

2. 【研究計画】※適宜概念図を用いるなどして、わかりやすく記入してください。なお、本項目は1頁に収めてください。様式の変更・追加は不可。

(1) 研究の位置づけ

特別研究員として取り組む研究の位置づけについて、当該分野の状況や課題等の背景、並びに本研究計画の着想に至った経緯も含めて記入してください。

当該分野の状況や課題等の背景

2050年のかーボンニュートラルを目指した再生可能エネルギーの活用によるスマートグリット構築には、リチウムイオン電池 (Li-ion Battery, LIB)を始めとした二次電池のさらなる高エネルギー密度化が不可欠である。そのため、LIB用電解液の開発が盛んに行われており、中でも **3 mol L⁻¹ 以上の高濃度電解液** (Highly- Concentrated Electrolyte, HCE)が注目されている¹。HCE 中では全ての溶媒が Li⁺と配位しており(図 1)、この特殊構造が従来の商用 LIB 用電解液(Li 塩濃度 : 1 mol L⁻¹)と比較し、高い分解耐性や高速充放電性能、低い蒸気圧をもたらしている。さらに、最近では HCE の高い粘性による低伝導率を克服すべく、低粘度の不活性な非配位性溶媒で HCE を希釈した局所高濃度電解液(Localized Highly Concentrated Electrolyte, LHCE)の利用が提案されている(図 1)²。

LIB の高エネルギー密度化には、最も軽く、最も標準電極電位の低い **Li の負極への応用**が期待される³。しかし、HCE や LHCE 中で Li 電極を用いると、充電(電析)-放電(電気化学的溶解)の際、電極近傍における Li⁺を取り巻く溶媒和構造が不安定になる。その結果、電極表面形状に凹凸が生じ、最終的に **デンドライト形成**に繋がってしまう⁴。デンドライト成長した Li はセパレータを貫通し、電池内で内部短絡を引き起こし、発火事故を引き起こす主要因となり、実用化を妨げている。その解決には、Li 金属がデンドライト状に析出する要因、及びその形成メカニズムの理解が必須であるが、溶媒和構造と電析形態との関係を議論した研究例はほとんど無い。

本研究計画の着想に至った経緯

従来の Li 電析に関する研究は、表面皮膜(Solid-Electrolyte Interphase, SEI)解析やその制御に関するものであった。一方で、電解液中の Li⁺と溶媒との配位構造やその電極間の拡散現象に焦点を当てた研究例はごく僅かである⁵。特に Li⁺の拡散については、実電池内では正極と負極が厚さ数十 μm の薄いセパレータを介しているため、電解液中の拡散が端子電圧や Li 電析形態などに与える影響が過小評価されている。しかし、申請者らの研究グループによる過去の研究⁴から、高速充放電操作では、LIB 中に大電流を流すため、狭い電極間においても濃度場が形成されることが容易に想像される。また、Li と溶媒の複雑な配位構造も、Li⁺の拡散や SEI 形成に影響を与えると考える。したがって、電解液中の**拡散現象の理解なくしてデンドライト形成を議論することは不可能**である。電気化学反応に伴う電解液中の濃度場測定から得られた知見は、金属 Li を負極へ適用する足掛かりとなる。このような経緯の元、本研究計画を着想した。



図 1 Li⁺を取り巻く配位構造

参考文献

- [1] Yuki Yamada et al. *J. Electrochem. Soc.*, **162**, (14) A2406-A2423 (2015)
- [2] Soshi Saito et al. *J. Phys. Chem. B*, **120**, 3378-3387 (2016) [3] Dingchang Lin et al. *Nat. Nanotech.*, **12**, 194-206 (2017)
- [4] Akinori Miki et al. *J. Mater Chem A*, **9**, 14700-14709 (2021) [5] Go Kamesui et al. *Joule* (2022, Revised)

【研究計画】(続き) ※適宜概念図を用いるなどして、わかりやすく記入してください。なお、各事項の字数制限はありませんが、全体で2頁に収めてください。様式の変更・追加は不可。

(2) 研究目的・内容等

- ① 特別研究員として取り組む研究計画における研究目的、研究方法、研究内容について記入してください。
- ② どのような計画で、何を、どこまで明らかにしようとするのか、具体的に記入してください。
- ③ 研究の特色・独創的な点（先行研究等との比較、本研究の完成時に予想されるインパクト、将来の見通し等）にも触れて記入してください。
- ④ 研究計画が所属研究室としての研究活動の一部と位置づけられる場合は申請者が担当する部分を明らかにしてください。
- ⑤ 研究計画の期間中に受入研究機関と異なる研究機関（外国の研究機関等を含む。）において研究に従事することも計画している場合は、具体的に記入してください。

