

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：32612

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2023

課題番号：19K15682

研究課題名（和文）水晶振動子マイクロバランス法によるリチウム二次電池の電極反応解析

研究課題名（英文）Electrochemical quartz crystal microbalance measurements of the electrode reactions in lithium secondary batteries

研究代表者

芹澤 信幸（Serizawa, Nobuyuki）

慶應義塾大学・理工学部（矢上）・講師

研究者番号：60556885

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：電気化学水晶振動子マイクロバランス（EQCM）を用いて実用電池内部を模擬した環境での二次電池の高感度かつその場（in-situ）詳細反応解析を試みた。電池活物質を含む合剤を水晶振動子電極上に塗布することで、電解液中でも低抵抗で共振する電極を作製する手法を確立した。この電極を用いて、電池充放電反応に伴う電極の微小質量変化および合剤電極内部における電解液の局所的な物性変化のその場定量解析ができた。また、実用電池の内部環境を模擬して電極上にセパレーターが接触した状態でもEQCMを用いたその場反応解析に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電気化学水晶振動子マイクロバランス（EQCM）を用いた平滑電極上での電極反応解析は従来から行われていたが、本研究では二次電池の活物質を含む多孔性の電極を用いて、電解液の局所物性変化から電極内のリチウムイオン濃度分布を解析できた。さらに、この局所物性変化の寄与を考慮することで反応に伴う電極質量変化を定量的に解析できたことはEQCMを用いた新たな反応解析手法の観点で学術的な意義がある。また、実用電池内部と同様にセパレーターが押下された環境でも反応解析できたことは電池開発の観点で社会的波及効果がある。

研究成果の概要（英文）：The in-situ analysis of the charge-discharge reactions of rechargeable lithium batteries was investigated using an electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) under the simulated conditions of the inside of practical batteries. The prepared composite-coated quartz crystal electrode oscillated in organic electrolytes with a low resonance resistance. The changes in the electrode mass and the local physicochemical properties of the electrolyte in the composite electrode during the reactions were quantitatively analyzed by monitoring the resonance frequency and resistance of the electrode. These changes can be detected in the contact with a separator on the composite electrode, suggesting that EQCM can be applied to analyze the charge-discharge reactions under the simulated conditions of practical batteries.

研究分野：電気化学

キーワード：EQCM リチウムイオン電池 その場測定 電極質量変化 局所粘性率 共振 電極作製 合剤電極

1. 研究開始当初の背景

リチウム二次電池の充放電効率の向上、劣化機構の解明や高速充放電の実現には、電池内部で起こる充放電反応について詳細な反応解析が不可欠である。中でも、副反応や負極上に形成する固体電解質界面相（SEI）の解析には充放電に伴う電極質量変化を“その場”観測することが有効である。

また、充放電反応は電極上で進行する不均一反応であるため、電解液の電極近傍では Li^+ の濃度勾配が形成される。電解液中の Li 塩濃度は伝導率や粘性率を考慮して 1 mol L^{-1} 程度が最適な設計値とされているが、実際には充放電中の動的な濃度変化も考慮すべきである。

水晶板の両面に金属電極をコーティングした水晶振動子電極を用いた電気化学水晶振動子マイクロバランス（EQCM）は、電極反応に伴う水晶板のずり振動の共振周波数 f をリアルタイムに計測することで、ナノグラムオーダーの電極の質量変化を“その場”測定することが可能な手法であり、従来から金属めっきの解析手法として用いられてきた。また、水晶の発振のしにくさの尺度である共振抵抗値 R_{res} から電極に接触する流体の物性（粘性率 η と密度 ρ の積、 $\eta\rho$ ）を見積もることができる。研究代表者は、電解液の $\eta\rho$ が溶存化学種の濃度に依存して変化することに着目し、EQCMを用いて電極反応に伴う電解液の局所 $\eta\rho$ 変化を測定することで、電極近傍に形成する濃度分布を調べてきた[1, 2]。

