

令和元年6月11日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K21030

研究課題名(和文) 電極界面の新規in situ分光計測法によるLiイオン電池の負極SEIの挙動解明

研究課題名(英文) in situ observation of electrolyte/electrode interface of electrochemical systems by sum-frequency generation vibrational spectroscopy

研究代表者

岩橋 崇 (Iwahashi, Takashi)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：30402423

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：生活に欠かせない蓄電デバイスを扱う電気化学の分野で、電解液/電極界面は電気化学反応場となる根源的なナノ領域であり、その複雑な微視的挙動の理解は当該分野の基礎・応用に跨る基本的な要請の一つである。本研究では表面・界面敏感な振動分光である赤外-可視和周波発生振動分光(SFG)を用いて電解液/電極界面構造の直接計測手法を確立し、これをLiイオン電池系を含む様々な展開することで(1)Li塩添加によるイオン液体電解液系における電気化学安定性向上や(2)イオン吸着・脱離挙動のヒステリシス挙動のメカニズム解明にかかわる重要な知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電池などの様々な電気化学デバイスの機能性を決定づける「電解液/電極界面構造の直接計測手法の確立」はデバイスの機能性発現メカニズムの理解の一助となり、性能改善に向けた新たなデバイス設計指針の立案に繋がる事が期待される。また、これまでの電気化学デバイス評価では全く考慮されていなかった「電解液/電極界面におけるイオン吸着・脱離の電位応答ヒステリシスの理解」は、デバイス評価の精度改善に寄与するだけでなく、電気化学の教科書における当該項目の記述内容の更新に繋がる可能性もあり、電気化学の分野における基礎・応用双方に跨り波及効果の高い成果であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Ion adsorption/desorption at electrolyte/electrode interfaces is of fundamental importance in electrochemistry due to its critical role in the electrochemical reactions. Therefore, in situ observation of the microscopic structure and environment at the electrolyte/electrode interfaces is crucial for further understanding of the functionality of electrochemical systems.

In this study, we developed the in situ observation techniques of electrolyte/electrode interface by using sum-frequency generation vibrational spectroscopy (SFG). We employed the electrochemical SFG method for various electrolyte/electrode systems including Li ion battery-related systems and revealed the mechanisms of (i) Li salt addition effect on the electrochemical stability enhancement of ionic liquid/electrode systems and (ii) ion adsorption/desorption hysteresis at the electrolyte/electrode interfaces.

研究分野：物理化学

キーワード：電気化学 電気二重層 電極界面 和周波発生振動分光 SFG Liイオン電池 イオン液体 ヒステリシス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

生活に欠かせない蓄電デバイスを扱う電気化学分野で、電解液/電極界面は電気化学反応場となる根源的なナノ領域であり、その複雑な微視的挙動の理解は当該分野の基礎・応用に跨る基本的な要請の一つである。例えば、最も重要な実用電池の一つである Li イオン電池は電極表面に形成される電気二重層 (electric double layer; EDL) や固体電解質被膜 (solid electrolyte interphase; SEI) がその安定な充放電特性に大きく貢献することが知られている。顕微鏡・分光法など各種 *ex situ* 計測から、SEI は電解液の還元分解にて形成され、SEI が Li イオンのみを通過させることで、負極表面における電解液の更なる還元分解を防止すると考えられている。一方、その役割の起源である SEI の微視的構造や EDL におけるイオン・溶媒分子の吸着・脱離・反応挙動の理解には、充放電時における電極/電解液界面の *in situ* 計測が必須である。

また、近年無溶媒電解液系を中心として様々な電気化学系における EDL 構造の電位応答にヒステリシス挙動が観測されている。これまで EDL 構造の検討には一般に Gouy-Chapman-Stern モデルなど古典的な理論モデルに基づく電気化学解析が行われてきたが、既存モデルでは EDL 構造の電位応答ヒステリシスを説明することができない。すなわち、これまでの古典モデルでは EDL 構造の電位応答を正しく検討できていなかった可能性があり、より正確な EDL 構造の電位応答評価には EDL 構造の電位応答の *in situ* 計測の必要性が指摘されている。

