

S23012, S23021

リチウム金属負極の Solid Electrolyte Interphase (SEI) の分析

Analysis of solid electrolyte interphase (SEI) on Li metal anode using XAFS

伊藤 仁彦^a, 柴田 大輔^b, 家路 豊成^b, 太田 俊明^b
Kimihiko Ito^a, Daisuke Shibata^b, Toyonari Yaji^b, Toshiaki Ohta^b^a物質・材料研究機構, ^b立命館大学 SR センター^aNational Institute for Materials Science, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: ITO.Kimihiko@nims.go.jp

電解質にリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド (LiFSI) を用いた濃厚電解液と、蒸着法で形成した高密度 Li 金属負極の間に形成される Solid Electrolyte Interphase (SEI) を XAFS で調べた。電解液に浸漬した後と、電荷量として 4 mAh/cm² (Li 膜厚にして 19.28 μm) の溶解・析出試験を繰り返した後について XAFS を測定した。その結果、Li、N および F の状態は、従来の報告において、市販 Li 箔を用いて X 線光電子分光 (XPS) 測定から結論づけられた Li₃N や LiF の状態はほとんど現れないことが分かった。また、溶解析出を繰り返すと Li₂O、Li₂CO₃ や、S と C が結合した成分が増加する傾向が確認された。

The Solid Electrolyte Interphase (SEI) formed between a concentrated electrolyte with lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) as electrolyte and a high density Li metal anode formed by vapor deposition method was investigated using XAFS. XAFS was measured after immersion in the electrolyte and after repeated dissolution and deposition tests with a charge of 4 mAh/cm² (19.28 μm as Li film thickness). The results showed that the Li, N, and F states hardly appear as the Li₃N and LiF states concluded from X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements using commercial Li foils in previous reports. In addition, a tendency for Li₂O, Li₂CO₃, and components bound between S and C to increase was observed after repeated dissolution and deposition.

Keywords: Li metal anode, SEI, Li K-XANES, O K-XANES, N K-XANES, F K-XANES, S K-XANES**背景と研究目的**

リチウムイオン電池 (LiB) 大手メーカーの中にも、将来的に実現すべき負極として Li 金属負極を挙げるメーカーは依然としてある。実用化に向けた開発が進む全固体電池においては、エネルギー密度は負極を Li 金属化しないと実質的に向上しないという意見もある。さらに将来的蓄電技術として研究されているリチウム-硫黄 2 次電池やリチウム-空気 2 次電池は、その高いエネルギー密度実現のため Li 金属負極は不可欠で、放電から動作開始するため予め相当量の Li を搭載しておく必要がある。Li 金属負極の蓄電池応用に関する研究の歴史は長く、安全性の観点から依然として否定的な意見も多い中、2010 年代から市販 Li 箔 (押出/圧延) を用いた電解液の研究が行われ、特に濃厚電解液で高いクーロン効率が達成できることが示されてきた。一方、Li バルクとしては、蒸着法で形成した Li 金属負極の Li 品質の改善効果も報告され始めた[1]。充電から動作開始する LiB においては高いクーロン効率さえ達成できれば予め搭載しておく Li の厚みは薄くて済むので、シドラベ社やアルバック社がロールトゥロールの量産型装置を既に開発しているメーカーもある。我々も蒸着法により高密度な Li を形成して、その溶解・析出時のクーロン効率の改善を試みてきた。本研究では、蒸着 Li 負極を、高いクーロン効率が実現できる濃厚系電解液に接触、あるいは溶解/析出させたときに形成される Solid Electrolyte Interphase (SEI) の化学状態を XAFS で調べることである。

実験

電解液としては良く知られた 4M LiFSI/DME (G1) 濃厚系電解液を用いた[2, 3]。LiFSI の分子構造は Fig. 1 に示す。Cu 箔上に蒸着法により 50 μm 厚成膜した Li 金属膜は、大気成分を可能な限り排除し

