

イオン液体電解液中における
負極上の固体電解質界面相の評価

2022 年度

古谷 亮太

学位論文 博士（工学）

イオン液体電解液中における
負極上の固体電解質界面相の評価

2022 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

古谷 亮太

目次	
1 章 緒言	1
1-1 電池	1
1-1-1 LIB	1
1-2 次世代電池系	3
1-2-1 次世代正極	3
1-2-2 次世代負極	5
1-2-2-1 金属 Li 負極	6
1-3 SEI (Solid electrolyte interphase, 固体電解質界面相)	7
1-4 次世代電解質	8
1-4-1 イオン液体	8
1-4-1-1 TFSA-および FSA-系イオン液体	10
1-4-2 Li-glyme 溶媒和イオン液体	11
1-5 本研究の目的	12
1 章 参考文献	19
2 章 TFSA-系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解	25
2-1 緒言	25
2-1-1 無機固体電解質	25
2-1-1-1 全固体電池	25
2-1-1-2 人工 SEI (Artificial SEI, ASEI)	26
2-1-1-2-1 リン酸リチウムオキシナイトライド (Lithium phosphorus oxynitride, LiPON)	26
2-2 第 2 章 目的	28
2-3 実験方法	30
2-3-1 試薬	30
2-3-2 スパッタリングに使用した材料	30
2-3-3 測定機器	31
2-3-4 LiPON スパッタリングターゲットの作製	31
2-3-5 Ni 基板のアルカリ電解脱脂	31
2-3-6 R. F. マグネトロンスパッタリング (Radio frequency magnetron sputtering)	32
2-3-6-1 LiPON 薄膜および Li_3PO_4 薄膜被覆 Ni 電極の作製	32
2-3-7 測定に使用した各種電解液	32
2-3-7-1 イオン液体電解液	32
2-3-8 電気化学測定	33
2-3-8-1 サイクリックボルタンメトリー (Cyclic voltammetry, CV)	33
2-3-8-2 定電流充放電試験 (Constant current charge-discharge test)	33

2-3-8-3	電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM).....	33
2-3-8-4	交流インピーダンス測定.....	34
2-3-9	キャラクタリゼーション.....	34
2-3-9-1	走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope, SEM).....	34
2-3-9-2	X線回折 (X-ray diffraction, XRD).....	34
2-3-9-3	減衰全反射フーリエ変換型赤外分光法 (Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ATR-FT-IR).....	35
2-3-9-4	X線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS).....	35
2-4	スパッタ法により作製した薄膜の評価.....	39
2-4-1	基板上に作製した Li_3PO_4 および LiPON 薄膜の定量.....	39
2-4-2	SEM, XPS, XRD および FT-IR による評価.....	39
2-5	各種電解液中における LiPON 薄膜被覆電極上での Li 析出・溶解反応.....	49
2-5-1	イオン液体電解液中でのサイクリックボルタンメトリー.....	49
2-5-1-1	LiPON 薄膜被覆 Ni 電極上での電解液の分解の抑制および Li 析出・溶解.....	49
2-5-2	イオン液体電解液中での定電流充放電測定.....	50
2-5-2-1	LiPON 薄膜未被覆および被覆 Ni 電極上での定電流充放電測定.....	50
2-5-2-2	Li 析出・溶解後の LiPON 薄膜未被覆および被覆 Ni 電極の評価.....	51
2-5-2-3	LiPON 薄膜 Ni 電極界面に析出した金属 Li の分析.....	52
2-6	EQCM による析出した金属 Li の安定性の評価.....	52
2-7	Li-glyme 溶媒和イオン液体中での Li 析出・溶解反応.....	53
2-8	イオン液体中における Li_3PO_4 薄膜被覆 Ni 電極上での Li 析出・溶解反応.....	54
2-9	交流インピーダンス測定による LiPON 薄膜未被覆および被覆 Ni 電極の評価.....	69
2-9-1	Cu LiPON Cu セルによる LiPON 薄膜の評価.....	69
2-9-2	電解液中での LiPON 薄膜および SEI 膜の評価.....	69
2-9-3	LiPON 薄膜および SEI 被覆電極における Nyquist plot の測定電位による影響.....	72
2	章 参考文献.....	84
3	章 FSA-系イオン液体電解液中で Li 上に生成する SEI への電解液組成の影響.....	90
3-1	緒言.....	90
3-1-1	有機カチオン側鎖中のエーテル酸素原子 および Li 塩高濃度系イオン液体.....	90
3-2	第3章 目的.....	92
3-3	実験方法.....	95
3-3-1	試薬.....	95
3-3-2	測定機器.....	95
3-3-3	Cu 基板のアルカリ電解脱脂.....	96
3-3-4	イオン液体電解液の調製.....	96

3-3-5 物性および分光分析	96
3-1-5-1 Raman 分光測定 (Raman spectroscopy).....	96
3-3-5-2 密度測定.....	96
3-3-5-3 粘性率測定	96
3-3-5-4 イオン伝導率測定.....	96
3-3-6 電気化学測定	97
3-1-6-1 定電流析出溶解試験 (Constant current Li deposition and dissolution test) .	97
3-3-6-2 交流インピーダンス測定	97
3-3-7 キャラクターゼーション	97
3-3-7-1 走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope, SEM).....	97
3-3-7-2 X線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS).....	97
3-3-7-3 イオン体積の分子軌道計算	98
3-4 各種 FSA 系電解液中の Li ⁺ の溶存状態評価および物性	101
3-4-1 Li 塩濃度およびエーテル酸素原子による Li ⁺ の溶存状態への影響.....	101
3-4-2 Li 塩濃度のイオン液体物性への影響.....	101
3-4-3 測定温度のイオン液体物性への影響.....	102
3-4-4 エーテル酸素原子のイオン液体物性への影響.....	104
3-5 SEI インピーダンスの Li 塩濃度および時間依存性	112
3-6 Li 表面上に生成した SEI の XPS による分析.....	118
3-7 Cu 電極上で Li 析出・溶解反応および Li の析出形態.....	137
3 章 参考文献.....	143
4 章 結論.....	148
4-1 各種電解液中における Ni 電極上の LiPON 薄膜について	148
4-2 LiPON 薄膜のインピーダンス	148
4-3 電解液の分解により生成した SEI のインピーダンス	148
4-4 Li 塩濃度および有機カチオン中エーテル酸素の電解液物性への影響	149
4-5 電解液組成の SEI インピーダンスおよび SEI 組成への影響.....	150
4-6 電解液組成の Li 析出溶解サイクルへの影響.....	150
4-7 今後の展望	151
本論文に関する研究発表.....	155
謝辞.....	157

1 章 緒言

1-1 電池

1791年にイタリアの Galvani により、カエルの足の神経に2種類の金属が触れると電流が流れ足の筋肉が動いた実験を基に、筋肉から電気が発生するという動物電気説が提唱された。その後、1799年にイタリアのボルタにより、銅と亜鉛の間に食塩などの水溶液を染みこませた布を挟み、何層にも重ねた Volta の電堆(Volta's pile)が作られ、初めて電池として電流が連続的に取り出された。¹ 電池は、Volta による発明以降、1885年ごろに屋井に乾電池や、1859年に Planté により鉛蓄電池など様々な電池が発明され、商用化された。現在用いられている電池の種類としては、大きく化学電池、物理電池に分類することができる。物理電池は、光、熱、原子エネルギーを電気に変換する装置であり、太陽電池、熱電池、原子力電池などが挙げられる。一方で、化学電池は、化学反応によるエネルギーを電気に変換する装置であり、使い切りの一次電池、充電することにより繰り返し充放電が可能である二次電池に分類することができる。現行で用いられている一次電池としてはマンガン乾電池やアルカリマンガン乾電池などがあり、二次電池としては、鉛蓄電池(Pb-PdO₂)、ニッケル金属水素化物電池(Ni-MH)、ニッケルカドミウム電池(Ni-Cd)、レドックスフロー電池、ナトリウム硫黄(NaS)電池やリチウムイオン二次電池(LIB)などが挙げられ、LIB が二次電池として現在多く用いられている。

1-1-1 LIB

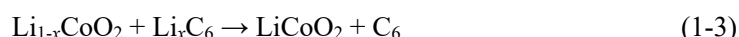
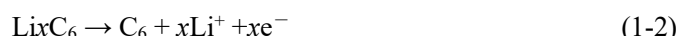
現在の LIB は、Whittingham による TiS₂ インターカレーション電極の発見、² Goodenough の 4V 級 Li 酸化物正極であるコバルト酸リチウム(LCO)の発見、³ および Yoshino による炭素系負極の発見が、⁴ LIB の基本構成の基礎となっている。Table 1-1 の LIB と代表的な他の二次電池系の性能を示したように水系の電解液を用いた場合、電池の電圧は水の分解反応により、1~2V 程度に制限される。

Table 1-1. Comparison of the properties of batteries.^{1,5}

Type	Cathode / Electrolyte / Anode	Voltage V	Energy density Wh kg ⁻¹
Ni-MH	NiOOH / KOH aq. / MH (M : metal)	1.3	211
Ni-Cd	NiOOH / KOH aq. / Cd	1.3	210
Pd-PdO ₂	PbO ₂ / H ₂ SO ₄ aq. / Pb	2	167
LIB	LiCoO ₂ / Organic electrolyte / C	3.9	369

LIB の電解液には、有機電解液が用いられており、電解液の分解しない電圧範囲が水を溶媒とした電解液よりも広くなることから電池電圧を高めることができる。そのため、電池容量を同程度とした場合、LIB は現在用いられている他の二次電池系よりも、高エネルギー

密度化および、電池の小型化が可能といった特徴がある。電池の主な構成部材としては、正極、負極、セパレータ、電解液などであり、LIB では Li^+ が充放電反応に関与する。放電反応時の反応の例を正極(1-1)式、負極(1-2)式および電池全体の反応を(1-3)式に示す。放電時、正極では、正極活物質への Li^+ の挿入、負極では負極活物質から Li^+ の脱離が起きる。充電時は反対の反応がそれぞれの電極において起きることで、電池の充放電が可能となっている。



正極には、Li 酸化物系の活物質、負極には炭素系の活物質が多く用いられている。電極合材部としては、主に活物質の他、導電助剤、増粘剤や部材結着用のバインダーなどの部材により構成されており、電極の集電体としては、正極にはアルミニウム、負極には銅が主に用いられている。電池形状の種類としては、主にボタン電池などのコイン型、18650 タイプなどの円筒型、ステンレスやアルミニウム缶の角型、ラミネートフィルムを用いたパウチ型の電池などがある。

近年、携帯機器、電気自動車、家庭用、産業用など、LIB を用いた製品が多く普及しているが、電池に由来すると考えられる発火や事故も報告されている。LIB の多くは、電解液として環状または鎖状カーボネート系の有機電解液(Fig. 1-1 および Table 1-2)が用いられており、特に DMC, DEC および EMC などは引火点が室温付近となっているため、非常に燃えやすい。

Table 1-2. Flash points of the conventional organic solvents.⁶

Organic solvent	Flash point / °C
Ethylene carbonate (EC)	152
Propylene carbonate (PC)	132
Dimethyl carbonate (DMC)	19
Diethyl carbonate (DEC)	25
Ethyl methyl carbonate (EMC)	23

これらの可燃性の有機溶媒を用いた電解液を用いていることが、電池が熱暴走などの異常を起こした際に、発火や事故に繋がる一つの要因となっていると考えられている。一方で、電池の更なるエネルギー密度向上や軽量化のためには、電池の高電圧化や高エネルギー密度化が必要となってくる。

1-2 次世代電池系

現行の LIB よりも高容量・高エネルギー密度の電池の実現には、正極活物質の高電圧化および高比容量化が必要となってくる。負極については、LIB に用いられているグラファイトなどの炭素材料は、理論比容量 339 mAh g^{-1} (LiC_6) 近くで用いられていることから、負極材としてはより高比容量の材料を電池に用いることが、電池の更なる高エネルギー密度化および軽量化などの実現のためには必要となってくる。 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} および Al^{3+} などの Li^+ 以外の金属イオンを用いた次世代電池の検討も行われている。⁷⁻¹² Na^+ 電池では、Na が Li よりも金属資源が豊富であることや (Table 1-3)、負極に Al を使用可能であることなどが利点として挙げられる。一方で、デメリットおよび課題としては、 Li^+ を用いた場合よりも負極の電位が貴になり電池電圧が低下する可能性があることや、 Na^+ 電池では析出した Na の反応性が非常に高いことなどが挙げられる。その他の系では充放電が行える電極材料や電解液などが LIB の系と比較し、まだまだ少ないことが挙げられる。⁶

Table 1-3. Comparison of properties for Li and Na atoms.⁶

	Li	Na
Abundance ratio	20-60 ppm	0.03 %
Price [\$/ ton, Carbonate]	12000	150
Potential [V vs. Li Li(I)]	0	0.33

1-2-1 次世代正極

三元系の正極活物質や LiFePO_4 などが現行電池系の正極活物質として用いられており、その他 LiCoPO_4 や $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$ 系の正極なども高電圧系正極として検討されている (Table 1-4)。正極活物質の課題としては、充放電の際に Li^+ とイオン半径が近い遷移金属イオンとの構造内配置が入れ替わるカチオンミキシングなどを含め、充放電の際の構造劣化などがサイクル時の容量劣化に寄与していると考えられる。¹³ また、過充電時の正極からの酸素放出なども安全面に対する課題として挙げられる。Table 1-5 に示したようにコスト面では、正極に用いられている Co などの遷移金属が高価であるため、希少金属を減らしたレアメタルフリー正極などの研究も行われている。¹⁴

Table 1-4. The theoretical capacity at discharge state and reaction voltage of cathode materials.

Cathode material	Theoretical capacity mAh g ⁻¹	Average voltage vs. Li Li(I) / V	Ref.
LiCoO ₂	190	4.2	5
LiNiO ₂	246	4.0	5
LiMn ₂ O ₄	118	4.0	5
LiFePO ₄	170	3.5	15
LiCoPO ₄	167	4.8	15
LiMnPO ₄	171	4.1	15
LiNiPO ₄	169	5.1	15
LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₂	146.6	4.7	16
LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	279	3.7	17
LiNi _{0.33} Co _{0.33} Mn _{0.33} O ₂	280	3.7	17
Li ₂ S	1169	ca. 2	18,19

Table 1-5. Comparison of price and existence ratio of Fe, Mn, Ni, and Co.²⁰

	Fe	Mn	Ni	Co
Price [\$/kg]	0.23	0.5	13	25
Abundance ratio [ppm]	50000	950	75	25

次世代材料として検討されている正極活物質は、硫黄(S), Li 過剰系正極や、酸素(O₂),などが挙げられる。Li₂S 正極については、遷移金属酸化物系の正極活物質と比較し、1169 mAh g⁻¹と高比容量であるが酸化還元電位が約 2 V vs. Li|Li(I)と低く、電池電圧が低くなる傾向にあること、および S は電子伝導性が非常に低く、S と硫化リチウムとの反応が遅いこと、有機電解液を用いた場合、生成するポリスルフィドが電解質中に溶出してしまうことなどが課題として挙げられる。¹⁹ Li₂MnO₃-LiMO₂などのLi 過剰系は、比容量が 300 mAh g⁻¹程度を示すものなどがあるが、サイクル劣化が大きいことが課題として挙げられる。²¹ 酸素(O₂)を正極活物質とした場合、酸素が大気中に無尽蔵に存在するため、正極の容量が無限となり、電池の大容量化が可能であるが、充電時の過酸化リチウム(Li₂O₂)生成の過電圧が大きく、空気極の触媒などが腐食されてしまうことや、放電時に酸素(O₂)が一電子還元され、この反応で生成した酸素ラジカル(O₂^{-•})が電解液を分解することなどが課題となっている。¹⁹

1-2-2 次世代負極

負極材料としては、① 挿入/脱離系、② 合金化/脱合金化系、③ コンバージョン (Conversion) 反応系、④ 析出/溶解系の負極が挙げられる。コンバージョン反応とは、充放電の際に、活物質の分解と再生成が起きる反応であり、鉛蓄電池の PbO_2 正極や Pb 負極の反応もコンバージョン反応である。遷移金属酸化物と Li^+ とのコンバージョン反応は 2000 年に発見され、²² この反応を利用した負極は、式(1-4)に示したような反応が起こる。²³ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}$ など)



LIB 用の負極は主に① 挿入/脱離系 (Table 1-6)、② 析出溶解系 (Table 1-7)、③ 合金化/脱合金化系 (Table 1-8) および④ コンバージョン反応系 (Table 1-9) に分類される。

Table 1-6. The theoretical capacity at charge state and reaction potential of intercalation/deintercalation anode materials.

Anode material	Theoretical capacity mAh g ⁻¹	Potential vs. Li Li(I) V	Ref.
LiC ₆ (Graphite)	339	0-0.5	24
Soft carbon	600	0-1.5	
Hard carbon	300-450	0-1.0	
Li ₇ Ti ₅ O ₁₂ (LTO)	168	1.5	

Table 1-7. The theoretical capacity at charge state and reaction potential of metal anode materials.

Anode material	Theoretical capacity mAh g ⁻¹	Potential vs. Li Li(I) V	Ref.
Li	3862	0.0	24

Table 1-8. The theoretical capacity at charge state and reaction potential of alloy/dealloy anode materials.

Anode material	Theoretical capacity mAh g ⁻¹	Ref.
LiAl	791	25
Li ₁₅ Ge ₄	1020	25
Li ₃ Sb	564	25
Li ₃ Mg	1787	25
Li ₃ Bi	350	25
Li _{4.4} Sn	791	25
Li _{4.4} Si	2018	25
Li _{4.25} Pb	482	23

Table 1-9. The theoretical capacity at charge state and reaction potential of conversion anode materials.

Anode material	Theoretical capacity mAh g ⁻¹	(discharge state)	Ref.
Fe	960	FeO	23
Co	910	CoO	
Ni	913	NiO	
Cu	844	CuO	
Cr	773	Cr ₂ O ₃	
Mo	1676	MoO ₃	

現行で多く用いられている負極の黒鉛などの炭素材料については、グラファイト層の間に Li⁺が挿入脱離することにより充放電が可能となっているが、Li⁺の挿入脱離の電位が Li の析出電位である 0 V に近いこと、過充電などの異常を起こした際に Li が析出し易い。一方で、LTO は充放電の電位が 1.5 V と高く、同じ正極を用いた場合、負極に炭素材料を用いた場合よりも電池電圧は低くなるが、炭素系と比較して異常時に Li が析出し難い。また、LTO の充放電電位が Al の Li 合金化の電位よりも高いため、負極の集電体に Al を用いることができることがメリットの一つとして挙げられる。結晶質であるグラファイト以外にも、非晶質構造の炭素材料である、ソフトカーボン(易黒鉛化炭素)やハードカーボン(難黒鉛化炭素)は、グラファイトの理論容量を超える材料として負極活物質として用いられている。一方で、現在多く用いられている炭素系負極活物質に代わり、高容量負極活物質として注目されている材料としては、Si, SiO_x, Sn, Al などの合金系負極と金属 Li などが挙げられる。現行で多く使用されている炭素系活物質と比較し、特に Li_{4.4}Si 負極は、2018 mAh g⁻¹ と高比容量であるが、充放電時に Li と合金化した際に、体積が 3~4 倍程度まで膨張し、その後収縮することで微粉化してしまう。また、膨張収縮の際に他の活物質粒子などとの接点が失われてしまうため、サイクル特性に乏しいことが課題となっている。²⁴ コンバージョン反応系の活物質については、挿入/脱離系の負極と比較し、多段階の反応であるため大きな比容量を示すが、充放電時の過電圧が大きく、放電時も電池電圧が大きく低下することが課題となっている。⁵

1-2-2-1 金属 Li 負極

炭素系負極活物質に代わり、Li⁺を用いた電池の高容量負極活物質の候補の一つとして検討されている金属 Li の利点としては、高い理論容量 3862 mAh g⁻¹ を示すことと、炭素系の負極活物質よりも負な電位で金属 Li の析出溶解反応が起こるため、電池起電力を高められることが挙げられる。金属 Li を用いた次世代電池の研究としては、40 年以上前から研究されており、^{26,27} リチウム硫黄電池、リチウム空気電池や全固体電池などの研究が挙げられる。²⁸⁻³⁰ 一方で、金属 Li を負極として用いる場合の課題としては、Li がデンドライトやウイ

スカー状に析出することにより、電氣的に孤立した Li, いわゆる dead Li を生成することであり, Li の析出溶解の際にクーロン効率が低下することや, デンドライトおよびウィスカー状に成長した Li により正極と負極が繋がり, 電池が短絡してしまうこと, Li の電解液との反応性が高いことによる副生成物の生成などが挙げられる.³¹⁻³⁷ Li のデンドライト析出や電解液との反応を抑制する取り組みとしては, 3D 集電体や Vapor grown carbon fiber (VGCF) などの適用, Li の析出溶解前の熱的または電気化学的な表面処理, 電極表面上への人工的な保護被膜の被覆, 電解液へのゲル化やポリマー化添加剤の添加, H₂O や Na 塩の添加および Li 塩高濃度化などによる析出形態の制御が挙げられる.³⁸⁻⁵¹

1-3 SEI (Solid electrolyte interphase, 固体電解質界面相)

炭素などの負極を用いた場合, 充電時に 1 V 付近から電極表面上への SEI 形成に由来した還元電流が流れ始める. SEI の研究は 1970 年代頃から行われており, 1970 年に Dey により最初に非水電解液中に浸漬させた Li 上の不働態被膜が確認され,²⁶ グラファイト上の SEI は 1990 年に確認された.⁵² 1979 年に Peled により電極と電解液の間に生成した固体電解質の相が SEI と名付けられ, SEI のコンセプトが導入された.²⁷ そこから, 様々な検討により SEI の化学的性質が報告され始め, SEI の形成メカニズムが提案された. 1985 年に Nazri, Muller ら,⁵³ および 1987 年に Aurbach らにより,⁵⁴ カーボネート系有機電解液の分解により生成した SEI の主成分の 1 つが Li₂CO₃ であることが特定され, Peled はこれらの情報を基に mosaic 構造の SEI モデルを提案し, 1997 年に等価回路モデルを提案した.⁵⁵ また, 1999 年に Aurbach らは, 電極表面上での電解質の分解に由来した SEI の形成プロセスを示した.⁵⁶ 2000 年~2001 年に掛けては, 量子化学計算により SEI 形成に関与する電解質の酸化還元反応経路のシミュレーションが行われ,⁵⁷⁻⁵⁹ 2004 年に SEI の主な成分が Li₂CO₃ であると仮定した SEI の成長モデルと,⁶⁰ 2010 年に Xu らにより, Li⁺ の輸送エネルギー障壁が実験的に確認された.⁶¹ 2012 年 Shi らによって, SEI の無機層が Li₂CO₃ であるとした条件における, knock-off メカニズムを介した Li⁺ の拡散について計算が行われ, "two-layer/two-mechanism" モデルが提案された.⁶² また, 2014 年には, Cresce らの AFM を用いた他成分および多層の SEI の時間変化が直接観察されている.⁶³ SEI のモデルについては, Peled に提唱されている mosaic model や,^{27,55,64} SEI 形成メカニズムとしては, surface growth mechanism の他, near-shore aggregation mechanism などが提案されている.⁶⁵

SEI は Li⁺ 伝導性を示し, 電子伝導性を示さない膜であると考えられている. また, SEI が負極表面上に生成することにより, 更なる電解液の分解が抑制され充放電が可能になっており, 電極表面上に SEI ができることで速度論的に電解液の電位窓が広がっている. SEI の組成については, 赤外分光法や元素分析による検討が行われており, 炭酸エステル系溶媒に, フッ化物電解質として LiPF₆ などが溶解した有機電解液中では, 生成する SEI に LiF, Li₂CO₃ などの無機化合物や Li アルキルカーボネート, ポリエチレンオキシドなどの有機化合物が含有される可能性がある (Fig. 1-2). 一方で, SEI に含有される成分の内, どの成分が

SEI の機能に影響を与えているかなどはわかっていない。^{66,67} 負極上に SEI を効率良く形成することが電池性能の向上に繋がると考えられ、EC 系電解液では、電解液の分解は 1.0 V vs. Li | Li (I) 付近から起こるが、より貴な電位で還元分解する添加剤を用い、SEI を形成させる検討なども行われている。⁶⁸ 還元分解により SEI 形成が可能な添加剤として、Fig. 1-3 および Table 1-10 に示したような、カーボネート系、硫化物系、Li 塩なども用いられている。

Table 1-10. Additives for SEI formation on an anode material.

Additives	Ref.
Vinylene carbonate (VC)	69
Vinyl ethylene carbonate (VEC)	69
Fluoro ethylene carbonate (FEC)	69
Propane sultone (PS)	69
Ethylene sulfite (ES)	69
Gamma-butyrolactone (GBL)	70
Lithium bis(oxalato)borate (LiBOB)	71
Lithium difluoro(oxalato)borate (LiDFOB)	71

正極上においても充放電の際の電解液の分解または重合などにより、Cathode electrolyte interphase (CEI) と呼ばれる被膜が生成することも報告されており、負極上に生成する SEI 同様、電極の保護や電池性能に寄与していると考えられている。正極上の CEI 形成に向けた添加剤の例としては、LiBOB や LiDFOB などが挙げられる。⁷²

1-4 次世代電解質

LIB 用の次世代電解質としては、硫化物系、酸化物系などの固体電解質、有機電解液中の Li 塩濃度を高濃度にした高濃度系電解液、glyme と Li 塩を等モルで混合することでイオン液体のような性質を示すとされる溶媒和イオン液体、bis(tluorosufonyl)amide (FSA⁻) や bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (TFSA⁻) 系の非プロトン性イオン液体などが現在検討されている。⁷³⁻⁷⁷

1-4-1 イオン液体

イオン液体は、カチオンとアニオンのみで構成される液体であり、有機合成用溶媒、電析、帯電防止剤、潤滑剤、可塑剤、可変焦点レンズ、光応答材料、CO₂ センサー、熱材料、磁気材料、ガス吸着材料、触媒、冷媒、抗菌剤、除草剤、キャパシタや電池用電解質などの適用に向けた研究などが行われている。⁷⁸⁻⁸²

イオン液体は、1914 年に Walden により ethylammonium nitrate (EtNH₃NO₃) が融点 12 °C であることが報告されている。⁸³ 1948 年に Hurley らによってクロロアルミネート系イオン液体が

報告されたが,⁸⁴ クロロアルミネート系イオン液体の AlCl_4^- や Al_2Cl_7^- は加水分解し易く、大気中での取り扱いが難しかった。1992 年に Wilkes らによって水や酸素に対して安定なアニオンからなる 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMIBF_4) などが報告された。⁸⁵ それ以降、イオン液体を電気化学デバイス用電解質として用いる検討が多く行われるようになった。

イオン液体については、主に下記に示したような特徴が挙げられる。⁸⁶

- ① 蒸気圧が極めて低く、難燃性
- ② 熱安定性が極めて高く広い温度範囲で液体状態
- ③ イオン伝導性が高い

イオン液体の粘性については、イオン液体を構成するカチオンとアニオンの組み合わせで変化することが知られており、下記 Table 1-11 および 1-12 にカチオンおよびアニオン種違いのイオン液体の粘性率を比較した表を示した。

Table 1-11. Viscosities of ionic liquids with different cations.

Ionic liquid	Viscosity at 30 °C / mPa s	Ref.
BMITFSA	40	
BMPipTFSA	49	87
BMPTFSA	60	
$\text{N}_{1114}\text{TFSA}$	77	

※ BMI^+ : 1-butyl-3-methylimidazolium, BMPip^+ : 1-butyl-1-methylpiperidinium, BMP^+ : 1-butyl-1-methylpyrrolidinium, N_{1114}^+ : butyl-trimethylammonium

Table 1-12. Viscosities of ionic liquids with different anions

Ionic liquid	Viscosity at 30 °C / mPa s	Ref.
BMITFSA	40	
$\text{BMICF}_3\text{CO}_2$	58	
$\text{BMICF}_3\text{SO}_3$	64	88
BMIBF_4	75	
BMIBETA	87	
BMIPF_6	182	

※ BETA^- : bis(perfluoroethylsulfonyl)amide

アニオン種を TFSA^- に固定した場合、粘性率は、 $\text{BMI}^+ < \text{BMPip}^+ < \text{BMP}^+ < \text{N}_{1114}^+$ の順で大きくなり、カチオン種を BMI^+ に固定した場合は、 $\text{TFSA}^- < \text{CF}_3\text{CO}_2^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^- < \text{BF}_4^- < \text{BETA}^- < \text{PF}_6^-$ となり、カチオンおよびアニオン種の組み合わせにより、イオン液体の粘性率が変化する。イオン液体のアルキル鎖長によっても粘性率は変化し、クーロン相互作用やファン

デルワールス力により影響されていると考えられている。また、イオン液体の融点などは、カチオンのルイス酸性とアニオンのルイス塩基性により決まる。比較的大きなイオンを組み合わせることにより、イオンの配列が抑制されるため、結晶化し難くなる。⁸⁶

1-4-1-1 TFSA⁻および FSA⁻系イオン液体

有機電解液に代わり LIB の安全性改善が期待できる次世代電解質材料の一つとして、イオン液体が検討されている。1984年に LiCl を添加したクロロアルミネート系イオン液体中で、TiS₂ や V₂O₅ などの正極材料へ Li⁺ の挿入脱離が可能であることが、Devynck らによって報告された。⁸⁹ 2003年に LiTFSA / PP13TFSA (PP13⁺ : 1-methyl-1-propyl-piperidinium)を用いた LiCoO₂/Li 電池系においては、充放電が可能であることが松本らによって報告されている。⁹⁰ イオン液体を電池電解質として用いる場合、有機電解液と比較し、一般的にはイオン液体の粘性が高く、電極およびセパレータへの染み込みが遅い又は難しいことや、充放電レート性能が低いことなどが課題として挙げられる。製造上の利点としては、難揮発性であることから、有機電解液と比較して電解液を加熱することが可能であることや、現行の液系電解質である有機電解液を用いた電池製法の応用なども可能であることが挙げられる。

イオン液体のカチオンおよびカチオンとしては、Fig. 1-4 に示したようなカチオン BMP⁺ (1-butyl-1-methylpyrrolidinium), EMI⁺ (1-ethyl-3-methylimidazolium), MPP⁺ (1-methyl-1-propylpyrrolidinium), および MOEMP⁺ (1-methoxyethyl-1-methylpyrrolidinium)や、アニオンは TFSA⁻ および FSA⁻ などが例として挙げられる。本研究で用いた TFSA⁻系イオン液体の BMPTFSA については、EMITFSA よりも還元安定性は高いが、粘性率は EMITFSA の方が低く、どちらのイオン液体も難燃性・難揮発性を示す。EMI⁺のようなイミダゾリウム系の有機カチオンは、同じ側鎖長のピロリジニウムやピペリジニウム系の有機カチオンを用いたイオン液体よりも、低粘性となる傾向がある。他の有機カチオン系と比較し、イミダゾリウム系でイオン液体が低粘性率となる理由としては、イミダゾリウムカチオンの 5 員環内の 2 重結合に由来した平面性などが影響していると考えられる。TFSA⁻系イオン液体については、Li などの電極表面上に電解液の分解を十分に抑制できる SEI を効率的に生成することができず、BMPTFSA 系では、充放電効率が低く、⁹¹ EMITFSA ではイオン液体の還元分解が継続的に起きてしまう。⁹²

一方で、FSA⁻をアニオンとするイオン液体は、TFSA⁻系イオン液体よりも粘性が低く、Li 塩を溶解させた場合の粘性率の上昇も TFSA⁻系と比較し大きくないとされている。これは、電解液中の Li⁺ の配位状態が TFSA⁻系と異なるためであると考えられている。⁹³ TFSA 系においては、効率的に SEI を形成できないような系においても、被膜形成剤の添加などにより充放電が可能であるが、FSA⁻系では添加剤なしでも良好な SEI が形成可能であるとされている。更に、TFSA⁻系イオン液体と比較し、良好な充放電性能を示すことも報告されており、FSA⁻系では充放電の際に安定な SEI を形成していると考えられている。^{93,94} 同じカチオン種で比

較すると、TFSA⁻系よりも FSA⁻系の方が、粘性率は低く、イオン伝導率は高くなるため、⁹⁵ 電池への適用検討については、主に FSA⁻系のイオン液体を用いた検討が多く報告されている。

Li⁺以外の Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Zn⁺および Al³⁺などの金属イオンをカチオンとしたイオン液体の検討も行われており、-SO₂-CF₃ と -SO₂-F 結合を持つ非対称構造の FTA⁻をアニオンとしたイオン液体を用いた検討も行われている。⁹⁶⁻¹⁰² LIB 用のイオン液体については、イオン液体と有機溶媒と混合することにより、電解液の低粘性化を図りつつ、電解液を難燃化させる検討なども行われている。^{103,104} また、固体電解質の粒子同士および電極集電体との接触抵抗を低下させることなどを目的として、イオン液体と固体電解質を混合した準固体電解質を用いた検討なども行われている。¹⁰⁵ イオン液体に高分子材料などを添加しゲル化させる検討も行われており、^{106,107} 液系電解質と比較し、電池作製時の電解質のハンドリングし易さの改善や、電池にした際の液漏れの可能性低減に繋がると考えられる。また、ゲル化したイオン液体が十分な強度があれば、電池のセパレータなども不要になる可能性がある。その他には、イオン伝導性改善に向けて、1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether (TTE)や Bis(2,2,2-trifluoroethyl)ether (BTFE)などの Hydrofluoroether (HFE)で電解液を希釈する検討も行われている。¹⁰⁸ Watanabe らのグループにより、HFE が Li 塩-glyme 溶媒和構造を維持しつつ、希釈可能であることを報告しており、¹⁰⁹ イオン液体系においても HFE で電解液を希釈することで、局所的な高濃度構造を維持できることが報告されている。¹¹⁰⁻¹¹²

イオン液体中の SEI について、本研究で用いているイオン液体の一つである BMPTFSA では、EC, VC などの添加剤を加えることにより電極表面上に SEI を生成させることで、BMPTFSA 中で SEI ができないようなケイ素電極上で Li ドープ・脱ドープが行えることが確認できている。¹¹³ また、EMITFSA 系でも同様に VC の添加により、充放電サイクル安定性が改善することなども報告されている。¹¹⁴

1-4-2 Li-glyme 溶媒和イオン液体

LiTFSA や LiFSA などの Li 塩とオリゴエーテルである(CH₃-O-(CH₂-CH₂-O)_n-CH₃ (*n* = 3, Triethylene glycol dimethyl ether, triglyme, G3)や(*n* = 4, Tetraethylene glycol dimethyl ether, tetraglyme, G4)などのグライムを等モル混合させた電解質を Li-glyme 溶媒和イオン液体という(Fig. 1-5).¹⁹ この溶媒和イオン液体は、室温で液体であり、100 °C 以下の温度では、不揮発性である。この溶媒和イオン液体中では、ルイス酸性の強い Li⁺にルイス塩基である glyme が 1:1 で配位し、錯カチオン[Li(glyme)]⁺を形成している(Fig. 1-6)。Li⁺に glyme が配位することにより、ルイス酸性が弱められ、弱ルイス酸性の[Li(glyme)]⁺と弱ルイス塩基性の TFSA⁻などとのイオン液体と見なすことができる。¹⁹ 硫黄正極を用いた場合、正極のポリスルフィドが電解液中に溶出し、充放電容量が低下することが課題であるとされていたが、溶媒和イオン液体を用いた場合、硫黄正極の溶出が抑制できるということから、Li-S 電池への適用も検討されている。¹¹⁵⁻¹¹⁷

1-5 本研究の目的

これまでに述べたように、イオン液体は難燃性であることから、可燃性の有機電解液に代わり、電池の安全性を高めることができる電解質として電池への適用が検討されている。イオン液体を電池に用いる際の課題の一つとして、有機電解液を用いた電池よりも、充放電レート特性などが低いことなどが挙げられ、有機電解液系と比較し、イオン液体の粘性が高いことや、電解液中のイオンの溶存状態や伝導機構の違いなどが寄与していると考えられる。SEIは、様々な電解液中において、電解液の分解により負極表面上に生成し、基本的には Li^+ 伝導体であり、電子伝導性を示さないような被膜であると考えられている。SEIについても、充放電効率、レートおよびサイクルなどの電池性能に影響を与えるとされており、①SEIを効率的に負極上に生成できない場合、充放電の際の不可逆容量が大きくなる、②SEIが十分に電解液の分解を抑制できない場合、充放電サイクル時の容量劣化が大きくなる、③SEIの抵抗が大きい場合は、充放電レート性能が低下することなどが、SEIに由来する電池性能への影響として考えられる。そのため、電解液の分解を十分抑制できかつ、低抵抗なSEIを効率的に形成することで、電池性能の改善が期待できると考えられるが、特にイオン液体中のSEIについてはその詳細は未解明な部分が多い。SEIの性質が電池の性能を左右する一因となっていることから、SEIの組成や性質に影響を与える因子や、SEIの構造を明らかにすることは、電池の研究開発を進める上でも重要であると考えられる。本研究においては、SEIの本質を明らかにすることを目的とし、理想的なSEIであるLiPON薄膜を用いたSEIの電気化学的評価により、充放電の際にSEIが示す挙動の調査を行い、Li塩濃度やイオン液体のカチオン種の違いなどの電解液組成の違いが、SEIの性質にどのような影響を及ぼすか電気化学的評価および元素分析により調査を行った(Fig. 1-7)。

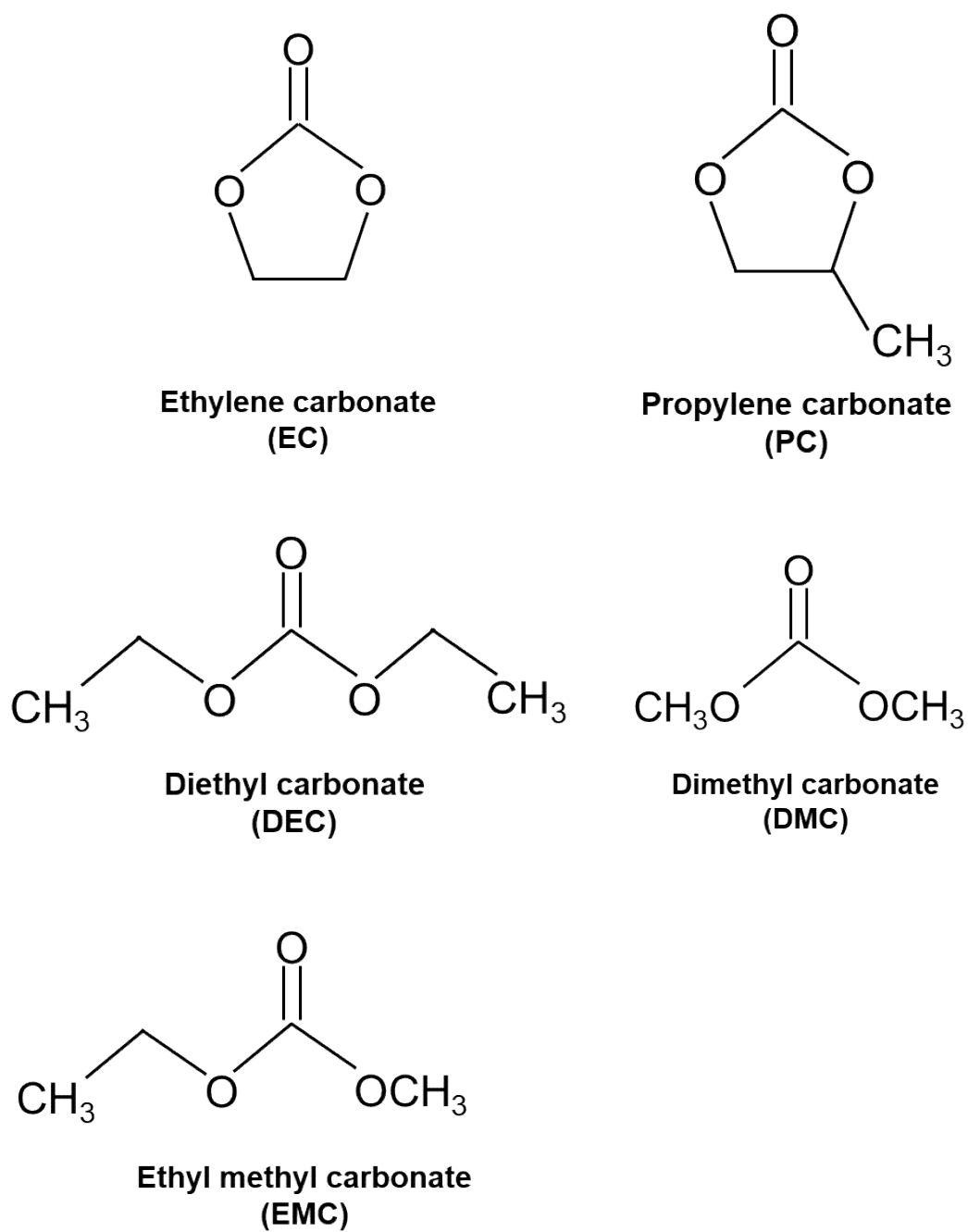


Fig. 1-1 Structures of general carbonate type organic electrolytes.