二次電池の充放電反応をEQCMを用いて解析する場合、活物質を電極上に担持する必要がある。研究代表者は、活物質を含むスラリーを水晶振動子上に塗布して作製した合剤塗布電極を用いて充放電反応の“その場”解析を行なってきたが[3]、塗布量などの電極作製条件が測定に与える影響は明らかになっていなかった。さらに、充放電に伴う電極近傍の局所 Li^+ 濃度変化を反映していると考えられる R_{res} 変化の観測には成功していたが、 R_{res} の変化から濃度分布の推定には至っていなかった。また、電極質量を反映する f は電極近傍の局所 $\eta\rho$ 変化によっても変化するため、電解液の局所物性変化が重畳する際には電極質量変化の補正をする必要があるが[1]、合剤塗布電極を用いた場合には定量的な解析には至っていなかった。

従来のEQCMを用いた解析では水晶振動子を電解液中に浸漬するセル構成が一般的である。これに対して、実用二次電池は正負極がセパレーターを挟んで対向しており、セパレーターの密着が充放電反応におよぼす影響を従来セルでは評価できていなかった。このため、実用電池内部を模擬した反応解析のためには、電解液を含浸したセパレーターが振動子上に押下された条件で測定を行う必要があった。

2. 研究の目的

実用電池材料の充放電効率、劣化現象や電解液濃度分布をEQCMを用いて調べるためには、実用電池と同様に活物質、導電助剤および結着剤の合剤を水晶振動子に塗布して作製した電極を用いて測定する必要がある。しかし、膜厚などの電極作製条件が共振の可否や測定の定量性に与える影響についてはこれまで明らかになっていない。本研究では、共振や定量性への影響因子を明らかにして最適な電極作製条件を見出すとともに、実用電池と同等の条件で合剤塗布電極を作製し充放電反応の解析を行う。

また、電解液が含浸したセパレーターを振動子上に密着させた条件における合剤塗布電極の充放電反応の解析手法を確立し、実用電池内部を模擬した環境での二次電池の詳細反応解析を行う。

さらに、負極のサイクル特性に大きな影響を与えられているSEI形成反応のEQCMを用いた解析について、共振周波数に加えて共振抵抗変化の計測を組み合わせることで振動子応答へ影響する複数のパラメーターの分離解析を行う。

3. 研究の方法

チタン酸リチウム（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO）などの電池活物質、導電助剤および結着剤を含むスラリーを作製し、Alコート水晶振動子（基準周波数：9.1 MHz）に塗布、乾燥して合剤塗布電極を作製した。塗布量などの条件を変えて作製した合剤電極について、アドミッタンス解析を行い共振の可否を調べた。さらに、基準振動数に加えて三次高調波での共振も調べた。

作製した電極を用いてアルゴン雰囲気グローブボックス中で、対極および参照極に金属リチウムを用いた三電極式の密閉セルを組み立てた。電解液にはカーボネート系有機電解液を用いた。組み立てた密閉セルをグローブボックスから取り出し、恒温器中で充放電反応をEQCMにより解析した。

実用電池内部環境を模擬するため、セパレーターを合剤電極上に密着した条件での充放電解析を行った。グローブボックス中で、予め電解液を含浸したセパレーターを合剤電極上に置き、対極のリチウム箔で押下する密閉セルを作製した。組み立てた密閉セルをグローブボックスから取り出し、恒温器中で充放電反応をEQCMにより解析した。

