

令和 4 年 6 月 27 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02816

研究課題名(和文)被膜フリー界面構築による卑金属電気化学の革新

研究課題名(英文)Electrochemistry of less-noble metal with surface layer-free interphase

研究代表者

松井 雅樹 (Matsui, Masaki)

北海道大学・理学研究院・教授

研究者番号：70639210

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：還元安定性に優れた電解質溶液を用いることで、被膜形成のない環境下で金属リチウムの電析を行い、立方体状に形状の制御されたリチウム金属の電析が可能であることを見出した。さらに、基板に真空蒸着によってリチウム金属薄膜を形成することによって、析出するリチウムの基板への密着性が向上し、緻密で平滑なリチウム金属の析出が可能であることを見出した。さらに、各種金属薄膜を検討した結果、マグネシウム金属を蒸着した場合に、基板面内方向への結晶成長が著しく促進され、緻密で均一かつ平滑なLi金属の電析を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で検討を行ったリチウム金属電析は、金属負極の本質的な課題である、全く同じ形状に繰り返し溶解・析出する反応を実現するための基礎的な検討である。今回の検討で、基板とリチウムとの密着性を向上することにより、緻密かつ平滑なリチウム金属電析が可能であることを確認した。今後、基板とリチウムとの密着性を定量的に比較することで、溶解析出反応を蓄電池に利用するための材料設計の指針を明らかにする予定である。

研究成果の概要(英文)：Cubic-shaped lithium metal anode is formed via electrodeposition process using a surface layer-free electrolyte solution. Surface modification of the copper substrate via vapor deposition of lithium metal improves the adhesion of electrodeposited lithium metal resulting in the formation of the dense and smooth lithium metal. Magnesium metal also improves the adhesive properties of the electrodeposited lithium metal.

研究分野：化学

キーワード：卑金属電析 SEI被膜 密着性 ファセット面

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池は、携帯機器や電気自動車用の蓄電池として広く普及している。リチウムイオン電池は、他の蓄電池と比較して高い作動電圧を示す点が最大の特徴であるが、この高い電圧は、グラファイト負極の平衡電位が極めて低いことによって実現される。本来、可逆性の高い反応を得るには、電解質溶液の分解などの副反応を抑制する必要があるが、リチウムイオン電池のグラファイト負極やリチウム金属電極の平衡電位は、電解液が熱力学的に安定な電位範囲より卑な電位であり、電極表面で電解液は容易に還元分解する。電解液が容易に還元分解するにもかかわらず、グラファイトやリチウム金属が高い可逆性を示す理由として、電極の表面に電解液の還元分解生成物によって Solid Electrolyte Interphase (SEI) と呼ばれる“イオン導電性を持つ不動態被膜”が形成され、速度論的に副反応が抑制されることが古くから知られている (Peled, *J. Electrochem. Soc.*, **126** 1979)。また、2000 年代初頭頃の実用蓄電池の開発においては、電解液中の他の成分より容易に分解し、安定な SEI 被膜を生成する添加剤が広く検討され、今日市販されている全てのリチウムイオン電池の電解液には、Fluoroethylene Carbonate(FEC)などの添加剤が含まれている。さらに、次世代蓄電池として注目されている、リチウム金属電池の研究では、ウイスキー状のリチウムの析出が、蓄電池への応用に向けた最大の課題とされているが、均一で安定な SEI 被膜を形成することで、ウイスキー状の析出を抑制できると考えられている。

一方、申請者がこれまでに精力的に研究を行ってきたマグネシウム金属負極については、電解液の還元分解によって電極表面が完全に不動態化されてしまうことから、良好な SEI 被膜の形成が困難である。従って、マグネシウム金属負極で良好な可逆性を得るためには、還元安定性の高い電解液によって被膜生成を抑制する必要がある。また、マグネシウム金属負極では、リチウム金属と比較してウイスキー状の析出が極めて起こりにくく、さらに溶解析出反応のクーロン効率がほぼ 100 % である (Matsui, *J. Power Sources*, **196** 2011) ことから、次世代蓄電池の高容量負極として期待されている。

本研究は、上述したリチウム金属およびマグネシウム金属電極の電極 / 電解液界面の構造と電気化学挙動の違いから『SEI 被膜は本当に必要なのか?』という問いに基づくものである。