2. 研究の目的

上記背景から、申請者は実用系を含む様々な電気化学系の電解液/電極界面構造・環境の電位応答の理解を目的として、表面・界面敏感な振動分光法である赤外-可視和周波発生振動分光法 (IR-visible sum frequency generation vibrational spectroscopy; SFG) を用いて電解液/電極界面に形成される SEI や電気二重層の *in situ* 計測を図る。実用系においては Li イオン電池関連の電気化学系にかかわる諸問題の解決 (イオン液体電解液への Li 塩添加効果や負極 SEI の挙動の解明) のため、既存の電気化学 SFG 分光セルを用いたモデル系の SFG 計測および実用系を再現可能な新規分光セルの開発を行う。

また、EDL 構造の電位応答ヒステリシスの解明を目的として、無溶媒電解液系をはじめとした様々な電解液/電極界面におけるイオン吸着・脱離ヒステリシス挙動を電気化学 SFG にて直接計測を試みる。SFG で得られた EDL 構造の電位応答の実測データと古典モデル計算による EDL 構造の電位応答予測とを比較することで電位応答ヒステリシス要因の理解を図る。

3. 研究の方法

本研究では表面・界面敏感な振動分光である SFG を用いることで実用電池系を含む様々な電気化学系の電解液/電極界面の微視的構造・環境の電位応答を計測する。SFG は物質表面に赤外光 (ω_{ir}) と可視光 (ω_{vis}) を照射した際に発生する和周波光 ($\omega_{sf} = \omega_{vis} + \omega_{ir}$) を観測する分光法 (図 1 左) であり、二次非線形光学効果を利用することから反転対称中心を有さない表面・界面のみ活性となる。また、入射赤外光の波数が界面分子の基準振動周波数と一致した際に SF 光が共鳴増大 (図 1 右) することから、入射赤外光の波数を掃引することで物質表面・界面の振動スペクトルを計測することができる。

実際の SFG 計測では三電極系を基本とした電気化学 SFG 分光セル (図 2) を用いて電解液/電極界面からの SF シグナルを計測する。なお、現行の分光セルでは実用電池系の再現が困難であるため、裏面反射型電気化学 SFG 分光セルの新規設計・開発も行う。

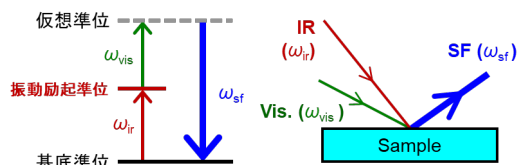


図 1. SFG の概要 (左) とエネルギーダイアグラム (右)

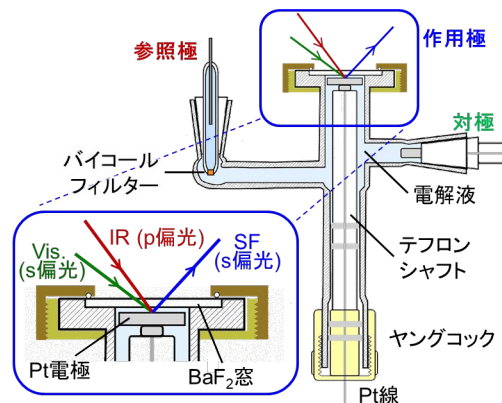


図 2. 電気化学 SFG 分光セル

4. 研究成果

イオン液体/Pt 電極界面における Li 塩添加効果:

イオン液体の Li イオン電池の電解液への応用において、負電位側の電気化学安定性の問題から炭素電極など高負電位を要する一部の負極材の適用が困難と指摘されてきた。近年 1-ethyl-3-methylimidazolium bis-(fluorosulfonyl)amide ([C₂mim][FSA]; 図 3) など一部のイオン液体に Li 塩を添加することで負電位側の電位窓が大幅に拡張され、Li イオン電池用途のイオン液体電解液の可能性が広がった。一方、1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)-amide ([C₂mim][TFSA]; 図 3) などのイオン液体では Li 塩添加による電位窓拡張効果が十分発現しない等、

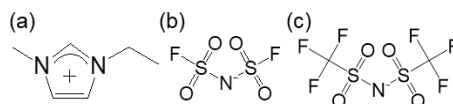


図 3. (a) [C₂mim]⁺、(b) [FSA]⁻、(c) [TFSA]⁻ の構造

そのメカニズムについては不明な点が残されていた。そこで、電気化学 SFG 計測を用いて Li 塩添加イオン液体/Pt 電極界面構造の電位応答を評価し、電位窓拡張と電極界面構造の相関を検討した。特に Li 塩添加効果が高い[C₂mim][FSA]と低い[C₂mim][TFSA]とで Pt 電極界面構造における Li⁺の影響を比較することで、電位窓拡張の発現メカニズムの解明を試みた。