4. 研究成果

(1) 合剤塗布電極作製手法の確立

活物質に LTO を用いて作製した合剤塗布電極の断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図 1 に示す. 前述の方法で水晶振動子上に合剤電極を均一に成膜することができた. 作製した合剤塗布電極の大気中および電解液中におけるアドミッタンス解析から得られた共振曲線 (横軸: 周波数, 縦軸: コンダクタンス) およびアドミッタンス線図 (横軸: コンダクタンス, 縦軸: サセプタンス) を図 2 に示す. 共振曲線のピークは共振周波数 f に対応し, 塗布量に応じて成膜前の Al コート水晶振動子と比べて f が低下した. また, 空気中と比べて電解液中では電解液の $\eta\rho$ 値を反映して f が低下しピークがブロードになった. アドミッタンス線図は大気中および電解液中ともにほぼ真円を描き, 作製した合剤塗布電極が電解液中でも共振していることがわかった. 使用する活物質の前処理, 混練方法や乾燥方法を変えて合剤塗布電極を作製し, 安定して低抵抗で共振する合剤塗布電極の作製方法を確立した. 一方で, 高感度での EQCM 解析が期待される三次高調波 (27 MHz) については, 大気中において共振する電極も電解液中では高抵抗となり安定に共振しないことがあった.

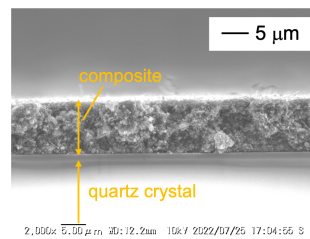


図 1 作製した合剤塗布電極の断面 SEM 像.

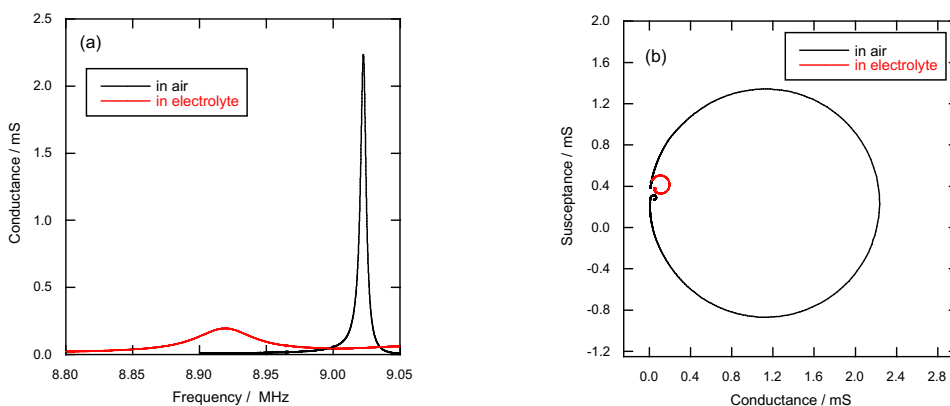


図 2 作製した合剤塗布電極の大気中および電解液中における (a)共振曲線および(b)アドミッタンス線図.

(2) EQCM を用いた充放電反応の解析

作製手法を確立した低抵抗な LTO 合剤塗布電極について, カーボネート系有機電解液中での充放電反応の解析を行なった. R_{res} は電気機械結合定数 k を含む比例定数を用いて溶液の $\eta\rho$ 値の平方根に比例することが報告されている[4]. k 値が測定温度域で一定と仮定し, 温度を変えて測定した R_{res} と予め粘性率計および密度計で測定した各温度での電解液の $\eta\rho$ 値との関係を図 3 に示す. 研究代表者が平板電極で見出しているのと同様に, 合剤塗布電極でもこの方法で直線関係が見られたことから, 充放電反応が進行する動的な界面での局所物性変化を EQCM で“その場”観測できる可能性が示された.

