様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　３ 年　６ 月 １７ 日現在

機関番号：８２１０８

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：１８Ｋ０４９６５

研究課題名（和文）大容量金属負極のための超マイクロ電極を利用したリチウム金属の電析機構の解明

研究課題名（英文）Study of electrodeposition mechanism of Li metal by using a ultra-micro-electrode

研究代表者

西川　慶（NISHIKAWA, Kei）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：３０４５７８２４

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）：次世代二次電池の負極材料として有力な候補であるリチウム金属の電析反応機構の解明のため、超微小電極上でのリチウム金属電析実験を行った。電析されたリチウム金属の3次元構造解析を行い、リチウムイオン電池に汎用的に使われている電解液中において電析させたリチウムは均一な径を有する柱状の形態を有し、基板である銅表面に至るまで非常に密な構造を有することを確認した。その表面被膜に関しては、cryo-STEM-EELS分析によって、LiFを主成分とした厚さが 20～30nmの皮膜であることを確認した。本研究で積み重ねた測定ノウハウは、リチウム金属の電析形態および表面の被膜分析に有効に活用することが期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義
持続可能な社会実現のために、高性能二次電池は、エネルギーの高効率利用という意味で、非常に重要である。リチウム金属は、リチウムイオン電池の現行の負極を大きくしのぐ理論容量を有する材料で、実用化されることの意義は大きい。ただし、そのためには安全かつ長期間の利用が出来なければならない。本研究はこの課題解決のために、リチウム金属の基礎的知見を深めるためのものであり、将来のリチウム金属電池実現に資するものである。

研究成果の概要（英文）：Li metal is a very attractive candidate for next-generation Li batteries because Li metal has huge capacity. In this study, electrodeposition of Li metal was analyzed by using ultra-micro-electrode technique in order to understand the electrodeposition mechanism of Li metal. Three dimensional analysis for the electrodeposited Li metal was conducted by cryogenic focused ion beam (FIB) scanning electron microscope (SEM) system. The electrodeposited Li metal from 1M LiPF6-EC:DEC(1:1) electrolyte has very dense column shape with uniform diameter. The surface layer analysis was also conducted by cryo-STEM-EELS, and LiF rich surface layer with several tens nm is formed on the electrodeposited Li metal. These analysis technique is very important to discuss the relationship between the morphological variation of electrodeposited Li metal and surface layer characteristics.

研究分野：電気化学

キーワード：リチウム金属　電析　電池　結晶成長　超微小電極　電子顕微鏡観察

※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、研究者個人に帰属します。

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９（共通）

１．研究開始当初の背景

リチウム金属は 80 年代に二次電池負極として一時実用化されたものの、発火事故などが続き、また、グラファイト負極を利用したリチウムイオン二次電池の登場により、市販二次電池電極としては姿を消した。しかしながら、近年、より高容量、より高出力な二次電池への要求が非常に大きく、リチウム金属負極を再度二次電池へ実装したいという期待が高まってきた。そのためには、安全性に直結するデンドライト成長の抑制、および表面形態のコントロールが必要不可欠となってくる。リチウム金属の場合、表面（リチウム金属/電解液界面）に存在するとされる皮膜（SEI:solid electrolyte interphase と呼ばれる。）が重要視されており、この皮膜の存在が他の金属元素の場合との違いを際立たせている。これまでに非常に多くのリチウム金属表面の分析が行われており、その実態は明らかにされつつあるものの、未だ不明瞭な点も多いのが現状であった。

２．研究の目的

リチウム金属負極に関する研究は、二次電池という非常に需要の高いデバイスへ直結するテーマであるため、その詳細な物理化学現象を理解することなしに、経験的な知見に基づいて研究および開発が進められているという側面もあり、一部では基礎的知見が追い付いていないのが現状である。本研究では、そのような乖離を払拭すべく、超マイクロ電極上でのリチウム金属の電析現象をモデル系として採用し、SEI という複雑な皮膜が存在する界面において、核形成、結晶成長（デンドライト成長）への遷移過程を明らかにすることを目的とした。

３．研究の方法

申請者は、本研究の計画段階において、超マイクロ電極上でのリチウム電析に成功しており、この系がモデル電極として非常に優れていることを見出していた。本研究では、この超マイクロ電極をリチウム金属の電析現象解析のためのモデル電極として利用した。その利点を下記に示す。