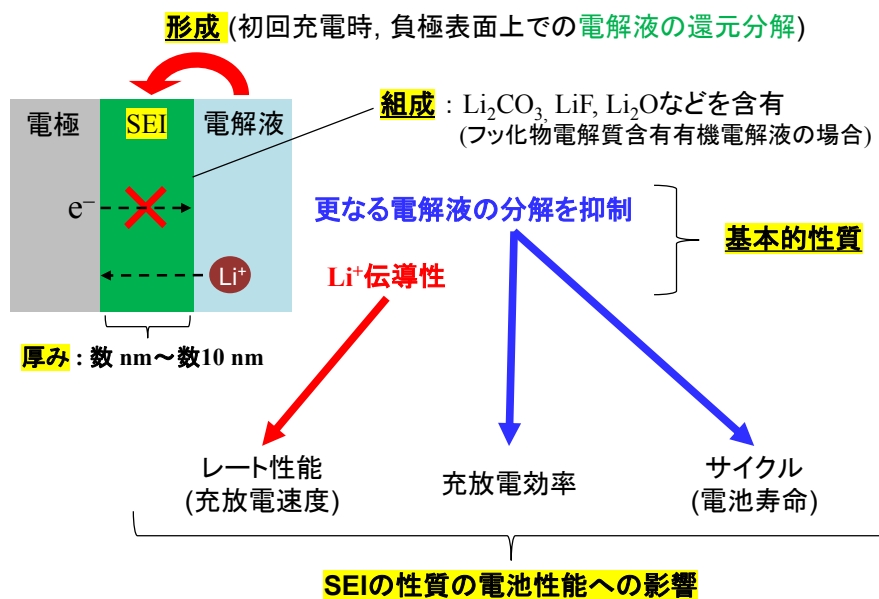


Fig. 1-2 SEI の主な性質および電池性能への影響.

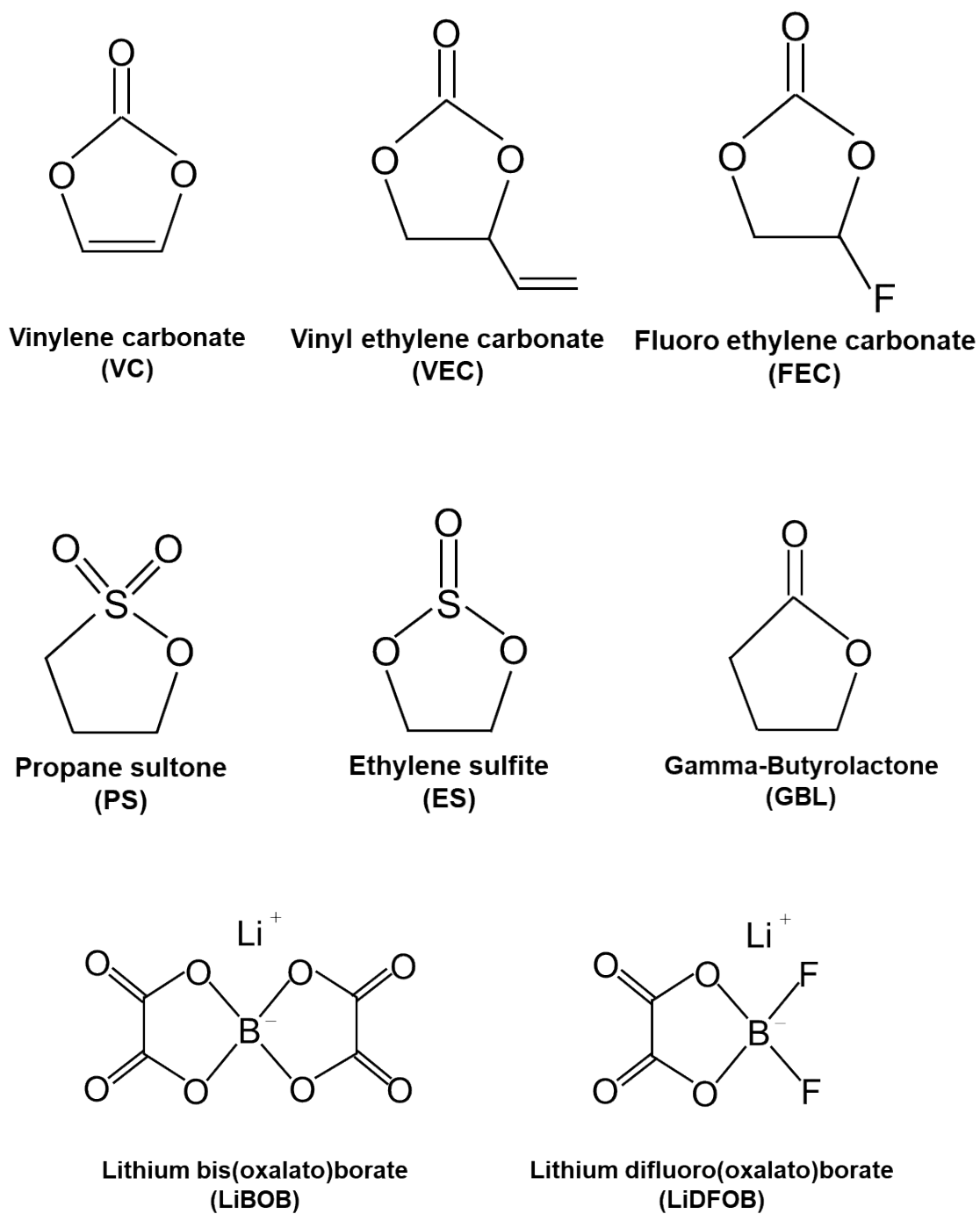
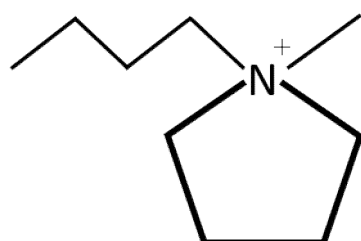
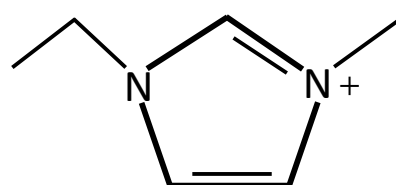


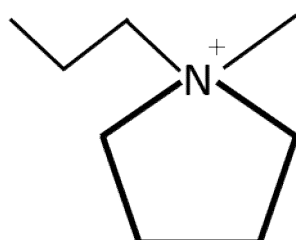
Fig. 1-3 Additives for SEI formation on an anode material.



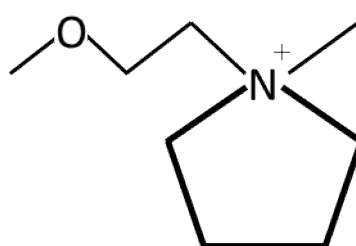
1-butyl-1-methylpyrrolidinium
(BMP⁺)



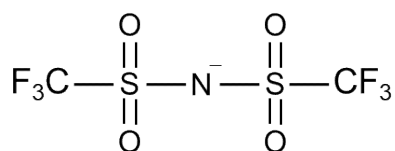
1-ethyl-3-methylimidazolium
(EMI⁺)



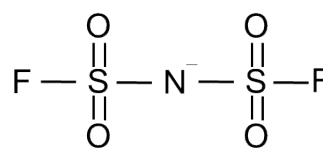
1-methyl-1-propylpyrrolidinium
(MPP⁺)



1-methoxyethyl-1-methylpyrrolidinium
(MOEMP⁺)

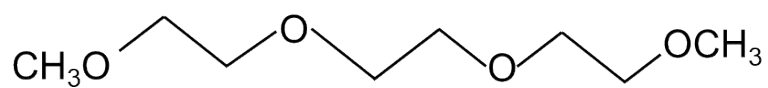


bis(trifluoromethylsulfonyl)amide
(TFSA⁻)

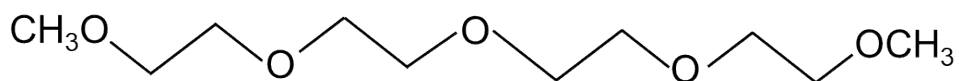


bis(fluorosulfonyl)amide
(FSA⁻)

Fig. 1-4 Cation and anion structures of ionic liquids used in this study.



Triglyme (G3)



Tetraglyme (G4)

Fig. 1-5 Structures of triglyme (G3) and tetraglyme (G4).

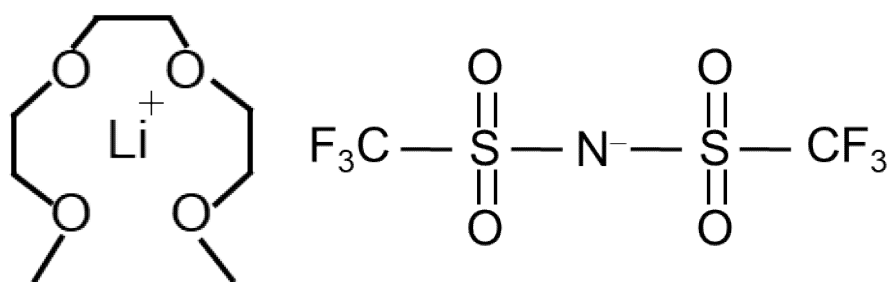


Fig. 1-6 The structure of [Li(G3)]TFSA.

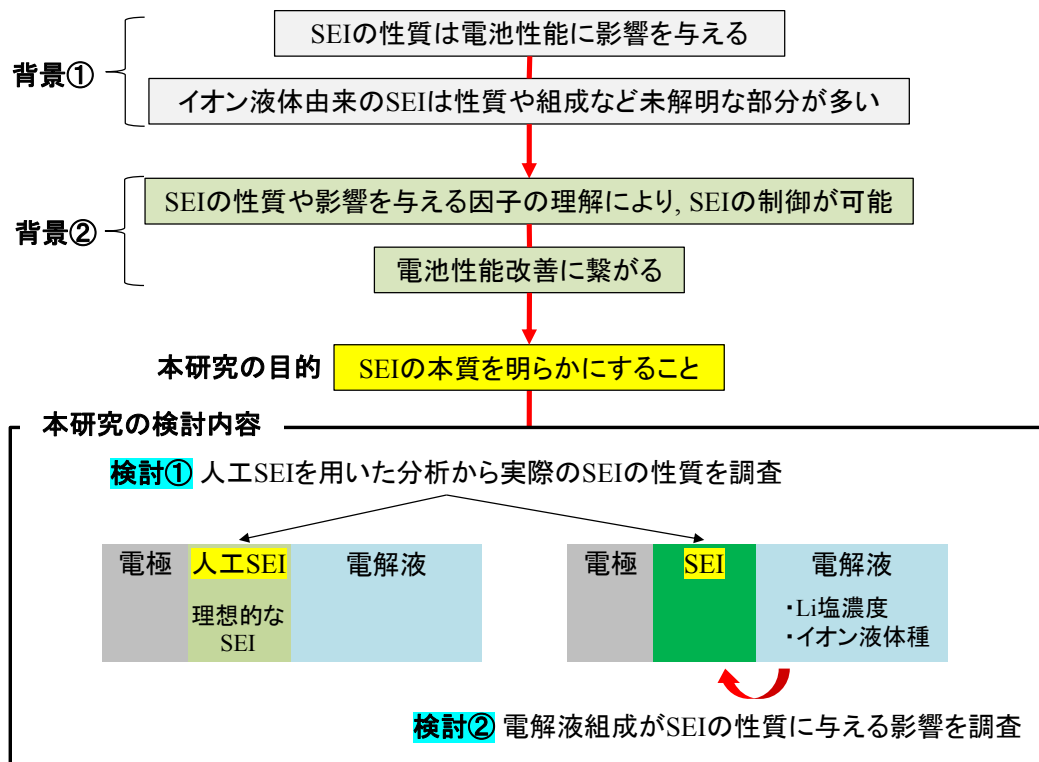


Fig. 1-7 本研究の目的と検討内容.

1 章 参考文献

1. 渡辺 正, 片山 靖, 電池がわかる電気化学入門, オーム社, p2-3 (2011).
2. M. S. Whittingham and F. R. Gamble Jr., *Mat. Res. Bull.*, **10**, 363 (1975).
3. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 783 (1980).
4. 特開昭 58-219208, 1982-06-15, ポリアセチレン, 旭化成工業株式会社.
5. 工藤徹一, 日比野 光宏, 本間 格, リチウムイオン電池の科学, 株式会社 内田老格 圃, p11, p14, p147-149 (2010)
6. 江田信夫, データに学ぶ Li イオン電池の充放電技術, CQ 出版株式会社, p140, p163-165, p185-186 (2020).
7. C. Yang, S. Xin, L. Mai, and Y. You, *Adv. Energy Mater.*, 2000974 (2020).
8. L. Ma, Y. Lv, J. Wu, C. Xia, Q. Kang, Y. Zhang, H. Liang, and Z. Jin, *Nano Res.*, (2021).
9. M. E. A.-d. Dompablo, A. Ponrouch, P. Hohansson, and M. R. Palacin, *Chem. Rev.*, **120**, 6331 (2020).
10. X. Che, X. Liu, Q. Le, M. Zhang, M. Liu, and A. Atrens, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 12367 (2021).
11. D. Selvakumaran, A. Pan, S. Liang, and G. Cao, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 18209 (2019).
12. L. S. Fard, N.S. Peighambaroust, H.W. Jang, A. Dehghan, *Journal of Composites and Compounds*, **2**(4), 138 (2020).
13. D. D. MacNeil, Z. Lu, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **149** A1332 (2002).
14. M. Yang, J. Jin, Y. Shen, S. Sun, X. Zhao, and X. Shen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **47**, 44144 (2019).
15. Z. Gong, and Y. Yang, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3223 (2011).
16. J. Ma, P. Hu, G. Cui, and L. Chen, *Chem. Mater.*, **28**, 3578 (2016).
17. N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, *Mater. Today*, **18**, 252 (2015).
18. T. Takahashi, M. Yamagata, M. Ishikawa, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, **25**, 621 (2015).
19. 高分子学会, 最先端電池と材料, 最先端材料システム One point, 共立出版株式会社, p92-95, 102-107 (2012).
20. 芳尾真幸, 小沢昭弥, リチウムイオン二次電池 材料と応用, 日刊工業新聞社, p36 (1996).
21. A. Ito, K. Shoda, Y. Sato, M. Hatano, H. Horie, Y. Ohsawa, *J. power. source*, **196**, 4785 (2011).
22. P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, and J.-M. Tarascon, *Nature*, **407**, 496 (2000).
23. C.-M. Park, J.-H. Kim, H. Kim, and H.- J. Sohn, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 3115 (2010).
24. 小山昇, 幸 琢寛, リチウムイオン電池の性能評価, p36-37, 日刊工業新聞社 (2019).
25. Z. Hu, S. Zhang, C. Zhang, G. Cui, *Coord. Chem. Rev.*, **326**, 34 (2016).
26. A. N. Dey, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, C248 (1970).

27. E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2047 (1979).
28. K. Dokko, N. Tachikawa, K. Yamauchi, M. Tsuchiya, A. Yamazaki, E. Takashima, J.-W. Park, K. Ueno, S. Seki, N. Serizawa, and M. Watanabe, *J. Electrochem. soc.*, **160**(8), A1304 (2013).
29. D. Geng, N. Ding, T. S. A. Hor, S. W. Chien, Z. Liu, D. Wu, X. Sun, and Y. Zong, *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1502164 (2016).
30. F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M. O. Lai, L. Lu, *J. Power Sources*, **389**, 198 (2018).
31. K. Xu, *Chem. Rev.*, **104**, 4303 (2004).
32. H. Sano, M. Kitta, and H. Matsumoto, *J. Electrochem. Soc.*, **163**(12), D3076 (2016).
33. D. Aurbach, A. Zaban, A. Schechter, Y. Ein-Eli, E. Zinigrad, and B. Markovsky, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2873 (1995).
34. D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, and H. Teller, *Solid State Ionics*, **148**, 405 (2002).
35. J. Qian, W. A. Henderson, W. Xu, P. Bhattacharya, M. Engelhard, O. Borodin, and J. G. Zhang, *Nat. Commun.*, **6**, 6362 (2015).
36. H. Wang, M. Matsui, H. Kuwata, H. Sonoki, Y. Matsuda, X. Shang, Y. Takeda, O. Yamamoto, and N. Imanishi, *Nat. Commun.*, **8**, 15106 (2017).
37. H. Sano, M. Kitta, M. Shikano, and H. Matsumoto, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A2973 (2019).
38. Z. Liang, D. Lin, J. Zhao, Z. Lu, Y. Liu, C. Liu, Y. Lu, H. Wang, K. Yan, X. Tao, and Y. Cui, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **113**, 2862 (2016).
39. Q. Li, S. Zhu, Y. Lu, *Adv. Funct. Mater.*, **27**, No.1606422 (2017).
40. C. P. Yang, Y. X. Yin, S. F. Zhang, N. W. Li, Y. G. Guo, *Nat. Commun.*, **6**, No. 8058 (2015).
41. L. Grande, E. Paillard, G.-T. Kim, S. Monaco, S. Passerini, *Int. J. Mol. Sci.*, **15**, 8122 (2014).
42. B. D. Adams, J. Zheng, X. Ren, W. Xu, J. G. Zhang, *Adv. Energy Mater.*, **8**, No. 1702097 (2017).
43. H. Wang, M. Matsui, H. Kuwata, H. Sonoki, Y. Matsuda, X. Shang, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi, *Nat. Commun.*, **8**, No. 15106 (2017).
44. Y. Liu, D. Lin, P. Y. Yuen, K. Liu, J. Xie, *Adv. Mater.*, **29**, No. 1605531 (2017).
45. X.-Q. Zhang, X. Chen, R. Xu, X.-B. Chang, H.-J. Peng, R. Zhang, J.-Q. Huang, *Angew. Chem.*, **129**, 14395 (2017).
46. K. H. Chen, A. J. Sanchez, E. Kazyak, A. L. Davis, N. P. Dasgupta, *Adv. Energy Mater.*, **9**, No. 1802534 (2019).
47. A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi, and Y. Qi, *npj Comput Mater.*, **4**, 15 (2018).
48. F. Mizuno, T. S. Arthur, and K. Takechi, *ACS Energy Lett.*, **1**, 542 (2016).
49. N. Tachikawa, R. Kasai, K. Yoshii, M. Watanabe, and Y. Katayama, *Electrochemistry*, **85**,

- 667 (2017).
50. H. Sun, G. Zhu, Y. Zhu, M.-C. Lin, H. Chen, Y.-Y. Li, W. H. Hung, B. Zhou, X. Wang, Y. Bai, M. Gu, C.-L. Huang, H.-C. Tai, X. Xu, M. Angell, J.-J. Shyue, and H. Dai, *Adv. Mater.*, **32**, 2001741 (2020).
 51. M. Wang, L. Huai, G. Hu, S. Yang, F. Ren, S. Wang, Z. Zhang, Z. Chen, Z. Peng, C. Shen, and D. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 9825 (2018).
 52. R. Fong, U. v. Sacken, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2009 (1990).
 53. G. Nazri, and R. H. Muller, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2050 (1985).
 54. D. Aurbach, M. L. Daroux, P. W. Faguy, and E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1611 (1987).
 55. E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L208 (1997).
 56. D. Aurbach, B. Markovsky, M. D. Levi, E. Levi, A. Schechter, M. Moshkovich, and Y. Cohen, *J. Power Sources*, **81**, 95 (1999).
 57. X. Zhang, J. K. Pugh, and P. N. Ross, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, E183 (2001).
 58. T. Li, P. B. Balbuena, *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 421 (2000).
 59. Y. Wang, S. Nakamura, M. Ue, and P. B. Balbuena, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11708 (2001).
 60. J. Christensen, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1977 (2004).
 61. K. Xu, A. v. Cresce, and U. Lee, *Langmuir*, **26**, 11538 (2010).
 62. S. Shi, P. Lu, Z. Liu, Y. Qi, L. G. Hector Jr., H. Li, and S. J. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 15476 (2012).
 63. A. v. Cresce, S. M. Russell, D. R. Baker, K. J. Gaskell, and K. Xu, *Nano Lett.*, **14**, 1405 (2014).
 64. X.-B. Cheng, R. Zhang, C.-Z. Zhao, F. Wei, J.-G. Zhang, and Q. Zhang, *Adv. Sci.*, **3**, 1500213 (2016).
 65. K. Ushirogata, K. Sodeyama, Z. Futera, Y. Tateyama, Y. Okuno, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A2670 (2015).
 66. T. Marks, S. Trussler, a. J. Smith, D. Xiong, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A51 (2011).
 67. K. Tasaki, A. Goldverg, J.-J. Lian, M. Walker, A. Timmons, and S. J. Harris, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A1019 (2009).
 68. L. El Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, and D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A468 (2009).
 69. S. H. Beheshti, M. Javanbakht, H. Omidvar, M. S. Hosen, A. Hubin, J. V. Mierlo, and, M. Berecibar, *iScience*, **25**, 103862 (2022).
 70. D. Belov, E.-T. Shieh, *J. Solid State Chem.*, **16**, 603 (2012).

71. Y. Jiang, B. Wang, P. Liu, B. Wang, Y. Zhou, D. Wang, H. Liu, S. Dou, *Nano Energy*, **77**, 105308 (2020).
72. Y. Wu, X. Liu, L. Wang, X. Feng, D. Ren, Y. Li, X. Rui, Y. Wang, X. Han, G.-L. Xu, H. Wang, L. Lu, X. He, K. Amine, M. Ouyang, *Energy Storage Mater.*, **37**, 77 (2021).
73. Y. Kato, K. Kawamoto, R. Kanno, and M. Hirayama, *Electrochemistry*, **80**(10), 749 (2012).
74. M. Shoji, H. Munakata, and K. Kanamura, *Front. Energy Res.*, **4**, 32 (2016).
75. Y. Yamada, and A. Yamada, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A2406 (2015).
76. K. Dokko, N. Tachikawa, K. Yamauchi, M. Tsuchiya, A. Yamazaki, E. Takashima, J.-W. Park, K. Ueno, S. Seki, N. Serizawa, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **160**(8), A1304 (2013).
77. T. Takahashi, M. Ishikawa, Y. Ugata, K. Dokko, and M. Watanabe, *Electrochemistry*, (in press), 1-6 (2021).
78. C. F. Poole, S. K. Poole, *J. Chromatogr. A*, **1217**, 2268 (2010).
79. M. Manjum, N. Serizawa, A. Ispas, A. Bund, and Y. Katayama, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 042505 (2020).
80. T. Iwata, A. Tsurumaki, S. Tajima, H. Ohno, *Polymer*, **55**, 2501 (2014).
81. B. Liu and N. Jin, *Current Organic Chemistry*, **20**, 2109 (2016).
82. A. Brandt, S. Pohlmann, A. Varzi, A. Balducci, and S. Passerini, *MRS Bulletin*, **38**, 554 (2013).
83. Walden, *P Bull. Acad. Imp. Sci. St Petersburg*, **8**, 405 (1914).
84. F. H. Hurley, *U. S. Patent*, 2446331 (1948).
85. J. S. Wilkes, and M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, 965 (1992).
86. 高分子学会, イオン液体, 最先端材料システム One point, 共立出版株式会社, p2-3, p101-104 (2012).
87. H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, Md. A. B. H. Susan, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 6103 (2005).
88. H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. A. B. H. Susan, K. Hayamizu, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 19593 (2006).
89. J. Devynck, R. Messina, J. Pingarron, B. Tremillon and L. Trichet, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2274 (1984).
90. H. Sakaebe, H. Matsumoto, *Electrochem. Commu.*, **5**, 594 (2003).
91. M. Nádherná, J. Reiter, J. Moškon, and R. Dominko, *J. Power Source*, **196**, 7700 (2011).
92. H. Matsumoto, H. Sakaebe, and K. Tatsumi, *J. Power Sources*, **146**, 45–50 (2005).
93. H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, and M. Kono, *J. Power Sources*, **160**, 1308 (2006).
94. M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, and M. Kono, *J. Power Sources*, **162**, 658

- (2006).
95. K. Hayamizu, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Fujii, M. Suenaga, and Y. Umebayashi, *J. Chem. Phys.*, **133**, 194505 (2010).
 96. K. Yamaguchi, H. Usui, Y. Domi, H. Nishida, T. Komura, T. Nokami, T. Itoh, H. Sakaguchi, *J. Electroanal. Chem.*, **845**, 66 (2019).
 97. T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, and T. Nohira, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 18450 (2017).
 98. T. Shiga, Y. Kato, and Y. Hase, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 13212 (2017).
 99. M. Kar, Z. Ma, L. M. Azofra, K. Chen, M. Forsyth, and D. R. MacFarlane, *Chem. Comm*, **52**, 4033 (2016).
 100. M. Kar, B. W.-Jensen, M. Forsyth, and D. R. MacFarlane, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 7191 (2013).
 101. J. V. Rani, V. Kanakaiah, T. Dadmal, M. S. Rao, and S. Bhavanarushi, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1781 (2013).
 102. M. Brinkkotter, A. Mariani, S. Jeong, S. Passerini, and M. Schonhoff, *Adv. Energy Sustainability Res.*, **2**, 2000078 (2021).
 103. R.-S. Kuhnel, N. Bockenfeld, S. Passerini, M. Einter, and A. Balducci, *Electrochim. Acta*, **56**, 4092 (2011).
 104. H. Nakagawa, *Electrochemistry*, **83**, 707 (2015).
 105. J. Li, F. Li, L. Zhang, H. Zhang, U. Lassi, X. Ji, *Green Chem. Eng.*, **2**, 253 (2021).
 106. M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, and B. Scrosati, *Nat. Mater.*, **8**, 621 (2009).
 107. M. Keller, A. Varzi, S. Passerini, *J. Power Soc.*, **392**, 206 (2018).
 108. X. Cao, J. Jia, W. Xu, and J.-G. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 010522 (2021).
 109. H. Moon, T. Mandai, R. Tatara, K. Ueno, A. Yamazaki, K. Yoshida, S. Seki, K. Dokko, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 3957 (2015).
 110. Z. Wang, F. Zhang, Y. Sun, L. Zheng, Y. Shen, D. Fu, W. Li, A. Pan, L. Wang, J. Xu, J. Hu, and X. Wu, *Adv. Energy Mater.*, 2003752 (2021).
 111. X. Liu, M. Zarrabeitia, A. Mariani, X. Gao, H. M. Schutz, S. Fang, T. Bizien, G. A. Elia, and S. Passerini, *Small Methods*, 2100168 (2021).
 112. S. Lee, K. Park, B. Koo, C. Park, M. Jang, H. Lee, and H. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 2003132 (2020).
 113. 石井みか, 慶應義塾大学大学院修士論文 2013 年度.
 114. K. Yamaguchi, Y. Domi, H. Usui, M. Shimizu, S. Morishita, S. Yodoya, T. Sakata, and H. Sakaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A268 (2019).

115. K. Dokko, N. Tachikawa, K. Yamauchi, M. Tsuchiya, A. Yamazaki, E. Takashima, J.-W. Park, K. Ueno, S. Seki, N. Serizawa, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1304–A1310 (2013)
116. J.-W. Park, K. Yamauchi, E. Takashima, N. Tachikawa, K. Ueno, K. Dokko, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 4431–4440 (2013).
117. Ueno, J.-W. Park, A. Yamazaki, T. Mandai, N. Tachikawa, K. Dokko, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 20509–20516 (2013).

2 章 TFSA-系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

2-1 緒言

2-1-1 無機固体電解質

無機固体電解質は、構造中を Li^+ などのイオンが伝導することができる電解質であり、全固体電池の電解質などに多く用いられている。電池用の電解質として検討されている固体電解質の種類としては、Table 2-1 に挙げたような化合物が挙げられる。

Table 2-1. The examples of inorganic and organic solid electrolytes.

