

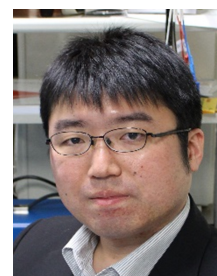
■受領No.1388

SFG/EQCM 同時計測による電解液/電極界面の電気二重層・SEI 被膜の in situ 測定手法の確立

代表研究者

岩橋 崇

東京工業大学物質理工学院 助教



1. 研究目的

我々の生活に欠かせないLiイオン二次電池などの蓄電デバイスを取り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

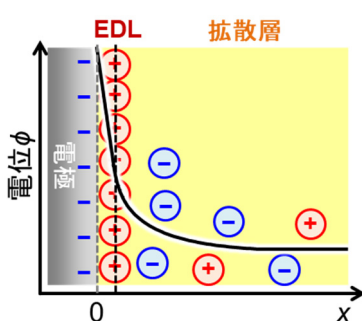


図1. GCSモデルの概略図.

なナノ領域であり、故に電解液/電極界面構造・反応ダイナミクスを理解は電気化学デバイスの高性能化に向けた電解液・電極材探索に重要である。特に当該界面に形成される電気二重層 (Electric double layer; 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が、この厚さ一分子程度のEDL構造を実験的に決定することは容易ではなく、古くはGouy-Chapman-Sternモデル (GCSモデル; 図1) などPoisson-Boltzmann方程式を基本とした古典的なEDLモデルに基づく電気化学解析からEDL構造が検討されてきた。一方、近年では赤外-可視和周波発生振動分光 (IR-visible sum-frequency generation spectroscopy; SFG) をはじめとする界面敏感な分光計測技術の発展から電解液/電極界面の微視的構造評価が可能となり、既存モデルで説明できないEDL構造の電位応答ヒステリシス (図2a) が系の電気化学特性に寄与することが見出された。また、Liイオン二次電池な

どの蓄電デバイスでは電解液/電極界面に形成された固体電解質被膜 (Solid electrolyte interphase; SEI) が当該界面のEDL構造に大きな影響 (図2b) を与え、結果的に充放電特性などのデバイス性能に強く寄与することが知られる。故に、電気化学デバイスの機能性を検討する上でEDL構造の電位応答におけるSEI被膜形成の影響の理解は特に重要とされるが、電解液/電極界面におけるEDL・SEI構造解析においてイオン吸着・脱離ヒステリシスやSEI被膜の寄与を取り込まない古典的なEDLモデルはもはや不適切である。したがって、電解液/電極界面の複雑な構造・ダイナミクスの精確な理解には、当該界面構造の精密なin situ計測を行う必要性が指摘されている。

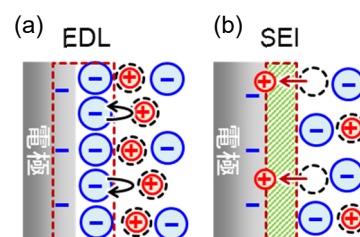


図2. 電解液/電極界面構造・挙動の概念図.

界面敏感な振動分光であるSFGは電解液/電極界面における振動スペクトルを検出可能であり、当該界面構造の電位応答評価に特に有効である。しかし、電解液/電極界面にSEI被膜が形成された場合、EDL・SEI由来のSF信号を分離評価することが難しく、観測されたSF信号の電位応答の起源の特定が困難となる欠点がある。そこで、本研究ではSFGに加え、電極表面の重量変化を高感度で検出するためSEI被膜形成に特に敏感である電気

界面敏感な振動分光であるSFGは電解液/電極界面における振動スペクトルを検出可能であり、当該界面構造の電位応答評価に特に有効である。しかし、電解液/電極界面にSEI被膜が形成された場合、EDL・SEI由来のSF信号を分離評価することが難しく、観測されたSF信号の電位応答の起源の特定が困難となる欠点がある。そこで、本研究ではSFGに加え、電極表面の重量変化を高感度で検出するためSEI被膜形成に特に敏感である電気

化学水晶振動子マイクロバランス (electrochemical crystal quartz microbalance; EQCM) を組み合わせることで、EDL・SEIの電位応答の同時計測が可能な電解液/電極界面の精密なin situ測定手法の確立を目指す。

2. 研究内容

図3に電解質 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ([C4mim][OTf], 図3c インセット) を 1,2-dichloroethane