図 4 に Li 塩添加有無における[C₂mim][FSA]/Pt 系と[C₂mim][TFSA]/Pt 系のリニアスイープボルタンメトリ (LSV) の結果を示す。双方とも Li 塩添加系にて負電位側における電位窓の拡張が見られるが、[C₂mim][FSA]/Pt 系の方が電位窓の拡張効果が高いことが分かる。

図 5 に Li 塩添加有無における[C₂mim][FSA]/Pt 界面の SFG スペクトルの印加電位依存性を示す。アニオン吸着種由来の 1225cm⁻¹ 付近のピークが Li⁺無の系では -1.5V で消失するが Li 塩添加有の系では -2.5V で消失した。これは電極表面に Li⁺が存在することで負電位印可時に [FSA]⁻アニオンの脱離が阻害されることを示す。一方、-2.5V より負電位ではアニオン脱離後も電極表面に残存する Li⁺が静電反発により [C₂mim]⁺カチオンの吸着を妨げて還元反応を阻害し、結果として系の負電位側の電気化学安定性が向上したと解釈できる。

なお、[C₂mim][TFSA]/Pt 界面の SFG スペクトルにおいても同様に Li⁺による負電位印加時の [TFSA]⁻アニオン脱離の阻害が観測されたが、アニオン由来の SF ピーク位置の電位依存性とサイクリックボルタンメトリ (CV) にて観測された Li アンダーポテンシャル析出 (Li-UPD) の電流値の比較から、[C₂mim][TFSA]/Pt 電極界面における Li⁺濃度が[C₂mim][FSA]と比較して低いことが示唆された。すなわち、[C₂mim][TFSA]/Pt 系では負電位印加時の Pt 電極表面の Li⁺濃度が低いいため還元されやすい [C₂mim]⁺カチオンの吸着が十分阻害されず、結果として Li 塩添加による負電位側の電気化学安定性向上の寄与が小さいことが示唆された。

電解液/電極界面における電気二重層構造の電位応答ヒステリシスの検討：

電気化学反応場を構築する電解液/電極界面は電気化学デバイスの機能性を決定づける重要なナノ領域であり、当該界面に形成される電気二重層 (EDL) は近傍イオンの挙動を支配し、系の電気化学特性を特徴づける。一般に Gouy-Chapman-Stern モデルなど古典的な理論モデルに基づく電気化学解析から電気二重層構造が検討されてきた。一方、近年 SFG など界面敏感な振動分光による電気二重層の微視的構造研究[W. Zhou et al., *Electrochem. Comm.*, 2009.]から、既存モデルで説明できない電気二重層構造の電位応答ヒステリシスが系の電気化学特性に寄与することが見出された。これは電気二重層構造の電位応答をモデル解析する上でイオン吸着・脱離に要する過電圧を新たに考慮する必要性を示唆する。よって、イオン吸着・脱離の過電圧の定量評価は電気二重層構造のヒステリシス挙動を説明する新たな理論モデル構築に重要だが、その研究例は皆無である。そこで、電気化学 SFG と古典モデル解析を組み合わせることでイオン吸着・脱離に要する過電圧を評価し、電位応答ヒステリシス要因の検討を行った。

図 6 はイオン液体[C₄mim][FSA]/Pt 系におけるアニオンの SFG スペクトルの電位依存性を示す。-1.0V 印加時は電位掃引報告「正→負」と「負→正」でスペクトル形状が大きく異なることから、この系の電気二重層は電位応答ヒステリシスを呈することを示す。図 7 は 1230cm⁻¹ のピークの SF シグナル強度と理論モデルから算出した EDL 中のアニオン数密度との電位応答の比較を示す。理論モデル曲線と SF シグナルのアニオン脱離曲線 (正→負)/アニオン吸着曲線 (負→正) の電位シフトは各々 -1.4V/+0.3V と見積もられ、すなわち