Type	Examples	Ref.
Sulfide	Li_3PS_4 (LPS), $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS), $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, Li_2SiS_3	1,2
Oxide	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP), $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ),	3
Complex hydride	LiBH_4 , $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, LiAlH_4	4
Polymer	Polyethylene oxide (PEO), polyacrylonitrile (PAN)	5

一般的な固体電解質の主な特徴としては、

- ① しっかりとした骨格構造を持ち、その構造内を 1 種類のイオンが動きやすいような副骨格を形成する。
- ② 固体電解質は、イオンがその格子点から動くことができないイオン結晶と、全てのイオンが動くことができる電解液との中間にあたる。
- ③ 高いイオン伝導性を示すのは、(i)イオンが飛び移ることができる空の格子位置あるいは格子間位置が存在し、(ii)イオンがその位置の間を飛び移るのに必要なエネルギー障壁が低い結晶構造をもつ物質である。

などが挙げられる。⁶

硫化物系と酸化物系の主な特徴について、硫化物系は、固体電解質の中で Li^+ 伝導性が高く、材料として柔らかいため良好な電極界面を作製し易いが、大気中で水と反応し硫化水素を発生することが安全面の課題となっている。酸化物系は大気中でも安定であり、比較的高い Li^+ 伝導性を示すが、材料としては他の固体電解質と比較して固く、粒子同士や集電体との界面制御が難しいことが課題となっている。錯体水素化物系は、硫化物系同様、固体電解質としては柔らかく、界面形成がしやすいが、水と反応し、水素が発生することや、 LiBH_4 などでは、4V 級正極の LiCoO_2 と充電の際に反応してしまうことも報告されている。^{7,8}

2-1-1-1 全固体電池

固体電解質を電池の電解質とした電池は全固体電池と呼ばれ、主に正負極材と固体電解質の粒子などを加圧して固める製法や、薄膜状にして作製する製法などにより電池が作製

2 章 TFSA-系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

される.^{9,10} 有機電解液を用いた電池と比較した場合の、全固体電池のメリットとしては、バイポーラ構造化が可能であることや、電解質が固体であるため電池からの液漏れ抑制が可能であることが挙げられる。一方で、課題としては、粒子同士の粒界などの制御が難しく、抵抗が低い粒界などに Li が析出し、正負極が短絡してしまうこと、活物質の体積膨張収縮で、粒子同士または粒子集電体との接点が失われ、回復しないことや、固体であるため現行の液体である有機電解液を用いた電池の製法を応用することが難しいことなどが課題として考えられる。

2-1-1-2 人工 SEI (Artificial SEI, ASEI)

無機や有機物の薄膜などを人工的な被膜として電極表面に被覆することにより、電極の保護や Li の析出形態制御などを目的とした検討が行われている。¹¹⁻¹⁴ 固体電解質は、電解液中で電解液の分解により生成する SEI の性質同様、Li⁺伝導性を示し、電子伝導性がない物質であると考えられており、人工 SEI として用いられている。人工 SEI として用いられている無機材料としては、下記などが例として挙げられる(Table 2-2)。

Table 2-2. The inorganic materials for artificial SEI

Compound	Ref.
Lithium carbonate (Li ₂ CO ₃)	15
Lithium nitride (Li ₃ N)	16
Lithium phosphate (Li ₃ PO ₄)	16
Lithium phosphorus oxynitride (LiPON)	17
Lithium-aluminium-titanium-phosphate (LATP)	18

人工 SEI を用いた SEI の Li⁺伝導性に関する過去の報告としては、Shi らにより 2013 年に無機固体電解質である Li₂CO₃ を電極上の SEI として用いたシミュレーションにおいて、電極電位により Li₂CO₃ の Li⁺伝導性が変化することが報告されている。¹⁹ 報告の中では、0.98-0 V の範囲においては、電極電位が負になるに従い、Li⁺伝導率が高くなることが示されていた。一方で、実験的に電極表面上の人工 SEI および電解液の分解により生成した SEI の Li⁺伝導性が電位変化することを確認した報告例はない。

2-1-1-2-1 リン酸リチウムオキシナイトライド (Lithium phosphorus oxynitride, LiPON)

本検討では、無機固体電解質の LiPON を人工 SEI として用いた。LiPON は、1992 年に発見された物質であり、²⁰ 主に R. F. magnetron sputtering (スパッタ法) などにより作製される薄膜である。²¹ スパッタ法以外の製法としては、pulsed ion-beam assisted deposition (IBAD), pulsed laser deposition (PLD), および plasma-assisted directed vapor deposition (PA-DVD)などが挙げられる。²² LiPON 薄膜は、主に全固体電池の電解質などとして、(LiCoO₂, LiCoPO₄,

2 章 TFSA-系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

LiNiPO₄, LiFePO₄, LiFe_{1-3x/2}Ti_xPO_{4-d}N_x, Li_xMn_{2-y}O₄, LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄, Li_{1.1}V₃O₈, Li_{1-x}(Ni_{0.53}Co_{0.2}Mn_{0.27})O₂, LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂, LiFeFe(CN)₆, FeOF, MoO₃, SPAN, and WO₃)²³⁻³⁵ 正極や(NiO, graphite, carbon nano tube, Si, Li₄Ti₅O₁₂, Cu₂ZnSnS₄, NiFe₂O₄, SnO_x, SnCu_xO_y, and Sn_xN_y)³⁵⁻⁴³ などの負極と組み合わせた検討が行われている。スパッタ法においては、スパッタリングターゲットである Li₃PO₄ を N₂ ガス雰囲気下でエッチングすることで LiPON 薄膜を成膜でき、スパッタリング時のガス圧、基板温度、R. F. power の LiPON 薄膜の Li⁺伝導性などの性質へ与える影響についても検討が行われている。⁴⁴⁻⁵¹ LiPON の構造については、Li₃PO₄ の O の一部が N に置き換わった化合物であり、P-N=P, P-N<P₂ などの結合が形成されると考えられている。⁵²⁻⁵⁵ LiPON は比較的高い Li⁺伝導率 (10⁻⁴~10⁻⁹ S cm⁻¹) および、広い電位窓 (0.0 ~ 5.5 V vs. Li / Li (I)) を示すとされており、^{56,57} 最近の報告では、LiPON 薄膜は Li との反応により低抵抗の層を形成することが報告されているが、^{58,59} 有機電解液との反応により抵抗層を形成することも報告されている。^{60,61} LiPON をベースとした固体電解質は、Table 2-3 に示したようなものが挙げられる。

Table 2-3. The compounds similar to LiPON

Compound	Ref.
Lithium boron oxynitride (LiBON)	62
Lithium borophosphate (LiPOB)	63
Lithium borophosphate oxynitride (LiBPON),	64
Lithium boron nitride (Li ₃ BN ₂)	65, 66
Lithium phosphorus nitride (Li ₁₂ P ₃ N ₉ , Li ₄ PN ₃ , LiPN ₂ , and Li ₇ PN ₄)	67, 68
Lithium silicon oxynitride (LiSiON)	69, 70
Lithium silicon phosphorus oxynitride (LiSiPON)	71
Lithium phosphorus sulfuric nitride (Li ₃ NP ₂ S ₅)	72
Lithium sulfur oxynitride (LiSON)	73
Lithium phosphorus sulfuric oxide nitride (LiPSON)	74
Sodium phosphorus oxynitride (NaPON)	75
Potassium phosphorus oxynitride (KPON)	76
Magnesium phosphorus oxynitride (MgPON)	77

LiPON は金属 Li に対して比較的安定であるため、LiPON を被覆した電極を用いて、析出した金属 Li の形態観察なども行われている。^{78,79} 一方で、LiPON は水分とは反応することが報告されており、⁸⁰ 水に対して安定である LATP と組み合わせてリチウム空気電池への適用に向けた検討も報告されている。¹⁸ LATP なども Li⁺伝導性を示す無機固体電解質として報告されているが、LATP は還元安定性が低く 1.8 V vs. Li / Li(I) 程度の電位で還元されてしまうことが報告されている。^{81,82} 無機固体電解質の中でも、硫化物系固体電解質は、他の固体電

2章 TFSA-系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

解質系よりも高イオン伝導性を示すことで注目されているが,^{83,84} LiPON は還元および酸化安定性に優れ、電極表面上への薄膜作製が比較的容易である。

2-2 第2章 目的

BMPTFSA や EMITFSA などの TFSA-系イオン液体では、Li の析出溶解時、電極表面上に電解液の分解を十分に抑制できるような SEI ができ難く、析出した Li の溶解効率が低い又は、Li の析出の前にイオン液体の有機カチオンの分解が継続的に起きてしまう。スパッタ法により作製可能な無機固体電解質である LiPON 薄膜は、Li⁺伝導体であり、電子伝導がないと考えられるため、理想的な SEI として機能することが期待できる。そのため、Li の析出溶解が困難な系においても、LiPON 薄膜を被覆した電極を用いることで、効率的に電解液の分解を抑制しつつ、Li の析出溶解が可能であると考えられる。また、電解液由来の SEI は、電解液の分解により生成するため組成や表面形態が不均一であると考えられるが、人工 SEI は組成や表面形態が比較的均一であり、電気化学測定などで得られた結果の解析などが行いやすいと考えられる。これらのことから、第2章では、無機固体電解質である LiPON 薄膜が Ni 電極上で人工 SEI として機能することを確認すると共に、LiPON 薄膜被覆電極および電解液由来の SEI 形成電極を用いた電気化学的評価から、SEI の性質について調査を行うことを目的としている(Fig. 2-1)。

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工SEI被覆電極上でのLi析出溶解

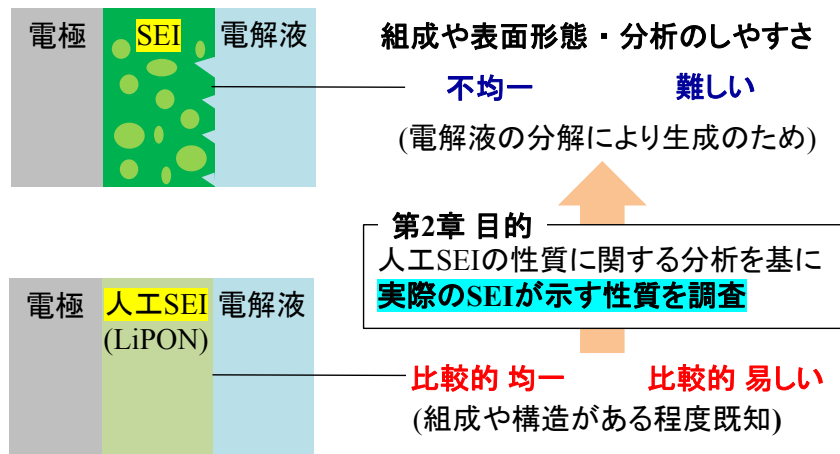


Fig. 2-1 第2章の検討目的.

2 章 TFSA-系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

2-3 実験方法

2-3-1 試薬

本研究で用いた試薬および電極を Table 2-4 および 2-5 に示す.

Table 2-4. The list of reagents.

LiTFSA	Kanto chemical	99.7 %
BMPTFSA	Kanto chemical	
EMITFSA	Kanto chemical	
1 M LiClO ₄ /EC + DMC (1 : 1vol%)	Kishida chemical	
1, 2-dimethoxyethane (DME)	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corp.	> 99.0 %

Table 2-5. The list of metals for electrodes.

Lithium foil	Honjo metal	99.9 wt%
Nickel foil	Nilaco	99.9 %
Cu rod (1 mmf)		

2-3-2 スパッタリングに使用した材料

スパッタリングによる試料電極の作製に用いた材料を Table2-6 に示す.

Table 2-6. The list of materials for sputtering.

Li ₃ PO ₄	Wako chemical	99.9 %
スパッタターゲットベースプレート (Cu)		
R. F. sputtering system	Sanyu electron	SVC-700RF
シリコーン接着剤	Shin-etsu chemical	
カルボキシメチルセルロース (CMC)	Junsei chemical	99.8 %
Ar gas	Toyoko chemical	99.999 %
N ₂ gas	Toyoko chemical	99.9995 %
直流電流装置	Kikusui electronics	PMC35-3

2 章 TFSA-系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

2-3-3 測定機器

本研究で用いた分析機器を Table 2-7 に示す.

Table 2-7. The list of instruments for analysis.

触診式膜厚計	METTLER TOLEDO	Dektak 3030
Scanning electron micrometer (SEM)	KEYENCE	VE-9800
X-ray diffractometer (XRD)	Rigaku	RAD-3C
X-ray photoelectron spectrometer (XPS)	JEOL	JPS-9000MC
ATR-FT-IR	Shimadzu corporation	IRPrestige-21

本研究の電気化学測定で用いた機器を Table 2-8 に示す.

Table 2-8. The list of instruments for measurements.

Glove box	Miwa MFG	DBO-1KP-K02
Automatic polarization system	Hokuto denko	HSV 110
電池充放電試験装置	Hokuto denko	HJ1001SM8
Potentiostat / galvanostat	Hokuto denko	HABF501
Quartz crystal microbalance (QCM)	SEIKO EG&G	QCA922
QCM 用ディップ型プローブ	SEIKO EG&G	QCA922-20
ニッケル被覆水晶振動子	SEIKO EG&G	QA-A9M NI

2-3-4 LiPON スパッタリングターゲットの作製

リン酸リチウム (Li_3PO_4) 粉末, Aldrich 99.9% をカルボキシメチルセルロース (CMC) 10 mass%水溶液の結着剤を用いて 45 mm ϕ のペレットとして作製した. ペレットを 600 °C で 5 時間焼結後, Cu のペースプレートに, 炭素粉末を混ぜて電子伝導性を持たせたシリコーン接着剤により Li_3PO_4 ペレットを接着し, 90 °C の乾燥機で一晩静置した.

2-3-5 Ni 基板のアルカリ電解脱脂

LiPON 薄膜を被覆する前に Ni 基板はアルカリ電解脱脂を行い, 電極表面の酸化被膜および不純物を取り除いた. 直流電源装置により 1 mA cm⁻² で 10 分間, Ni 基板の定電流陰極還元を行った. 使用した電解液は 10 mass%の NaOH 水溶液を用いて, 陰極還元後に蒸留水により洗浄した. 水洗後, 電極を乾燥させスパッタリングの基板として使用した.

2 章 TFSA-系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

2-3-6 R. F. マグネトロンスパッタリング (Radio frequency magnetron sputtering)

2-3-6-1 LiPON 薄膜および Li_3PO_4 薄膜被覆 Ni 電極の作製

スパッタリング条件を Table 2-9 を用いて LiPON 被覆 Ni 電極を作製した。また, Li_3PO_4 薄膜被覆 Ni 電極の作製に用いたスパッタリング条件を Table 2-10 に示す。

Table 2-9. The parameters of sputtering by N_2 gas.

Parameter	Value
R.F. power	50 W
Substrate temperature	25 °C
Gas pressure	< 1 Pa
Sputtering time	4 hours
Flow rate	5.0 sccm
Atmosphere	N_2

Table 2-10. The parameters of sputtering by Ar gas.

Parameter	Value
R.F. power	50 W
Substrate temperature	25 °C
Gas pressure	< 1 Pa
Sputtering time	2 hours
Flow rate	5.0 sccm
Atmosphere	Ar

2-3-7 測定に使用した各種電解液

2-3-7-1 イオン液体電解液

潮解性のある LiTFSA を十分真空乾燥させた後, イオン液体 (BMPTFSA および EMITFSA) に溶解し, 一晩加熱・攪拌することにより, イオン液体電解液 1 M LiTFSA/BMPTFSA および 1 M LiTFSA/EMITFSA を調製した。水分量はカールフィッシャー法により測定し, どちらの電解液とも水分量は 10 ppm 未満であった。

2-3-8 電気化学測定

電気化学測定には、パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA) シートを加工し、Fig. 2-2 に示した三電極式密閉セルとして用いた。また、電気化学測定の際に使用した金属 Li 参照極を Fig. 2-3 に示す。

2-3-8-1 サイクリックボルタンメトリー (Cyclic voltammetry, CV)

各種電解液中における、Ni 電極上および Ni | LiPON 界面で起こる Li 析出・溶解反応の定性的な評価のため、HSV 110 を用いて CV 測定を行った。測定に用いた電極は、作用極に LiPON 薄膜未被覆 Ni 電極およびスパッタ法により作製した LiPON 薄膜被覆 Ni 電極、参照極および対極には Li 箔を用いた。走査速度は 1.0 mV s^{-1} で行った。また、OCP $\rightarrow -0.5 \text{ V} \rightarrow 2 \text{ V}$ の電位走査を行うことにより、各電解液中において LiPON 未被覆電極上に SEI を形成した。

2-3-8-2 定電流充放電試験 (Constant current charge-discharge test)

各種電解液中における、LiPON 薄膜未被覆および被覆 Ni 電極上での Li 析出・溶解反応についての評価を行うため、Charge-discharge test system (Hokuto denko, HJ-SM8) により定電流充放電測定を行った。作用極に LiPON 薄膜未被覆および被覆 Ni 電極、参照極および対極には Li 箔を用いた。電流密度は $\pm 50 \mu\text{A cm}^{-2}$ とし、49 min 26 s の間 Li を析出させる条件で測定した (電極面積 2.0 cm^2 に平滑な Li の層が 200 nm 析出)。

2-3-8-3 電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM)

QCM 測定とは、水晶振動子電極の表面上に物質が付着することで、その電極の質量変化に応じて共振周波数が増加することを利用し、微量な質量の変化を計測する測定手法である。EQCM 測定の際に用いたセルを Fig. 2-4 に示す。水晶振動子は、水晶をカットし板状にしたものであり、カット法により振動モードや周波数が異なる。今回の研究では、表面と水平方向に振動し、周波数の温度依存性が小さい Fig. 2-5 に示したような Ni コーティングされた AT カット水晶振動子を用いた。(2-1)式に Sauerbrey の式を示す。

$$\Delta f_m = \frac{2f_0^2 \Delta m}{A(\mu_q \rho_q)^{1/2}} \quad (2-1)$$

f_0 は基準周波数、 A は電極面積、 μ_q は水晶振動子の弾性係数 ($2.95 \times 10^{10} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$) および ρ_q は水晶の密度 ($2.65 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$) であり、測定の際はこの関係を用いて共振周波数の変化から質量変化を求めた。また、共振周波数と同時に得られる共振抵抗は、電極表面の粗さや電極近傍の電解液の粘性などを反映している。⁸⁵⁻⁸⁸

2-3-8-4 交流インピーダンス測定

交流インピーダンス測定により、交流電圧を加え電流応答を測定した。実際の静電容量成分は電極表面の状態などにより、ナイキストプロット上において本来半円となる軌跡が潰れた半円となることがある。そのため本研究では静電容量成分 C の代わりに、潰れた半円の軌跡をフィッティングするため擬似容量成分 CPE (Constant phase element) を用いた。関係式(2-2)より、CPE パラメータ T 及び p から静電容量 C を算出した。⁸⁹

$$C = T^{1/p} \times R^{(1-p)/p} \quad (2-2)$$

本研究では、ブロッキング電極上に薄膜を被覆した電極を用いており、薄膜および二重層容量を考慮した Fig. 2-6~2-9 に示したような等価回路を主に用いて 20 kHz ~ 1 Hz の周波数範囲において解析を行った。

2-3-9 キャラクターゼーション

作製した LiPON 薄膜被覆 Ni 電極および測定後の電極表面の評価を以下の方法により行った。

2-3-9-1 走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope, SEM)

作製した LiPON 薄膜被覆 Ni 電極および測定後の電極表面を SEM により観察した。測定の際に電極の試料台への固定は導電性のあるカーボンテープ (日新 EM 製) を用いた。

2-3-9-2 X 線回折 (X-ray diffraction, XRD)

XRD によって、スパッタ法により作製した薄膜の結晶構造を評価した。XRD の分析条件を Table 2-11 に示す。

Table 2-11. The parameters of XRD.

Parameter	Value
X-ray source	Cu K α
Monochrometer	HOPG
Tube voltage / keV	40
Tube current / mA	20
Scan angle 2θ / degree	20 ~ 100
Sampling rate / degree	0.01
Scan rate / degree min ⁻¹	3

2-3-9-3 減衰全反射フーリエ変換型赤外分光法 (Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ATR-FT-IR)

測定前後の電極表面の評価のため, ATR-FT-IR 法により IR スペクトルを測定した. 本研究で用いた ATR-FT-IR の測定条件を Table 2-12 に示す.

Table 2-12. The parameters of FT-IR analysis.

Parameter	Value
Prism	Diamond (C)
Resolving power / cm^{-1}	1.0
Cumulative number / times	50
Wavenumber range / cm^{-1}	1400 ~ 500

2-3-9-4 X線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

XPS により, 電極表面上に存在する元素および XPS スペクトルのピーク位置から元素の結合状態を調べた. コンタミネーションによる C のピークを 285.0 eV に補正して解析した. 本研究で用いた XPS の分析条件を Table 2-13 に示す.

Table 2-13. The parameters of XPS.

Parameter	Value
X-ray source	Mg $\kappa\alpha$
Accelerating voltage / kV	10
Emission current / mA	10
Step voltage / eV	0.1

加速した Ar イオンにより表面を削ることによって試料の深さ方向に XPS 分析した. Ar エッチングの条件を Table 2-14 に示す.

Table 2-14. The parameters of Ar⁺ etching

Parameter	Value
Ion Gun	HSIG
Preset	4
Etching time / s	10
Cycle / times	10

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

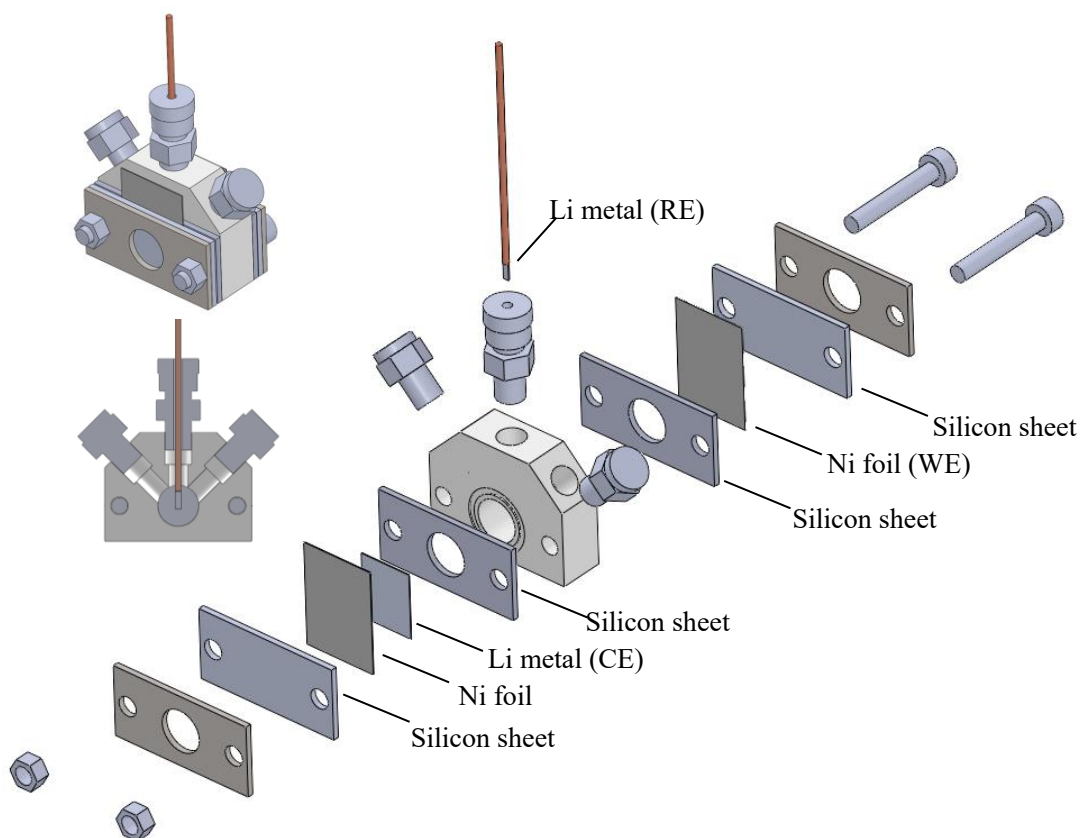


Fig. 2-2 Schematic illustration of PFA cell for electrochemical measurement.

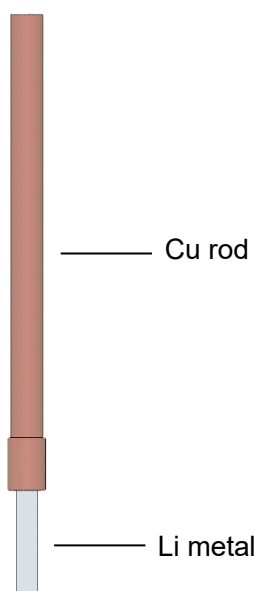


Fig. 2-3 Li metal reference electrode for electrochemical measurement.

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

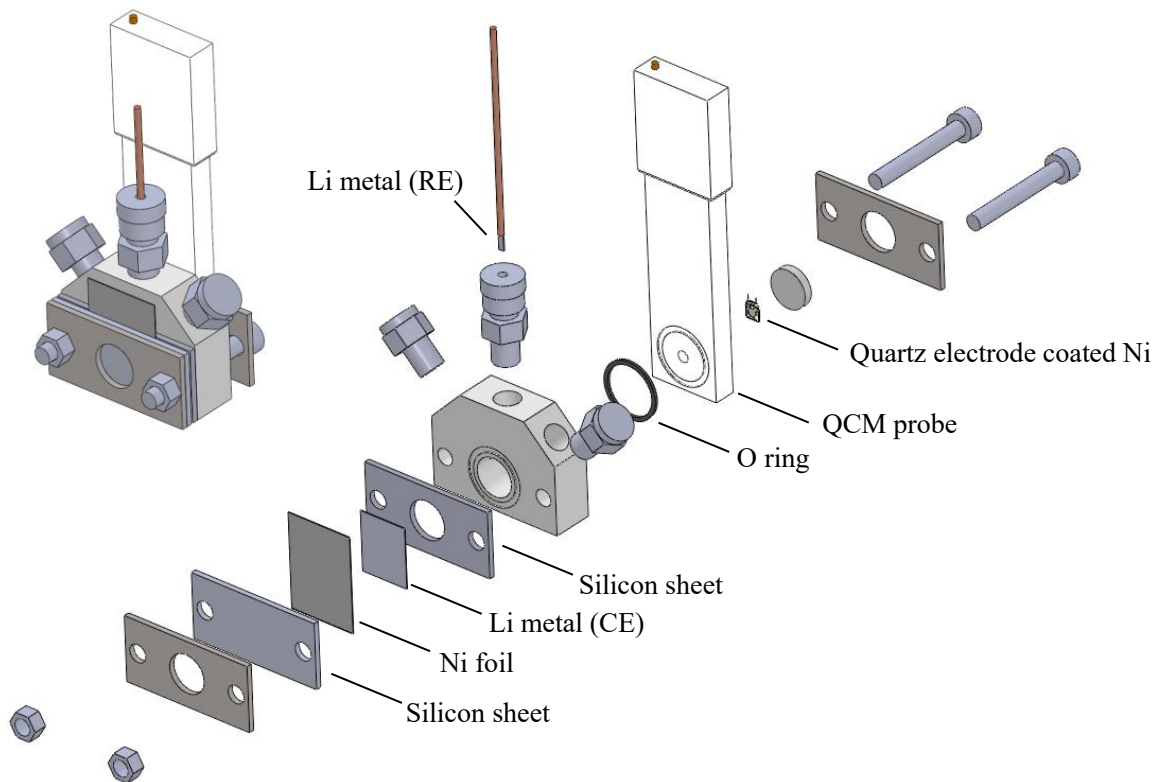


Fig. 2-4 Schematic illustration of PFA cell and electrode for EQCM measurement.

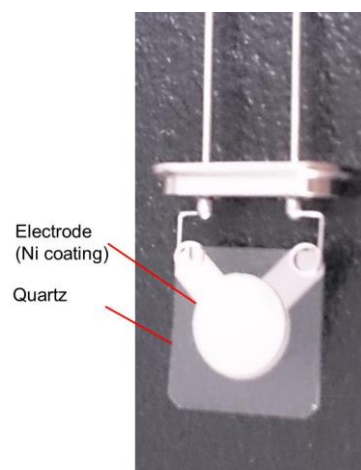


Fig. 2-5 Quartz electrode coated Ni for EQCM measurement.



Fig. 2-6 Equivalent circuit for impedance measurement (R_{el} , CPE_{dl}).

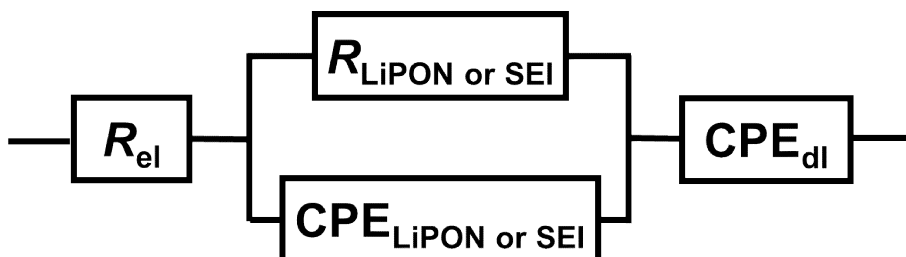


Fig. 2-7 Equivalent circuit for impedance measurement in this study (R_{el} , R , CPE , CPE_{dl}).

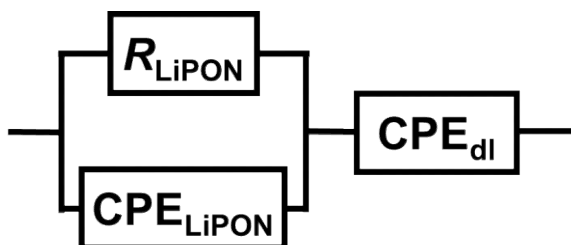


Fig. 2-8 Equivalent circuit for impedance measurement in this study (R_{SEI} , CPE_{SEI} , CPE_{dl}).

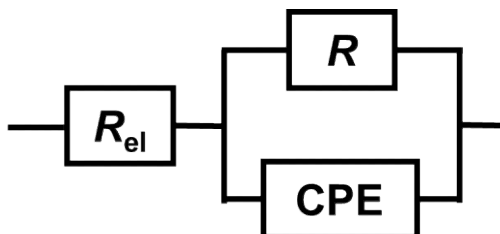


Fig. 2-9 Equivalent circuit for impedance measurement in this study (R_{el} , R , CPE).

2-4 スパッタ法により作製した薄膜の評価

スパッタ法により作製した Li_3PO_4 薄膜および LiPON 薄膜を評価した。スパッタ時のプラズマの色は使用したガスの違いから、 Li_3PO_4 薄膜作製時の Ar ガスの場合では Fig. 2-10 に示したように紫色となり、LiPON 薄膜作製時の N_2 ガスでは Fig. 2-11 に示したように赤紫色になった。Ni 基板上に成膜した Li_3PO_4 薄膜および LiPON 薄膜は Fig. 2-12 および 2-13 に示したように、Ar ガスでスパッタした Li_3PO_4 薄膜では白色の電極表面となり、 N_2 ガスでスパッタした LiPON 薄膜は中心から質量の勾配ができていると考えられる色の変化が観察された。

2-4-1 基板上に作製した Li_3PO_4 および LiPON 薄膜の定量

スパッタリング前後で電極の質量変化を測定することで、基板上に作製した LiPON 薄膜を定量した。本研究のスパッタ条件で作製した膜の質量はおよそ $146 \pm 12 \mu\text{g cm}^{-2}$ となり、同条件で作製した LiPON 薄膜の膜厚は、触針式膜厚計により計測し求めた密度 2.3 g cm^{-3} を用いた場合 $652 \pm 5 \text{ nm}$ 程度となった。 Li_3PO_4 薄膜の場合、質量は $74 \pm 13 \mu\text{g cm}^{-2}$ となり、 Li_3PO_4 の密度 2.54 g cm^{-3} を用いた場合、膜厚は $294 \pm 5 \text{ nm}$ となった。

2-4-2 SEM, XPS, XRD および FT-IR による評価

Li_3PO_4 および LiPON 薄膜スパッタ後の Ni 電極表面の SEM 像を Fig. 2-14 および 2-15 に示す。どちらの場合でもスパッタ後は電極表面上に薄膜と見られる物質が観察された。 Li_3PO_4 および LiPON のスパッタでは、電極表面上の膜の形態が異なり、 N_2 ガスでスパッタした LiPON 薄膜は比較的平滑な表面であったが、Ar ガスでスパッタした Li_3PO_4 薄膜では表面に大きな粒子が観察された。スパッタチャンバー内体積、圧力、温度が同じ条件であり、チャンバー内に存在する N_2 および Ar の物質も同じ場合、スパッタ時に N_2 ガスでは、1 分子辺り 2 つの N イオンが生成するが、Ar 原子からは 1 つの Ar イオンのみが生成すると考えられる。そのため、Ni 基板上に堆積する粒子サイズが N_2 と Ar ガスで異なった要因としては、スパッタ時に Li_3PO_4 ターゲットを削るイオンの数の違いに由来している可能性が考えられる。

Li_3PO_4 薄膜および LiPON 薄膜の XPS スペクトルを Fig. 2-16 および 2-17 に示す。Table 2-15 に示したように C 1s 軌道の C-C 結合のピークを 285.0 eV に補正し、他の元素についてもその差分の結合エネルギーの補正した。

Table 2-15. Assignments of carbon (C 1s).

Element	Spectral line	Formula	Compound	Binding energy [eV]	Reference
C	1s	C-C	—	285.0	90

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

Fig. 2-16 の Li_3PO_4 については Li 1s, P 2p_{3/2}, O 2s の XPS スペクトルにピークが見られた。それぞれの元素について帰属は Table 2-16 に示したように行い、 Li_3PO_4 内の結合エネルギーと考えられる位置にピークが検出された。また、Table 2-17 に示した Ni 2p_{1/2} の XPS スペクトルにピークが見られないことから、電極表面において Ni 基板の露出はないと考えられる。

Table 2-16. Assignments of Li, P, O elements in Li_3PO_4 .

Element	Spectral line	Formula	Compound	Binding energy [eV]	Reference
Li	1s	$\text{Li}^+\cdots\text{O}-\text{P}$	Li_3PO_4	55.8	91
P	2p _{3/2}	P=O		133.2	8
		O-P-O		135.5	
O	1s	O=P		531.4	91
		$\text{Li}^+\cdots\text{O}-\text{P}$		532.4	
		P-O-P		533.6	

Table 2-17. Assignments of Ni element of substrate.

Element	Spectral line	Formula	Compound	Binding energy [eV]	Reference
Ni	2p _{1/2}	Ni	Ni	870.0	92

LiPON 薄膜の XPS スペクトルのピークの帰属および Li_2CO_3 の XPS スペクトルのピークの帰属を Table 2-18 および 2-19 に示す。

Table 2-18. Assignments of Li, P, O, N elements in LiPON.

Element	Spectral line	Formula	Compound	Binding energy [eV]	Reference
Li	1s	$\text{Li}^+\cdots\text{O}-\text{P}$	LiPON	55.8	91
P	2p _{3/2}	P=O		133.2	93
		O-P-O		134.2	
		P-N=P, P-N<P ₂		135.5	
O	1s	O=P		531.4	91
		$\text{Li}^+\cdots\text{O}-\text{P}$		532.4	
		P-O-P		533.6	
N	1s	P-N=P		397.8	
		P-N<P ₂	399.3		

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

Table 2-19. Assignments of Li, C, O elements in Li_2CO_3 .

Element	Spectral line	Formula	Compound	Binding energy [eV]	Reference
Li	1s	$\text{Li}^+\cdots\text{O}-\text{C}$	Li_2CO_3	55.5	90
C	1s	$\text{O}-\text{C},$ $\text{O}=\text{C}$		290.2	90
O	1s	$\text{O}-\text{C},$ $\text{O}=\text{C}$		532.0	90

LiPON 薄膜について, LiPON が水分と反応し LiPON 薄膜表面に Li_2CO_3 の層ができるという報告があり,^{48,80} Li_2CO_3 の XPS スペクトルのピークについても Table 2-16 に示したように帰属した. LiPON をスパッタ後, Ni 基板上に LiPON 薄膜が存在し, Ni 基板の露出はないと考えられる. また, Li, C, O の XPS スペクトルのピークから, Ni 基板上には LiPON 薄膜と Li_2CO_3 が存在していると推定される. これは, 作製した LiPON 薄膜を大気中に暴露したことにより, 大気中の水分と反応したことが原因であると考えられる. 各電気化学測定に関して, 作製した LiPON 薄膜はできる限り, 大気暴露しないようにして電気化学反応の電極として用いた. また, Li_3PO_4 薄膜同様, LiPON 薄膜についても Li, P, O, N に帰属できるピークが検出され, Li_3PO_4 および LiPON 薄膜の各元素の XPS スペクトルの比較から, N 元素が Li_3PO_4 の一部に入った場合でも Li_3PO_4 中に存在した Li, P, O 元素の各結合エネルギーによるピークの位置がほとんど変わらず, N 含有による Li_3PO_4 中の各結合への影響は低いと考えられる.

XRD による Ni 基板上の Li_3PO_4 粉末, Li_3PO_4 薄膜および LiPON 薄膜の XRD パターンを Fig. 2-18 に示す. Li_3PO_4 および LiPON 薄膜の XRD パターンで観測されたピークは, 基板の Ni の $44.5^\circ(1\ 1\ 1)$, $51.8^\circ(2\ 0\ 0)$ および $76.4^\circ(2\ 2\ 0)$ であった.⁹⁴ Li_3PO_4 粉末の XRD パターンと比較し, Li_3PO_4 薄膜および LiPON 薄膜の XRD パターンには, Li_3PO_4 に帰属できるピークは得られなかった. このことから, スパッタ法により作製した薄膜の結晶性が低いことが示唆される.⁴⁶

Ni 基板上の Li_3PO_4 薄膜および LiPON 薄膜の FT-IR スペクトルを Fig. 2-19 に示す. Li_3PO_4 薄膜のピークは Table 2-20 に示したように Li_3PO_4 中の振動モードに帰属できると考えられる. LiPON 薄膜についても Table 2-21 に示す通り同様の振動モードに帰属できた. LiPON 薄膜については, 電気化学測定前後の FT-IR スペクトルを比較し, 測定前後で LiPON 薄膜の変化の有無を検討した.

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

Table 2-20. Assignments of peaks in FT-IR spectra in Li_3PO_4 thin film.

Wavenumber / cm^{-1}	assignment	Atom group	Reference
950	$\nu_s \text{P-O-P}$	Li_3PO_4	
1050	$\nu_{\text{as}} \text{PO}_3$	Li_3PO_4	95
1100	$\nu_s \text{P=O}$	Li_3PO_4	

Table 2-21. Assignments of peaks in FT-IR spectra in LiPON thin film.

Wavenumber / cm^{-1}	assignment	Atom group	Reference
950	$\nu_s \text{P-O-P} / \nu_s \text{P-N=P}$	$\text{Li}_3\text{PO}_4 / \text{LiPON}$	
1050	$\nu_{\text{as}} \text{PO}_3$	Li_3PO_4	95-97
1100	$\nu_s \text{P=O}$	Li_3PO_4	

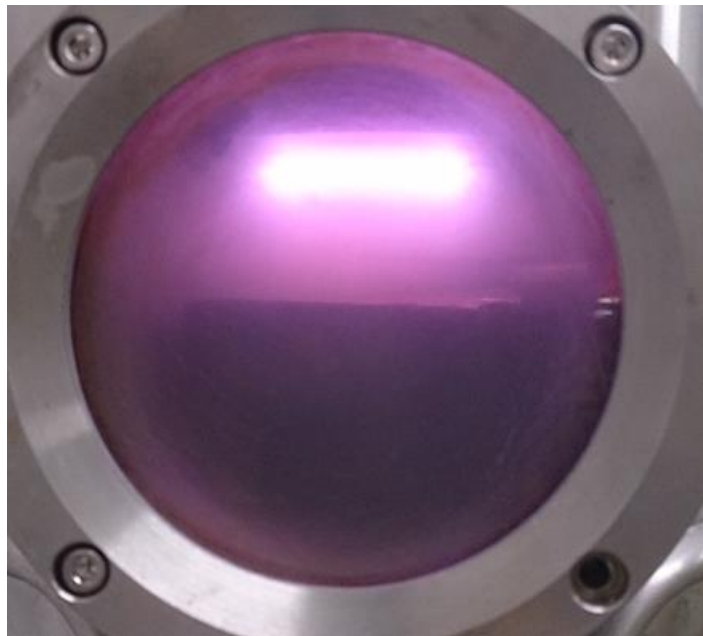


Fig. 2-10 Image of plasma by Ar gas.

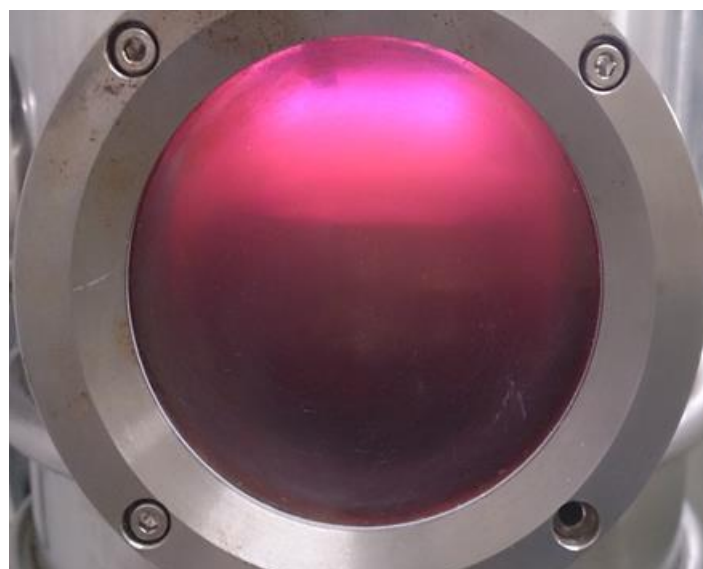


Fig. 2-11 Image of plasma by N₂ gas.