(1)　電極へのリチウムイオンの供給が半球状拡散となり、平板電極に比べ、その影響を小さくできる。すなわち電解液のバルクリチウム塩濃度の影響を直接的に評価できる。

(2)　電極サイズが直径約 10 μm であり、電子顕微鏡観察により電極表面全面を高倍で観察でき、核発生密度、結晶成長速度分布などについての定量的解析が容易である。またこのスケールの電極を用いることで、電極上の析出リチウムの断面観察も容易となり、析出リチウムの 3 次元構造の観察も可能となる。

このような超マイクロ電極をモデル電極として、電解液の種類（リチウム塩、溶媒、濃度、添加剤)、印加電流密度、印加電気量をパラメータとして、リチウム金属の電析形態や表面被膜の構成化学種を明らかにすることを目指した。リチウム金属の電析形態に関しては、SEM や TEM,さらには 3 次元構造を知るために直交型 FIB-SEM による Cut　&　See の手法を用いた。表面被膜の分析には、SEM-EDS に加え、STEM-EELS を用いた。

４．研究成果

(1) $LiPF_6$ をリチウム塩として用いた電解液について

$LiPF_6$ は、リチウムイオン電池用の電解液に広く用いられている代表的なリチウム塩である。本研究では、まずこの塩を固定し、異なる溶媒を用いた場合の、電析リチウムの形態観察を行った。その結果、溶媒に、エチレンカーボネート（ＥＣ)、ＥＣとジエチルカーボネート（ＤＥＣ）の混合溶媒、ＥＣとジメチルカーボネート（DMC）の混合溶媒を用いた際には、非常に緻密で均一な柱状の電析リチウムが得られた。ＥＣの代わりにプロピレンカーボネートを用いると、単溶媒の場合も、混合溶媒の場合も、緻密ではあるもののサイズにばらつきが見られ、いくつかの柱状リチウムが異常成長を始める兆しが確認できた。しかしながら、ＰＣ単溶媒の場合においても、$LiPF_6$ の濃度を極端に上げると、非常に緻密かる均一な柱状リチウムが得られることも確認できた。このことから、リチウムイオンと配位していないＰＣの存在は、電析リチウムを疎化する要因となることが示唆される。同じ環状カーボネートでもＥＣではそのような現象は見られないことから、ＰＣはリチウム金属上で比較的還元分解を受けやすくなっていると考えられる。実際にリチウムイオン電池の系でもグラファイト構造へのリチウムの挿入は EC系溶媒で生じるが、ＰＣ系では反応が進まないことも知られており、ＰＣの分解反応がリチウム金属の電析反応と共に同時進行することで、表面被膜に差異を生じさせ、均一かつ緻密な電析への障害となっていることと考えられる。

(2) $LiPF_6$-EC:DEC 電解液における電析リチウムの核発生から結晶成長について

$LiPF_6$-EC:DEC を標準の電解液として、リチウムの電析反応において、核発生から結晶成長への推移がどのように生じているのかについて、SEM による表面観察によって検討した。電析初期過程においては、銅基板上に無数の核が非常に均一に分散した状態で発生しており、時間経過とともに、それらの核が成長していく様子が確認された。さらに時間を進めると、結晶成長競争が生じることで、いくつかの核のみが上述したような柱状形態をとり成長を続けることを見出した。結果として大きく成長した柱状リチウムは径サイズの揃ったものとなっており、緻密かつ均一なリチウム電析が実現したと考えられる。この結果は、長時間リチウムを電析させた後の電極の 3 次元観察結果と非常に良い一致を占めていことも確認している。

(3) 様々な電解液における電析リチウムの形態観察

上述した電解液以外にリチウム塩を $LiClO_4$, $LiBF_4$, LiTFSA, LiFSA などに、また溶媒に DME や G4 などを加え、これら様々な組み合わせでの電解液調液を行い、それら電解液中での電析リチウムの形態観察を行った。電析形態観察だけで考えると、上述したものを加え約 60 種の電解液について検討を行った。電解液系によっては、銅基板との密着性の非常に悪いリチウムが電析される系もあり、そのような系において、基準とした、$2mAh/cm^2$ の電気量での観察が難しいものもみられた。これらの結果、緻密な柱状形態を取るのは、上述した $LiPF_6$ を特定の溶媒に溶解させたものだけであった。特に他のリチウム塩の系においては、電析初期の核発生数が少ないためか、一部の析出リチウムのみが劇的に成長し、いわゆるデンドライト化することが確認された。すなわち、デンドライト形成を抑制する一つの解として、電析初期の核発生数を増やすことが挙げられる。今後これらの知見を基に、電解液の選定や、電流密度の設定について検討を継続して行きたい。