(DCE) に0.05M溶解させた電解液と多結晶Pt電極との界面におけるアニオン振動領域のSFGスペクトルを示す。電位を正から負に掃引すると、+0.4Vで明確に観測されるアニオン由来のピーク (図3a) が-0.4Vでも観測されるが (図3bの○シンボル)、-0.8Vでは消失した。一方、電位を負から正に掃引すると-0.4Vではアニオン由来のピークは観測されず (図3bの△シンボル)、+0.4Vで回復した。このSFGスペクトルの電位応答は次の二通りの解釈ができる。一つはEDLのアニオン吸着脱離挙動が電位掃引方向に依存して変化する電位応答ヒステリシス、もう一つは正電位側で形成されたアニオン由来SEIが高負電位側で還元分解されたという可能性である。しかし、EDL・SEI由来のSFシグナルの分離評価が困難であることから、SFG計測だけでは上記二通りの解釈の何れが適切か判別できない。

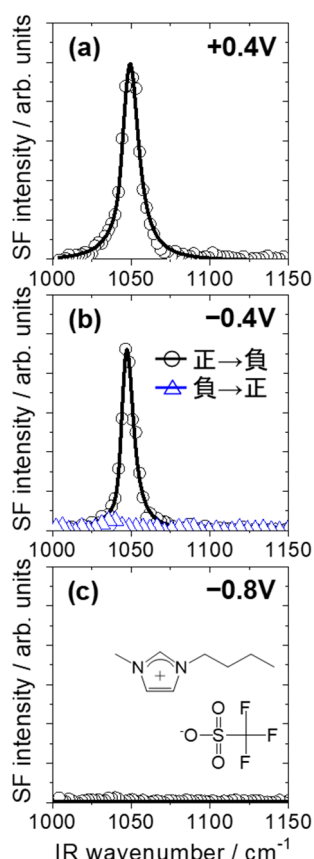


図3. [C4mim][OTf]-DCE/Pt電極界面のSFGスペクトル。

続いて、正電位側におけるSEI被膜形成の有無を判別するため、同様の電気化学系においてEQCM計測を実施した。図4は電位を正に掃引しながらEQCMの水晶振動子に製膜された

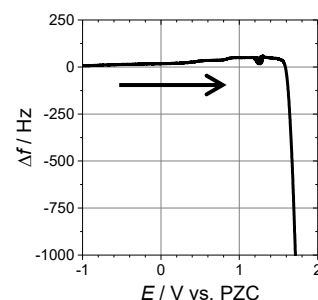


図4. 正電位掃引時のEQCM共鳴周波数変化。

Pt電極の重量変化に伴う共鳴周波数変化 Δf をプロットしたグラフである。印可電位+1.5V以下では共鳴周波数変化は僅かであるが、+1.5V以上では大幅な共鳴周波数の減少が確認された。これは+1.5V以下では電極表面にSEIなどの析出物が生じないが、+1.5V以上では析出物が生成され、Pt電極の重量が大きく増加したことに対応する。すなわち、EQCMの結果は上述SFGスペクトルの電位応答にヒステリシス挙動が観測された電位領域-0.8V~+0.4VではSEI被膜が形成されていないことを示唆する。以上の結果から、図3のSFシグナルの電位応答に観測されたヒステリシス挙動は、EDLのアニオン吸着脱離挙動の電位応答ヒステリシスに起因すると結論付けられる。

本研究により、電解液/電極界面の電位応答におけるEDL・SEIの寄与の分離評価において、SFG/EQCM相補計測が有効であることが示された。EQCMによりSEI被膜形成の有無を精密に追跡することで、SFGスペクトルの電位応答の解釈の精度を向上することができ、現在はSFG/EQCM同時計測の技術評価を進めている。一方、SFG/EQCM相補計測だけではSEI形成時におけるEDL・SEI各々の微視的構造の分離評価は容易ではない。そこで、我々は更に表面増強赤外吸収分光 (surface-enhanced IR absorption spectroscopy; SEIRAS) など種々の電解液/電極界面構造の評価手法も取り入れ、各データを自己無撞着に説明可能な界面構造モデルを検討することで、当該界面構造の電位応答の精密なin situ計測技術の確立を目指したい。

3. 発表(研究成果の発表)

1. 岸田響、斉成紫、周尉、岩橋崇、大内幸雄 “カチオンのアルキル側鎖構造に依存した電極表面でのアニオン吸脱着に関する研究” イオン液体ワークショップ2020、web開催、2020年12月4日
2. 岸田響、斉成紫、周尉、Kim Doseok、岩橋崇、大内幸雄 “イオン液体/電極界面におけるアニオン吸脱着挙動の研究:カチオンのアルキル鎖構造依存性” 電気化学会第88大会、web開催、2021年3月22-23日