Fig. 2-12 Image of surface of the Ni substrate after Ar gas sputtering.



Fig. 2-13 Image of surface of the Ni substrate after N₂ gas sputtering.

Surface (Li_3PO_4)

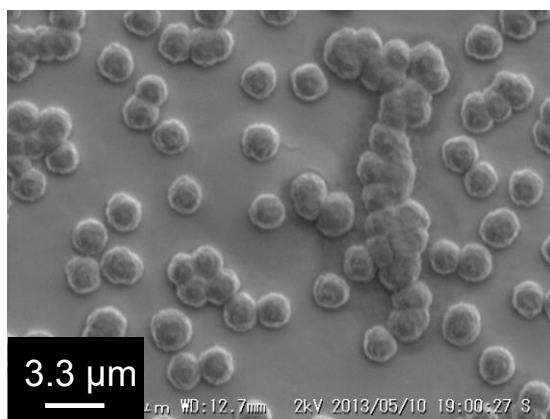
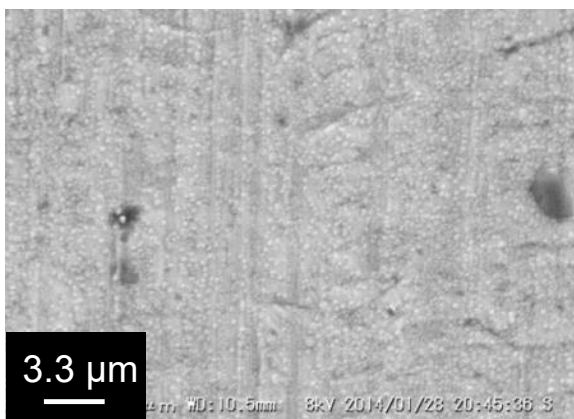


Fig. 2-14 SEM image of the Ni electrode with Li_3PO_4 thin film prepared by sputtering.

Surface (LiPON)



Cross-section (LiPON)

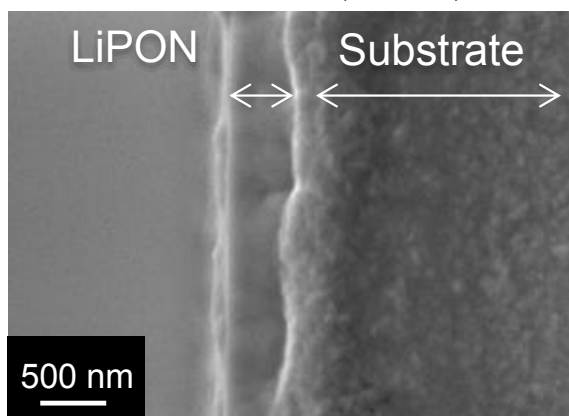


Fig. 2-15 SEM images of surface and cross-section of the Ni electrode with LiPON thin film prepared by sputtering.

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

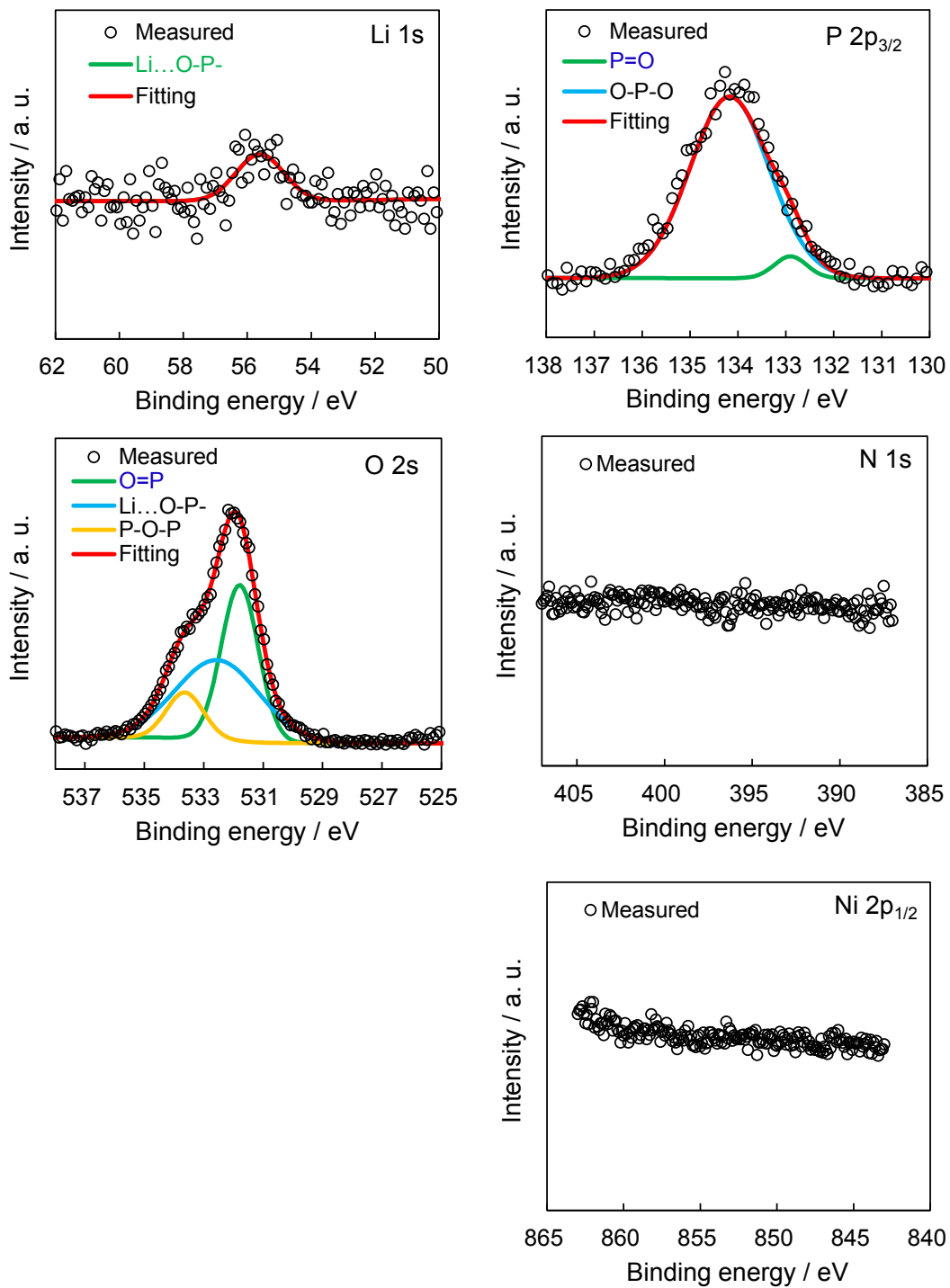


Fig. 2-16 Li 1s, P 2p_{3/2}, O 2s, N 1s, and Ni 2p_{1/2} spectra analyzed surface of the Ni electrode with Li₃PO₄ thin film prepared by sputtering.

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

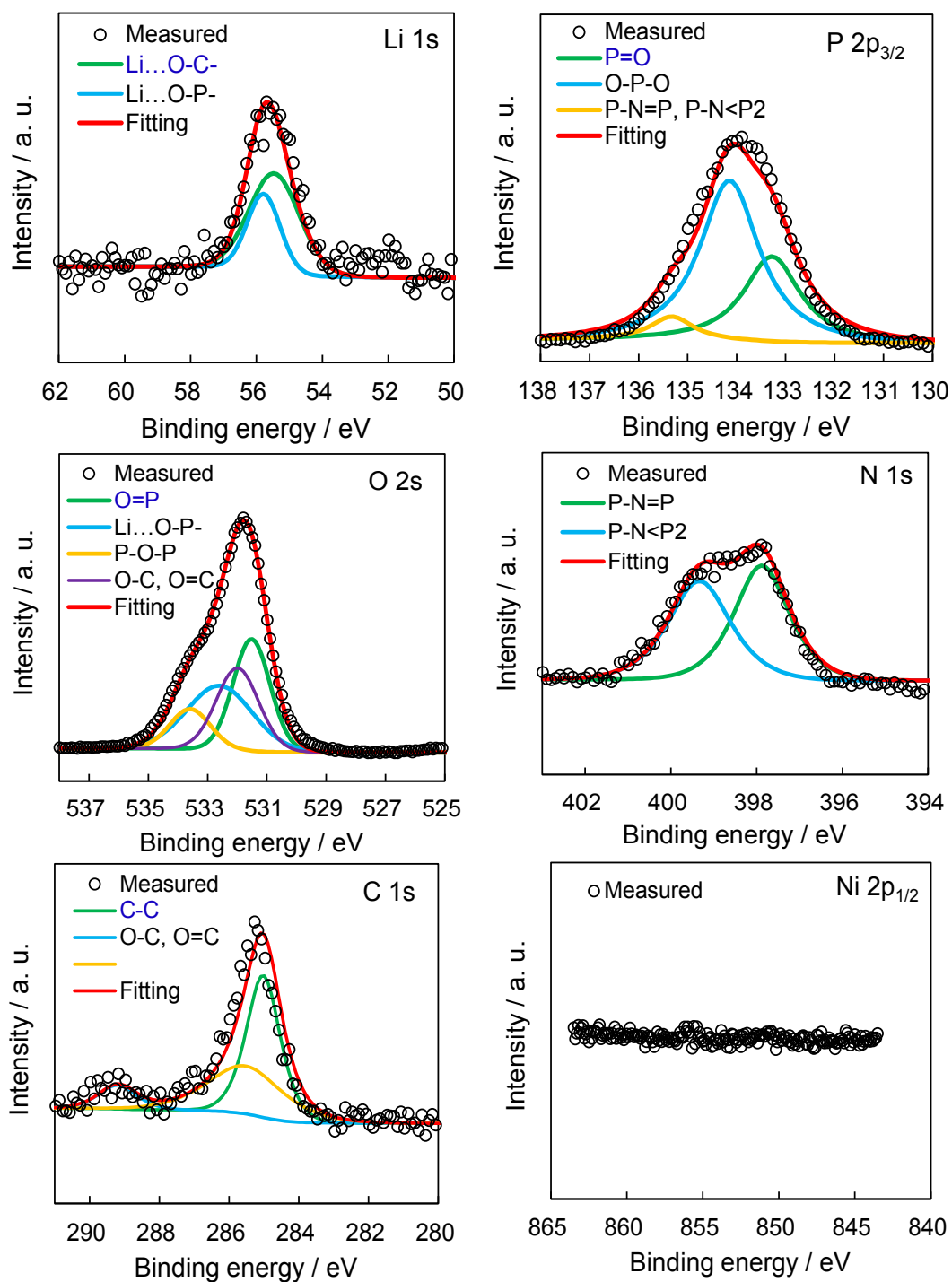


Fig. 2-17 Li 1s, P 2p_{3/2}, O 2s, N 1s, C 1s, and Ni 2p_{1/2} spectra analyzed surface of the Ni electrode with LiPON thin film prepared by sputtering.

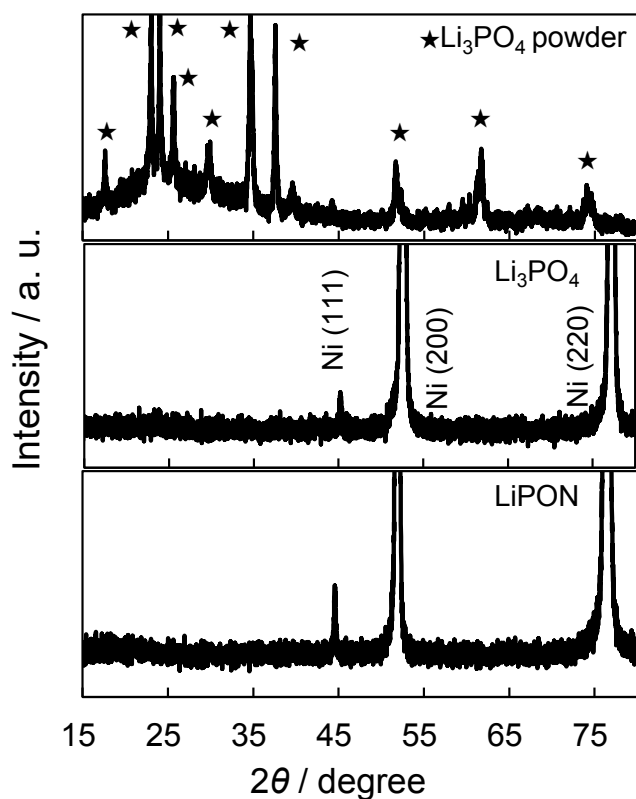


Fig. 2-18 XRD patterns of the Ni electrode with Li₃PO₄ powder, Li₃PO₄ thin film, and LiPON thin film.

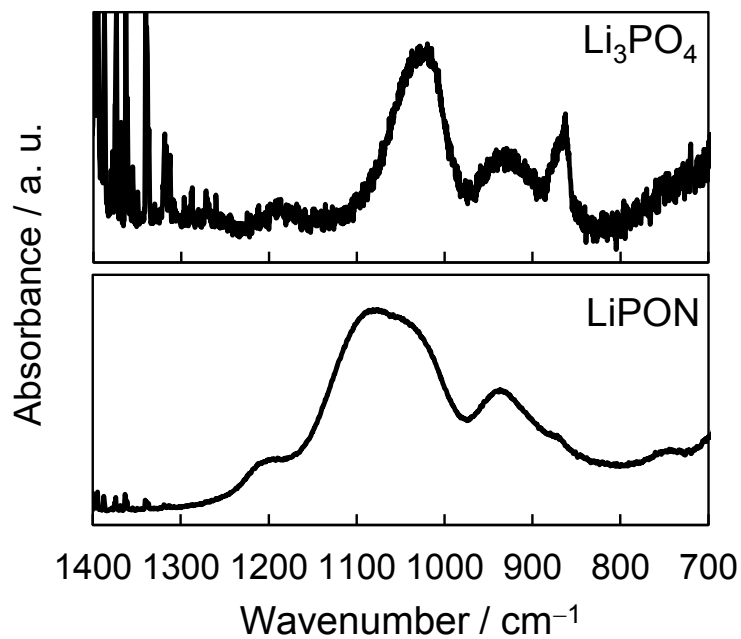


Fig. 2-19 FT-IR spectra of the Ni electrode with Li₃PO₄ thin film and LiPON thin film prepared by sputtering.

2-5 各種電解液中における LiPON 薄膜被覆電極上での Li 析出・溶解反応

2-5-1 イオン液体電解液中でのサイクリックボルタンメトリー

2-5-1-1 LiPON 薄膜被覆 Ni 電極上での電解液の分解の抑制および Li 析出・溶解

イオン液体 1 M LiTFSA/BMPTFSA における LiPON 薄膜未被覆 Ni 電極上でのサイクリックボルタモグラムを Fig. 2-20 に示す。LiPON 薄膜未被覆 Ni 電極上でのサイクリックボルタモグラムの 1st サイクルでは、およそ +1.5 ~ 0.0 V に還元電流が流れたが、2nd サイクルの同範囲では同じような還元電流は観測されなかった。+1.5 ~ 0.0 V の範囲において、Ni 電極上の酸化被膜は還元されると考えられるが、本試験に用いた Ni 電極は予め電解脱脂処理を行うことにより、酸化被膜等の不純物を除去しているため、1st サイクルにおける +1.5 ~ 0.0 V の範囲の還元電流は、イオン液体の還元分解に帰属できると考えられる。⁹⁸ 2nd サイクル以降は Ni 電極表面上に SEI ができていると考えられるため、2nd サイクルでは同範囲で還元電流がほとんど観測されなかったと推測される。一方、0 V 付近では Li の析出および溶解に対応している還元電流および酸化電流が観測され、LiPON 薄膜未被覆 Ni 電極上で Li 析出・溶解が可能であった。LiPON 薄膜未被覆および被覆 Ni 電極上でのサイクリックボルタモグラムを Fig. 2-21 に示す。LiPON 薄膜被覆 Ni 電極の場合、1st サイクルで +1.5 ~ 0.0 V の範囲において LiPON 薄膜未被覆の場合に観測された還元電流は観測されなかった。また、LiPON 薄膜で被覆した場合でも、Li 析出および溶解に対応した酸化・還元電流が 0.0 V に観測された。+1.5 ~ 0.0 V の範囲において、還元電流が観測されなかったことから、Ni 電極上に LiPON 薄膜を被覆することで、イオン液体の還元分解が抑制されていると考えられる。また、Li 析出時に 9.4×10^{-7} mol の Li が析出し、LiPON 内の Li^+ キャリア密度より算出した LiPON 内に含まれている Li^+ 量 3.2×10^{-8} mol 以上の Li^+ が析出に用いられており、⁹⁹ 電位走査時に Ni | LiPON 薄膜界面で Li の析出・溶解反応に由来した電流もそれぞれ観測された。これらのことから、Li 析出・溶解の際、電解液バルク中に存在する Li^+ は LiPON 薄膜を通り Ni 基板上に金属 Li として析出し、溶解時は金属 Li から溶解した Li^+ が LiPON 薄膜を通り電解液バルク側に移動していることが示唆される。

Fig. 2-22 に 1 M LiTFSA/EMITFSA 中における LiPON 薄膜未被覆および被覆 Ni 電極上でのサイクリックボルタモグラムを示す。EMITFSA は電位窓が +1.5 ~ +5.5 V (Li | Li (I)) であり、¹⁰⁰ EMI⁺ および TFSA⁻ が関与した EMITFSA の還元分解では負極表面上に効率的に SEI を形成できないと考えられている。¹⁰¹ LiPON 未被覆 Ni 電極の場合、+1.5 V からイオン液体の還元分解に由来すると考えられる電流が観測された。LiPON 薄膜被覆 Ni 電極の場合では、BMPTFSA 中のサイクリックボルタモグラム同様、+1.5 V での電解液の分解は観測されず Li 析出・溶解に対応した還元および酸化電流が観測された。有機電解液中とイオン液体中の Li 析出・溶解の比較として、Fig. 2-23 に 1 M LiClO₄/EC + DMC (1 : 1 vol%) 中 LiPON 薄膜未被覆および被覆 Ni 電極を用いた場合に得られたサイクリックボルタモグラムを示す。

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

LiPON 薄膜を被覆することで、イオン液体 BMPTFSA および EMITFSA 中のサイクリックボルタモグラム同様に、0.0 V よりも貴な電位における電解液の還元分解に対応した電流が抑制され、Li 析出・溶解に対応した電流を観測した。

1 M LiTFSA/BMPTFSA 中では、Li 析出・溶解に対応した電流密度は LiPON 薄膜未被覆および被覆 Ni 電極上でほぼ同程度の電流密度であった。一方、1 M LiClO₄/EC + DMC (1 : 1 vol%) 中での Li 析出・溶解に対応した電流密度は、LiPON 薄膜を被覆することで LiPON 薄膜未被覆の場合の Li 析出・溶解の電流密度に対して、大幅に減少した。有機電解液中での、Li⁺の拡散係数 D はおよそ $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 程度を示すと考えられる¹⁰²⁻¹⁰⁴。一方で、LiPON 中の Li⁺の拡散係数は室温でおよそ $1.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ⁹⁹ と考えられ、Ni 電極上に LiPON 薄膜がある場合の Li の析出・溶解反応に関与する Li⁺は、LiPON 薄膜内の Li⁺の伝導で拡散律速になっていると考えられる。一方、1 M LiTFSA/BMPTFSA 中の Li イオンの拡散係数は $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 程度であり、¹⁰⁵ LiPON 中の Li⁺の拡散係数とほぼ同程度であることから、1 M LiTFSA/BMPTFSA 中での Li の析出・溶解は LiPON 薄膜未被覆および被覆 Ni 電極でほぼ同程度の電流密度となったと考えられる。

2-5-2 イオン液体電解液中での定電流充放電測定

2-5-2-1 LiPON 薄膜未被覆および被覆 Ni 電極上での定電流充放電測定

イオン液体中において、LiPON 薄膜未被覆および被覆 Ni 電極上で析出した Li の溶解可否を評価した。1 M LiTFSA/BMPTFSA および 1 M LiTFSA/EMITFSA 中での充放電曲線を Fig. 2-24 および 25 に示す。また、比較として有機電解液 1 M LiClO₄/EC + DMC (1 : 1 vol%) を用いた場合の充放電曲線を Fig. 2-26 に示す。充電により析出した金属 Li はおよそ 2.0 cm^2 に 200 nm の Li 層ができる物質質量 ($3.1 \times 10^{-6} \text{ mol}$) であり、LiPON 内に含まれる Li⁺量 $3.2 \times 10^{-8} \text{ mol}$ 以上の Li が析出した。⁹⁹ また、1 M LiTFSA/BMPTFSA 中では、LiPON 薄膜未被覆 Ni 電極の場合、サイクリックボルタモグラム同様に、電解液の還元分解による電流が観測され、Li 析出・溶解反応のクーロン効率は 30 %程度となった。一方、LiPON 薄膜被覆 Ni 電極の場合、電解液の還元分解による電流は観測されず、Li 析出・溶解のクーロン効率は 61 %となった。1 M LiTFSA/EMITFSA 中において、LiPON 薄膜未被覆 Ni 電極では EMITFSA の還元分解が 1.5 V から起きていると考えられる。一方、LiPON 薄膜被覆 Ni 電極では電解液の還元分解は観測されず、Li 析出・溶解が可能であり、クーロン効率は 85 %となった。1 M LiClO₄/EC + DMC (1 : 1 vol%) 中でも、イオン液体中での LiPON 薄膜被覆 Ni 電極の充放電曲線と同様に、電解液の還元分解が抑制され、Li 析出・溶解が可能であった。クーロン効率は LiPON 薄膜未被覆で 77 %であり、LiPON 薄膜被覆 Ni 電極では 86 %となった。1 M LiClO₄/EC + DMC (1 : 1 vol%) 中で LiPON 薄膜未被覆と被覆の場合で、クーロン効率の差が小さかった要因としては、イオン液体系と比較し、1 M LiClO₄/EC + DMC (1 : 1 vol%) 中では析出した Li 上に生成する SEI 形成に用いられる電気量が少ないことや、Li のデンドライト析出によるデッド Li 生成が少ないことなどが考えられる。各電解液において、LiPON 薄膜を Ni 電極表面に被覆すること

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

で、充放電におけるクーロン効率は改善した。LiPON 薄膜を被覆してもクーロン効率が 100 %にならない要因としては、LiPON 薄膜が柔軟な膜ではないと考えられ、LiPON 薄膜 | Ni 電極界面に析出した Li が溶解する場合、LiPON 薄膜|Li 間に空隙ができ LiPON 薄膜と Li との伝導パスが取れなくなることが原因の一つであると考えられる。

2-5-2-2 Li 析出・溶解後の LiPON 薄膜未被覆および被覆 Ni 電極の評価

1 M LiTFSA/BMPTFSA 中での Li 析出・溶解反応後の LiPON 薄膜未被覆および被覆 Ni 電極の電極表面の SEM 像を Fig. 2-27 および 2-28 に示す。LiPON 薄膜未被覆 Ni 電極の SEM 像では、電極表面は粗く、電解液由来と考えられる生成物に覆われていた。一方、LiPON 薄膜被覆 Ni 電極の SEM 像では、電極表面は比較的平滑であった。LiPON 薄膜未被覆および被覆 Ni 電極の FT-IR スペクトルを Fig. 2-29 に示した。また、FT-IR スペクトルのピークは Table 2-22 に示したように帰属した。LiPON 薄膜未被覆 Ni 電極で得られたピークは主に、TFSA⁻に帰属でき、LiPON 薄膜被覆 Ni 電極の FT-IR スペクトルでは LiPON 薄膜被覆 Ni 電極作製後に得られたスペクトルとほぼ同じ位置にピークが得られた。

Table 2-22. Assignments for FT-IR spectra of products formed on the Ni electrode without LiPON after Li deposition and dissolution in 1M LiTFSA/BMPTFSA.

Wavenumber / cm ⁻¹	Assignment	Atom group	Reference
1056	$\nu_{as}SNS$		
1137	ν_sSO_2	TFSA ⁻	106
1193	τCH_2		
1347	$\nu_{as}SO_2$		

LiPON 薄膜未被覆 Ni 電極について、Li 析出・溶解後に得られた Li 1s, P 2p_{3/2}, O 2s, N 1s, F 1s, S 2p, C 1s および Ni 2p_{1/2} の XPS スペクトルを Fig. 2-30 および 2-31 に示す。また、XPS スペクトル内のピークの帰属を Table 2-23 に示す。FT-IR での分析同様、XPS スペクトルにおいても、LiPON 薄膜未被覆 Ni 電極では主に、TFSA⁻に帰属できるピークが検出され、DME により電極の洗浄を行っても電極表面にはイオン液体由来の元素に帰属できるピークが検出された。LiPON 薄膜被覆 Ni 電極について、Li 析出・溶解後に得られた Li 1s, P 2p_{3/2}, O 2s, N 1s, F 1s, S 2p, C 1s および Ni 2p_{1/2} の XPS スペクトルを Fig. 2-32 および 2-33 に示す。LiPON 薄膜被覆 Ni 電極では、大気中に暴露したことにより LiPON 薄膜上への Li₂CO₃ 形成などに由来したピークが見られたが、イオン液体由来の生成物は観測されず Li 析出・溶解後も LiPON 薄膜が存在しており、LiPON 薄膜を Ni 電極上に被覆することで、イオン液体の分解が抑制されていることが示唆された。

2章 TFSA⁻系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

Table 2-23. Assignments for XPS spectra of products formed on the Ni electrode without LiPON after Li deposition and dissolution in 1M LiTFSA/BMPTFSA.

Element	Spectral line	Formula	Compound	Binding energy [eV]	Reference
F	1s	CF ₃	TFSA ⁻	689.0	106
S	2p	-SO ₂ CF ₃		169.0	
C	1s	CH ₂ CH ₂ O		285.8	
		CH ₂ O		287.5	
		CO ₃		291.1	
O	2s	C=O		532.5	
		C-O-C		533.5	
N	1s	N ⁻		399.0	

2-5-2-3 LiPON 薄膜 | Ni 電極界面に析出した金属 Li の分析

XPS の深さ方向の分析により, LiPON 薄膜被覆 Ni 電極において LiPON 薄膜 | Ni 電極界面に析出した金属 Li が存在するかを調査した. 定電流による Li 析出反応 ($-50 \mu\text{A cm}^{-2}$, 2.0 cm^2 , $49 \text{ min } 26 \text{ s}$) を行い, Li の層にして 200 nm の平滑な層が LiPON 薄膜 | Ni 界面にできると仮定し, 電流をこの条件で流した. 定電流で Li を析出した LiPON 薄膜被覆 Ni 電極を DME で洗浄後, XPS により, 深さ方向の Li の XPS スペクトルを測定した. Fig. 2-34 にエッチング 0 s , 90 s , 210 s , 270 s 後の電極表面の Li の XPS スペクトルを示す. エッチング時間により, Li の XPS スペクトルのピークがシフトした. エッチング時 0 s では, 報告されている LiPON 内の Li⁺ のピーク位置よりも, 低エネルギー側 (55.5 eV) にピークが出現した. LiPON が水分と反応し, Li₂CO₃ を生成するという報告があることから,^{48,80} 測定の際に電極を大気暴露し LiPON の最表面に Li₂CO₃ が生成したことが原因と考えられる. その後 90 s のエッチング後には, LiPON 最表面がエッチングにより削られ, Li のピークは LiPON 内の Li のピーク位置と考えられる高エネルギー側 (55.8 eV) に観測された. その後更に, エッチングを 210 s , 270 s 行うと, Li のピークは金属 Li (54.9 eV) と考えられる位置に観測された. このことから, LiPON 薄膜被覆 Ni 電極での Li 析出反応では, 金属 Li は LiPON 薄膜 | Ni 電極界面に析出していることが示唆された.

2-6 EQCM による析出した金属 Li の安定性の評価

水晶振動子マイクロバランス (QCM) を用いて, Li 析出反応時および Li 析出状態の共振周波数変化から電極の質量変化を見積もった. $1 \text{ M LiTFSA/EMITFSA}$ 中において, 電流密度 $50 \mu\text{A cm}^{-2}$ でおおよそ 50 分間 Li 析出反応を行い, その後 rest 状態で 1 時間 静置した. Li 析出および rest 状態で静置しておく間, 電位の測定および QCM により共振抵抗, 共振周波数を測定した. 静置を始めた時間を 0 分 とし, そこから 60 分間 QCM により測定した. Fig. 2-35 に電位, 共振抵抗および共振周波数の経時変化を示す.

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

測定開始時からの共振抵抗の変化は、LiPON 薄膜未被覆 Ni 電極上においては、Li 析出反応後に粘性率の緩和に起因すると考えられる共振抵抗値の増加が観測された。その後、急激に $-0.7\text{ k}\Omega$ の抵抗値の減少が観測され、LiPON 薄膜未被覆 Ni 電極表面の形態の変化が起きていることが示唆された。LiPON 薄膜被覆 Ni 電極においては、電解液の粘性率の緩和により共振抵抗値が増加し、その後共振抵抗値は一定の値を示していた。LiPON 薄膜被覆 Ni 電極では測定開始時よりも $+0.3\text{ k}\Omega$ 程度、共振抵抗が増加した。Li 析出時、LiPON 薄膜被覆 Ni 電極界面に析出した Li により電極の質量は増加していると考えられ、Li 析出に伴う電極の質量増加により、共振抵抗値が増加したと考えられる。電位に関して、Li 析出反応に伴い LiPON 薄膜未被覆および被覆 Ni 電極では Li の析出電位に向かい、Li 析出後の rest 状態では 0 V 付近の電位を示していることから、どちらの電極においても Li 析出後は電極表面上には金属 Li が存在していると考えられる。しかし、rest 状態において LiPON 薄膜被覆 Ni 電極では 0 V 付近の電位を示している一方で、LiPON 薄膜未被覆 Ni 電極の場合では 20 分程度経ったところで電位が急激に貴に変化した。また、周波数変化について、析出開始時の共振周波数を 0 Hz とした場合、Li 析出から rest 状態においてそれぞれの電極で共振周波数変化が見られた。印加した電流値および時間から見積もられる Li 換算の質量変化はおおよそ $2.2\text{ }\mu\text{g}$ となった。また、Sauerbrey の式から 1 Hz の周波数変化が 1.1 ng の質量変化とした場合の、Li 析出から rest 状態における質量変化を見積もった。質量変化 $2.2\text{ }\mu\text{g}$ に対応する周波数変化としては -2.0 kHz となる。LiPON 薄膜未被覆 Ni 電極の場合、Li 析出開始時の共振周波数から Li を析出させ 60 分の rest 後の共振周波数変化ではおおよそ $+8.8\text{ }\mu\text{g}$ (-8.0 kHz) の質量変化が観測された。一方で、LiPON を被覆した場合の共振周波数変化では、おおよそ $+2.8\text{ }\mu\text{g}$ (-2.5 kHz) の質量変化となった。電位および共振周波数変化から、LiPON 薄膜未被覆 Ni 電極の場合、定電流反応により Li が電極表面上に析出はしているが、析出した Li と電解液が反応することにより、電極表面上には Li と電解液との反応由来の生成物が生成し質量変化が予想されるよりも大きくなったと考えられ、Li が電解液と全て反応したことにより、電位が急激に貴な方向に変化したと考えられる。LiPON 薄膜被覆 Ni 電極の場合、rest 状態での電位の急激な変化は見られず、Li 析出反応による質量変化も、流した電流から見積もられた値と近い値になった。そのことから、LiPON 薄膜被覆 Ni 電極の場合では、LiPON 薄膜 | Ni 電極界面に Li が析出しており、LiPON 薄膜が電解液と Li との接触を抑制していると考えられる。

2-7 Li-glyme 溶媒和イオン液体中での Li 析出・溶解反応

G3 および G4 に LiTFSA を等モルになるように溶解した Li-glyme 溶媒和イオン液体電解液中において LiPON 薄膜未被覆および被覆 Ni 電極上において Li 析出・溶解を行った。サイクリックボルタモグラムの Fig. 2-36 および 2-37 に、充放電曲線を Fig. 2-38 および 2-39 に示す。イオン液体中同様にサイクリックボルタモグラムでは LiPON 薄膜を Ni 電極上に被覆することで、Li 析出・溶解に対応した電流密度が減少し、Li 析出・溶解反応が Ni 電極表

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

面上にある LiPON 薄膜内部での Li^+ の伝導により律速となっていると考えられる。充放電曲線においてもイオン液体中の充放電曲線同様、Li 析出・溶解のクーロン効率が改善した。

2-8 イオン液体中における Li_3PO_4 薄膜被覆 Ni 電極上での Li 析出・溶解反応

1 M LiTFSA/BMPTFSA 中において、 Li_3PO_4 薄膜被覆 Ni 電極を用いて Li の析出・溶解を行った。サイクリックボルタモグラムおよび充放電曲線を Fig. 3-40 および 3-41 に示す。サイクリックボルタモグラムでは、 Li_3PO_4 薄膜を Ni 電極表面上に被覆した場合でも、LiPON 薄膜同様、+1.5 V ~ 0.0 V の範囲においてイオン液体の分解に起因する還元電流は観測されず、Li の析出・溶解に対応する電流が観測された。また、充放電曲線からも、クーロン効率は 88 % となり析出した Li の溶解を行うことができ、クーロン効率が改善した。LiPON は、 Li_3PO_4 ターゲットを N_2 ガスによりスパッタすることで、 Li_3PO_4 中に N 元素を含ませた LiPON 薄膜となり、比較的高い Li^+ 伝導性をもつとされている。一方で、 Li_3PO_4 薄膜は、 $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の Li^+ 伝導率を示すとされている。¹⁰⁷ 今回スパッタ法により作製した Li_3PO_4 薄膜についても、イオン液体中において Li_3PO_4 薄膜を介した Li 析出・溶解が可能であり、 Li_3PO_4 薄膜が LiPON 薄膜同様、人工 SEI として機能することが示唆された。

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工SEI被覆電極上でのLi析出溶解

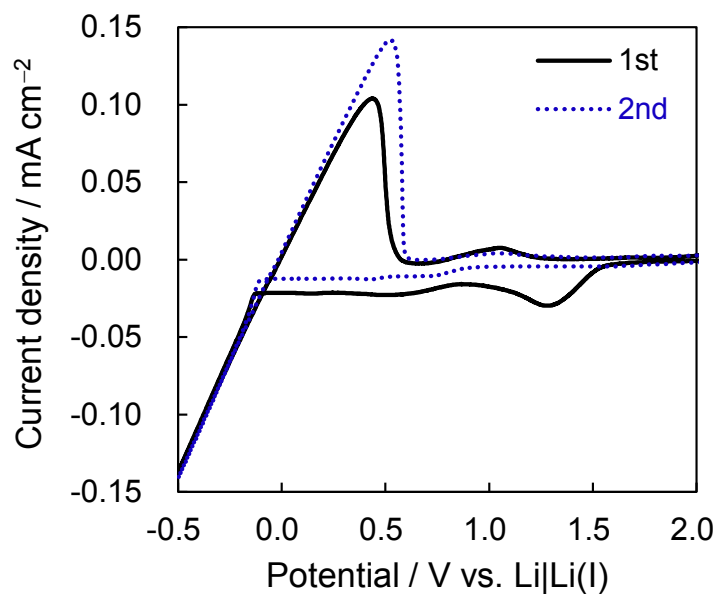


Fig. 2-20 Cyclic voltammograms of the Ni electrode without LiPON thin film in 1 M LiTFSA/BMPTFSA. Scan rate : 1 mV s⁻¹.

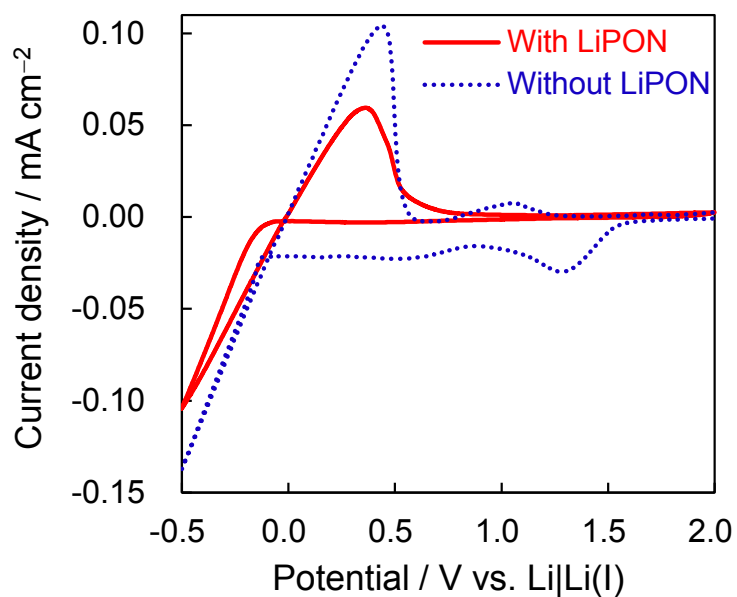


Fig. 2-21 Cyclic voltammograms of the Ni electrode with and without LiPON thin film in 1 M LiTFSA/BMPTFSA at 1st cycle. Scan rate : 1 mV s⁻¹.