たAr雰囲気グローブボックス (GB) に取出し、すぐさま電解液に浸漬させた。サンプル #0はそのまま8時間浸漬させた。溶解・析出試験は、2032型コインセルを用い、Li蒸着膜上にポリプロピレンセパレーターを介してCu箔を対極として配した。Liの溶解・析出試験は、電流密度1 mA/cm²、溶解/析出膜厚19.28 μm (電荷量 4 mAh/cm²)、溶解量は電荷量でカットオフ、析出は電位差1 Vでカットオフした。サンプル #1として、1回溶解した後、9.62 μm (2 mAh/cm²)電析し停止したもの、サンプル #10として、19.28 μm の溶解/析出を9回繰り返し、10回目19.28 μm 溶解させた後、9.62 μm (2 mAh/cm²)電析し停止させたものを準備した。各サンプルとも、可能な限りXAFS測定日近くに準備し、GB中でLi蒸着膜を取り出した後、無塩のDMEで電解液を除去 (洗浄) し、クリップ固定型の自作ホルダに固定し、立命館大学SRセンターのトランスファーベッセル中で真空保管した。排気はターボ分子ポンプを使ったオイルフリーのクリーンな真空で、真空度は $\sim 2 \times 10^{-4}$ Paとした。測定日前日に高純度Arでベッセル内を満たし、密封して立命館大学SRセンターに搬送、その日のうちにBL-11のイントロで真空引きを開始した。XANES測定は、BL-11でLi K端、C K端、N K端、O K端、F K端のXANESの測定を行った。同じサンプルをBL-10にてS K端のXANESを測定した。S、C、N、O、およびF K端については部分蛍光収量法 (PFY)、全電子収量法 (TEY)、および部分電子収量法 (PEY) の3モード、Li K端についてはTEYで測定した。

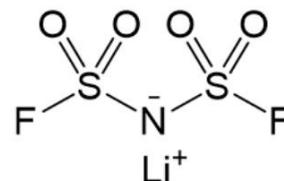


Fig. 1. Molecular structure of LiFSI

結果、および、考察： Fig. 2 に TEY で測定した各 K 端 XANES の結果を示す。概ね、XPS に基づいた従来報告[4]とは異なる結果が得られた。まず、Li K 端のエネルギーの TEY ではおよそ表面から 1 nm 以下の最表面の情報得られると期待されるが、#0、#1、#10ともLi₂CO₃が最も近く、従来 XPS 分析に基づいて報告されている LiF が多く存在している様子は確認されなかった。F K 端は、エネルギーが Li K 端の 10 倍以上で表面から 10 nm 程度をプローブしていると期待されるが、#0、#1、#10とも、Li K 端と相補的に、LiF とアサインすべき明らかな構造は見られず、不明瞭だが全体としては LiFSI に近く、F は主に S に結合しているのではないかと推測される。O K 端は、536~537 eV のメインピークは LiFSI に近く、#1、#10となるにつれ、Li₂O や Li₂CO₃ 由来と思われる 530~535 eV の低エネルギー側の構造が顕著になることがわかった。S K 端は、O K 端の変化と相補的であり、2481 eV のメインは FSI に近いが、#1、#10となるにつれ、2470~2480 eV の構造が顕著になり、S から O がはずれ、おそらく C と結合している成分が増えていると考えられる[5]。溶解・析出サイクルにより Li₂CO₃ や S と C の結合成分が増加する結果は、濃厚電解液とはいえ溶媒和していない DME 分子が有意な量、還元分解されていることを示している。一方、N K 端は、F K 端と同様に溶解析出回数によってあまり変化せず、スルファニルアミド[6]によく似た 405 eV にピークを有するブロードなスペクトルとなっており、S の価数にあまり影響を与えない状態 (例えば NH₂ として) S に結合している可能性がある。また、従来報告で SEI に含まれるとされた Li₃N の XANES[7]とは全く異なっている。なお C K 端の XANES については、現時点で解析が難しかった。

LiF はハロゲン (F) のイオン伝導体となっても、本質的に Li イオンの伝導度は低く、SEI としての理論的説明を困難にしてきた[8]。Li₂CO₃ にしても LiF よりは程度は緩まるが、それでも SEI として機能しているかどうか断定することは難しい。現在、検知された元素の空間分布を、XAFS と別の顕微手法で調べており、本研究結果と合わせ総合的に理解することにより、FSI 濃厚電解液と Li 金属の間に形成される SEI の現実的な描像に迫る予定である。