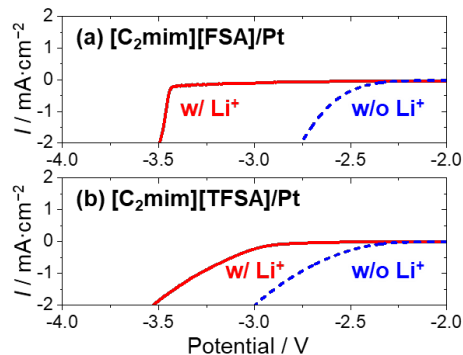


図 4. Li 塩添加有無における(a) [C₂mim][FSA]/Pt 系と(b) [C₂mim][TFSA]/Pt 系の LSV

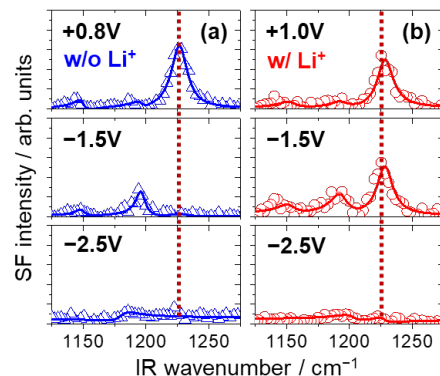


図 5. (a) Li 塩添加無、(b) Li 塩添加有の [C₂mim][FSA]/Pt 界面における SFG スペクトルの印加電位依存性

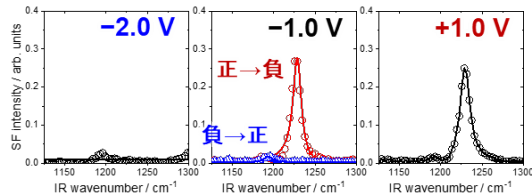


図 6. (左) -2.0V、(中央) -1.0V、(右) +1.0V 印加時の[C₄mim][FSA]/Pt 界面の SFG スペクトル

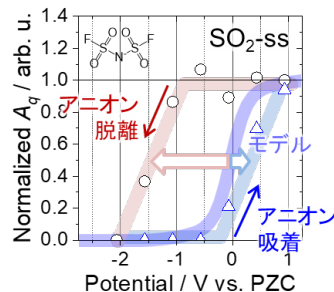


図 7. アニオンの SF シグナルと理論モデル計算によるアニオン数密度の電位応答の比較

過電圧はアニオン脱離過程が大きいことが示された。本系の他に $[C_4mim]^+$ カチオンを有する種々の電解液/Pt電極界面構造における電位応答ヒステリシスを評価したところ、共通して過電圧はアニオン脱離過程の方がアニオン吸着過程より大きいことが分かった。これは、 $[C_4mim]^+$ カチオンを有する電解液系におけるヒステリシス挙動の主要因はアニオン吸着の安定化エネルギーである可能性が示された。

実用電池構造の構築可能な裏面反射型電気化学 SFG 分光セルの開発：

図 8 に示す実用電池構造を構築可能な SFG 分光セルの新規設計・開発に向けて、裏面反射条件での電解液/電極界面における SFG 計測の条件最適化を行った。現状では「1. BaF₂窓材表面への Pt 電極蒸着技術」、「2. 裏面反射条件における Pt 電極薄膜/電解液界面の SFG 計測技術」の確立に至った。また、「3. 裏面反射条件における炭素電極/電解液界面の SFG 計測技術」については SF シグナルの観測に成功したが現状データの再現性が低く、炭素電極の製膜条件制御の検討を要する。現在は精度の高い炭素電極成膜技術の検討を行っており、並行して既に確立済である上記 1・2 にて作成した分光セルにてモデル Pt 電極表面における SEI の挙動評価も進めている。

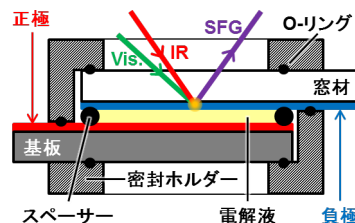


図 8. 裏面反射型電気化学 SFG 分光セル構造の概念図

5. 主な発表論文等

研究成果 1「イオン液体/Pt電極界面における Li 塩添加効果」については雑誌論文 4 にて報告し、研究成果 2「電解液/電極界面における電気二重層構造の電位応答ヒステリシスの検討」についても論文を現在執筆中である。その他、イオン液体電解液関連の研究成果を雑誌論文 2・3、有機電子材料関連の研究成果を雑誌論文 1 にて報告した。また、本研究に関連する学会発表は 28 件に上り、積極的な対外発表を行った。

〔雑誌論文〕(計 4 件)