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工SEI被覆電極上でのLi析出溶解

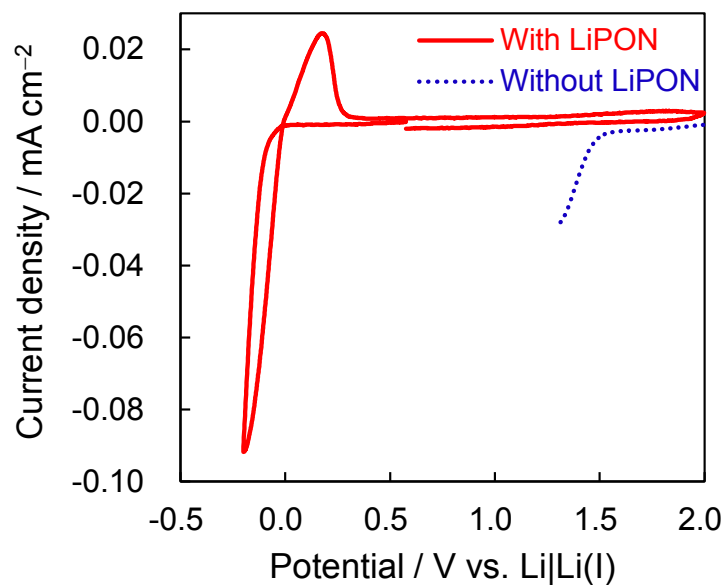


Fig. 2-22 Cyclic voltammograms of the Ni electrode with and without LiPON thin film in 1 M LiTFSA/EMITFSA. Scan rate : 1 mV s⁻¹.

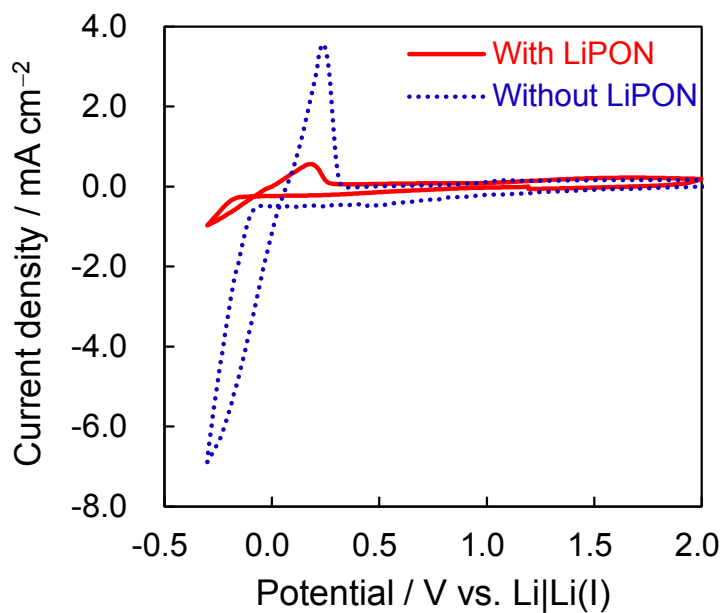


Fig. 2-23 Cyclic voltammograms of the Ni electrode with and without LiPON thin film in 1 M LiClO₄/EC + DMC (1 :1 vol%). Scan rate : 1 mV s⁻¹.

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

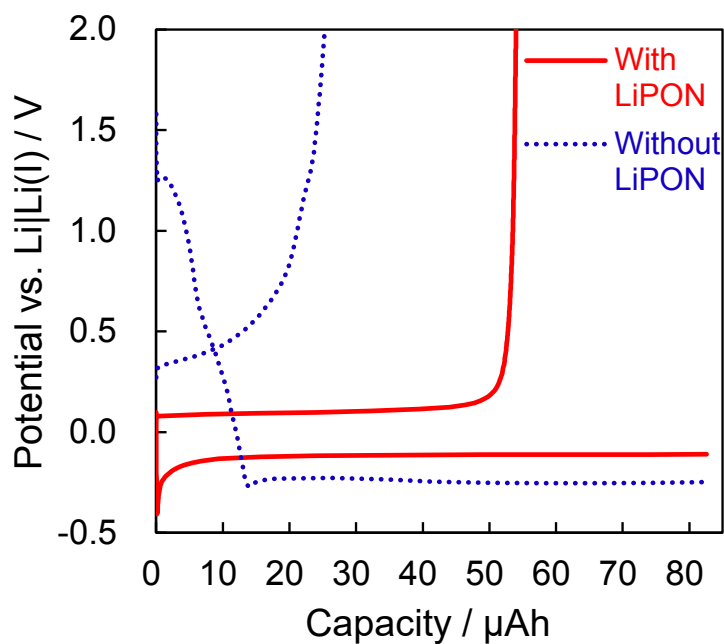


Fig. 2-24 Charge-discharge curves of the Ni electrode with and without LiPON thin film in 1 M LiTFSA/BMPTFSA. Current density : $\pm 50 \mu\text{A cm}^{-2}$, cut-off potential : +2.0 V.

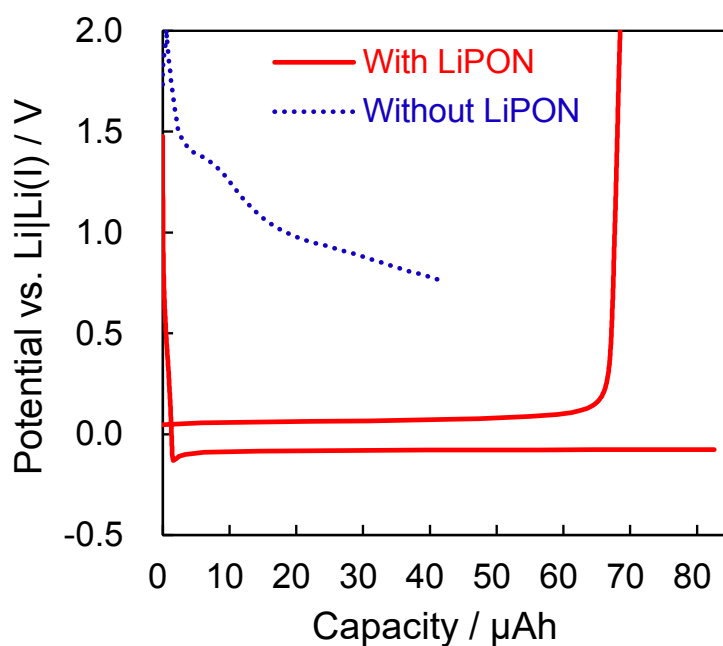


Fig. 2-25 Charge-discharge curves of the Ni electrode with and without LiPON thin film in 1 M LiTFSA/EMITFSA. Current density : $\pm 50 \mu\text{A cm}^{-2}$, cut-off potential : +2.0 V.

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工SEI被覆電極上でのLi析出溶解

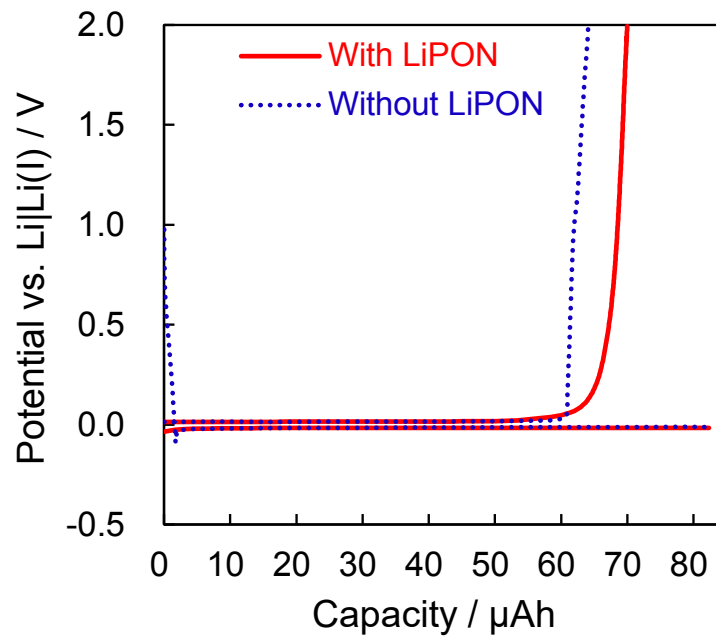


Fig. 2-26 Charge-discharge curves of the Ni electrode with and without LiPON thin film in 1 M $\text{LiClO}_4/\text{EC} + \text{DMC}$ (1 : 1 vol%). Current density : $\pm 50 \mu\text{A cm}^{-2}$, Cut-off potential : +2.0 V.

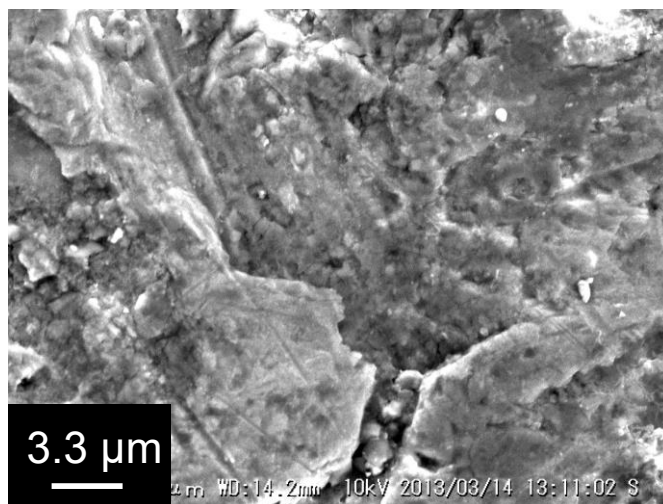


Fig. 2-27 SEM image of the Ni electrode without LiPON thin film after Li deposition and dissolution in 1 M LiTFSA/BMPTFSA. Surface was washed with DME and exposed in air.



Fig. 2-28 SEM image of the Ni electrode with LiPON thin film after Li deposition and dissolution in 1 M LiTFSA/BMPTFSA. Surface was washed with DME and exposed in air.

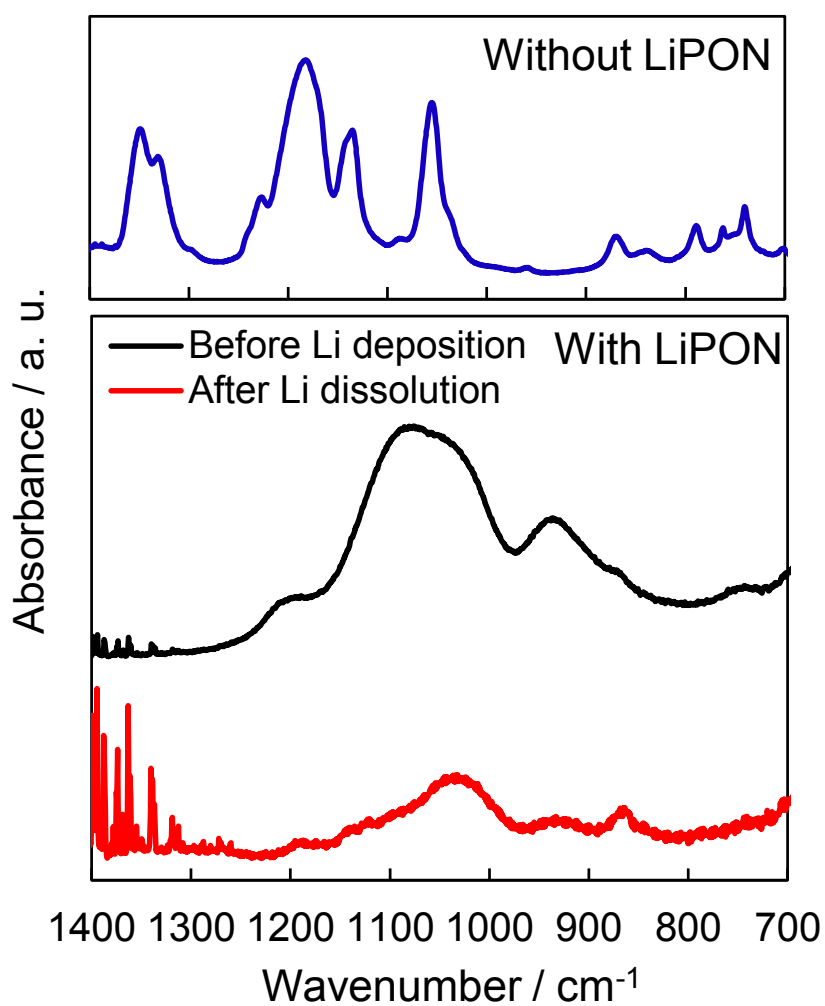


Fig. 2-29 FT-IR spectra of the Ni electrode with or without LiPON thin film after Li deposition and dissolution in 1 M LiTFSA/BMPTFSA. Surface was washed with DME and exposed in air.

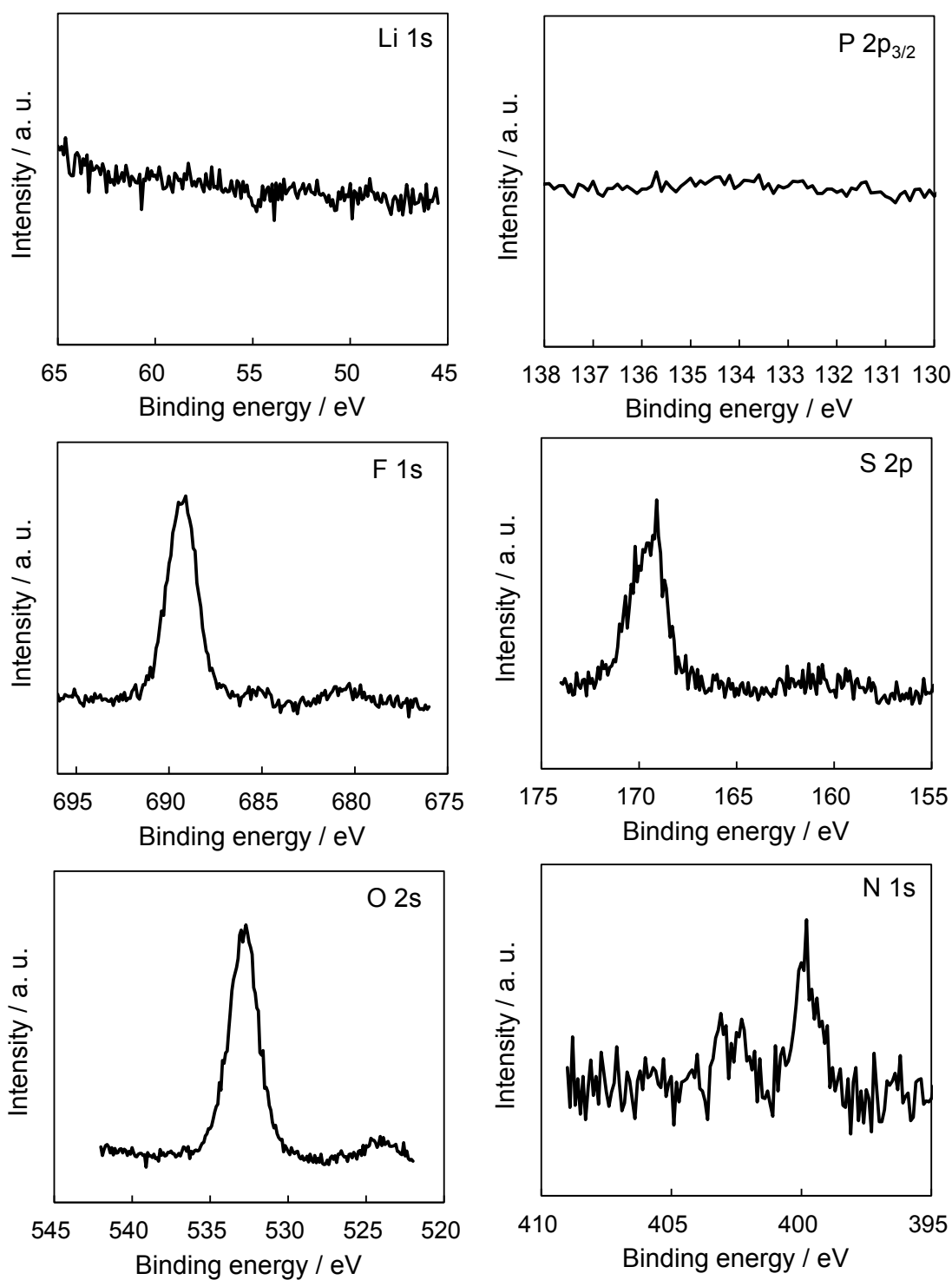


Fig. 2-30 Li 1s, P 2p_{3/2}, O 2s, N 1s, F 1s, and S 2p spectra of the Ni electrode without LiPON thin film after Li deposition and dissolution in 1 M LiTFSA/BMPTFSA. Surface was washed with DME and exposed in air.

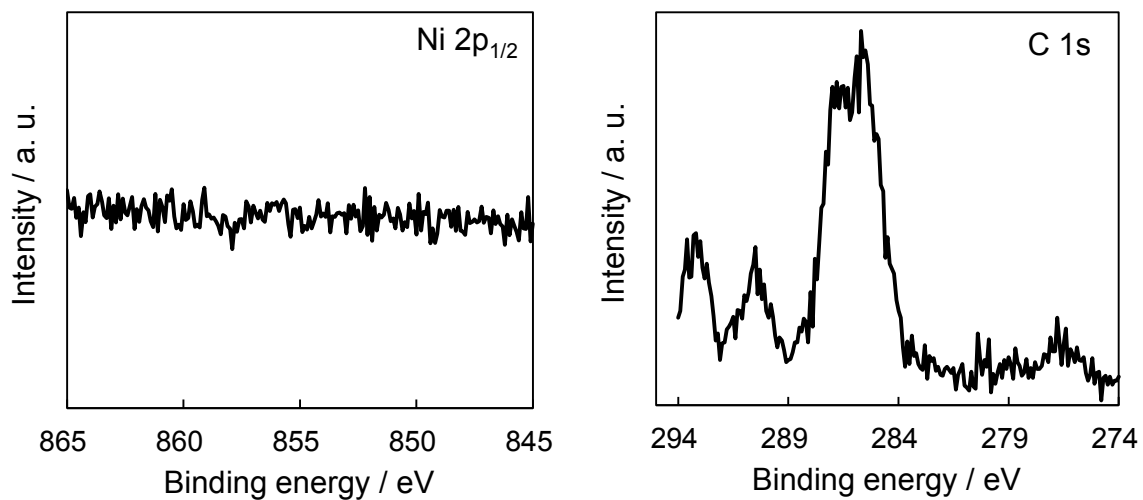


Fig. 2-31 C 1s and Ni 2p_{1/2} spectra of Ni electrode without LiPON thin film after Li deposition and dissolution in 1 M LiTFSA/BMPTFSA. Surface was washed with DME and exposed in air.

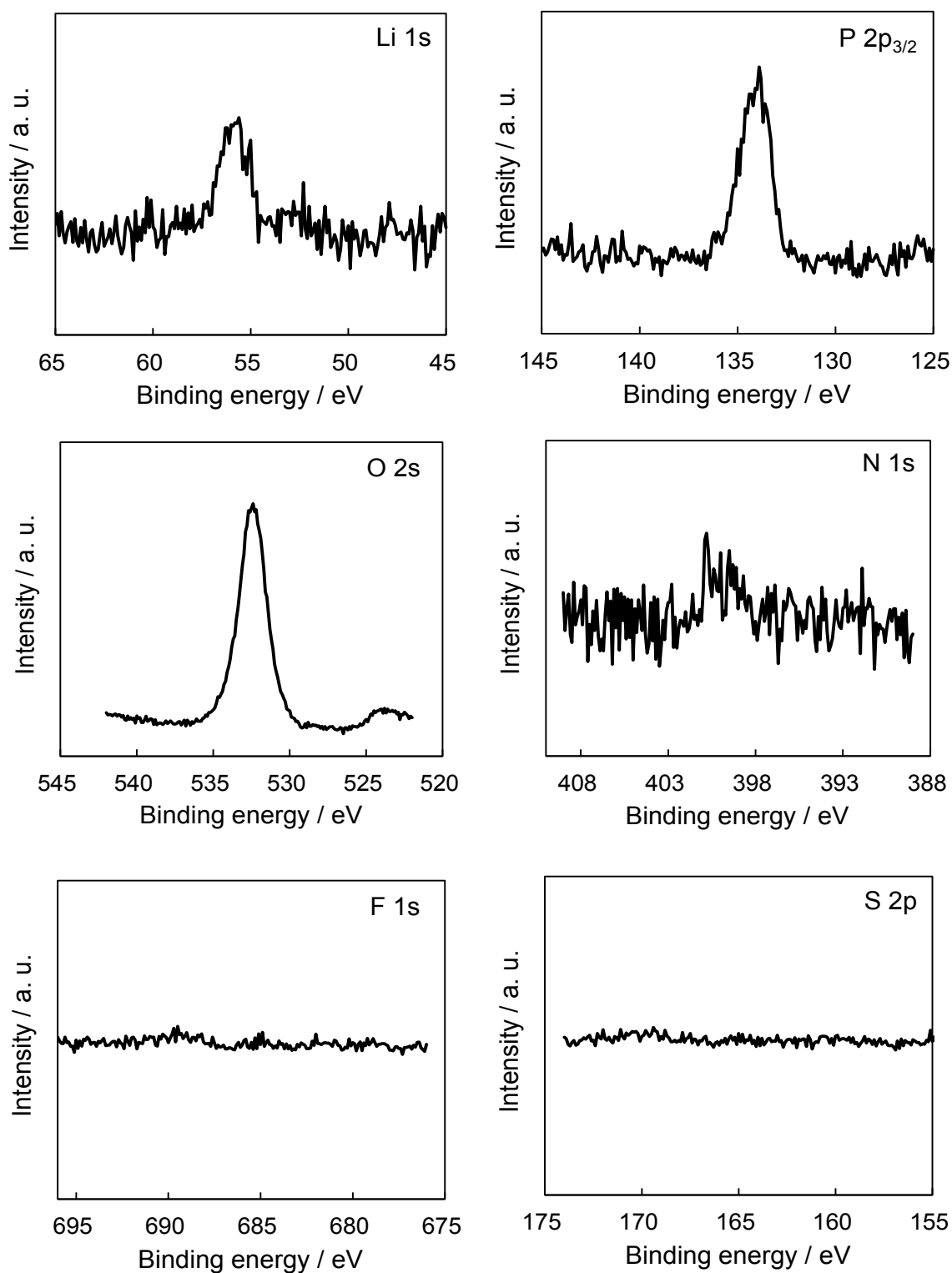


Fig. 2-32 Li 1s, P 2p_{3/2}, O 2s, N 1s, F 1s, and S 2p of the Ni electrode with LiPON thin film after Li deposition and dissolution in 1 M LiTFSA/BMPTFSA. Surface was washed with DME and exposed in air.

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工SEI被覆電極上でのLi析出溶解

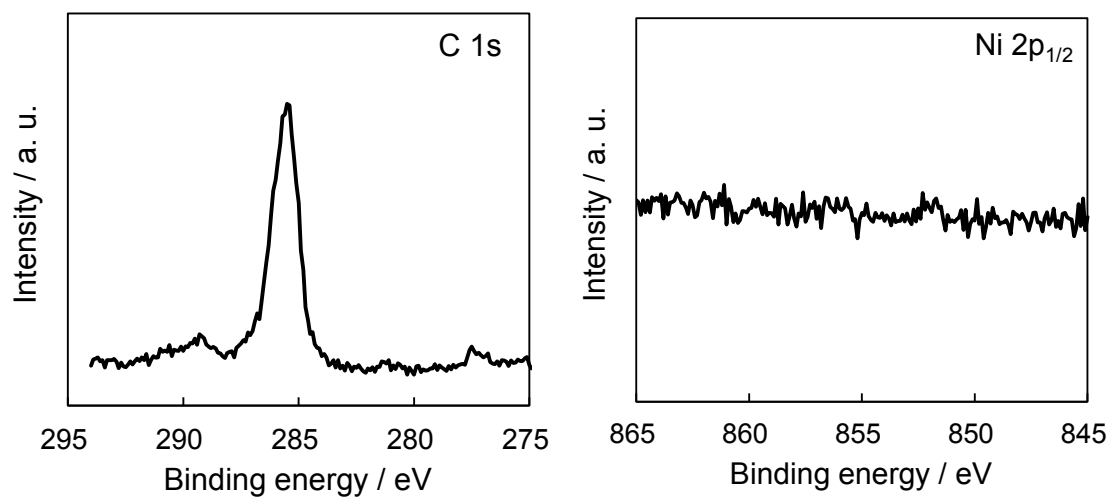


Fig. 2-33 C 1s and Ni 2p_{1/2} spectra of the Ni electrode with LiPON thin film after Li deposition and dissolution in 1 M LiTFSA/BMPTFSA. Surface was washed with DME and exposed in air.

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

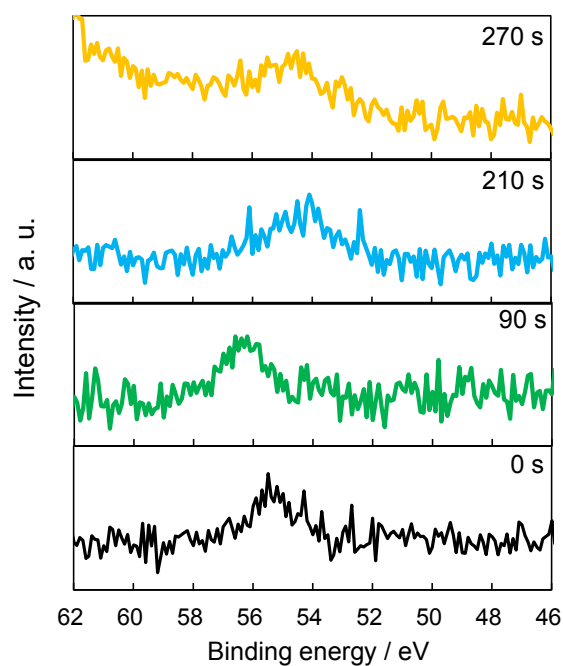


Fig. 2-34 Depth profile of Li XPS spectra on the Ni electrode with LiPON thin film after Li deposition in 1 M LiTFSA/BMPTFSA. Surface was washed with DME and exposed in air.

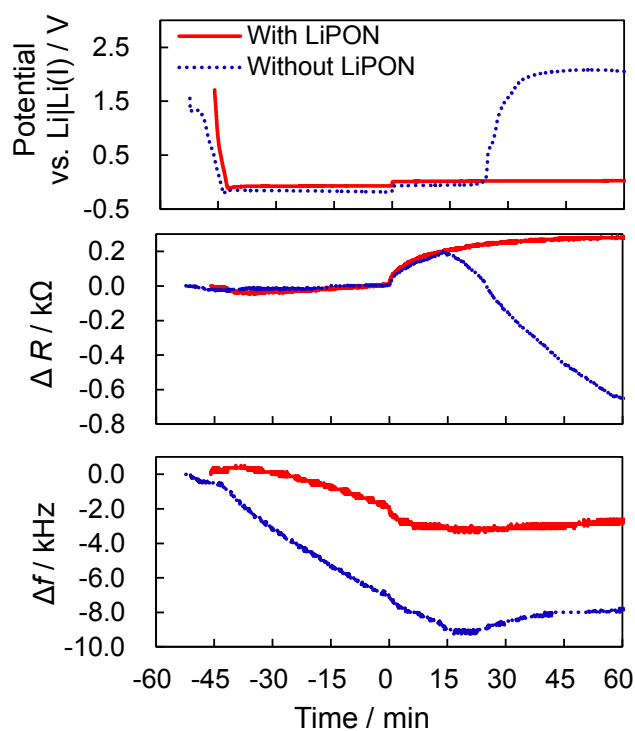


Fig. 2-35 Change in the potential, resonance resistance (R), and resonance frequency (f) under galvanostatic electrodeposition of Li metal and open circuit on the Ni-EQCM electrode with LiPON thin film in 1 M LiTFSA/EMITFSA at 25 °C.

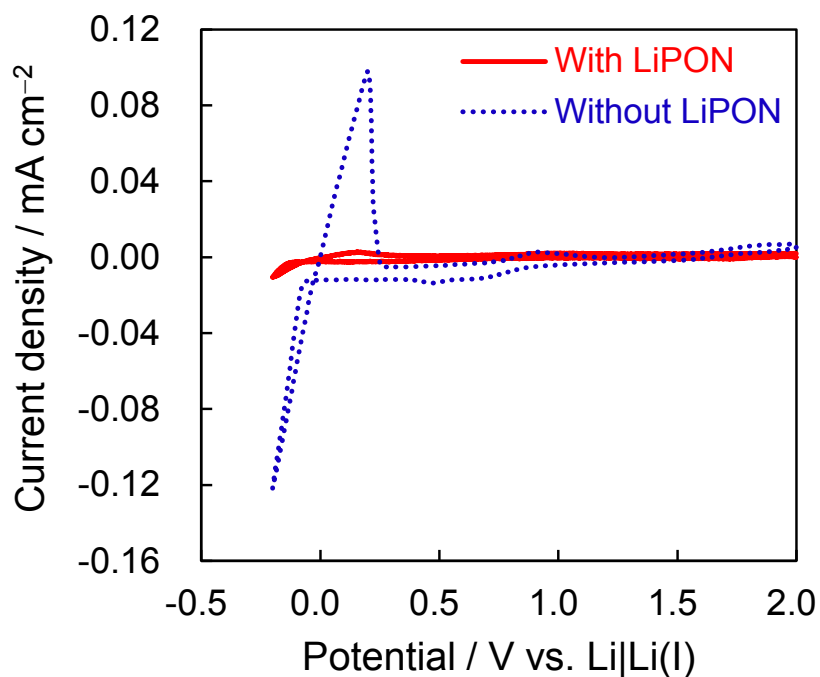


Fig. 2-36 Cyclic voltammograms of the Ni electrode with and without LiPON thin film in [Li(G4)]TFSA (LiTFSA : G4 = 1 : 1) at 1st cycle. Scan rate : 1 mV s⁻¹.

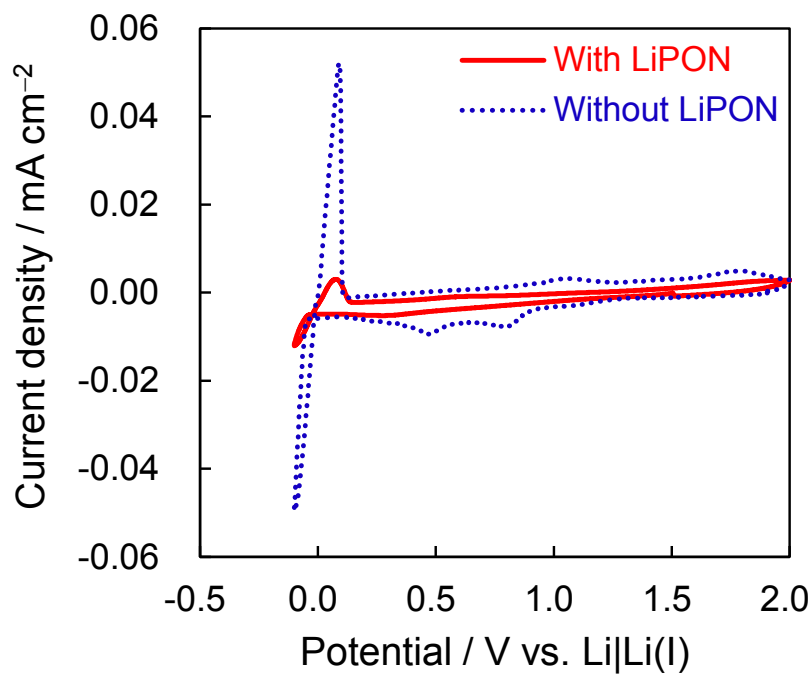


Fig. 2-37 Cyclic voltammograms of the Ni electrode with and without LiPON thin film in [Li(G3)]TFSA (LiTFSA : G3 = 1 : 1) at 1st cycle. Scan rate : 1 mV s⁻¹.

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

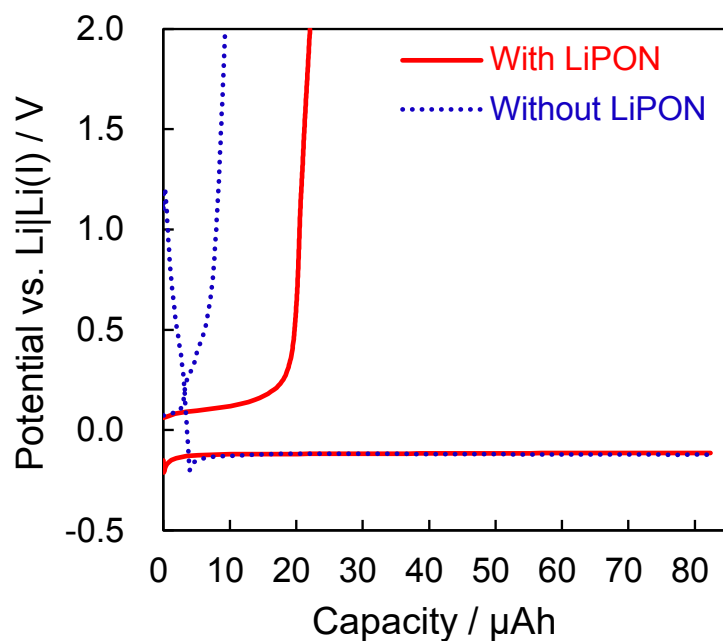


Fig. 2-38 Charge-discharge curves of the Ni electrode with and without LiPON thin film in [Li(G4)]TFSA (LiTFSA : G4 = 1 : 1). Current density : $\pm 50 \mu\text{A cm}^{-2}$, cut-off potential : +2.0 V.

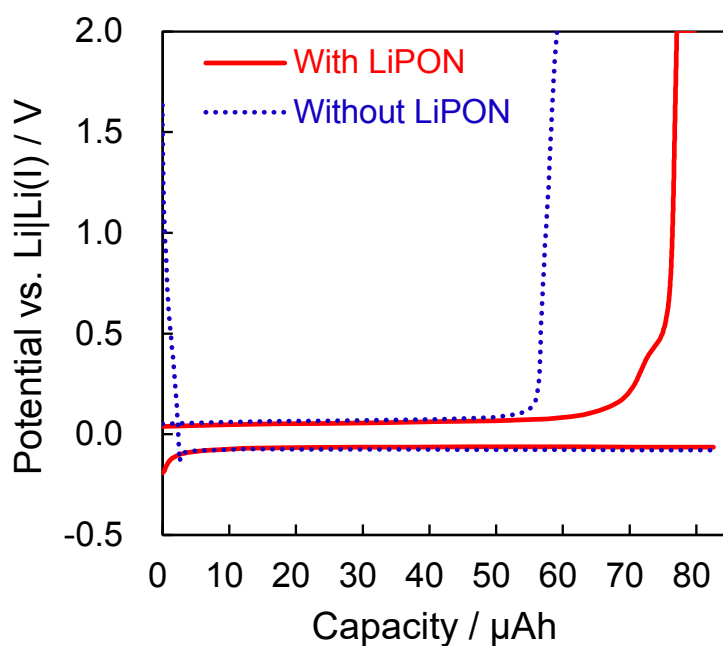


Fig. 2-39 Charge-discharge curves of the Ni electrode with and without LiPON thin film in [Li(G3)]TFSA (LiTFSA : G3 = 1 : 1). Current density : $\pm 50 \mu\text{A cm}^{-2}$, cut-off potential : +2.0 V.

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

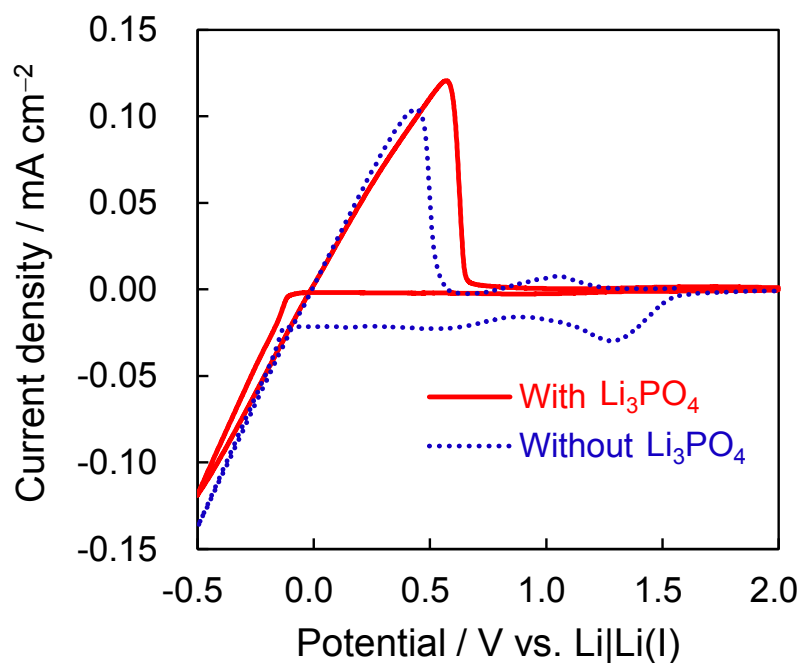


Fig. 2-40 Cyclic voltammograms of the Ni electrode with and without Li₃PO₄ thin film in 1 M LiTFSA/BMPTFSA at 1st cycle. Scan rate : 1 mV s⁻¹.