①研究目的、研究方法、研究内容

研究目的 金属電析における核形成モデルでは、溶液中をイオンが拡散し、電極表面で電子を得て吸着した原子が表面拡散をし、ステップやキンクに辿り着くことで核発生・結晶成長、デンドライトへと発達する。本研究では、反応の起点である拡散現象やそのイオン配位構造が、核形成やデンドライト成長、また SEI 皮膜形成に及ぼす影響を解明することを目的とする(図 2)。Li と他の金属に関する電析現象の類似性と特殊性を明確に区別し、デンドライト形成の本質を発見し、Li 金属のデンドライト形成学を確立することを最終目標とする。



図 2 本研究の全体イメージ

研究方法・研究内容 申請者は特別研究員として、下記の 3 項目に従い研究を実施する。

- **項目 1 : Li 電析中のカソード近傍における拡散現象のその場測定** 干渉法で Li^+ と非配位性溶媒の多成分系拡散挙動を観察し、ラマンマッピング法により干渉法測定の結果の妥当性を評価する。
- **項目 2 : Li 電析中のカソード表面における核成長過程のその場測定** 高速原子間力顕微鏡(高速 AFM)で電析初期に発生した核の解析を行い、デンドライト形成しやすい/しにくい要因を特定する。
- **項目 3 : 電析 Li や SEI 皮膜のナノスケール解析** 直交型 FIB-SEM による 3 次元構造観察、Cryo-TEM による微細構造観察、STEM-EELS と XPS と TOF-SIMS による析出物表面の成分分析から、電析形態と SEI 皮膜構造と拡散現象の相関関係について検討を行う。

②どのような計画で、何を、どこまで明らかにするのか

● **項目 1-1 : HCE 中における Li^+ 拡散のその場測定 (採用前～1年目前半)**

申請者は修士課程において、アノードとカソード近傍の拡散について個別に考察するため電極間の距離を 5 mm とし、電気化学反応中の濃度場を測定した。しかし、実電池内における電極間距離は数十 μm であり、充放電反応に伴う両電極間の拡散現象の統合的な議論が必要である。そこで、**電極間距離を以前の 10 分の 1 である 500 μm まで短縮し、実電池に近い環境を再現**(図 3)、電気化学反応中の Li^+ の拡散を**一波長干渉法**と**ラマンマッピング法**でその場観察する。干渉法で得られた濃度場から **Li^+ の拡散係数(D_{Li^+})**や**輸率(t*)**を、ラマンマッピング法では電解液中の Li^+ を取り巻く**溶媒和構造**について、両電極間における過渡的な変化を調査する。これらの情報は、項目 1-2 における二波長干渉法で得られるデータの比較対象とする。

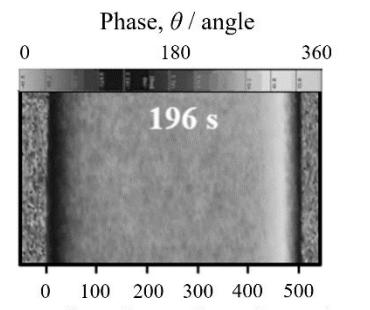


図 3 干渉法による濃度場の
その場測定例

● **項目 1-2 : LHCE 中における Li^+ と非配位性溶媒の拡散のその場測定 (1年目後半～3年目後半)**

LHCE 中では Li^+ と配位する溶媒に加え非配位性の溶媒が含まれているため、HCE と異なる拡散現象、すなわち**多成分系の拡散現象**をとらえる必要がある。そこで、LHCE 中における電気化学反応に伴う電極間での拡散現象を、**ラマンマッピング法**、及び**二成分の拡散挙動が観察可能な二波長干渉計**でその場測定する。二波長干渉計は、1 年目後半から申請者の外部受け入れ機関の〇〇に導入される。二成分の拡散により形成された濃度場から

D_{Li^+} や t^* 、溶媒和構造を調査し、HCE のデータと比較することで、電析反応に伴う多成分系の拡散現象について考察する。また、電解液組成、印加電圧・電流密度などを変数とし、デンドライト形成しやすい/しにくい要因を調査する。

●項目2：高速AFMを用いたHCEやLHCE中の電析初期過程のその場測定（2年目前半～3年目後半）

Li電析の理解には、電析初期のナノ領域での核生成過程に関する知見が不可欠である。しかし、今までの走査型プローブ顕微鏡では、刻々と変化する電極反応に追従する事が困難であった。そこで、申請者の所属研究室の高速AFMを活用する。過去に銅の核発生の観察に成功しており(図4)⁶、その技術を活かすことでLiでも同様な成果が期待できる。具体的には、HCE及びLHCE中で定電流電解を行い、銅単結晶上にLiを析出させる。電流密度を変数として核発生数やそのサイズをプロットし、デンドライト成長に繋がる析出表面状態を調査する。

