

イオン液体中におけるリチウム金属負極特性と固体電解質界面相の形成

(慶大理工) ○芹澤信幸・片山 靖

Cycle performance of the lithium metal anode and solid-electrolyte interphase formation in ionic liquids (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Nobuyuki Serizawa, Yasushi Katayama

The formation of the solid-electrolyte interphase (SEI) formed on a Li and Cu electrode and the cycle performance of the Li anode were investigated in two bis(fluorosulfonyl)amide (FSA⁻)-based ionic liquids containing a high concentration of LiFSA using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy, electrochemical impedance spectroscopy, and the redox probe method. The aging of the SEI was detected by the XPS spectra of the outermost surface of the SEI although the growth in thickness of the SEI was negligible, suggesting that the SEI formed in the ionic liquids was a gelled layer containing the decomposition products of the electrolyte components. The Li anode became sparse and porous after the deposition and dissolution cycles, probably due to the inhomogeneous reaction through the aged SEI accumulated in the anode.

Keywords : *Lithium anode; Ionic Liquids; Secondary Battery; Solid-Electrolyte Interphase*

次世代二次電池の負極として、低い酸化還元電位および高い比容量をもつ金属リチウム (Li) が検討されてきたが、電解液の還元分解やウィスカー状の析出形態によるクーロン効率の低下や短絡に課題がある。Li の析出電位では、電解液の還元分解により電極上に Li⁺伝導性をもつ固体電解質界面相 (solid-electrolyte interphase, SEI) が形成する¹⁾。Li の析出は SEI と電極の界面で進行し、Li 金属負極の特性は SEI の性状に大きく影響されると考えられている。イオン液体は難燃性や難揮発性から従来の有機電解液に比べて安全性の高い電解液として検討されてきたが、bis(fluorosulfonyl)amide (FSA⁻) をアニオンとするイオン液体中では FSA⁻由来の SEI が形成することで、Li 金属負極のサイクル特性が高いことが報告されている^{2,3)}。そこで、本研究ではモル比で 1:1 の LiFSA を溶解した BMPFSA (BMP⁺: 1-butyl-1-methylpyrrolidinium)および MOEMPFA (MOEMP⁺: 1-methoxyethyl-1-methylpyrrolidinium) 中における Cu および Li 電極上の SEI の形成と Li 金属負極特性について調べた。

電解液中で Li の平衡電位に保持した Cu および Li 電極について大気非暴露で行った X 線光電子分光分析 (XPS) では、カチオンおよび FSA⁻に加えて F⁻に帰属可能なピークが観測され、イオン液体の構成イオンおよびそれらの分解生成物が含まれる SEI が形成したと考えられる。透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた Cu グリッド上に 24 時間形成した SEI の大気非暴露観察では、いずれの電解液とも厚さ 20-100 nm 程度の有機物からなる層が見られた (Fig. 1)⁴⁾。

Li 電極を用いた電気化学インピーダンス (EIS) 測定において、SEI 中の Li⁺伝導に帰属される抵抗成分は時間とともに増大した。また、Li 電極の XPS 測定では浸漬時

間とともに分解生成物に帰属されるピーク強度が大きくなった。一方で、EIS 測定で SEI の厚さを反映する静電容量に経時変化は見られず、TEM で観察された SEI の厚さは SEI の形成時間に依らなかったことから、抵抗成分の増大は SEI の厚さ方向の成長に起因するものではないと考えられる。XPS の検出深さは表面数 nm と TEM で観察された SEI の厚さに比べて十分に短い。SEI の最表面を分析しているにも関わらず分解生成物に帰属されるピーク強度が変化したことから、SEI には流動性があり分散した分解生成物の濃度が時間とともに上昇したと考えられる⁴⁾。

これまでに ferrocene (Fc) をレドックスプローブに用いて 0.5 M の LiFSA を含む BMPFSA 中で SEI 形成の初期過程を調べ、従来考えられていたよりも約 1 V 高い 2.4 V vs. Li/Li(I) の電位において Li⁺ に配位した FSA の分解と考えられる SEI が形成することを明らかにしている⁵⁾。モル比で 1:1 の高濃度に LiFSA を含む BMPFSA 中でも、Pt 電極を予め 2.2 V よりも低い電位に保持することで Fc の酸化電流ピークに変化が見られ FSA 由来の SEI が形成したと考えられる⁶⁾。また、この電極を開回路電位で放置すると、時間とともに Fc の酸化ピークが SEI 形成前の形状に戻ったことから、SEI が電解液中に溶解または分散して消失したことが示唆された⁶⁾。以上のことから、イオン液体中で形成する SEI は従来考えられてきたような被膜状ではなく、電解液の分解生成物が分散して高粘性になったゲル状であると考えられる^{3,4)}。

析出溶解サイクル後の Li 電極の表面および断面を走査型電子顕微鏡で観察すると、サイクルに伴い Li 電極は疎になった。また、エネルギー分散型 X 線分析より電極内部に電解液の成分が検出されたことより、析出溶解を繰り返すことで Li 電極内部に高抵抗な SEI が蓄積することで不均一な析出溶解により多孔化するとともに電子伝導経路から外れた dead Li が生成することで過電圧が大きくなると考えられる⁴⁾。

謝辞 本研究の一部は科学技術振興機構 (JST)・先端的低炭素化技術開発 特別重点領域次世代電池 (ALCA-SPRING, JPMJAL1301) および革新的 GX 技術創出事業 (GteX, JPMJGX23S0) からの委託により実施された。また、MOEMPCI は日清紡ホールディングスより提供された。関係者各位に謝意を表する。

1) E. Peled, D. Golodnitsky, and G. Ardel, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*, L208. 2) G. M. A. Girard, M. Hilder, D. Nucciarone, K. Whitbread, S. Zavorine, M. Moser, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, and P. C. Howlett, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*, 21087. 3) R. Furuya, T. Hara, T. Fukunaga, K. Kawakami, N. Serizawa, and Y. Katayama, *J. Electrochem. Soc.*, **2021**, *168*, 100516. 4) N. Serizawa, R. Yamashita, and Y. Katayama, *J. Phys. Chem. C*, **2023**, *127*, 10434. 5) S. Kato, N. Serizawa, and Y. Katayama, *J. Electrochem. Soc.*, **2022**, *169*, 076509. 6) S. Okazaki, N. Serizawa, and Y. Katayama, *Electrochemistry*, **2024**, accepted.

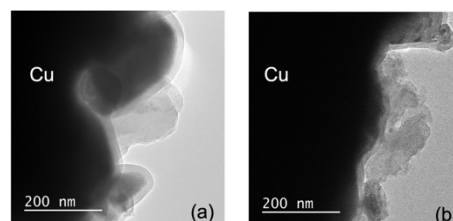


Fig. 1. TEM images of the SEI on a Cu TEM grid prepared by immersion in (a) xLiFSA-BMPFSA and (b) xLiFSA-MOEMPFSA at $x = 1.0$ in contact with Li foil for 24 h.