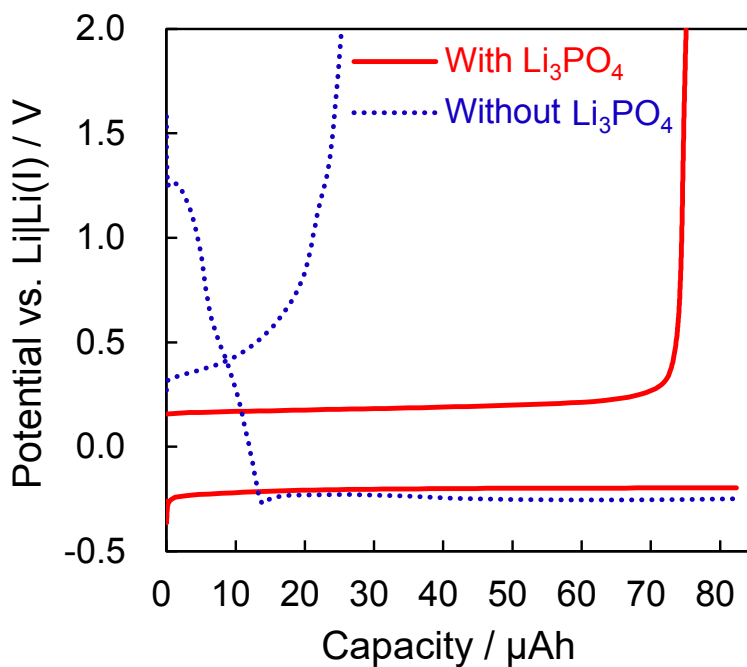


Fig. 2-41 Charge-discharge curves of the Ni electrode with and without Li₃PO₄ thin film in 1 M LiTFSA/BMPTFSA. Current density : $\pm 50 \mu\text{A cm}^{-2}$, cut-off potential : +2.0 V.

2-9 交流インピーダンス測定による LiPON 薄膜未被覆および被覆 Ni 電極の評価

電極上で電荷移動がない系においては Fig. 2-6 のような電解質の抵抗および二重層容量による素子の直列回路で表すことができると考えられ、更にはその電極上に膜などがある場合は、抵抗と容量成分の素子が並列に並んだものが加わった Fig. 2-7 のような等価回路になると考えられる。Fig. 2-8 の等価回路は LiPON をブロッキング電極で挟んだ系での解析および Fig. 2-9 の等価回路は Ni 電極上に Li が析出している系の解析の際に用いた。

2-9-1 Cu | LiPON | Cu セルによる LiPON 薄膜の評価

LiPON 薄膜被覆 Cu 電極の LiPON 薄膜表面を更に Cu でスパッタすることにより作製した Cu | LiPON | Cu セルを用いて、インピーダンス測定により得られた Nyquist plot およびフィッティング結果を Fig. 2-42 に示す。フィッティングには Fig. 2-8 の等価回路を用いた。Table 2-24 にフィッティングにより得られた各パラメータの値を示す。コンデンサー成分 C_{LiPON} に関しては、(2-2)式の関係を用いて CPE 定数 T_{LiPON} 、CPE 指数 p_{LiPON} 、等価回路に並列で入る抵抗 R_{LiPON} から求めた。

Table 2-24. Parameters obtained from fitting of Nyquist plots of Cu | LiPON | Cu.

T_{LiPON}	p_{LiPON}	C_{LiPON}	R_{LiPON}	T_{dl}	p_{dl}
$[10^{-6} \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{p-1}]$	$[-]$	$[10^{-11} \text{ F cm}^{-2}]$	$[\Omega \text{ cm}^2]$	$[10^{-6} \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{p-1}]$	$[-]$
0.750×10^{-4}	0.946	4.23	6.00×10^5	0.453	0.605

Cu | LiPON | Cu における Nyquist plot では、Pt ブロッキング電極により LiPON を挟んだセルを用いてインピーダンスを測定した報告にもあるように半円が一つ得られた。^{48,80,91} この半円は、LiPON 薄膜内の抵抗および容量成分に帰属できる半円を示していると考えられる。LiPON 薄膜厚みを 652 nm とインピーダンス測定により得られた LiPON 薄膜の抵抗値より、算出された Li^+ 伝導率は $1.1 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ となり、文献で報告されている Li^+ 伝導率 ($10^{-4} \sim 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$)に近い値となった。⁵⁷ 文献値よりも 1 桁程度小さい値となった原因としては、Cu | LiPON | Cu セルの片側の Cu 電極については、LiPON 薄膜上にスパッタ法により作製しており、この Cu 薄膜が緻密でなく LiPON 薄膜と Cu 薄膜との接点が十分でないことなどが挙げられる。また、Cu | LiPON | Cu セルにおいても、LiPON 薄膜由来のインピーダンスが半円の軌跡を示したことから、容量成分をもち、LiPON 薄膜内に空間電荷層が形成していることを示唆していると考えられる。

2-9-2 電解液中での LiPON 薄膜および SEI 膜の評価

Fig. 2-43 に、膜厚の異なる LiPON 薄膜で被覆した Ni 電極を用いた場合の Nyquist plots およびフィッティング結果を示す。

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

それぞれの膜厚における Nyquist plot では半円が得られ、膜が厚くなるほど半円の直径が大きくなった。今回得られたナイキストプロットにおいて、半円には LiPON/電解液界面などの成分も含まれる可能性があるが、¹⁰⁸ 半円の直径は LiPON 薄膜の厚み変化に従い変化したことから、半円は主に LiPON 薄膜のインピーダンスに由来していると考えられる。LiPON 薄膜または SEI で被覆された電極を用いて得られたナイキストプロットの解析においては、半円は主に LiPON 薄膜または SEI にのみ由来するとして解析した。Nyquist plot のフィッティングにより得られた各パラメータを Table 2-25 に示す。

Table 2-25. Parameters obtained from fitting of Nyquist plots of the Ni electrode with LiPON thin film with different thicknesses in 1 M LiTFSA/BMPTFSA.

d [nm]	R_{el} [k Ω cm ²]	T_{LiPON} [10 ⁻⁶ F cm ⁻² s ^{p-1}]	p_{LiPON} [-]	C_{LiPON} [10 ⁻⁷ F cm ⁻²]	R_{LiPON} [k Ω cm ²]	T_{dl} [10 ⁻⁷ F cm ⁻² s ^{p-1}]	p_{dl} [-]
430	2.06	4.15	0.750	4.92	6.42	37.0	0.810
670	1.88	1.55	0.750	1.88	18.4	22.6	0.611
760	1.69	1.02	0.748	1.12	22.2	18.8	0.618

コンデンサー成分 C [F]は、誘電率 ϵ [F cm⁻¹], 面積 S [cm²], 厚さ d [cm]により(2-3)式のように表すことができる。また、抵抗 R に関しては、(2-4)式に示したように厚さ d , 面積 S およびイオン伝導率 σ で決まると考えられる。

$$C = \frac{\epsilon S}{d} \quad (2-3)$$

$$R = \frac{d}{S} \times \frac{1}{\sigma} \quad (2-4)$$

膜厚 d の増加に対し、静電容量 C_{LiPON} は減少し、抵抗値 R_{LiPON} は増加したことから、(2-3)式および(2-4)式で示したように、LiPON 薄膜の厚み変化に由来して、LiPON 薄膜のインピーダンスが変化した。 R_{LiPON} より算出した LiPON 薄膜内の Li⁺伝導率としては、430 nm ($6.7 \text{ S} \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$), 670 nm ($3.6 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$), 760 nm ($3.4 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$)となり、何れの厚みにおいても、文献で報告されている $10^{-4} \sim 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ 範囲の Li⁺伝導率となった。

LiPON 薄膜被覆 Ni 電極を用いて測定前, Li 析出後, Li 溶解後のインピーダンス測定により得られた Nyquist plot およびフィッティング結果を Fig. 2-44 に示す。フィッティングにより得られた各パラメータを Table 2-26 に示す。

Li 析出前の半円と Li 析出・溶解後に得られた Nyquist plot については 半円がほぼ同じ大きさであった。Table 2-26 の Li 析出前と Li 析出・溶解後の R_{LiPON} の値の比較から Li 析出・

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

溶解に伴って R_{LiPON} はほぼ変化しておらず, Li 析出・溶解後も LiPON 薄膜が電極表面上に Li 析出前同様に, 存在していると考えられる. また, LiPON/Ni 界面で Li 析出溶解を行った後でも, LiPON 薄膜は変化しておらず, LiPON/イオン液体界面での抵抗層形成や LiPON / Li 界面での層形成の影響は今回の系ではないと考えられる.¹⁰⁹⁻¹¹²

一方で, Li 析出後は, Nyquist plot 上の半円が測定前と同様の周波数範囲で得られ, 半円の直径の大きさも変化した. Li 析出時, LiPON 薄膜に由来した半円に加えて, Li 析出溶解のファラデーインピーダンスに由来した半円が観測されると予想されたが, 今回の系では半円は一つとなった. Li 対称セルを用いて, LiTFSA/BMPTFSA 中でインピーダンスを測定した場合, 得られる半円の直径は $500\sim 750 \Omega \text{ cm}^2$ 程度であることが報告されており, Li 析出溶解に関わる電荷移動抵抗(R_{ct})は最大でも $500\sim 750 \Omega \text{ cm}^2$ 程度になると考えられる.¹¹³ そのため, 今回の Li 析出時に得られた半円の直径 $13 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ の内, R_{ct} は 6 %程度であると考えられることから, LiPON 薄膜に由来した R_{LiPON} に比べて R_{ct} が小さいため, 今回の系では主に LiPON 薄膜に由来する半円が一つしか観測されなかったと推測される. 一方で Li 析出時, ナイキストプロット上に得られた半円の直径は, Li 析出前よりも大きくなると予想されたが, Li 析出時に得られた半円の直径は小さくなった. Fig. 2-6 および 2-8 に示した等価回路を用いてフィッティングした結果, Li 析出時の Li 析出溶解のファラデーインピーダンスを含む抵抗値 R の値は Li が析出していない場合の半円の直径よりも小さくなっており, Li 析出溶解前後の半円の大きさがほとんど変化していなかったため, LiPON 薄膜の厚みも変化していないとすると, R_{LiPON} が Li 析出溶解前後で変化していることが示唆された.

Table 2-26. Parameters obtained from fitting of Nyquist plots of the Ni electrode with LiPON in 1 M LiTFSA/BMPTFSA before measurements, after Li deposition and after Li dissolution.

	R_{cl} [$\text{k}\Omega \text{ cm}^2$]	T_{LiPON} [$10^{-6} \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{p-1}$]	p_{LiPON} [-]	C_{LiPON} [$10^{-7} \text{ F cm}^{-2}$]	R_{LiPON} [$\text{k}\Omega \text{ cm}^2$]	T_{dl} [$10^{-6} \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{p-1}$]	p_{dl} [-]
Before measurements	1.69	1.02	0.75	1.12	22.2	18.8	0.62
After deposition	1.32	0.56	0.77	1.21	11.7	—	—
After dissolution	1.59	0.44	0.77	1.10	21.5	15.8	0.55

1 M LiTFSA/BMPTFSA, [Li(G4)]TFSA, および 1 M LiClO₄/EC + DMC 電解液中における LiPON 未被覆 Ni 電極を用いて得られた SEI 形成前後の Nyquist plot およびフィッティング結果を Fig. 2-45, 2-46 および 2-47 にそれぞれ示す. また, Table 2-27, 28, および 29 にフィッティングにより得られたパラメータを示す. 各電解液中において, Li 析出・溶解前の Nyquist plot では抵抗 R_{cl} と CPE_{dl} による素子の直列の等価回路 (Fig. 2-6) で表すことができる直線になった. その後, Li 析出・溶解後には電極表面上に生成した SEI に帰属できると考えられる半円が現れた.¹¹⁴

2 章 TFSA-系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

Table 2-27. Parameters obtained from fitting of Nyquist plots of the Ni electrode without LiPON in 1 M LiTFSA/BMPTFSA before and after Li deposition and dissolution.

	R_{el} [k Ω cm ²]	T_{SEI} [10 ⁻⁶ F cm ⁻² s ^{p-1}]	p_{SEI} [-]	C_{SEI} [10 ⁻⁷ F cm ⁻²]	R_{SEI} [k Ω cm ²]	T_{dl} [10 ⁻⁶ F cm ⁻² s ^{p-1}]	p_{dl} [-]
Before	0.678	—	—	—	—	1.51	0.93
After	0.640	2.04	0.72	2.76	3.06	51.4	0.83

Table 2-28 Parameters obtained from fitting of Nyquist plots of the Ni electrode without LiPON in [Li(G4)]TFSA (LiTFSA : G4 = 1 : 1) before and after Li deposition and dissolution.

	R_{el} [k Ω cm ²]	T_{SEI} [10 ⁻⁶ F cm ⁻² s ^{p-1}]	p_{SEI} [-]	C_{SEI} [10 ⁻⁷ F cm ⁻²]	R_{SEI} [Ω cm ²]	T_{dl} [10 ⁻⁶ F cm ⁻² s ^{p-1}]	p_{dl} [-]
Before	1.04	—	—	—	—	1.65	0.96
After	1.17	4.85	0.78	11.2	1.20	58.6	0.90

Table 2-29. Parameters obtained from fitting of Nyquist plots of the Ni electrode without LiPON in 1 M LiClO₄/EC + DMC (1 : 1vol%) before and after Li deposition and dissolution.

	R_{el} [k Ω cm ²]	T_{SEI} [10 ⁻⁶ F cm ⁻² s ^{p-1}]	p_{SEI} [-]	C_{SEI} [10 ⁻⁷ F cm ⁻²]	R_{SEI} [Ω cm ²]	T_{dl} [10 ⁻⁶ F cm ⁻² s ^{p-1}]	p_{dl} [-]
Before	0.158	—	—	—	—	1.27	0.94
After	0.154	6.13	0.83	11.9	41.6	68.9	0.94

2-9-3 LiPON 薄膜および SEI 被覆電極における Nyquist plot の測定電位による影響

LiPON 薄膜被覆 Ni 電極において、インピーダンス測定時の電位を変化させることにより、得られた Nyquist plot およびフィッティング結果を Fig. 2-48 に示す。フィッティングにより得られた各パラメータを Table 2-30 に示す。また、LiPON 薄膜被覆 Ni 電極における C_{SEI} および R_{SEI} の測定電位による変化を Fig. 2-49 に示した。

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

Table 2-30. Parameters obtained from fitting of Nyquist plots of the Ni electrode with LiPON thin film in 1 M LiTFSA/BMPTFSA at different potential.

Potential [V vs. Li Li(I)]	0.0	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
R_{ci} [$k\Omega\text{ cm}^2$]	1.63	1.62	1.64	1.66	1.67	1.65
T_{LiPON} [$10^{-6}\text{ F cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$]	0.63	0.54	0.52	0.047	0.045	0.046
ρ_{LiPON} [-]	0.78	0.80	0.80	0.80	0.79	0.79
C_{LiPON} [10^{-7} F cm^{-2}]	1.48	1.49	1.49	1.39	1.38	1.43
R_{LiPON} [$k\Omega\text{ cm}^2$]	10.5	11.9	13.3	16.3	25.0	30.0
T_{di} [$10^{-6}\text{ F cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$]	49.8	34.0	27.6	29.5	23.5	20.2
ρ_{di} [-]	0.41	0.43	0.45	0.46	0.50	0.53

Nyquist plot からは、電位が負に変化していくにつれて半円の直径が小さくなった。電位を変化させた際、静電容量 C はほぼ一定であったことから、静電容量を決める因子である面積 S および厚さ d がほぼ一定だとすると LiPON 薄膜の誘電率 ϵ も電位変化に対して一定であると考えられる。一方、LiPON に関する抵抗 R_{LiPON} は厚さ d 、面積 S および LiPON 内の Li^+ 伝導率で決まると考えられることから、電位を変化させた場合、膜厚 d および面積 S が変化しないとすると、LiPON 内の Li^+ 伝導率が変化していることが示唆される。Cu|LiPON|Cu の系で、電圧を印加した場合、厚みが 2400 nm の LiPON の低電位電極側には Li^+ が多く、高電位側には空孔が多く存在しており、それぞれの電極と LiPON 界面においては、空間電荷層の厚みが 25 nm 程度となっていることが報告されている。¹¹⁵ 今回の系では、LiPON の高電位側界面に Li^+ が溶存したイオン液体が接していること、および LiPON の厚みが 650 nm 程度と薄く、文献よりも LiPON 内部に電位勾配が発生し易いと考えられる。そのことから、電位を負にした場合、LiPON 内に含まれる Li^+ よりも過剰な電極側の負電荷を補うため、LiPON 内に存在する Li^+ を収容可能な空孔へ、イオン液体から Li^+ を取り込むことで、電極/LiPON 界面の電荷補償を行っていると考えられる。LiPON 内の Li^+ キャリア濃度が増加した結果として、LiPON 内の Li^+ 伝導率が増加したと考えられる。更に、アモルファス構造の LiPON 以外の無機化合物においても、構造内に空間電荷層が生成する可能性があることから、¹¹⁶⁻¹¹⁸ 結晶質の Li^+ 伝導体を用いた場合においても、今回 LiPON 薄膜を用いて得られたインピーダンスの電位依存性と同様の挙動を示す可能性が考えられる。

1 M LiTFSA/BMPTFSA 電解液中において、SEI 形成後の Ni 電極を用いて各電位で得られた Nyquist plot およびフィッティング結果を Fig. 2-50 に示す。また、インピーダンス測定により得られた各パラメータを Table 2-31 および C_{SEI} と R_{SEI} の測定電位変化を Fig. 2-51 に示す。

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

Table 2-31 Parameters obtained from fitting of Nyquist plots of the Ni electrode without LiPON in 1 M LiTFSA/BMPTFSA at different potential.

Porential [V vs. Li Li(I)]	0.0	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
R_{ei} [$k\Omega \text{ cm}^2$]	0.616	0.608	0.611	0.602	0.608	0.620
T_{SEI} [$10^{-6} \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{\rho-1}$]	1.01	1.34	1.21	1.11	1.00	0.73
ρ_{SEI} [-]	0.78	0.8	0.76	0.76	0.77	0.80
C_{SEI} [$10^{-7} \text{ F cm}^{-2}$]	2.11	2.38	2.23	1.96	1.90	1.69
R_{SEI} [$k\Omega \text{ cm}^2$]	3.63	3.88	3.81	4.29	4.34	4.04
T_{di} [$10^{-6} \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{\rho-1}$]	226	206	196	54.7	43.4	41.5
ρ_{di} [-]	0.77	0.80	0.62	0.75	0.73	0.68

1 M LiTFSA/BMPTFSA 中において、電解液の分解により生成した SEI を有している Ni 電極上では、測定電位を変化させた時の Nyquist plot は、LiPON 薄膜被覆 Ni 電極とほぼ同様、電位が負になるほど半円の直径が小さくなる挙動が観測された。また、イオン液体の分解により生成しているため表面形態が一様でないこと、およびイオン液体の分解抑制が LiPON 薄膜と比較し十分でないことに由来すると考えられる値のバラつきが、LiPON 薄膜を用いた場合よりも大きい、 C_{SEI} はほとんど電位に依存せず、 R_{SEI} は電位が負になるに従い小さくなった。LiTFSA/MPPTFSA イオン液体中で Li 電極表面に生成する SEI 厚みとしては、200 nm 程度であることが報告されていることから、⁸⁹ 有機カチオンの炭素側鎖が一つ長い BMPTFSA を用いた場合でも同程度の SEI が電極表面上で生成すると仮定すると、今回用いた 650 nm の LiPON 薄膜よりもイオン液体中で電極表面上に生成する SEI の厚みは薄いと考えるため、LiPON 薄膜同様、SEI 内に電位勾配が発生する可能性が考えられる。そのため、実際にイオン液体の分解により Ni 電極上に生成した SEI についても、電極電位が負に変化した場合、SEI の厚みはほとんど変化せず、電極/SEI 界面の SEI 内に含まれる Li^+ よりも過剰な電極側の負電荷は、イオン液体から Li^+ を SEI 内に取り込むことにより、電荷補償を行っていると考えられる。一方で、電位変化に対する R_{SEI} の変化も R_{LiPON} より小さくなっていたことについては、Table 2-32 に示した各種電解質中の Li^+ キャリア濃度から、LiPON に含まれる Li^+ キャリア濃度よりも 1 M LiTFSA/BMPTFSA 中で生成した SEI の方が、バルク電解液との Li^+ キャリア濃度差が小さかったため、電位変化時に同程度の Li^+ が取り込まれた際の Li^+ キャリア濃度変化が小さかったと考えられる。

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

Table 2-32. Li⁺ carrier concentrations in LiPON and some electrolytes.

Electrolyte	Li ⁺ carrier concentration / mol L ⁻¹	Ref.
LiPON	0.25	99
1 M LiTFSA/BMPTFSA	1	–
[Li(G4)]TFSA	2.79	119
1 M LiClO ₄ /EC + DMC	1	–

[Li(G4)]TFSA 電解液中において、SEI 形成後の Ni 電極を用いて各インピーダンス測定電位で得られた Nyquist plot およびフィッティング結果を Fig. 2-52 にそれぞれ示す。また、インピーダンス測定により得られた各パラメータを Table 2-33 および C_{SEI} と R_{SEI} の測定電位変化を Fig. 2-53 に示した。[Li(G4)]TFSA 系においては、 C_{SEI} は電位に依存しなかったが、 R_{SEI} が 1 M LiTFSA/BMPTFSA 系よりも小さい値となっていた、この要因としては、電解質中の Li⁺ キャリア濃度が 1 M LiTFSA/BMPTFSA 系よりも高く、SEI 中の Li⁺ キャリア濃度が高くなっていたことおよび、 C_{SEI} が 1 M LiTFSA/BMPTFSA 中で生成した SEI の C_{SEI} よりも大きく SEI 厚みが薄かったことにより R_{SEI} が十分低くなったため、Li⁺ キャリア濃度の電位変化による R_{SEI} への影響が小さくなったと考えられる。

Table 2-33 Parameters obtained from fitting of Nyquist plots of the Ni electrode without LiPON in [Li(G4)]TFSA (LiTFSA : G4 = 1 : 1) at different potential.

Potential [V vs. Li Li(l)]	0.0	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
R_{sol} [k Ω cm ²]	0.986	0.984	0.981	0.980	0.980	0.891
T_{SEI} [10 ⁻⁶ F cm ⁻² s ^{p-1}]	3.50	3.93	4.35	3.94	6.80	3.85
p_{SEI} [-]	0.80	0.78	0.77	0.77	0.78	0.77
C_{SEI} [10 ⁻⁷ F cm ⁻²]	8.15	8.18	8.05	7.37	6.82	7.19
R_{SEI} [k Ω cm ²]	0.896	0.897	0.883	0.969	0.999	0.899
T_{dl} [10 ⁻⁶ F cm ⁻² s ^{p-1}]	158	168	160	81.6	65.3	76.1
p_{dl} [-]	0.86	0.88	0.86	0.89	0.87	0.82

1 M LiClO₄/EC + DMC 電解液中において、SEI 形成後の Ni 電極を用いて各インピーダンス測定電位で得られた Nyquist plot およびフィッティング結果を Fig. 2-54 にそれぞれ示す。また、インピーダンス測定により得られた各パラメータを Table 2-34 および C_{SEI} と R_{SEI} の測定電位変化を Fig. 2-55 に示した。

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

Table 2-34 Parameters obtained from fitting of Nyquist plots of the Ni electrode without LiPON in 1 M LiClO₄/EC + DMC (1 : 1vol%) at different potential.

Potential [V vs. Li Li(I)]	0.0	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
R_{ei} [k Ω cm ²]	0.144	0.152	0.144	0.145	0.152	0.155
T_{SEI} [10 ⁻⁶ F cm ⁻² s ^{p-1}]	4.68	7.71	6.53	6.92	6.41	8.74
p_{SEI} [-]	0.84	0.84	0.85	0.82	0.80	0.84
C_{SEI} [10 ⁻⁷ F cm ²]	9.65	8.03	7.72	8.43	8.16	8.84
R_{SEI} [k Ω cm ²]	0.0630	0.0778	0.0918	0.0447	0.0103	0.0544
T_{di} [10 ⁻⁶ F cm ⁻² s ^{p-1}]	151	127	112	71.8	57.2	66.1
p_{di} [-]	0.89	0.91	0.90	0.95	0.80	0.89

1 M LiClO₄/EC + DMC 系では, Li 塩濃度が 1 M LiTFSA/BMPTFSA 系と同程度にも関わらず R_{SEI} が小さかった. C_{SEI} の値が 1 M LiTFSA/BMPTFSA および [Li(G4)]TFSA 系よりも大きかったことから, R_{SEI} が他の系よりも低くなった要因としては, SEI 厚みが薄いことに起因していると考えられる. また, R_{SEI} の電位変化も他の系と比較して小さかったことから, 有機電解液中で生成する SEI では, Li⁺キャリア濃度が電位変化の影響を受けない程度に十分な量を含んでいると考えられ, イオン液体中で生成する SEI とは構造が異なる可能性が示唆された.

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

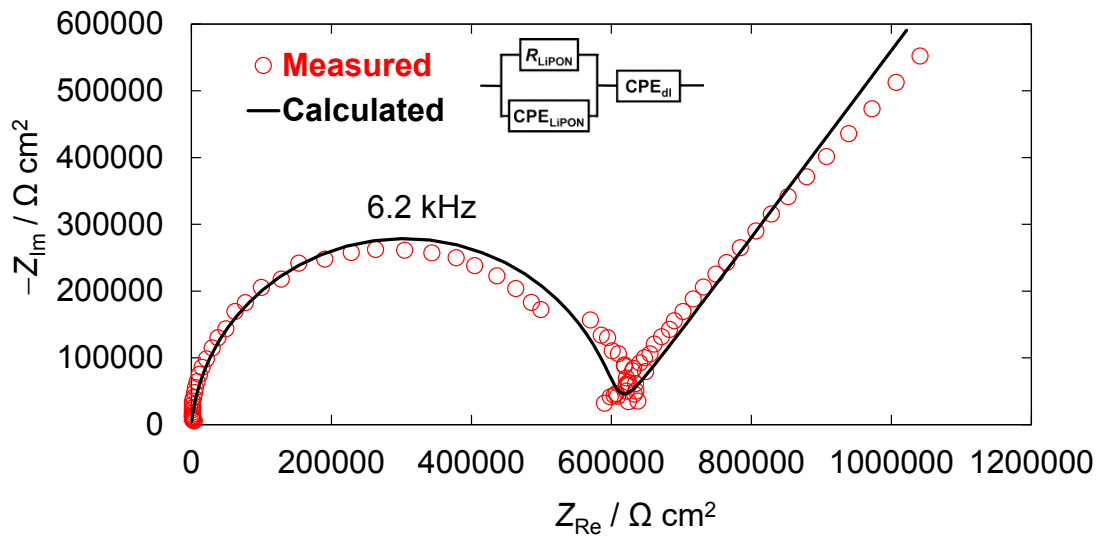


Fig. 2-42 Nyquist plots of Cu | LiPON | Cu, which is the cell of LiPON sandwiched by two Cu blocking electrodes.

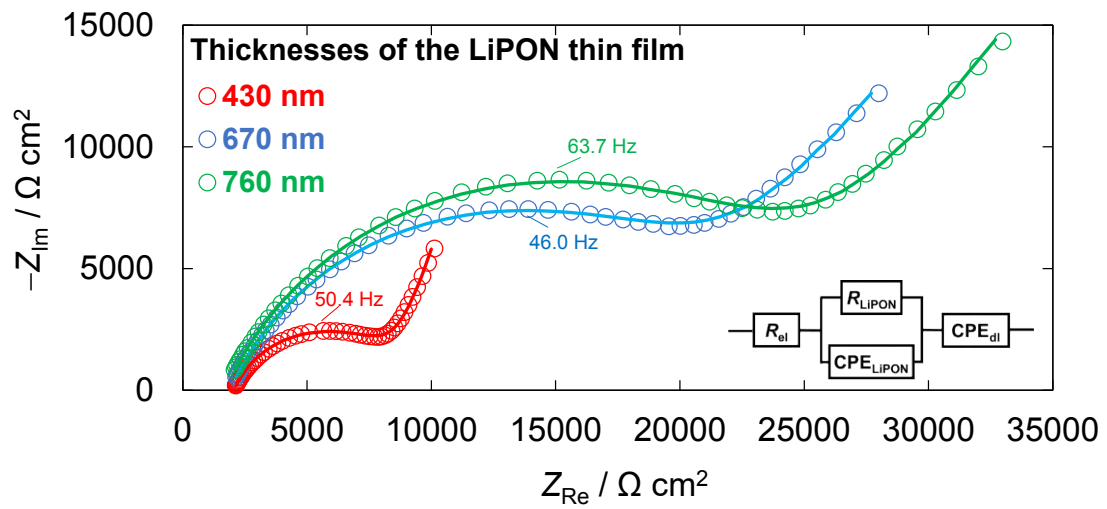


Fig. 2-43 Nyquist plots of the Ni electrode with different thickness of the LiPON thin film in 1 M LiTFSA/BMPTFSA. Sputtering time (OCP, thickness) : 1 h (2.07 V, 430 nm), 2 h (1.72 V, 670 nm), 3 h (1.98 V, 760 nm). Solid lines are fitting results.

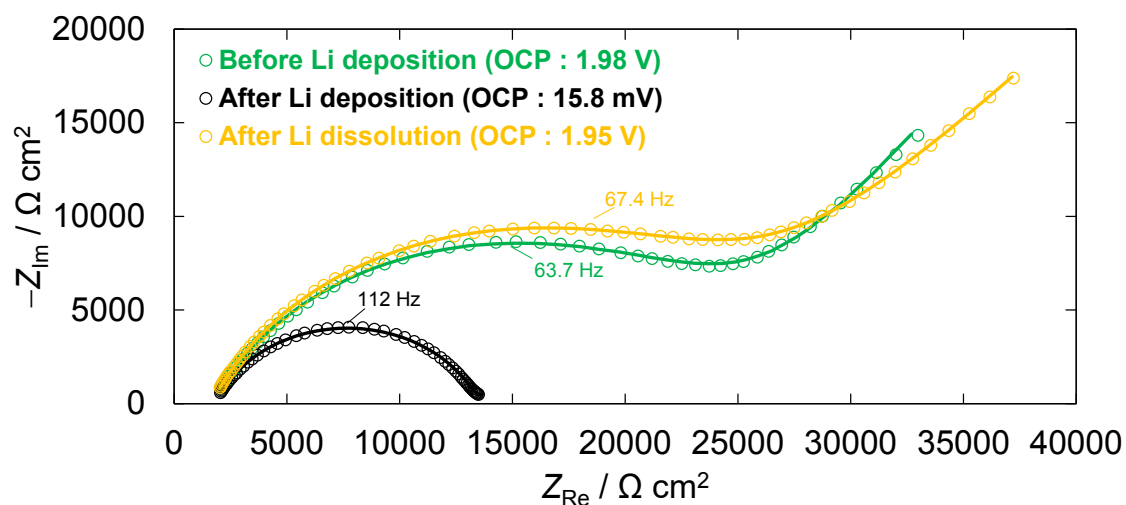


Fig. 2-44 Nyquist plots of the Ni electrode with the LiPON thin film in 1 M LiTFSA/BMPTFSA before Li deposition (OCP : 1.98 V), after Li deposition (OCP : 15.8 mV) and after Li dissolution (OCP : 1.95 V). Li deposition ($-50 \mu\text{A cm}^{-2}$, 49 min 26 s), Li dissolution ($+50 \mu\text{A cm}^{-2}$, cut-off : 2.0 V). Solid lines are fitting results.

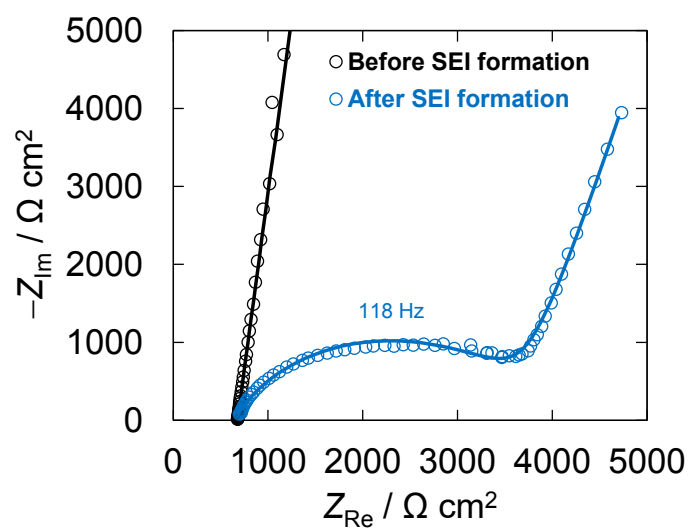


Fig. 2-45 Nyquist plots of the Ni electrode without LiPON thin film before and after Li deposition and dissolution in 1 M LiTFSA/BMPTFSA. Solid lines are fitting results.

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工SEI被覆電極上でのLi析出溶解

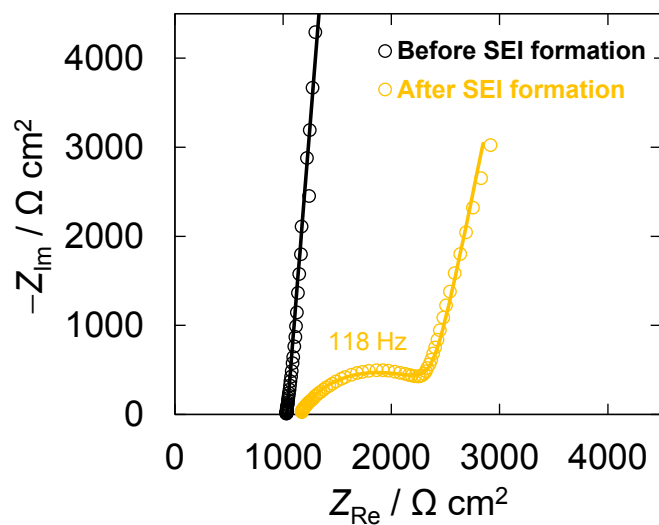


Fig. 2-46 Nyquist plots of the Ni electrode without LiPON thin film before and after Li deposition and dissolution in [Li(G4)]TFSA (LiTFSA : G4 = 1 : 1). Solid lines are fitting results.

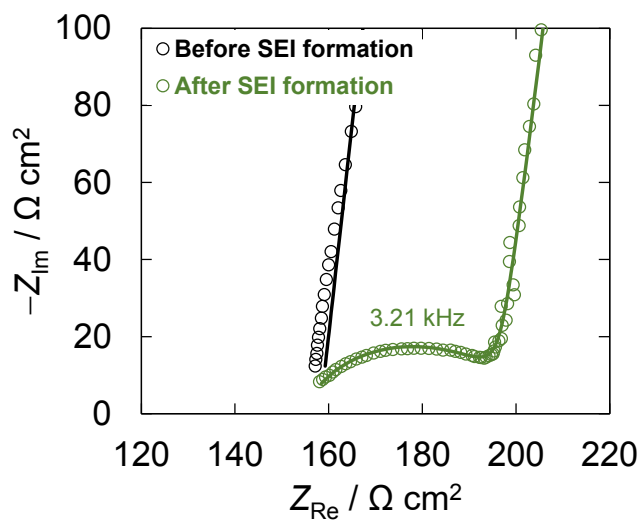


Fig. 2-47 Nyquist plots of the Ni electrode without LiPON thin film before and after Li deposition and dissolution in 1 M LiClO₄/EC + DMC (1 : 1 vol%). Solid lines are fitting results.