電解液に LiTFSA (TFSA⁻: bis(trifluoromethylsulfonyl)amide) を溶解した ethylene carbonate (EC) と dimethyl carbonate (DMC) の混合溶媒 (体積比 1:1) を用いた LTO 合剤塗布電極の定電流 Li⁺挿入反応に伴う EQCM 応答を図 4 に示す. 電位曲線 (図 4(a)) で 1.53 V 付近で進行する Li⁺挿入に伴い, f が概ね直線的に低下し (図 4(b)), Li⁺の挿入による電極質量の増加を反映していると考えられる. この時に観測された R_{res} 変化から, 図 3 の傾きに相当する係数を用いて電極近傍の局所 $\eta\rho$ 変化を解析すると, 図 4(c) のように Li⁺挿入に伴い $\eta\rho$ は低下し, 電流遮断後の開回路では初期値に向かって変化した. これは反応に伴う電極近傍での Li⁺濃度分布の形成と, 電流遮断後の解消を反映すると考えられる. 同様に, Li⁺脱離反応では f が上昇するとともに, $\eta\rho$ は反応中は増大し電流遮断後は初期値に向かって低下した. 従来研究では充放電反応に伴う R_{res} の計測にとどまっていたが[3], 低抵抗な合剤塗布電極の作製手法の確立と, R_{res} と電解液物性値の関係 (図 3) を用いることで, 充放電反応に伴う $\eta\rho$ 変化の“その場”解析に成功した. さらに, 粘性率計および

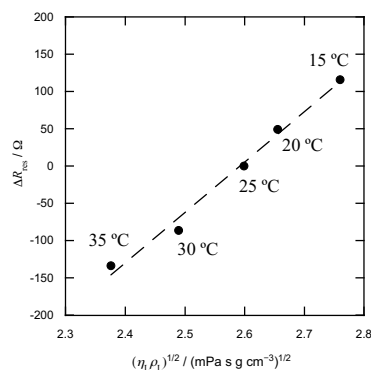


図 3 異なる温度での電解液の $\eta\rho$ 値と R_{res} の関係.

び密度計で測定した電解液中の Li 塩濃度と $\eta\rho$ 値の関係を用いることで、充放電反応に伴う濃度分布の形成と解消を解析することができた。この濃度分布はより低温ほど、より高電流密度ほど大きくなり、拡散の理論からの予測と一致したことから種々の条件において実用電池材料の充放電反応を EQCM を用いて解析できることが示唆された。

電極質量を主に反映する f は電極近傍の局所 $\eta\rho$ 変化によっても変化するため、電解液の局所物性変化が重畳する際には真の電極質量を解析するためには観測される見かけの f 変化を補正する必要がある[1]。観測された周波数変化から前述の電解液の局所 $\eta\rho$ 変化の寄与を差し引くことで、定電流で Li^+ 挿入中の f 変化はより直線的になり、電気量から求めた計算値と一致した (図 4(b))。特に充放電速度が速い場合、充放電に伴う電極質量変化を観測される見かけの f 変化から直接見積もると計算値との差が大きかったが、電解液の局所 $\eta\rho$ 変化の寄与を差し引くことで計算値と一致し、充放電および休止中における合剤電極の質量変化を定量的に解析することができた。

水晶振動子が平板電極の場合、 R_{res} 変化は電極近傍における電解液物性の変化を反映する。一方で、合剤塗布電極のように電解液が多孔性電極の内部に含浸する場合にどの領域の電解液物性を反映するのかは明らかになっていない。そこで、LTO 合剤電極の充放電を異なる攪拌条件下で EQCM を用いて解析すると、電流遮断後の開回路での R_{res} 変化には攪拌しても静置したときとの有意な差は観測されなかった。 R_{res} が合剤電極外側の電解液物性を反映する場合、攪拌によって開回路中における Li^+ 濃度分布の解消は速くなると予想されることから、観測される R_{res} 変化は合剤電極内部に含まれる電解液中の平均リチウム塩濃度を主に反映することが示唆された。

(3) 実用電池を模擬した内部環境での EQCM 解析

研究代表者はこれまでに平板の水晶振動子上にセパレーターを押下した条件でも水溶液中で金属の析出・溶解反応を EQCM で解析できることを明らかにしてきた[5]。本研究では、二次電池の内部環境を模擬して、合剤塗布電極上に電解液を含浸したセパレーターを密着させて充放電を行なった。図 4 に示したセパレーターが密着していない場合と同様に、電極質量変化を反映する f 変化と、電解液の局所濃度変化を反映していると考えられる R_{res} 変化が観測されたことから、セパレーターを密着させた条件でも合剤塗布電極の充放電反応について EQCM による解析が可能であることを明らかにした。