(4) STEM-EELS による表面被膜解析

電析リチウム表面には、リチウムと電解液に含まれる化学種との反応生成物が皮膜を形成することが広く知られている。この皮膜が析出形態に影響を及ぼすことも同時によく知られている。しかしながら、これらの情報は XPS に代表される顕微機能のついてない分光測定によってもたらされており、実際の析出物の顕微鏡観察イメージと同時にリンクさせている例は非常に少ない。近年、透過電子顕微鏡の試料ホルダーを液体窒素により冷却することが可能となり、リチウム金属のような電子線照射に弱い材料も観察が可能となってきている。ここでは、このような冷却試料ホルダーを利用し、超微小電極上に電析したリチウム金属表面に形成された被膜解析を cryo-STEM-EELS によって行った。まず、同じ測定条件において、各種リチウム化合物のリファレンススペクトルの収集を行い、これらのスペクトルを基に実際の電析リチウム金属上の皮膜解析を行った。その結果、上述した LiPF6-EC:DEC など柱状リチウムを形成する場合は、その表面には LiF を主成分とする皮膜が 20nm から 30nm 程度の厚さで存在することが確認できた。電流密度を変化させると、LiF 以外に Li_2O などの存在も確認された。また比較的大きなリチウム金属結晶が確認される LiTFSA-G4 の電解液から電析したリチウム表面はおよそ 20nm 程度の Li2O を多く含む皮膜が存在することを確認した。これらの結果は、XPS などの測定によって報告された結果とよく一致しており、STEM-EELS において、電子顕微鏡像とリンクさせた形で表面被膜解析が可能であることを実証した。

(5) 干渉顕微鏡による電析に伴う電極近傍での濃度場発達過程のその場測定

一般に金属の電析現象においては、その電極表面での反応イオン種の濃度が析出形態に影響を及ぼす。電極表面で濃度が枯渇してくると、析出形態は粗化し、デンドライト形成へとつながる。しかしながらリチウム金属の系において、このような知見は極端に不足しており、本研究ではリチウム金属の電析に伴う電極表面近傍での濃度場発達過程を干渉顕微鏡によって、その場測定および可視化を試みた。電析反応の進行に伴い、電極表面でのリチウムイオン濃度の減少、および濃度境界層厚さの成長が、時間の 1/2 乗に比例することが確認でき、いわゆる 1 次元の非定常拡散方程式により、その発達が記述できることを確認した。これはこれまで多くの知見がある水溶液系からの金属電析と同様の結果であり、リチウム金属の電析においても、同様の理論的取り扱いができることを示している。

以上のように、リチウム金属の電析に伴う電極表面形態観察、ナノスケールでの表面被膜解析、干渉顕微鏡による濃度場発達過程の可視化に成功し、リチウム金属電析現象の理解のための様々さ解析技術に確立させた。今後、これらの技術を駆使し、またさらなる改良を施しながら、リチウム金属の電析現象をより詳細に議論していく。得られた知見を基に、超高エネルギー密度かつ、長寿命を有するリチウム金属電池の実現化に貢献していきたい。

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計7件（うち査読付論文　7件／うち国際共著　0件／うちオープンアクセス　2件）

１．著者名 Miki Akinori、Nishikawa Kei、Ozawa Takahiro、Matsushima Hisayoshi、Ueda Mikito	４．巻 167
２．論文標題 In Situ Measurement of Al3+ Concentration Profile during Al Anodization using Digital Holographic Interferometric Microscope	５．発行年 2020年
３．雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	６．最初と最後の頁 062501～062501
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/1945-7111/ab7bd6	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 －

１．著者名 Tanibata Naoto、Morimoto Riku、Nishikawa Kei、Takeda Hayami、Nakayama Masanobu	４．巻 92
２．論文標題 Asymmetry in the Solvation-Desolvation Resistance for Li Metal Batteries	５．発行年 2020年
３．雑誌名 Analytical Chemistry	６．最初と最後の頁 3499～3502
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.analchem.9b05321	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

１．著者名 Nishikawa Kei、Saito Takaki、Matsushima Hisayoshi、Ueda Mikito	４．巻 297
２．論文標題 Holographic interferometric microscopy for measuring Cu2+ concentration profile during Cu electrodeposition in a magnetic field	５．発行年 2019年
３．雑誌名 Electrochimica Acta	６．最初と最後の頁 1104～1108
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.electacta.2018.12.025	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