1. “Impact on electronic structure of donor/acceptor blend in organic photovoltaics by decontamination of molybdenum-oxide surface” Y. Ito, K. Akaike, T. Fukuda, D. Sato, T. Fuse, **T. Iwahashi**, et al., *J. Appl. Phys.* 査読有, **123**, 205501 (2018).
2. “和周波分光を用いたイオン液体埋没界面の計測” **岩橋崇**ら. *分光研究*, 査読有, **65**, 285 (2017).
3. “Ionic liquid-based electrolytes containing surface-functionalized inorganic nanofibers for quasi-solid lithium batteries” T. Yuuki, Y. Konosu, M. Ashizawa, **T. Iwahashi**, et al., *ACS Omega*, 査読有, **2**, 835 (2017).
4. “IV-SFG studies on the effect of Li⁺ in extending the electrochemical window at the Pt[$[C_2mim][FSA]$] interface” **T. Iwahashi**, et al. *Electrochem. Commun.*, 査読有, **72**, 54 (2016).

〔学会発表〕(計 28 件)

1. **岩橋崇**ら, “希釈電解液/Pt電極界面における電位応答ヒステリシスのイオン種依存性の研究” 電気化学会第86大会, 2019年3月
2. **岩橋崇**ら, “イオン液体/Pt電極界面における電位応答ヒステリシスのイオン種依存性の研究” 日本化学会第99春季年会, 2019年3月
3. **T. Iwahashi** et al, “IV-SFG Studies on the Effect of Li⁺ in Improving the Cathodic Stability at the Interfaces of Pt Electrode and Ionic Liquids” The 6th Asian-Pacific Conference on Ionic Liquids & Green Processes, 2018年11月
4. **岩橋崇**ら, “Li塩添加によるイオン液体/Pt電極系の電位窓拡張と電極界面構造の相関” 第9回イオン液体討論会, 2018年10月
5. **岩橋崇**ら, “Li塩添加によるイオン液体/Pt電極系の電位窓拡張と電極界面構造の相関” 2018年電気化学秋季大会, 2018年9月
6. **岩橋崇**ら, “イオン液体/Pt電極界面における電位応答ヒステリシスのイオン種依存性の研究” 第12回分子科学討論会, 2018年9月
7. **岩橋崇**ら, “二成分系イオン液体/Pt電極界面におけるアニオン共吸着状態の研究” 電気化学会第85大会, 2018年3月
8. **岩橋崇**ら, “有機溶媒で希釈されたイオン液体/Pt電極界面における電位応答ヒステリシスの研究” 日本化学会第98春季年会, 2018年3月

9. **岩橋崇**ら, “有機溶媒で希釈されたイオン液体/Pt電極界面における電位応答ヒステリシスの研究” 第8回イオン液体討論会, 2017年11月
10. **岩橋崇**ら, “有機溶媒で希釈されたイオン液体/Pt電極界面における電位応答ヒステリシスの研究” 2017年電気化学秋季大会, 2017年9月
11. **岩橋崇**ら, “有機溶媒で希釈されたイオン液体/Pt電極界面における電位応答ヒステリシスの研究” 第11回分子科学討論会, 2017年9月
12. **岩橋崇**, “イオン液体/Pt 電極界面におけるイオン吸着脱離挙動の電位応答ヒステリシス” 分子研研究会：不均一なゆらぎとその周辺の科学（招待講演）, 2017年7月
13. **岩橋崇**ら, “有機溶媒で希釈されたイオン液体/Pt電極界面における電位応答ヒステリシスの研究” 電気化学会第85大会, 2017年3月
14. 三輪祐次郎, **岩橋崇**ら, “IV-SFG 法を用いたイオン液体/Pt 電極界面構造の Li⁺添加効果に関する研究(II)” 日本化学会第97春季年会, 2017年3月
15. 三輪祐次郎, **岩橋崇**ら, “IV-SFG 法を用いたイオン液体/Pt 電極界面構造の Li⁺添加効果に関する研究(II)” 第7回イオン液体討論会, 2016年10月
16. 三輪祐次郎, **岩橋崇**ら, “IV-SFG 法を用いたイオン液体/Pt 電極界面構造の Li⁺添加効果に関する研究(II)” 第10回分子科学討論会, 2016年9月
17. **岩橋崇**ら, “和周波発生振動分光で見たイオン液体の表面・界面ナノ構造” 第6回光科学異分野横断萌芽研究会（招待講演）, 2016年8月

など。

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年：
 国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 取得年：
 国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.op.titech.ac.jp/lab/ouchi/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）:

(2)研究協力者

研究協力者氏名:

ローマ字氏名:

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。