2. 研究の目的

本研究では、これまで安定な SEI 被膜の存在が重要な役割を果たすと考えられてきたリチウム金属やナトリウム金属表面に被膜を極限まで低減した“被膜フリー界面”を意図的に構築し、その界面の描像を明らかにすると共に、その電気化学挙動解析を通じて、新たな電極 / 電解液界面モデルを提案することを目的としている。

本研究は、従来の蓄電池材料の研究で検討されてきた“SEI 被膜の安定化”という材料設計の思想とは逆のアプローチでの検討であり、極めて独自性の高い研究内容であると言える。一方で、さらに、被膜フリー界面と安定な SEI 被膜の存在する界面とを系統的に比較することで、SEI 被膜の描像と、SEI 被膜本来の役割およびトレードオフに関する基礎的な知見が得られるものと考えられる。

3. 研究の方法

本項目では、被膜フリー界面を実現するための電解質溶液設計を行う。電解液の設計思想は、マグネシウム系電解液設計のアナロジーに基づく。これまでの検討で、 $2.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiBH}_4$ THF 溶液を用いることで、 0.0 V vs. Li においても SEI 被膜がほとんど生成しない界面が実現できていることを既に確認している。本研究では析出したリチウムの表面形態観察や XRD による結晶構造解析を通じて、リチウム金属の結晶成長について調査を行った。

また、析出するリチウムと Cu 基板との密着性向上のための表面処理として、Li 金属蒸着および Mg 金属蒸着を検討した。

4. 研究成果

電解質溶液として、 $2.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiBH}_4$ THF 溶液を用いたところ、立方体状の析出物が得られることを発見した。これは粒子の表面の大部分が熱力学的に安定な(100)面をファセット面として持つ粒子であると推定され、被膜フリー界面によってリチウム金属の結晶成長モードが変化したことを示すものである。また、この電解液中では EQCM および *in situ* FTIR 測定によって、SEI 被膜の生成がないことを確認している。以上の結果は、被膜フリー界面がリチウム金属の電析挙動を大きく変化させるという仮説を支持するものである。

更に、ロールプレスによって、(100)配向させたリチウム金属箔からのリチウム溶解反応をさせたところ、同じく(100)面がファセット面として現れ、面内にランダムに溶解することが確認された。この結果は、 LiBH_4 溶液中での溶解析出の際に、リチウム金属表面が常に(100)面を維持することを示しており、溶解析出の方位を完全に制御することが可能であることを示唆している。析出する立方体状の粒子の粒径は、電流密度の増加とともに、小粒径化することから、水溶液中での金属電析と同様被膜のない固液界面での電析によって、熱力学的に最も安定な結晶面が常

にファセット面として露出することが確認された。

ファセット面の制御が可能であることを見出した一方で、析出したリチウムが簡単に基板から剥離するという課題が残るため基板の表面処理による密着性向上を試みた。まず、リチウム金属蒸着を行い固固ホモ界面上への電析を試みたところ、 0.1 mAcm^{-2} 以下の電流密度では、完全に緻密なリチウム膜の電析が可能であることを確認した。

一方、銅とリチウムとの両方と合金化可能であるアルミニウムを蒸着したところ、析出するリチウム粒子の粗大化が確認された。これは、初期に生成した Li-Al 合金部分に優先的にリチウムが析出し粒成長することを示唆している。一方、わずかにリチウムとの合金化するマグネシウムを蒸着した場合、電析したリチウムは平滑な平面上に結晶成長する様子が確認された。これは、析出したリチウムと蒸着マグネシウムとの親和性が高いことを示唆しており、今後接触角測定などを通じてマクロ物性との関係を明らかにする。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sonoki Hidetoshi、Matsui Masaki、Imanishi Nobuyuki	4. 巻 166
2. 論文標題 Effect of Anion Species in Early Stage of SEI Formation Process	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 A3593 ~ A3598
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/2.0191915jes	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Masaki Matsui	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Royal Society of Chemistry	5. 総ページ数 25
3. 書名 Magnesium Batteries Chapter 6 Mg Stripping and Plating at Magnesium Metal and Intermetallic Anodes	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------