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

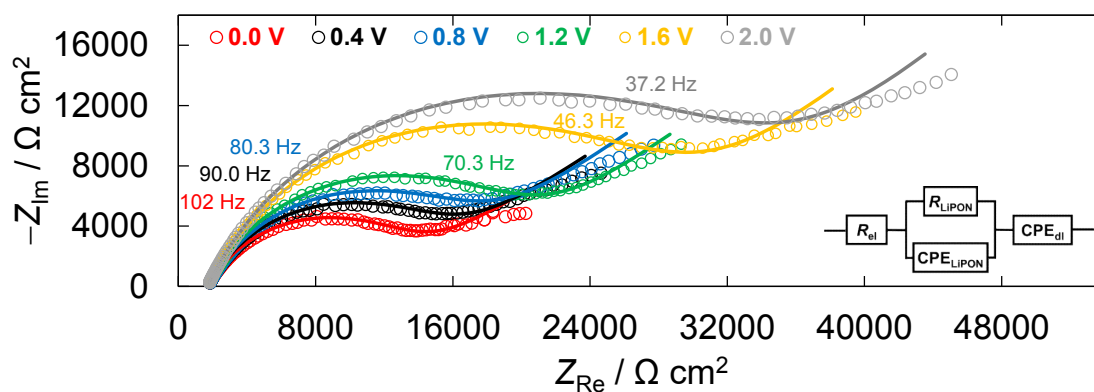


Fig. 2-48 Nyquist plots of the Ni electrode with the LiPON thin film in 1 M LiTFSA/BMPTFSA obtained by EIS measurements at different potentials. Solid lines are fitting results.

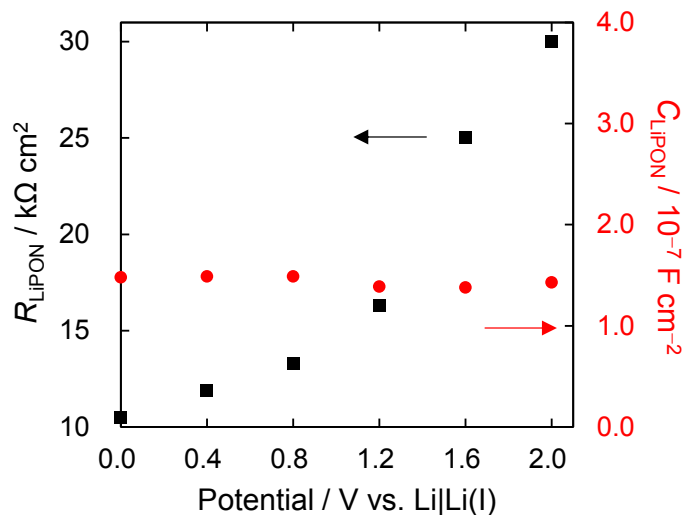


Fig. 2-49 Potential dependences of the R_{SEI} and C_{SEI} obtained by fitting of the EIS measurements at different potentials using the Ni electrode with the LiPON thin film in 1 M LiTFSA/BMPTFSA.

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

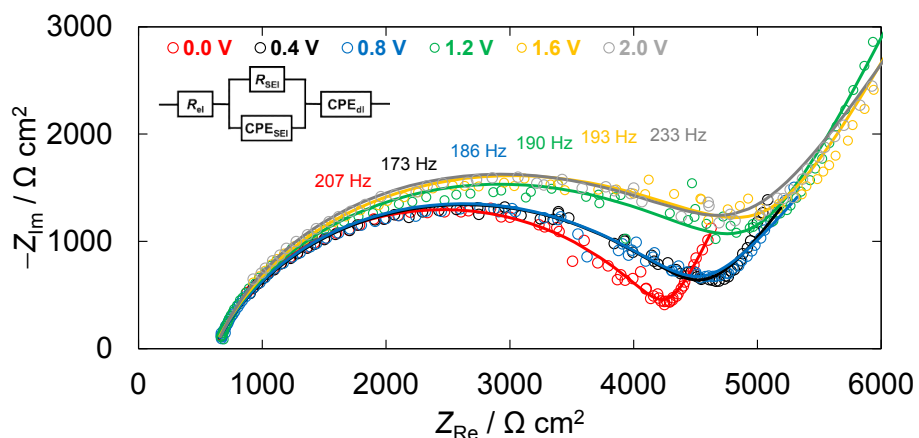


Fig. 2-50 Nyquist plots of the Ni electrode with the SEI produced by a decomposition of the ionic liquid in 1 M LiTFSA/BMPTFSA obtained by EIS measurements at different potentials. Solid lines are fitting results.

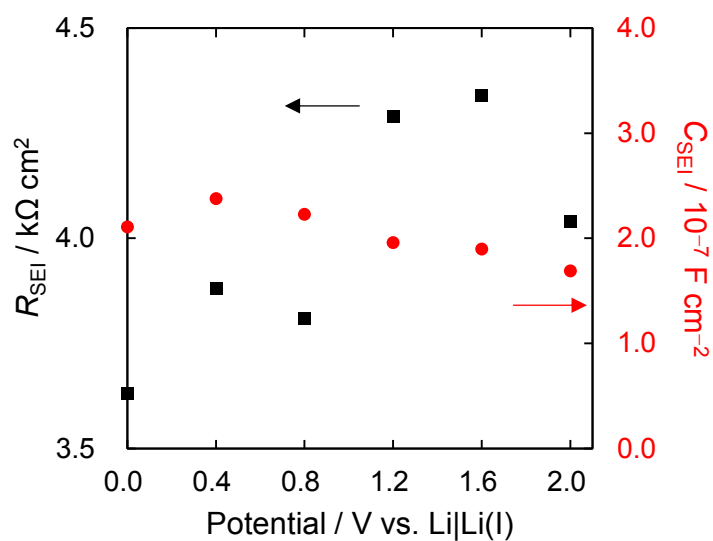


Fig 2-51 Potential dependences of the R_{SEI} and C_{SEI} obtained by fitting of the EIS measurements at different potentials using the Ni electrode with the SEI produced by a decomposition of the ionic liquid in 1 M LiTFSA/BMPTFSA.

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工SEI被覆電極上でのLi析出溶解

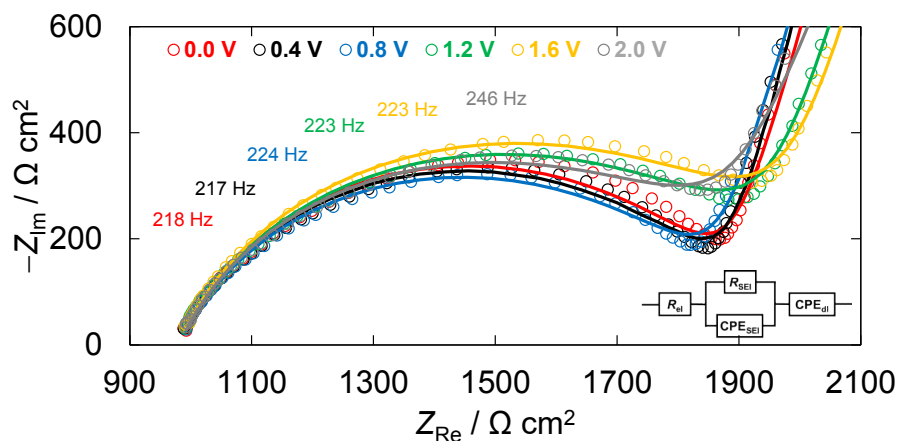


Fig. 2-52 Nyquist plots of the Ni electrode without LiPON thin film after Li deposition and dissolution in [Li(G4)]TFSA (LiTFSA : G4 = 1 : 1) at different potential. Solid lines are fitting results.

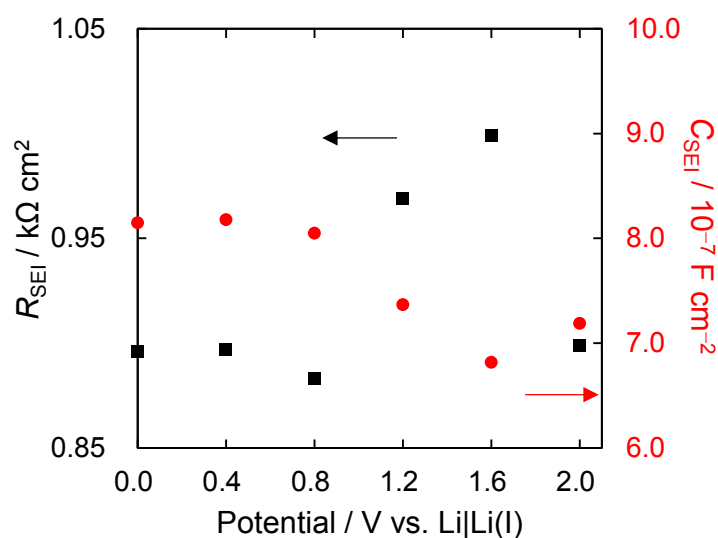


Fig. 2-53 Potential dependences of the R_{SEI} and C_{SEI} obtained by fitting of the EIS measurements at different potentials using the Ni electrode with the SEI produced by a decomposition of the electrolyte in [Li(G4)]TFSA (LiTFSA : G4 = 1 : 1).

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

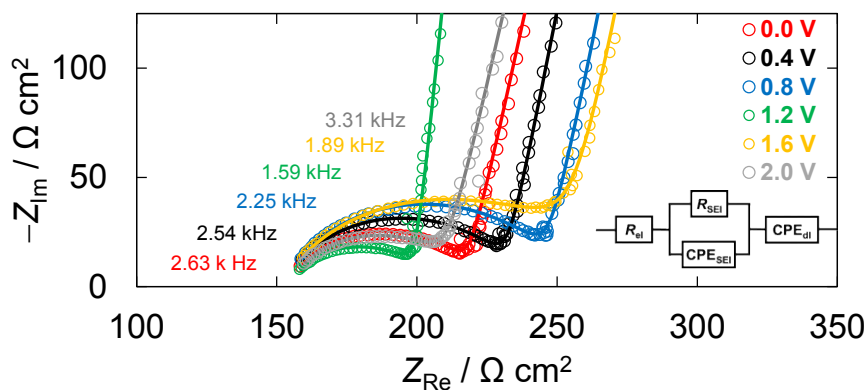


Fig. 2-54 Nyquist plots of the Ni electrode without LiPON thin film after Li deposition and dissolution in 1 M LiClO₄/EC + DMC (1 : 1 vol%) at different potential. Solid lines are fitting results.

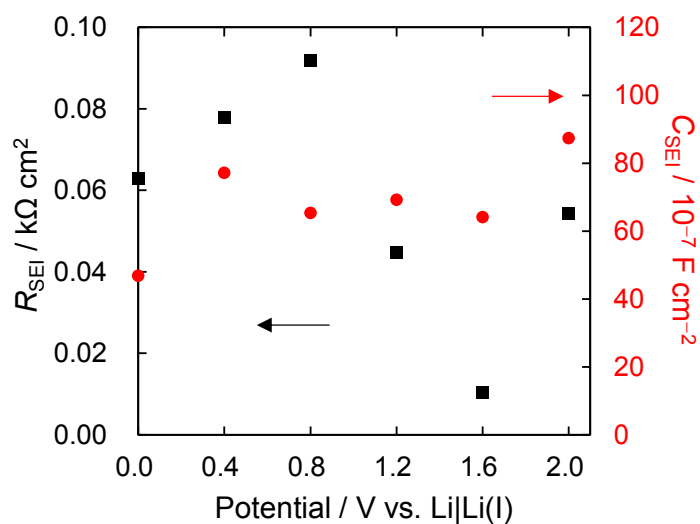


Fig. 2-55 Potential dependences of the R_{SEI} and C_{SEI} obtained by fitting of the EIS measurements at different potentials using the Ni electrode with the SEI produced by a decomposition of the electrolyte in 1 M LiClO₄/EC + DMC (1 : 1 vol%).

2 章 参考文献

1. Z. Quan, M. Hirayama, D. Sato, Y. Zheng, T.-a. Yano, K. Hara, K. Suzuki, M. Hara, and R. Kannno, *J. Am. Ceram. Soc.*, **100**, 746 (2017).
2. W. Huang, N. Matsui, S. Hori, K. Suzuki, M. Hirayama, M. Yonemura, T. Saito, T. Kamiyama, Y. Sasaki, Y. Yoon, S. Kim, and R. Kanno, *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 4989 (2022).
3. Y. Ren, K. Chen, R. Chen, T. Liu, Y. Zhang, and C.-W. Nan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**, 3603 (2015).
4. P. E. d. Jongh, D. Blanchard, M. Matsuo, T. J. Udovic, S. Orimo, *Appl. Phys. A*, **122**, 251 (2016).
5. A. Jetybayeva, B. Uzakbaiuly, A. Mukanova, S.-T. Myung, and Z. Bakenov, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 15140 (2021).
6. A. R. ウエスト, ウエスト固体化学 基礎と応用, 講談社, p344 (2016)
7. K. Takahashi, K. Hattori, T. Yamazaki, K. Takada, M. Matsuo, S. Orimo, H. Maekawa, and J. Takamura, *J. Power Sources*, **226**, 61 (2013).
8. K. Takahashi, H. Maekawa and H. Takamura, *Solid State Ionics*, **262**, 179 (2014).
9. 高田 和典, 菅野了治, 鈴木耕太, 全固体電池入門, 日刊工業新聞社, p60, p68 (2019).
10. 金村 聖志, 次世代リチウムイオン電池 全固体電池の入門書, 科学情報出版, p 67-77, p81, p95 (2020).
11. T. T. Vu, G. H. Eom, J. Lee, M.-S. Park, and J. Moon, *J. Power Sources*, **496**, 229791 (2021).
12. Y. Cui, S. Liu, D. Wang, X. Wang, X. Xia, C. Gu, and J. Tu, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2006380 (2021).
13. R. Qiu and Z. Wu, *Electrochemistry*, **89** (3), 296 (2021).
14. X. Ni, T. Qian, X. Liu, N. Xu, J. Liu, and C. Yan, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1706513 (2018).
15. H. Kotake, N. Tachikawa, K. Yoshii, and Y. Katayama, *2016 Meet. Abstr.*, **MA2016-02**, 4047 (2016).
16. D. Kang, M. Xiao, and J. P. Lemmon, *Batteries & Supercaps*, **4**, 445 (2021).
17. J. D. LaCoste, A. Zakutayev, and L. Fei, *J. Phys. Chem. C*, **125**, 3651, (2021).
18. N. Imanishi, S. Hasegawa, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, and O. Yamamoto, *J. Power Sources*, **185**, 1392–1397 (2008).
19. S. Shi, Y. Qi, H. Li, and L. G. Hector, Jr., *J. Phys. Chem. C*, **117**, 8579 (2013).
20. J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudnury, C. F. Luck, and J. D. Robertson, *Solid State Ionics*, **53**, 647 (1992).
21. H. S. Jadhav, R. S. Kalubarme, A. H. Jadhav, J. G. Seo, *Electrochim. Acta*, **199**, 126 (2016).
22. M. Ioanniti, F. Hu, and W. E. Tenhaeff, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **38**, 060801 (2020).

2 章 TFSA-系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

23. B. J. Neudecker, N. J. Dudney, and J. B. Bates, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 517 (2000).
24. G. Cherkashinin, Z. Yu, R. Elihardt, L. Alff, and W. Jaegermann, *Adv. Mater. Interfaces*, **7**, 2000276 (2020).
25. W. Su, K. Xu, G. Zhong, Z. Wei, C. Wang, and Y. Meng, *Int. J. Electrochem. Sci*, **12**, 6930 (2017).
26. N. J. Dudney, *J. Power Sources*, **89**, 176 (2000).
27. Y. Kim, N. J. Dudney, M. Chi, S. K. Martha, J. Nanda, G. M. Veith, and C. Liang, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A3113 (2013).
28. Q. Zhang, A. K. Kercher, G. M. Veith, V. Sarbada, A. B. Brady, J. Li, E. A. Stach, R. Hull, K. J. Takeuchi, E. S. Takeuchi, N. J. Dudney, and A. C. Marschilok, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A1513 (2017).
29. Y.-S. Park, K.-H. Choi, H.-K. Park, and S.-M. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **157**, A850 (2010).
30. W. Liu, R. Guo, B. Zhan, B. Shi, Y. Li, H. Pei, Y. Wang, W. Shi, Z. Fu, and J. Xie, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**, 1674 (2018).
31. D.-R. Shi, J. Fu, Z. Shadike, M.-H. Cao, W.-W. Wang, and Z.-W. Fu, *ACS Omega*, **3**, 7648 (2018).
32. C.-F. Lin, X. Fan, A. Pearse, S.-C. Liou, K. Gregorczyk, M. Leskes, C. Wang, S. B. Lee, G. W. Rubloff, and M. Noked, *Chem. Mater.*, **29**, 8780 (2017).
33. J. Glenneberg, G. Kasiri, I. Bardenhagen F. L. Mantia, M. Busse, and R. Kun, *Nano Energy*, **57**, 549 (2019).
34. E. Temeche, X. Zhang, and R. M. Laine, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 30353 (2020).
35. Y. Xiao, X. Zhong, J. Guo, C. Zhou, H. Zuo, Q. Liu, Q. Huang, Q. Zhang, and X. Diao, *Electrochim. Acta*, **260**, 254 (2018).
36. Y.-S. Park and S.-M. Lee, *J. Phys. Chem. Solids*, **72**, 842 (2011).
37. C.-F. Lin, M. Noked, A. C. Kozen, C. Liu, O. Zhao, K. Gregorczyk, L. Hu, S. B. Lee, and G. W. Rubloff, *ACS Nano*, **10**, 2693 (2016).
38. J. Li, N. J. Dudney, J. Nanda, and C. Liang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 10083 (2014).
39. P. Schichtel, M. Geiß, T. Leichtweiß, J. Sann, D. A. Weber, and J. Janek, *J. Power Sources*, **360**, 593 (2017).
40. J. Lin, J. Guo, C. Liu, and H. Guo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 17311 (2015).
41. K. Wei, Y. Zhao, Y. Cui, J. Wang, Y. Cui, R. Zhu, Q. Zhuang, and M. Xue, *J. Alloys Compd.*, **769**, 110 (2018).
42. J. Lin, J. Guo, C. Liu, and H. Guo, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 7759 (2015).
43. D. Li, Z. Ma, J. Xu, Y. Li, and K. Xie, *Materials Lett.*, **134**, 237 (2014).
44. C. H. Choi, W. I. Cho, B. W. Cho, H. S. Kim, Y. S. Yoon, and Y. S. Tak, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5**(1), A14 (2002).

2 章 TFSA-系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

45. Y. Hamon, A. Douard, F. Sabary, C. Marcel, P. Vinatier, B. Pecquard, A. Levasseur, *Solid State Ionics*, **177**, 257 (2006).
46. H. Y. Park, S. C. Nam, Y. C. Lim, K. G. Choi, K. C. Lee, G. B. Park, S.-R. Lee, H. P. Kim, S. B. Cho, *J. Electroceram.*, **17**, 1023 (2006).
47. Z. Hu, D. Li, and K. Xie, *Bull. Mater. Sci.*, **31**, No. 4, 681 (2008).
48. S. Jacke, J. Song, L. Dimesso, J. Brotz, D. Becker, W. Jaegermann, *J. Power Sources*, **196**, 6911 (2011).
49. A. J. Pearse, T. E. Schmitt, E. J. Fuller, F. E.-Gabaly, C.-F. Lin, K. Gerasopoulos, A. C. Kozen, A. A. Talin, G. Rubloff, and K. E. Gregorczyk, *Chem. Mater.*, **29**, 3740 (2017).
50. Y. H. Jouybari, F. Barkeeper, A. Schafer, G. Schmitz, *J. Power Sources*, **394**, 160 (2018).
51. J. Ko, Y. S. Yoon, *Ceram. Int.*, **46**, 20623 (2020).
52. W.-Y. Liu, Z.-W. Fu, and Q.-Z. Qin, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, A8 (2008).
53. Z. Hu, K. Xie, D. Wei, N. Ullah, *J. Mater. Sci.*, **46**, 7588 (2011).
54. N. Suzuki, S. Shirai, N. Takahashi, T. Inaba, and T. Shiga, *Solid State Ionics*, **191**, 49 (2011).
55. F. Munoz, *J. Power Sources*, **198**, 432 (2012).
56. X. Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison, Jr., and F. X. Hart, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 524 (1997).
57. J. D. LaCoste, A. Zakutayev, and L. Fei, *J. Phys. Chem. C*, **125**, 3651 (2021).
58. M. Weiss, B.-K. Seidlhofer, M. Geiß, C. Geis, M. R. Busche, M. Becker, N. M. V.-Barbosa, L. Silvi, W. G. Zeier, D. Schroder, and J. Janek, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 9539 (2019).
59. M. R. Busche, M. Weiss, T. Leichtweiss, C. Fiedler, T. Drossel, M. Geiss, A. Kronenberger, D. A. Weber, and J. Janek, *Adv. Mater. Interfaces*, **7**, 2000380 (2020).
60. A. Schwobel, R. Hausbrand, W. Jaegermann, *Solid State Ionics*, **273**, 51 (2015).
61. Z. D. Hood, X. Chen, R. L. Sacci, X. Liu, G. M. Veith, Y. Mo, J. Niu, N. J. Dudney, and M. Chi, *Nano Lett.*, **21**, 151 (2021).
62. X. Zhang, E. Temeche and R. M. Laine, *Green Chem.*, **22**, 7491 (2020).
63. B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Marthinez, A. Levasseur, *Solid state ionics*, **249**, 49 (2013).
64. Y. Yoon, C. Park, J. Kim, D. Shin, *Electrochim. Acta*, **111**, 144 (2013).
65. M. Shigeno, K. Nagao, M. Deguchi, C. Hotehama, H. Kowada, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Solid state ionics*, **339**, 114985 (2019).
66. H. Yamane, S. Kikkawam, H. Horiuchi, M. Koizumi, *J. Solid State Chem.*, **65**, 6 (1986).
67. E.-M. Bertshler, R. Niklaus, W. Schnick, *Chem. Eur. J.*, **23**, 9592 (2017).
68. W. Schnick and J. Luecke, *Solid State Ionics*, **38**, 271 (1990).
69. X. Qiuying, S. Shuo, Z. Feng, X. Jing, X. Hui, *J. Inorg. Mater.*, **37**, 230 (2022).
70. S. Wu, R. Xiao, H. Li, and L. Chen, *inorganics*, **10**, 45 (2022).

2章 TFSA系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

71. Y. Su, J. Falgenhauer, T. Leichtweiß, M. Geiß, C. Lupo, A. Polity, S. Zhou, J. ObeL, D. Schlettwein, J. Janek, and B. K. Meyer, *Phys. Status Solidi B*, **254**, 1600088 (2017).
72. G. O. Hartle, L. Jin, B. J. Bergner, D. S. Jolly, G. J. Rees, S. Zekoll, Z. Ning, A. T. R. Pateman, C. Holc, P. Adamson, and P. G. Bruce, *Chem. Mater.*, **31**, 9993 (2019).
73. K.-H. Joo, J.-J. Sohn, P. Vinatier, B. Pecquenard, and A. Levasseur, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A256 (2004).
74. F. Michel, M. Becker, J. Janek, and A. Polity, *Phys. Status Solidi B*, **257**, 1900336 (2020).
75. G. L. Paraschiv, F. Munoz, L. R. Jensen, Y. Yue, M. M. Smedskjaer, **482**, 137 (2018).
76. R. B. Nuwayhid, D. Fontecha, A. C. Kozen, A. Jarry, S. B. Lee, G. W. Rubloff, and K. E. Gregorczyk, *Dalton Trans.*, **51**, 2068 (2022).
77. Y. Nishitani, S. Shibata, T. Tsujita, O. Tetsuyuki, and A. Omote, *2016 Meet. Abstr.*, **MA2016-02**, 676 (2016).
78. M. Motoyama, M. Ejiri, and Y. Iriyama, *Electrochemistry*, **82**, 364 (2014).
79. M. Motoyama, M. Ejiri, T. Yamamoto, and Y. Iriyama, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A1338 (2018).
80. C. S. Nimisha, G. M. Rao, N. Munichandraiah, G. Natarajan, and D. C. Cameron, *Solid State Ionics*, **185**, 47–51 (2011).
81. S. Hasegawa, N. Imanishi, T. Zhang, J. Xie, A. Hirano, Y. Takeda, and O. Yamamoto, *J. Power Sources*, **189**, 371–377 (2009).
82. Y. Amiki, F. Sagane, K. Yamamoto, T. Hirayama, M. Sudoh, M. Motoyama, and Y. Iriyama, *J. Power Sources*, **241**, 583–588 (2013).
83. N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, and A. Mitsui, *Nat. Mater.*, **10**, 682–686 (2011).
84. R. Kanno and M. Murayama, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A742 (2001).
85. 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–A1533 (2013).
86. G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, **155**, 206–222 (1959).
87. D. Aurbach, *J. Power Sources*, **89**, 206–218 (2000).
88. T. W. Schneider and D. A. Buttry, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 12391–12397 (1993).
89. P. C. Howlett, N. Brack, A. F. Hollenkamp, M. Forsyth, and D. R. MacFarlane, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A595 (2006).
90. K. Kanamura, H. Tamura, S. Shiraishi and Z. Takehara *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 340 (1995).

2 章 TFSA-系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

91. B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, and a. Levasseur, *Solid State Ionics*, **206**, 72–77 (2012).
92. Hand B. X-ray Photoelectron Spectroscopy. JOEL.
93. B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, M. Letellier, and A. Levasseur, *Solid State Ionics*, **186**, 29–36 (2011).
94. JCPDS card.
95. B. Kim, Y. S. Cho, J.-G. Lee, K.-H. Joo, K.-O. Jung, J. Oh, B. Park, H.-J. Sohn, T. Kang, J. Cho, Y.-S. Park, J. Y. Oh, *J. Power Sources*, **109**, 214 (2002).
96. H. T. Kim, T. Mun, C. Park, S. W. Jin, and H. Y. Park, *J. Power Sources*, **244**, 641–645 (2013).
97. N. Roh, S. Lee, and H. Kwon, *Scr. Mater.*, **42**, 43–49 (1999).
98. Y. Katayama, T. Morita, M. Yamagata, and T. Miura, *Electrochemistry*, **71**, 1033 (2003).
99. L. Le Van-Jodin, F. Ducroquet, F. Sabary, and I. Chevalier, *Solid State Ionics*, **253**, 151–156 (2013).
100. C. Peng, L. Yang, Z. Zhang, K. Tachibana, and Y. Yang, *J. Power Sources*, **173**, 510–517 (2007).
101. H. Matsumoto, H. Sakaebe, and K. Tatsumi, *J. Power Sources*, **146**, 45–50 (2005).
102. M. T. Ong, O. Vernalis, E. W. Draeger, A. C. T. v. Duin, V. Lordi, and J. E. Pask, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 1535–1545 (2014).
103. L. O. Valoén and J. N. Reimers, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A882 (2005).
104. K. Hayamizu, *J. Chem. Eng. Data*, **57**, 2012–2017 (2012).
105. T. Frömling, M. Kunze, M. Schönhoff, J. Sundermeyer, and B. Roling, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 12985–12990 (2008).
106. 石井みか, 慶應義塾大学大学院修士論文 2013 年度.
107. J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudnury, C. F. Luck, *Solid State Ionics*, **53**, 647 (1992).
108. K. Okita, K. Ikeda, H. Sano, Y. Iriyama, and H. Sakaebe, *J. Power Sources*, **196**, 2135 (2011).
109. M. Weiss, B.-K. Seidlhofer, M. Geiß, C. Geis, M. R. Busche, M. Becker, N. M. V.-Barbosa, L. Silvi, W. G. Zeier, D. Schroder, and J. Janek, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 9539 (2019).
110. M. R. Busche, M. Weiss, T. Leichtweiss, C. Fiedler, T. Drossel, M. Geiss, A. Kronenberger, D. A. Weber, and J. Janek, *Adv. Mater. Interfaces*, **7**, 2000380 (2020).
111. A. Schwobel, R. Hausbrand, W. Jaegermann, *Solid State Ionics*, **273**, 51 (2015).
112. Z. D. Hood, X. Chen, R. L. Sacci, X. Liu, G. M. Veith, Y. Mo, J. Niu, N. J. Dudney, and M. Chi, *Nano Lett.*, **21**, 151 (2021).

2 章 TFSA-系イオン液体電解液中における人工 SEI 被覆電極上での Li 析出溶解

113. M. Kirchhofer, J. v. Zamory, E. Paillard, and S. Passerini, *Int. J. Mol. Sci.*, **15**, 14868 (2014).
114. N. Serizawa, K. Kitta, N. Tachikawa, and Y. Katayama, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 110560 (2020).
115. Y. Aizawa, K. Yamamoto, T. Sato, H. Murata, R. Yoshida, C. A.J. Figher, T. Kato, Y. Iriyama, T. Hirayama, *Ultramicroscopy*, **178**, 20 (2017).
116. K. Yamamoto, Y. Iriyama, T. Asaka, T. Hirayama, H. Fujita, C.A. J. Fisher, K. Nonaka, Y. Sugita, and Z. Ogumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4414 (2010).
117. J. Haruyama, K. Sodeyama, L. Han, K. Takada, and Y. Tateyama, *Chem. Mater.*, **26**, 4248 (2014).
118. Q. Zhang, J. Pan, P. Lu, Z. Liu, M. W. Verbrugge, B. W. Sheldon, Y.-T. Cheng, Y. Qi, and X. Xiao, *Nano Lett.*, **16**, 2011 (2016).
119. H. Hirayama, N. Tachikawa, K. Yoshii, M. Watanabe, and Y. Katayama, *Electrochemistry*, **83**, 824 (2015).

3 章 FSA⁻系イオン液体電解液中で Li 上に生成する SEI への電解液組成の影響

3-1 緒言

3-1-1 有機カチオン側鎖中のエーテル酸素原子 および Li 塩高濃度系イオン液体

イオン液体の有機カチオン側鎖中のエーテル酸素原子が、粘性率やイオン伝導率などのイオン液体物性に影響を与えることが報告されている。¹⁴

1996 年に Bonhote らにより、有機カチオン側鎖にエーテル酸素原子を導入した MEMITFSA (MEMI⁺: 1-methoxyethyl-1-methyl imidazolium) が報告され、この MEMITFSA については、同じ側鎖長の BMITFSA (BMI⁺: 1-butyl-1-methyl imidazolium)と比較しても粘性率やイオン伝導率に大きな差はなかった。⁵ 2000 年に Matsumoto らにより、アンモニウム系の有機カチオン構造中にエーテル酸素を導入した MMTMATFSA (MMTMA⁺: *N*-methoxymethyl-*N,N,N*-trimethyl ammonium) が報告されており、同じ側鎖長の *N,N,N*-trimethyl-*N*-propyl ammonium を有機カチオンと用いた場合よりも、低い粘性率および高いイオン伝導率を示すことが確認された。一方で、MMTMATFSA は、EMITFSA よりも電気化学安定性は高いが、エーテル酸素原子を含まないアンモニウム系イオン液体よりも電気化学安定性が低いことも報告されており、⁶ その後、DEMEBF₄ (DEME⁺: *N,N*-dimethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl) ammonium) が合成され、低融点、低粘性率のイオン液体として用いられた。⁷⁻¹²

イミダゾリウム系のイオン液体では、エーテル酸素の導入による物性への影響はほとんどないことが報告されている一方で、¹³⁻¹⁷ ピロリジニウム、ピペリジニウム、およびアンモニウム系の有機カチオンは、エーテル酸素導入により粘性率が低下する。エーテル酸素がイオン液体物性に影響を与える要因としては、炭素同士の結合と比較し、酸素-炭素間の結合がより柔軟であり自由度が高いことなどが挙げられる。¹⁴ 今回用いた MOEMP⁺は同じアニオン種を用いた場合、BMP⁺系よりも粘性率は低く、イオン伝導率が高いことが報告されており、^{18,19} FSA⁻系イオン液体の場合でも、MOEMPFSa は、側鎖長が同じ BMPFSa よりも粘性率が低いことが報告されている (Table 3-1)。

Table 3-1. Viscosities of ionic liquids with different cations.

Ionic liquid	Viscosity at 20 °C / mPa s	Ref.
MOEMPFSa	36.5	20
BMPFSa	66	21

過去の報告では側鎖中のエーテル酸素原子と N 原子の間のメチレン基の個数が物性に大きく影響していることなども明らかにされている。^{22,23} また、エーテル酸素原子による電解液中の配位環境への影響については、LiTFSA を溶解した TFSA⁻系イオン液体中では、Li⁺は TFSA⁻と 2 つの配位し、[Li(TFSA)₂]⁻のような化学種を生成しているとされているが (Fig.

3 章 FSA⁻系イオン液体電解液中で Li 上に生成する SEI への電解液組成の影響

3-1),²⁴⁻²⁷ 有機カチオン側鎖中にエーテル酸素原子を 2 つ以上含むイオン液体系においては, Li などのイオンの配位環境に影響を与えることが示唆されている. Shimizu らによって, LiTFSA を溶解した PP1MEMTFSA (PP1MEM⁺ : 1-((2-methoxyethoxy)methyl)-1-methylpiperidinium)中では, Li⁺に対する TFSA⁻の配位数が 2 以下であることなどが報告されている.^{28,29}

Li 塩高濃度な電解液を用いた検討については, 1985 年に Mckinnon, Dahn らにより, LiAsF₆ / PC 電解液中において, ZrS₂ 電極への溶媒の共挿入が抑制されることが報告された.³⁰ その後, 2003 年および 2008 年に Ogumi らにより, Li 塩濃度が薄い PC 電解液中では, 溶媒の共挿入によるグラファイト層の剥離が起こるが, Li 塩高濃度の PC 電解液中においては, Li⁺がグラファイトに可逆に挿入脱離可能出ることが報告された.^{31,32} 2010 年以降においては, Yamada らにより, 様々な非プロトン性溶媒を用いて, EC を含まない条件においても, グラファイト層間に Li⁺が可逆に挿入脱離可能であることが報告された.³³⁻³⁶ また, 電極反応については, 2013 年に Yamada らにより LiFSA や LiTFSA などの特定の Li 塩を用いた高濃度系において, 電極反応が速くなることが確認された.³⁴

Li の析出溶解については, 2008 年の Ogumi らによる Li 塩高濃度 PC 系電解液中で Li の析出溶解の可逆性が改善することが報告され,³⁷ この報告の後, 2013 年に Suo, 2015 年に Qian らによって Li 塩高濃度系での Li 析出溶解の検討が行われた.^{38,39} Li 塩高濃度のイオン液体を用いた検討については, 2013 年に Yoon らにより, 3.2 mol kg⁻¹ と LiFSA 高濃度の MPPFSA 系での検討が報告され,⁴⁰ FSA⁻系イオン液体中の Li 塩濃度については, 粘性率, イオン伝導率や Li⁺輸率などの電解液物性だけでなく, 金属 Li 負極等の充放電性能にも影響を与えることが報告されている.⁴¹⁻⁴⁶ これらの報告の中では, Li 塩濃度が高くなることにより, イオン液体自体の粘性率は増加し, イオン伝導率は低下するが, Li⁺の輸率が高くなることが報告されている. FSA⁻系イオン液体中のイオンの溶存状態については, Raman 分析により EMIFSA 系の比較的 low 濃度の 0.2~0.8 M の LiFSA 濃度範囲で, Li⁺に対する FSA⁻の配位数が 3 と見積もられており,⁴⁷ MPPFSA を用いた 3.2 mol kg⁻¹ までの高濃度範囲においては [Li(FSA)₂]⁺ や [Li(FSA)₃]²⁺ などが電解液中で生成し得る化学種であると考えられている (Fig. 3-2).⁴¹ TFSA 系イオン液体中においても, LiTFSA 濃度を高くすることにより, グラファイト負極が可逆的に充放電可能であることが報告されている.⁴⁸

イオン液体中で生成する SEI については, TFSA⁻や FSA⁻系イオン液体由来の SEI に関する分析が行われており,^{43,49-62} 2004 年に MacFarlane らによって, イオン液体中で負極表面上に生成する SEI については, 電極最表面に LiF などの無機物で構成された内部層があり, その上にイオン液体の分解物で構成された有機層があるような SEI の構造モデルが提案されている.⁵⁰ LiFSA 濃度と Li 析出溶解時の電流密度が SEI の組成に与える影響については, trimethylisobutylphosphonium bis(fluorosulfonyl)amide (P₁₁₁₄FSA) および MPPFSA 系イオン液体中において, 50 °C 条件で実施した検討などが報告されている.⁶³⁻⁶⁶ 報告の中では, Nano-structured interfacial layer (NIL) などが電極表面上に生成している可能性が考えられて

3 章 FSA-系イオン液体電解液中で Li 上に生成する SEI への電解液組成の影響

いる。また、Li 上の SEI 成分に LiF などの無機成分が多くなることにより強固な SEI ができ、電解液の分解が抑制されているとされており、SEI 中の炭素由来の有機成分が SEI の Li⁺伝導性を低下させる要因の 1 つとなっていると考えられている。⁶⁷ 一方で、SEI 成分として含まれる LiF については、Li⁺伝導性を持たないと考えられるが、⁶⁸ SEI 中では LiF 粒子表面上を Li⁺が拡散している可能性も考えられている。⁶⁹

3-2 第 3 章 目的

Li 析出溶解反応などにおいて、TFSA-系と比較した場合、FSA-系イオン液体では添加剤などがなくても電解液の分解を十分に抑制できるような SEI が生成し、充放電が可能であるとされており、SEI の性質はアニオン種の影響を受ける。SEI 組成は、電解液中の Li 塩組成なども反映していることも報告されていることから、SEI はイオン液体のアニオン種や Li 塩組成により、その性質などが変化していると考えられる。一方で、イオン液体のカチオン種については、その構造などの違いが SEI に与える影響を検討した報告はない。第 3 章では、電解液の中の Li 塩組成を含め、イオン液体の有機カチオン側鎖中のエーテル酸素原子が SEI の性質に与える影響について調査を行うことを目的とし、Li 上に生成する SEI の電気化学的評価と SEI 組成の元素分析結果から、SEI の組成に影響を与える因子とイオン液体中で生成する SEI の構造モデルについて推定を行った(Fig. 3-3)。

3章 FSA⁻系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

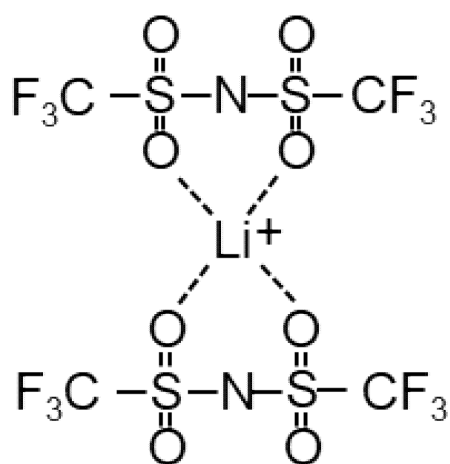


Fig. 3-1 The structure of $[\text{Li}(\text{TFSA})_2]^-$.