１．著者名 Nishikawa Kei、Shinoda Keisuke	４．巻 12
２．論文標題 Characterization of Electrodeposited Li Metal by Cryo-Scanning Transmission Electron Microscopy/Electron Energy Loss Spectroscopy	５．発行年 2021年
３．雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	６．最初と最後の頁 3922～3927
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpclett.1c00717	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名	4．巻
Kamesui Go、Nishikawa Kei、Matsushima Hisayoshi、Ueda Mikito	168
2．論文標題	**5．発行年**
In Situ Observation of Cu2+ Concentration Profile During Cu Dissolution in Magnetic Field	2021年
3．雑誌名	**6．最初と最後の頁**
Journal of The Electrochemical Society	031507～031507
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）	**査読の有無**
10.1149/1945-7111/abeb2a	有
オープンアクセス	**国際共著**
オープンアクセスとしている（また、その予定である）	－

1．著者名	4．巻
Nishikawa Kei、Shinoda Keisuke、Kanamura Kiyoshi	124
2．論文標題	**5．発行年**
3D Structural Transition of the Electrodeposited and Electrochemically Dissolved Li Metal onto an Ultramicroelectrode	2020年
3．雑誌名	**6．最初と最後の頁**
The Journal of Physical Chemistry C	22019～22024
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）	**査読の有無**
10.1021/acs.jpcc.0c07695	有
オープンアクセス	**国際共著**
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	－

1．著者名	4．巻
Miki Akinori、Nishikawa Kei、Kamesui Go、Matsushima Hisayoshi、Ueda Mikito、Rosso Michel	in press
2．論文標題	**5．発行年**
Correction: In situ interferometry study of ionic mass transfer phenomenon during the electrodeposition and dissolution of Li metal in solvate ionic liquids	2021年
3．雑誌名	**6．最初と最後の頁**
Journal of Materials Chemistry A	in press
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）	**査読の有無**
10.1039/D1TA90113C	有
オープンアクセス	**国際共著**
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	－

〔学会発表〕　計8件（うち招待講演　1件／うち国際学会　4件）

1．発表者名
西川慶、齋藤貴樹、松島永佳、上田幹人
2．発表標題
ホログラフィック干渉顕微鏡を用いた電極近傍でのイオン濃度その場測定
3．学会等名
第21回化学電池材料研究会ミーティング
4．発表年
2019年

１．発表者名 三木 昭典、西川 慶、Rosso Michel、松島 永佳、上田 幹人
２．発表標題 レーザー干渉顕微鏡を用いたリチウム電析時における濃度分布のその場測定
３．学会等名 電気化学会第87回大会
４．発表年 2020年

１．発表者名 三木 昭典、西川 慶、Rosso Michel、松島 永佳、上田 幹人
２．発表標題 ホログラフィック干渉顕微鏡を用いたリチウム金属電析に伴うその場濃度分布測定
３．学会等名 第60回電池討論会
４．発表年 2019年

１．発表者名 Hisayoshi Matsushima, Takaki Saitoh, Kei Nishikawa, Mikito Ueda
２．発表標題 Application of Holographic Interferometric Microscope for Cu2+ Concentration Profile during Cu Electrodeposition in Magnetic Field
３．学会等名 22nd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry（国際学会）
４．発表年 2018年

１．発表者名 Takaki Saitoh, Kei Nishikawa, Hisayoshi Matsushima, Mikito Ueda
２．発表標題 Interferometry Study for Li Metal Anode
３．学会等名 The 19th International Meeting on Lithium Batteries（国際学会）
４．発表年 2018年

１．発表者名 Kei Nishikawa, Takaki Saitoh, Hisayoshi Matsushima, Mikito Ueda
２．発表標題 Development of concentration profile of Li+ ion accompanied with electrodeposition of Li metal in solvated ionic liquid
３．学会等名 First Inernational Conference on 4D materials and Systems（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2018年

１．発表者名 Kei Nishikawa, Takaki Saitoh, Hisayoshi Matsushima, Mikito Ueda
２．発表標題 in-situ Measurement of Concentration Profile of Li+ ion in the vicinity of Electrodes in Solvated Ionic Liquid
３．学会等名 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry（国際学会）
４．発表年 2018年

１．発表者名 三木昭典，西川慶，小澤敬祐，松島永佳，上田幹人
２．発表標題 レーザー干渉顕微鏡測定を用いたAl溶解におけるAl3+濃度分布のその場観察
３．学会等名 電気化学会第86回大会
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			
フランス	Ecole Polytechnique			