(4) EQCM を用いた負極上に形成する SEI の解析

リチウムおよび集電体金属上に形成する SEI について、通電中および休止中の共振周波数と共振抵抗値の同時モニタリングにより高感度で解析した。組成の異なる電解液中では性状の異なる SEI が形成しリチウム負極の可逆性に影響することが明らかになった。

<引用文献>

- [1] N. Serizawa, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, D503 (2009).
- [2] N. Serizawa, S. Seki, K. Takei, H. Miyashiro, K. Yoshida, K. Ueno, N. Tachikawa, K. Dokko, Y. Katayama, M. Watanabe, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1529 (2013).
- [3] N. Serizawa, K. Shono, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Power Sources*, **295**, 162 (2015).
- [4] H. Muramatsu, E. Tamiya, and I. Karube, *Anal. Chem.*, **60**, 2142 (1988).
- [5] N. Serizawa, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, and Y. Katayama, *Electrochemistry*, **86**, 250 (2018).

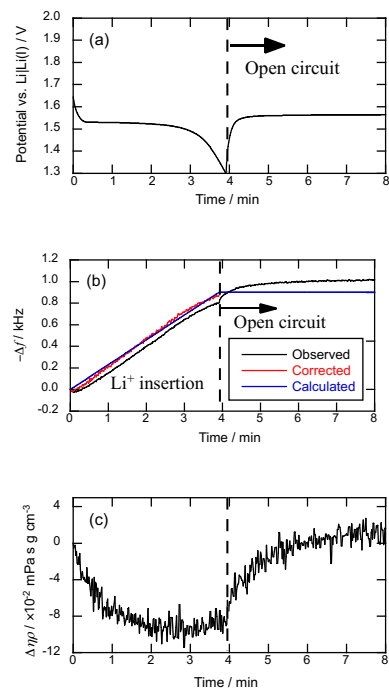


図 4 LiTFS/EC+DMC 中における LTO 合剤塗布電極の定電流 Li^+ 挿入時の EQCM 応答 (a) 電位, (b) 周波数変化および (c) 局所 $\eta\rho$ 変化。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 芹澤信幸
2. 発表標題 動的な電極/電解液界面における電解液局所物性のin-situ測定にもとづく電解液設計
3. 学会等名 第95回マテリアルズ・テラリング研究会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 近藤英恵, 芹澤信幸, 片山 靖
2. 発表標題 インピーダンス法水晶振動子マイクロバランスを用いたチタン酸リチウム合剤塗布電極内における電解液物性のその場解析
3. 学会等名 第63回電池討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 近藤英恵, 芹澤信幸, 片山 靖
2. 発表標題 インピーダンス法水晶振動子マイクロバランス測定によるチタン酸リチウム合剤塗布電極のその場充放電反応解析
3. 学会等名 第62回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 芹澤信幸
2. 発表標題 高温溶融塩・イオン液体中における電気化学反応の”その場”解析
3. 学会等名 関西電気化学研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Nobuyuki Serizawa, Shogo Ishimoto, Yasushi Katayama
2. 発表標題 In-Situ Analysis of the Solid-Electrolyte Interphase Formed in LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ and LiN(FSO ₂) ₂ Tetraglyme Solvate Ionic Liquids
3. 学会等名 240th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 芹澤信幸
2. 発表標題 電気化学反応に伴うイオン液体界面近傍での局所物性変化
3. 学会等名 2020年度イオン液体研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石本晶悟 芹澤信幸 片山 靖
2. 発表標題 水晶振動子マイクロバランス測定を用いた溶媒和イオン液体中におけるLi負極界面反応の解析
3. 学会等名 第52回溶融塩化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 芹澤信幸
2. 発表標題 イオン液体中での金属析出・溶解反応への 水晶振動子マイクロバランス (EQCM) 法の適用
3. 学会等名 電気化学会溶融塩委員会第200回記念定例委員会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔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
---------	---------