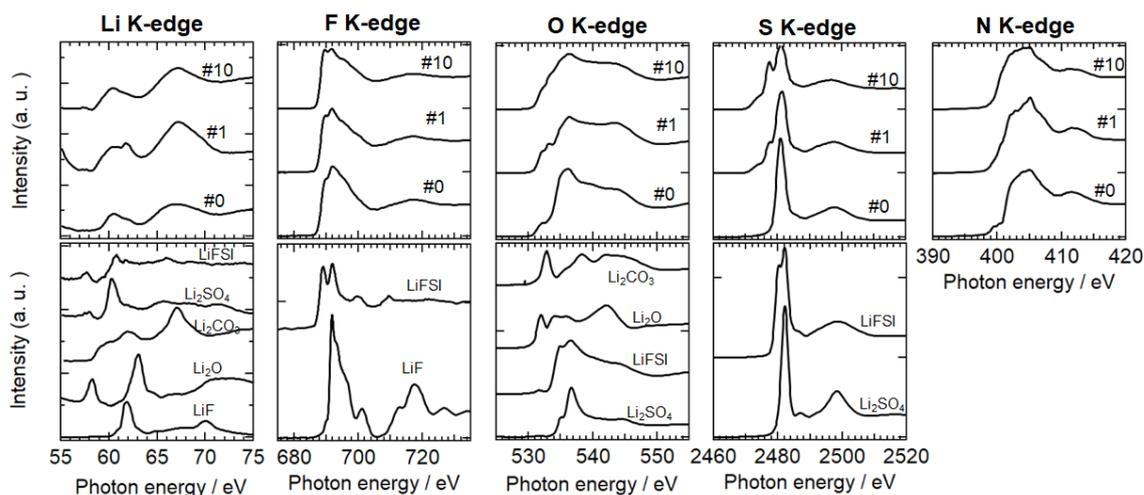


Fig. 2. XANES of the Li K, F K, O K, S K, and N K edges of the Li-deposited film anode after immersion and repeated dissolution and deposition tests in 4M LiFSI/DME, and of the associated reference samples. All spectra shown in this figure were measured in TEY mode. Lithium film sample #0 was only immersed in the electrolyte, #1 was stopped during the first electrodeposition, and #10 was stopped during the tenth electrodeposition.

参考文献

- [1] A. S. Ho, A. S. Westover, K. Browning, J. A. Maslyn, D. Y. Parkinson, R. Sahore, N. Dudney, and N. P. Balsara. *ACS Energy Lett.*, 7 (2022) 1120.
- [2] J. Qian, W. A. Henderson, P. Battacharya, M. Engehard, O. Borodin, and J. G. Zhang *Nat. Commun.* 6 (2015) 6362.
- [3] B. D. Adams, J. Zheng, X. Ren, W. Xu, and J.-G. Zhang *Adv. Energy Mater.* 8 (2017) 1702097.
- [4] H. Zhang, C. Shen, Y. Huang, and Z. Liu *Appl. Surf. Sci.* 537 (2021) 147983.
- [5] F. Jalilehvand *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 1256.
- [6] P. Leinweber, J. Kruse, F. L. Walley, A. Gillespie, K.-U. Eckhardt, R. I. R. Blyth and T. Regier *J. Synchrotron. Rad.* 14 (2007) 500.
- [7] T. T. Fister, G. T. Seidler, E. L. Shirley, F. D. Vila, J. J. Rehr, K. P. Nagle, J. C. Linehan, and J. O. Cross *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 044702.
- [8] Y. Tateyama *J. Comput. Chem. Jpn.*, 18 (2019) 18.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果と、検知された元素の空間分布を別の顕微手法で調べた結果、および溶解・析出に伴う Li 損失量の定量的理解を合わせて、総合的な SEI の描像を議論する論文を準備中。また、電池討論会にて学会報告予定。