. 参考文献

- [1] *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5039-5046 (2021)
- [2] *J. Electroanal. Chem.*, **661**, 84-89 (2011)
- [3] *J. Mater Chem A*, **9**, 14700-14709 (2021)
- [4] *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, **57** (8), 1555-1560 (2001)
- [5] *Chem. Phys. Lett.*, **762**, 138199 (2021)

5. 研究業績

成果-学術論文 (全て査読あり)

1. かめ et al. In Situ Observation of Cu²⁺ Concentration Profile During Cu Dissolution in Magnetic Field. *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 031507 (2021)
2. ○○, △△, かめ et al. In-situ interferometry study of ionic mass transfer phenomenon during the electrodeposition and dissolution of Li metal in solvate ionic liquids. *J. Mater. Chem A*, **9**, 14700-14709 (2021)
3. かめ et al. Mass Transfer During Electrodeposition and Dissolution of Li Metal Within Highly Concentrated Electrolytes. *ACS Energy Lett.* **7**, 4089-4097, 2022
4. かめ et al. レーザー干渉顕微鏡を活用した電極界面現象の研究. *表面技術小特集 物質移動と表面技術の最前線*. 73 巻 7 号 P343-348, 2022
5. かめ et al. In situ observation of the formation and relaxation processes of concentration gradients in a lithium bis(fluorosulfonyl) amide-tetraglyme solvate ionic liquid using digital holographic interference microscopy. *Electrochem Comm.*, **151**, 107506, 2023
6. かめ et al. Elucidation of Mass Transport Phenomena in Highly Concentrated Electrolytes during Current Cycling Using In-Situ Interferometry and Finite Difference Method. *J. Electrochem. Soc.* (2024, 査読中)

成果-国際会議における発表 (全てポスター発表・査読あり)

7. かめ et al. In Situ Observation of Cu²⁺ Concentration Profile During Cu Dissolution in Magnetic Field. INTERFINISH2020, Online, September 2021.
8. かめ et al. Concentration Field Measurements Near the Anode during Lithium Metal Dissolution in Highly Concentrated Electrolyte. 241st ECS Meeting, Online, May 2022
9. かめ et al. In-Situ Observation of the Formation and Relaxation Processes of Concentration Gradients in a Lithium Bis(fluorosulfonyl) Amide-Tetraglyme Solvate Ionic Liquid Using Digital Holographic Interference Microscopy. 244th ECS Meeting, Sweden, October 2023

成果-国内学会・シンポジウムにおける発表 (全て査読なし)

10. かめ et al. レーザー干渉計を用いた Li 析出に伴うイオン濃度分布その場測定. 化学系学協会北海道支部 2021 年冬季研究発表会. オンライン, 2021 年 1 月 (口頭発表)
11. かめ et al. レーザー干渉計を用いた磁場中の銅電解に伴うイオン濃度分布のその場測定. 電気化学会第 88 回大会. オンライン, 2021 年 3 月 (口頭発表)
12. かめ et al. レーザー干渉計を用いたリチウム溶解に伴う電極近傍のイオン濃度分布のその場測定. 第 89 回 マテリアルズ・テラリング研究会. オンライン, 2021 年 8 月 (ポスター発表)
13. かめ et al. 高濃度電解液中でのリチウム金属溶解に伴う電極近傍での濃度場測定. 第 62 回電池討論会. オンライン, 2021 年 11 月 (口頭発表)
14. かめ et al. 高濃度電解液中でのリチウム金属析出に伴う電極近傍での濃度場測定. 電気化学会第 89 回大会. オンライン, 2022 年 3 月 (口頭発表)
15. かめ et al. 電気化学反応に伴う溶媒和イオン液体中での拡散層の形成-緩和過程のその場測定. 第 63 回電池討論会. 福岡国際会議場, 2022 年 11 月 (口頭発表)
16. かめ et al. 高濃度電解液中でのリチウム電析に伴う電極近傍での濃度場測定. 2023 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同サマーセッション. 室蘭工業大学, 2023 年 7 月 (ポスター発表)
17. かめ et al. 干渉計による電気化学反応に伴う溶媒和イオン液体中での濃度分布測定と Li⁺輸率の算出. 2023 電気化学会秋季大会. 九州大学, 2023 年 9 月 (口頭発表)

成果-受賞

18. かめ. 電気化学会第 89 回大会 優秀学生講演賞 受賞

その他

19. 日本学術振興会特別研究員 DC1 内定 (2023 年 4 月~2026 年 3 月)。博士課程進学者が日本政府から金銭的支援を得られる制度。倍率 6 倍の選考を突破。