また、項目1で得られた溶媒和構造と電極表面濃度との関係も議論する。

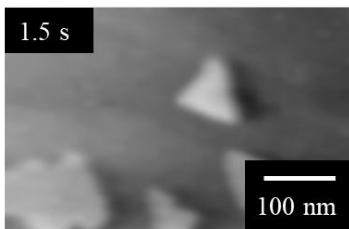


図4 銅電析の高速AFM
観察例

●項目3：電析LiやSEI皮膜のナノスケール解析（採用前～3年目後半）

項目1～2と並行し、HCEやLHCE中における電気化学反応に伴い形成された電析物の解析を実施する。電析形態の観察はFIB-SEMとCryo-TEM、SEI皮膜解析はSTEM(図5)⁴、EELS、XPS及びTOF-SIMSで実施する。これらの実験と解析については項目1～2と照合する形をとる。電極近傍の溶媒和構造や電解液組成、 D_{Li^+} や t^* が電析形態やSEI皮膜に及ぼす影響を明らかにする。

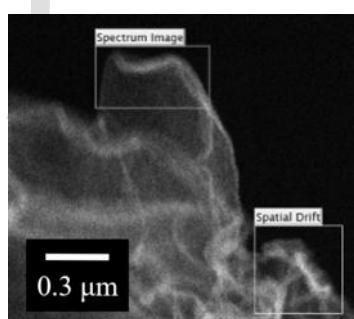


図5 電析LiのSTEM
観察例

③研究の特色・独創的な点

本研究の特色 本研究の特色は以下の2点である。

1. Li電析メカニズムの解明に電解液中の拡散現象の観点から挑戦する点
2. HCEやLHCE中におけるLi電析の研究へ適用された例がない高速AFMや二波長干渉計を用いる点

先行研究との比較 Li金属の二次電池負極への適用に関する研究は「サイクル特性向上」と「電析形態の調査」に関するものが大半を占め、申請者が計画した電解液中の拡散現象に焦点を当てた研究例はごく僅かである⁷。また、二波長干渉計を用いた多成分系の拡散現象や、高速AFMを用いてHCEやLHCE中の電析初期過程に焦点を当てた研究は、申請時点で一例も報告されていない。ここで申請する研究は、Li金属の電析反応機構について、溶液側の拡散現象から核発生、結晶成長への形態遷移過程にまで焦点を当てたものであり、「Liデンドライト形成学」の確立を目指す、学術的に非常に意義の高いものであると言える。

本研究の完成時に予想されるインパクトと将来の見通し Liのデンドライト形成メカニズムが解明されることで、Li硫黄電池や金属Li二次電池など、Liを負極に用いた次世代蓄電池の実現に向けて大幅な前進が期待される。本研究が基礎となり、カーボンニュートラル実現に大きく貢献できると確信する。

④申請者が担当する部分と⑤〇〇での研究従事計画

項目1～3について、申請者がすべて担当する。指導教員の□□准教授から指導を受け、〇〇の△△主任研究員との共同研究により実験を遂行する。研究遂行にあたり、西川主任研究員の管理する干渉計、及び〇〇の電池材料分析用装置群を活用する。当装置群の多くは、大気非暴露かつ冷却状態で測定可能である。これらの機能は、大気下で扱えないLi金属の研究の際、非常に重要である。露点-90℃の乾燥空気を供給するスーパードライルームも利用可能であり、極低濃度水分下における実験環境も整っている。

参考文献

[6] T. Yoshioka et al. *Electrochim Acta*, **302**, 422-427 (2019) [7] Kei Nishikawa et al. *J. Electroanal Chem.*, **661**, 84-89 (2011)

3. 人権の保護及び法令等の遵守への対応

※本項目は1頁に収めてください。様式の変更・追加は不可。

本欄には、「2. 研究計画」を遂行するにあたって、相手方の同意・協力を必要とする研究、個人情報の取り扱いの配慮を必要とする研究、生命倫理・安全対策に対する取組を必要とする研究など指針・法令等（国際共同研究を行う国・地域の指針・法令等を含む）に基づく手続が必要な研究が含まれている場合、講じる対策と措置を記入してください。

例えば、個人情報を伴うアンケート調査・インタビュー調査、行動調査（個人履歴・映像を含む）、国内外の文化遺産の調査等、提供を受けた試料の使用、侵襲性を伴う研究、ヒト遺伝子解析研究、遺伝子組換え実験、動物実験など、研究機関内外の情報委員会や倫理委員会等における承認手続が必要となる調査・研究・実験などが対象となりますので手続の状況も具体的に記入してください。

なお、該当しない場合には、その旨記入してください。

該当なし。

札幌大学