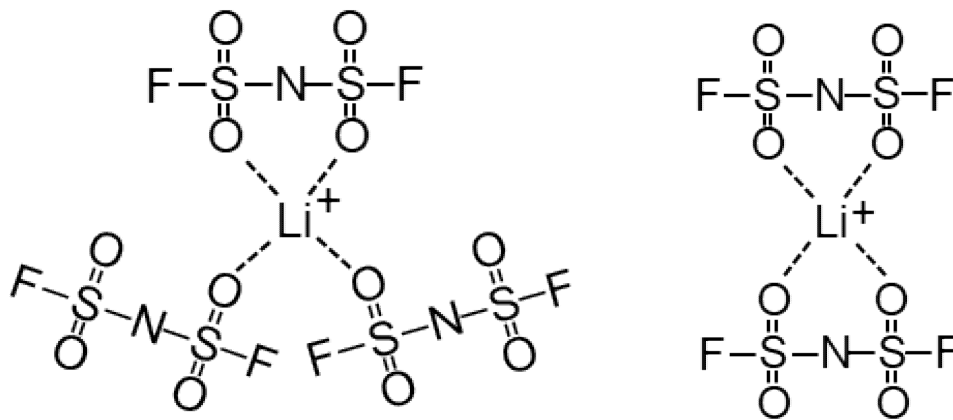
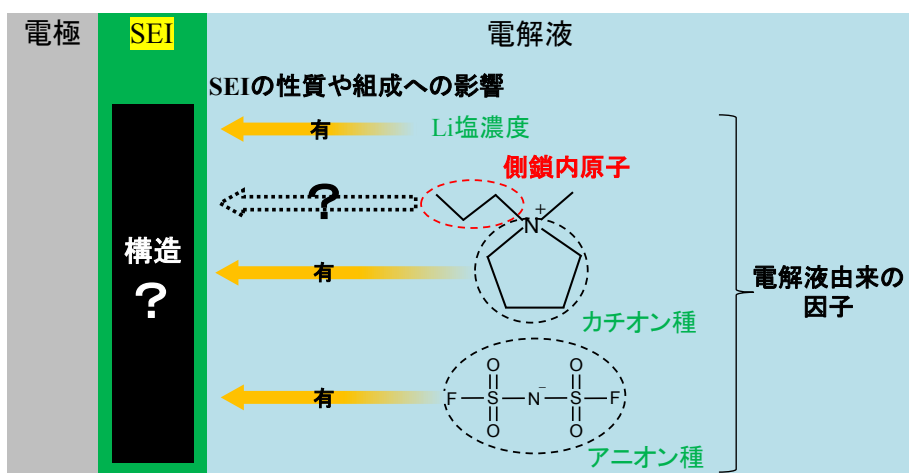


Fig. 3-2 The structures of $[\text{Li}(\text{FSA})_3]^{2-}$ and $[\text{Li}(\text{FSA})_2]^-$.

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響



第3章 目的

- 有機カチオン側鎖中のエーテル酸素がSEIの性質に与える影響の調査
- イオン液体由来のSEIの構造調査

Fig. 3-3 第3章の検討目的.

3-3 実験方法

3-3-1 試薬

本研究で用いた試薬および電極を Table 3-2 および 3-3 に示す.

Table 3-2. The list of reagents.

LiFSA	Nippon Shokubai Co., Ltd.	
MOEMPCI	Nisshinbo Holdings Inc.	
MOEMPFSA		
MPPFSA	DKS Co. Ltd.	
1, 2-dimethoxyethane (DME)	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corp.	> 99.0 %

Table 3-3. The list of metals for electrodes.

Lithium foil	Honjo metal	99.9 wt%
Cu plate	Hikari	> 99.9 %
2032 type coin cell	Toyo system	
Glass filter	Advantec	GA-55

3-3-2 測定機器

本研究で用いた分析機器を Table 3-4 に示す.

Table 3-4. The list of instruments for analysis.

Density meter	Anton Paar	DMA-4500M
Viscometer	SEKONIC	VM-10A-L
Scanning electron micrometer (SEM)	KEYENCE	VE-9800
X-ray photoelectron spectrometer (XPS)	JEOL	JPS-9000MC
Raman Spectrometer	Renishaw	InVia Raman Microscope

本研究の電気化学測定で用いた機器を Table 3-5 に示す.

Table 3-5. The list of instruments for measurements.

Charge-discharge system	Toyo system	TOSCAT-3100
Electrochemical measurement system	Biologic	HCP-1005

3 章 FSA-系イオン液体電解液中で Li 上に生成する SEI への電解液組成の影響

3-3-3 Cu 基板のアルカリ電解脱脂

Cu 基板はアルカリ電解脱脂を行い、電極表面の酸化被膜および不純物を取り除いた。直流電源装置により 1 mA cm^{-2} で 10 分間、Cu 基板の定電流陰極還元を行った。使用した電解液は 10 mass% の NaOH 水溶液を用いて、陰極還元後に 10 mass% の HCl 水溶液および蒸留水により洗浄した。

3-3-4 イオン液体電解液の調製

LiFSA および MPPFSA は購入したものをそのまま使用し、LiFSA をイオン液体 (MOEMPFSA および MPPFSA) に溶解させ、Li 塩組成が異なる $x\text{LiFSA-MPPFSA}$ および MOEMPFSA ($x = 0.2, 0.4, 0.7, 1.0, \text{ および } 1.2$) を調製した。MOEMPFSA は MOEMPCl 水溶液と LiFSA による複分解反応により合成し、その後ジクロロメタンによる抽出、 80°C 、24 h での真空乾燥を行った。

3-3-5 物性および分光分析

3-1-5-1 Raman 分光測定 (Raman spectroscopy)

各 Li 塩濃度の MPPFSA および MOEMPFSA 中における Li^+ の溶存状態を確認するため、Raman 分析を実施した。分析の際のレーザー波長は 785 nm を用いた。

3-3-5-2 密度測定

各種イオン液体の密度を振動式密度計により測定した。グローブボックス内でシリンジによりサンプルを 2 ml 取り出し、窒素雰囲気下の密度計にサンプルを注入することにより密度を測定した。 $10 \sim 60^\circ\text{C}$ の測定温度範囲で、 5°C 間隔で密度を測定した。

3-3-5-3 粘性率測定

粘性率測定により得られた値は、粘性率 η と密度 ρ の積となっているため、同サンプルの密度を用いて補正することで粘性率を算出した。グローブボックス内でシリンジによりサンプルを 2 ml 取り出し、窒素雰囲気下の粘度計にサンプルを注入することで粘性率を測定した。各種電解液を用いて $10, 15, 25, 35, 45, 55$ および 60°C の粘性率を測定した。

3-3-5-4 イオン伝導率測定

Fig. 3-4 の四電極式セルを用いた交流インピーダンス測定により、各種イオン液体のイオン伝導率を測定した。電極は、 0.3 および $1.0 \text{ mm}\phi$ の白金線を用いた。それぞれの電極は 1.5 cm 毎に配置されており、通電面積は 0.785 cm^2 となっている。インピーダンス測定の周波数範囲は、 $1 \text{ kHz} \sim 1 \text{ Hz}$ とし、電位振幅は 10 mV とした。各種電解液を用いて $10, 15, 25, 35, 45, 55$ および 60°C の伝導率を測定した。

3-3-6 電気化学測定

3-1-6-1 定電流析出溶解試験 (Constant current Li deposition and dissolution test)

各種電解液中における, Cu 電極上での Li 析出・溶解反応について評価を行うため, Fig. 3-5 に示した 2032 コインセルを用いて定電流充放電測定を行った. 作用極に Cu 電極, 対極には Li 箔を用いた. 析出 (0.5 mA cm^{-2} , 0.5 C cm^{-2}), 溶解(0.5 mA cm^{-2} , 2 V cut-off)の条件で測定した.

3-3-6-2 交流インピーダンス測定

本検討では 2 章同様, コンデンサー成分 C の代わりに, 潰れた半円のフィッティングに擬似容量成分 CPE (Constant phase element) を用いた.⁵¹ フィッティングにより得られた CPE パラメータ T, p および式(2-2)を用いることにより C を算出した. Li 対称セルを用いることにより得られたナイキストプロットの半円部の解析の際は, Fig. 3-6 に示したような $R(RQ)$ 回路を用いて解析した. インピーダンス測定の周波数範囲は, $200 \text{ kHz} \sim 1 \text{ Hz}$, 電位振幅は 10 mV とした. Li 対称セルを用いたインピーダンス測定は, セル組み立て直後を 0 h とし, $2, 24$ および 48 h 経過後の測定を行った.

3-3-7 キャラクターゼーション

3-3-7-1 走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope, SEM)

Cu 上に Li 析出後の電極表面を SEM により観察した. 析出 (0.5 mA cm^{-2} , 0.5 C cm^{-2}), 溶解 (0.5 mA cm^{-2} , 2 V cut-off)の条件で 10 サイクル析出溶解を行った後, 0.5 mA cm^{-2} で 10 C cm^{-2} の Li を析出した. グローブボックス内で Li 析出後のコインセルを解体し, DME により洗浄・乾燥後, トランスファーベッセルを用いて大気非暴露で観察を実施した.

3-3-7-2 X線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

イオン液体電解液に浸漬した Cu 電極サンプルをグローブボックス内で DME により洗浄・乾燥後, トランスファーベッセルを用いて大気非暴露で XPS 分析した. また, コインセルを組み Li を析出した後の Cu サンプルについても, コインセルをグローブボックス内で解体後, DME によりサンプルを洗浄・乾燥し, 同手順により XPS 分析した. イオン液体については, $x\text{LiFSA-MPPFSA}$ および $x\text{LiFSA-MOEMPFS}$ を用いた. Cu 電極をイオン液体に浸漬させることにより, イオン液体浸漬 Cu サンプルを作製した. Li 析出後 Cu サンプルは, コインセルを用いて 10 C cm^{-2} の Li を Cu 上に析出させた後にセルを解体し, 電極を DME により洗浄後に分析した. 炭素の C-C 結合のピークを 285.0 eV に補正し解析した. 本研究で用いた XPS の分析条件を Table 3-6 に示す. 本検討については, サンプル表面のエッチングは実施していない.

3 章 FSA-系イオン液体電解液中で Li 上に生成する SEI への電解液組成の影響

Table 3-6. The parameters of XPS.

Parameter	Value
X-ray source	Mg K α
Accelerating voltage / kV	10
Emission current / mA	10
Step voltage / eV	0.1

3-3-7-3 イオン体積の分子軌道計算

カチオン側鎖中のエーテル酸素原子によるイオン体積への影響に関する検討については、当研究室において Gaussian16 の MP2/6-31G(d)を用いた分子軌道計算により得られた MPP⁺ および MOEMP⁺のモル体積を用いた。⁷⁰

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

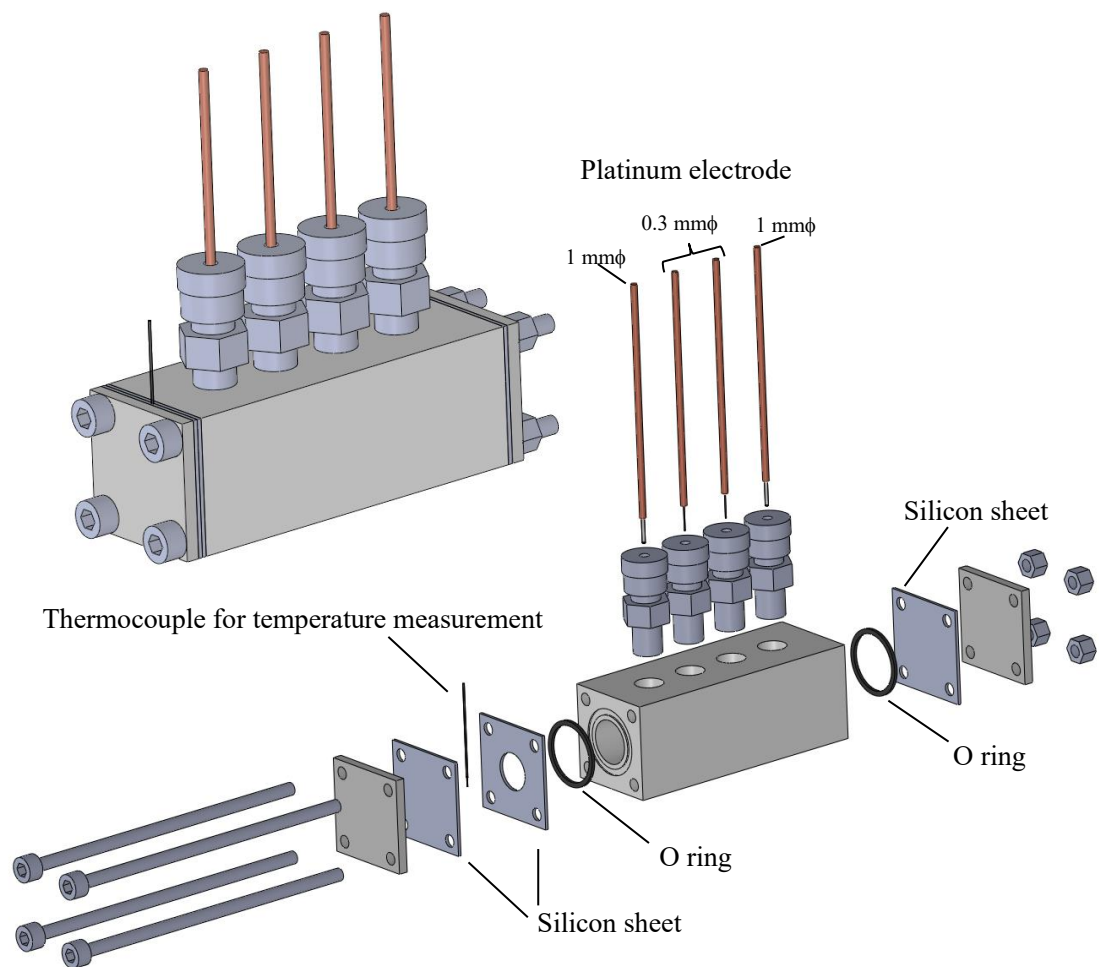


Fig. 3-4 A four-electrode cell for conductivity measurements.

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

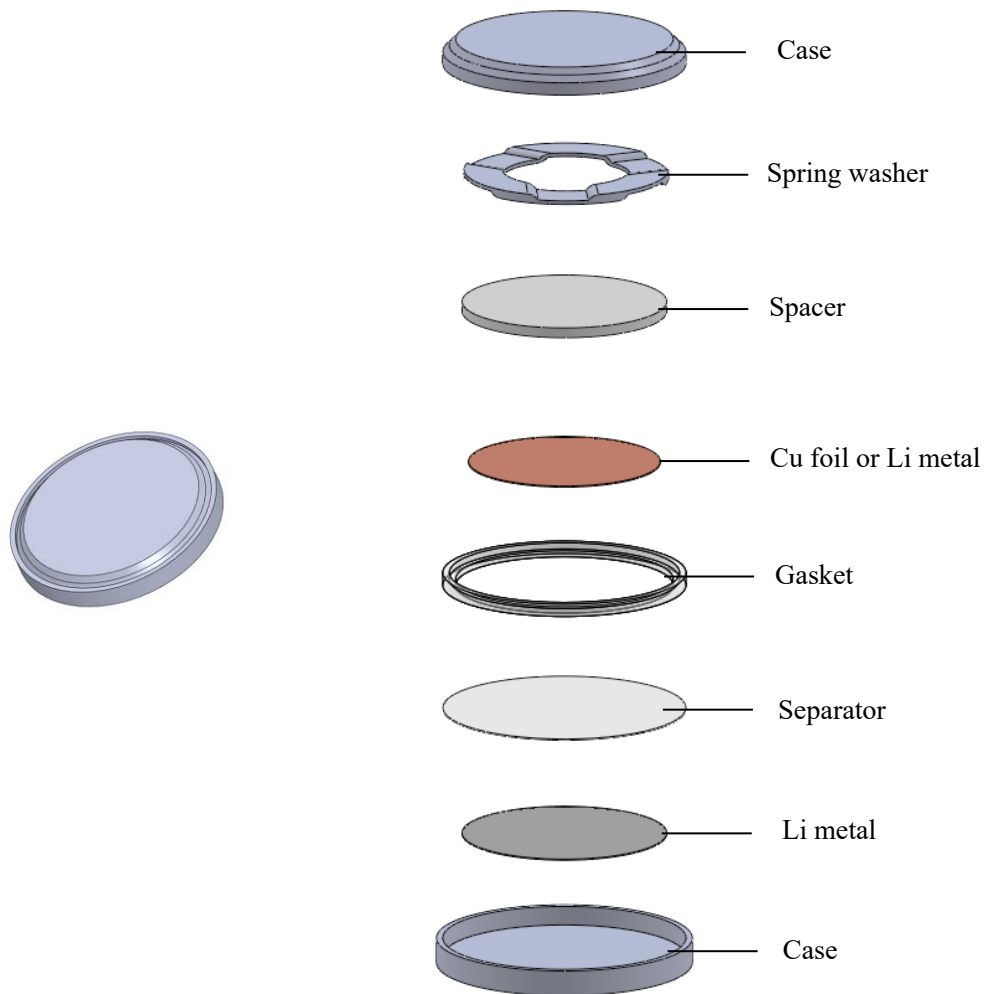


Fig. 3-5 2032 coin type cell.

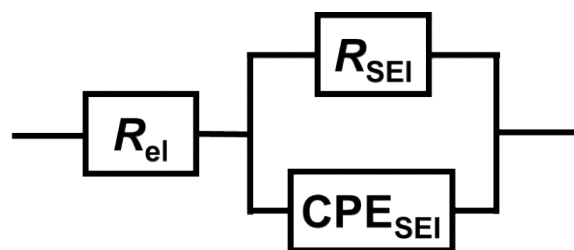


Fig. 3-6 The equivalent circuit used for the analysis of the impedance data.

3-4 各種 FSA 系電解液中の Li⁺の溶存状態評価および物性3-4-1 Li 塩濃度およびエーテル酸素原子による Li⁺の溶存状態への影響

x LiFSA-MPPFSA および MOEMPFSA 電解液について Raman 分析を行い, Fig. 3-6 に得られた Raman スペクトルをそれぞれ示した. 過去の報告にあるように $\nu_s(\text{SNS})$ に対応するピークが 720 cm^{-1} 付近に観測された.^{41,47,71} LiTFSA-acetonitrile や LiFSA-DME 系の高 Li 塩濃度の領域においては, Li⁺と TFSA⁻または FSA⁻の配位に由来するピークを 3 つに分離した検討が報告されている.^{34,72} 今回の検討においてもピークが 3 つに分離できると仮定し, 720 cm^{-1} 付近のピークの分離を試みた. Fig. 3-7 に示した Raman スペクトルの分離後のピーク位置は, MPPFSA ($726.0, 736.0$ および 747.6) cm^{-1} , MOEMPFSA ($724.7, 734.7$ および 748.7) cm^{-1} となった. Li⁺と FSA⁻の配位状態については, Li⁺に対し FSA⁻が monodentate (単座配位) または bidentate (二座配位)で配位した $[\text{Li}(\text{FSA})_3]^{2-}$ や $[\text{Li}(\text{FSA})_2]^{-}$ を形成すると考えられている.⁴¹ 波数が最も低い位置にあるピークについては, free FSA⁻に帰属できると考えられる. 一方で, FSA⁻に対し Li⁺の存在比率が 2 以下になる $x = 1.0$ 以上の条件でピークが支配的になっていることから, 波数が最も高い位置にあるピークは Li⁺が bidentate で配位した FSA⁻に由来するピークであると考えられる. 3 つに分離したピークの内, 中央に位置するピークについては, monodentate FSA⁻に由来するピークであると仮定すると, $[\text{Li}(\text{FSA})_2]^{-}$ は bidentate FSA⁻のみから構成されていると考えられ, $[\text{Li}(\text{FSA})_3]^{2-}$ は, Li⁺と配位した monodentate および bidentate FSA⁻より構成されていると考えられる.⁴⁷ この仮定に基づいてスペクトルのピーク面積から, free FSA⁻, monodentate FSA⁻および bidentate FSA⁻の存在比率を算出し, Fig. 3-8 に示した. Free FSA⁻は, Li 塩濃度増加と共に減少し, $x = 0.4$ 以降においては, $[\text{Li}(\text{FSA})_3]^{2-}$ に由来すると考えられる monodentate FSA⁻の比率は減少した. 一方で, $[\text{Li}(\text{FSA})_2]^{-}$ に関わる bidentate FSA⁻の割合は, Li 塩濃度増加に伴い増加し続けたことから, Li 塩濃度が高い系においては, $[\text{Li}(\text{FSA})_2]^{-}$ が支配的な化学種となっていると考えられる. x LiFSA-MPPFSA および MOEMPFSA で, Li 塩濃度に対する化学種の存在比率の傾向はほとんど変わらなかったことから, 今回用いたイオン液体の場合, 有機カチオン種の Li⁺と FSA⁻の配位状態への影響はほとんどないことが示唆される.

3-4-2 Li 塩濃度のイオン液体物性への影響

MPPFSA および MOEMPFSA の異なる Li 塩濃度における粘性率, 伝導率, 密度を Fig. 3-9, 3-10 および 3-11 に示す. 粘性率については, Li 塩濃度増加に伴い増加した. Raman スペクトルの分析より, Li 塩濃度増加に伴い Li⁺と配位した FSA⁻の存在比率は多くなると考えられることから, free FSA⁻よりも嵩高い $[\text{Li}(\text{FSA})_3]^{2-}$ や $[\text{Li}(\text{FSA})_2]^{-}$ の比率が増えたことが, Li 塩濃度増加に伴い粘性率が増加した要因であると考えられる.

3 章 FSA⁻系イオン液体電解液中で Li 上に生成する SEI への電解液組成の影響

Table 3-7. Estimated molar concentrations of ions in xLiFSA-MPPFSA and MOEMPFA for $x = 0.0$ and 1.0 from the densities at 25 °C.

x	mol / L			
	[Li(FSA ₂)] ⁻	MPP ⁺	FSA ⁻	Sum
0	0.0	4.3	4.3	8.7
1.0	3.1	3.1	0.0	6.2

x	mol / L			
	[Li(FSA ₂)] ⁻	MOEMP ⁺	FSA ⁻	Sum
0	0.0	4.2	4.2	8.5
1.0	3.1	3.1	0.0	6.1

Table 3-7 に示した $x = 1.0$ で [Li(FSA)₂]⁻ のみが存在するとした場合のモル濃度より, [Li(FSA)₂]⁻ が $x = 1.0$ で支配的な化学種であるとする, イオン液体中の伝導化学種の濃度は減少すると考えられる. そのため, イオン伝導率が Li 塩濃度増加に伴い減少したと推測される. また, 密度については, [Li(FSA)₃]²⁻, [Li(FSA)₂]⁻ などの化学種の形成により, 単位体積当たりの FSA⁻ の存在数が増加したことが, Li 塩濃度増加に伴い密度が増加した要因であると考えられる.

3-4-3 測定温度のイオン液体物性への影響

各測定温度において得られたイオン液体の密度, 粘性率, イオン伝導率を Fig. 3-12 に示す. 温度変化に対して直線関係の得られた密度について, 式(3-1)を用いてフィッティングした際のパラメータを Table 3-8 および 3-9 に示す.

$$\rho = -aT + b \quad (3-1)$$

Table 3-8. Temperature dependence of density parameters (283-333 K) and density at 298 K in xLiFSA-MPPFSA.

x	$a \cdot 10^{-4} [\text{g cm}^{-3} \text{K}^{-1}]$	$b [\text{g cm}^{-3}]$	$d_{298} [\text{g cm}^{-3}]$
0	7.934	1.573	1.336
0.2	8.309	1.635	1.387
0.4	8.650	1.697	1.439
0.7	8.948	1.759	1.492
1.0	9.150	1.809	1.536
1.2	9.210	1.826	1.551

3章 FSA系イオン液体電解液中で Li 上に生成する SEI への電解液組成の影響

Table 3-9. Temperature dependence of density parameters (283-333 K) and density at 298 K in x LiFSA-MOEMPFA.

x	$a \cdot 10^{-4} [\text{g m}^{-3} \text{K}^{-1}]$	$b [\text{g cm}^{-3}]$	$d_{298} [\text{g cm}^{-3}]$
0	8.291	1.620	1.372
0.2	8.641	1.677	1.419
0.4	9.024	1.739	1.469
0.7	9.372	1.792	1.513
1.0	9.738	1.855	1.565
1.2	9.846	1.874	1.580

密度については、測定温度が高くなるに従い、減少した。温度が上昇するに従い、イオン間に存在する気体は膨張すると考えられ、その気体の膨張によりイオン液体の密度が減少したと考えられる。温度が高くなるに従い粘性率は減少、イオン伝導率は増加したことについては、温度が高くなるに従いイオンの移動度が大きくなったことに由来していると考えられる。

粘性率およびモル伝導率について、Andrade および Arrhenius の式を用いることにより、活性化エネルギーをそれぞれ求め、Fig. 3-13 に示した。

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{E_\eta}{RT} \quad (3-2)$$

$$\Lambda = \Lambda_0 \exp \left(-\frac{E_\eta}{RT} \right) \quad (3-3)$$

BF₄系イオン液体を用いて Li 塩濃度の活性化エネルギーへの影響を検討している過去の報告同様,⁷³ 今回の検討で得られたイオン伝導率および粘性率から求めた活性化エネルギーどちらについても Li 塩濃度が高くなるに従い大きくなった。Li 塩濃度増加に伴い FSA⁻が減少し、嵩高い[Li(FSA)₃]²⁻や[Li(FSA)₂]⁻が増加したことにより、イオンの拡散における活性化障壁が増大したと考えられる。また、粘性率から求めた活性化エネルギーの方がイオン伝導率から求めた活性化エネルギーよりも小さくなる傾向があったことから、イオン伝導率測定の際に電流を印加することにより、分子間相互作用に加えて、静電的相互作用の影響を受けている可能性などが考えられる。

モル伝導率 Λ と粘性率 η については Walden の法則として、式(3-4)したように積が一定であることが知られている。⁷⁴

$$\Lambda\eta = \text{constant} \quad (3-4)$$

3 章 FSA-系イオン液体電解液中で Li 上に生成する SEI への電解液組成の影響

イオン液体については、カチオンおよびアニオンの相互作用は無視することはできないが、Walden 則を満たすという報告がある。⁷⁵⁻⁷⁸ Fig. 3-14 に今回の検討で得られた粘性率およびモル伝導率を用いて作成した Walden plot を示す。xLiFSA-MPPFSA の Walden plot については、過去の検討で報告されているように、プロットが直線となった。^{41,79} xLiFSA-MOEMPFSa についても、xLiFSA-MPPFSA と同様、プロットが直線となったことから、Li 塩高濃度の領域のどちらのイオン液体系についても Walden 則を満たしていると考えられる。

3-4-4 エーテル酸素原子のイオン液体物性への影響

MOEMP⁺は、MPP⁺よりも側鎖が一つ長いですが、同 Li 塩濃度における物性については、ほぼ同等の値を示した。エーテル酸素原子と炭素との結合は、炭素間の結合よりも自由度が高いことが報告されており、また窒素原子と酸素原子の間のメチレン基がカチオンの局所構造の安定性に影響していることが報告されている。^{1-4,22} Fig. 3-15 に分子軌道計算により、当研究室で得られた MPP⁺および MOEMP⁺を最適化した構造を示した。負に帯電したエーテル酸素原子と正に帯電した窒素原子間の相互作用により、MOEMP⁺の場合では側鎖が 5 員環中の N 原子の方向に曲がった状態が安定であると考えられる。MPP⁺と MOEMP⁺の分子軌道計算により算出されたモル体積(Table 3-10)は、それぞれ 1.2×10^2 および $1.3 \times 10^2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ となっており、今回用いた有機カチオンのモル体積が同程度であったため、物性については似たような性質を示したと考えられる。

Table 3-10. The molar volume calculated by simulations

Ion species	$V_m / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
(a) MPP ⁺	1.2×10^2
(b) MOEMP ⁺	1.3×10^2

3章 FSA⁻系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

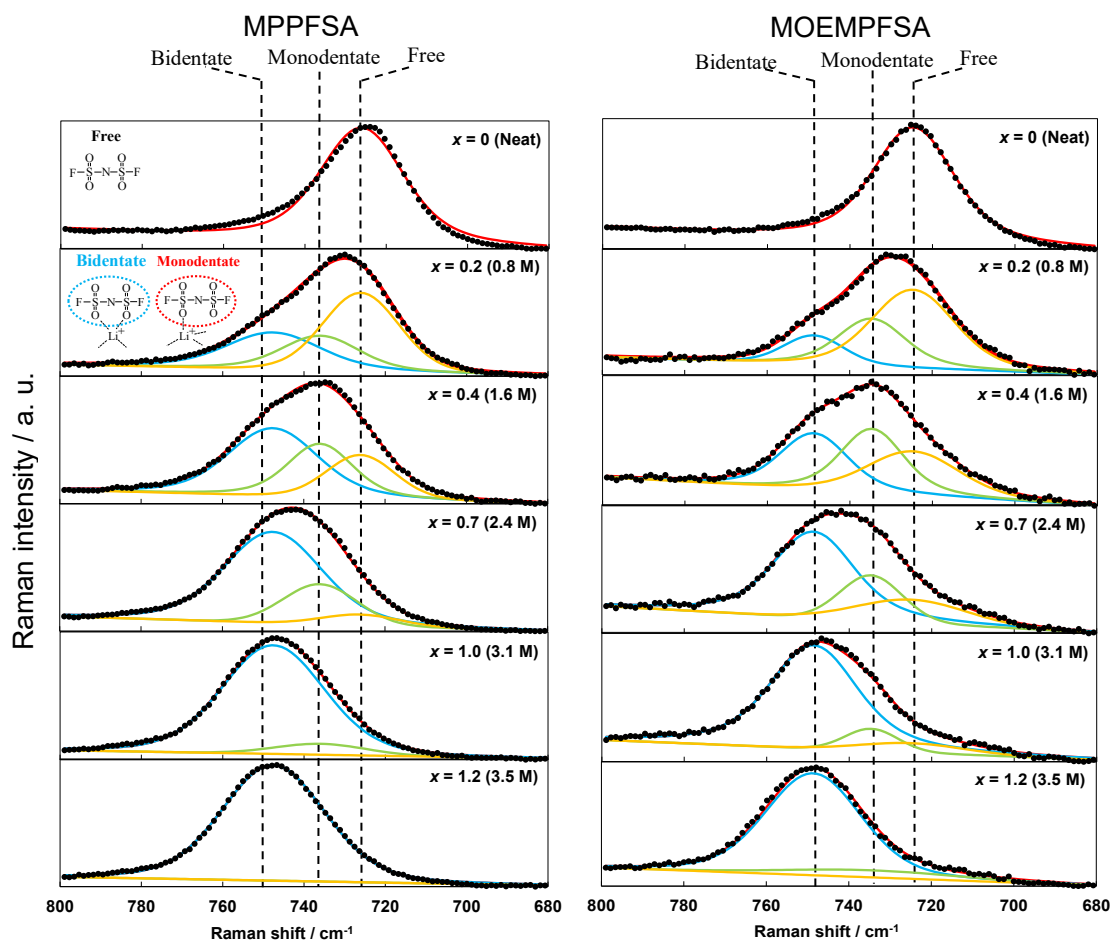


Fig. 3-7 Raman spectra of x LiFSA-MPPFSA and MOEMPfSA for $x = 0.2$ (0.8 M), 0.4 (1.6 M), 0.7 (2.4 M), 1.0 (3.1 M), and 1.2 (3.5 M) at 25 °C.

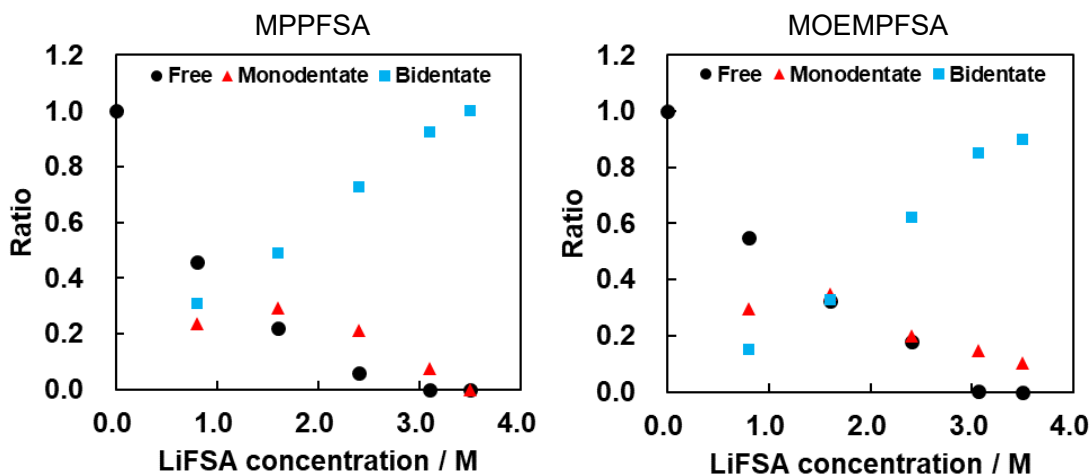


Fig. 3-8 The estimated ratios of free, monodentate, and bidentate FSA⁻ in x LiFSA-MPPFSA and MOEMPfSA for $x = 0.2$ (0.8 M), 0.4 (1.6 M), 0.7 (2.4 M), 1.0 (3.1 M), and 1.2 (3.5 M).

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

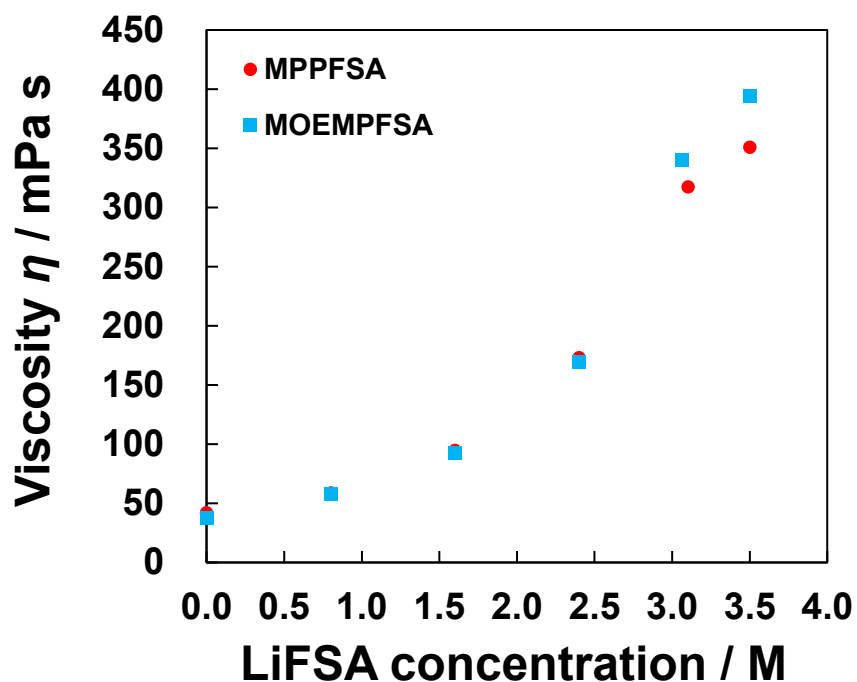


Fig. 3-9 Dependence of the viscosities of x LiFSA-MPPFSA and MOEMPFSAs on the LiFSA concentration at 25 °C.

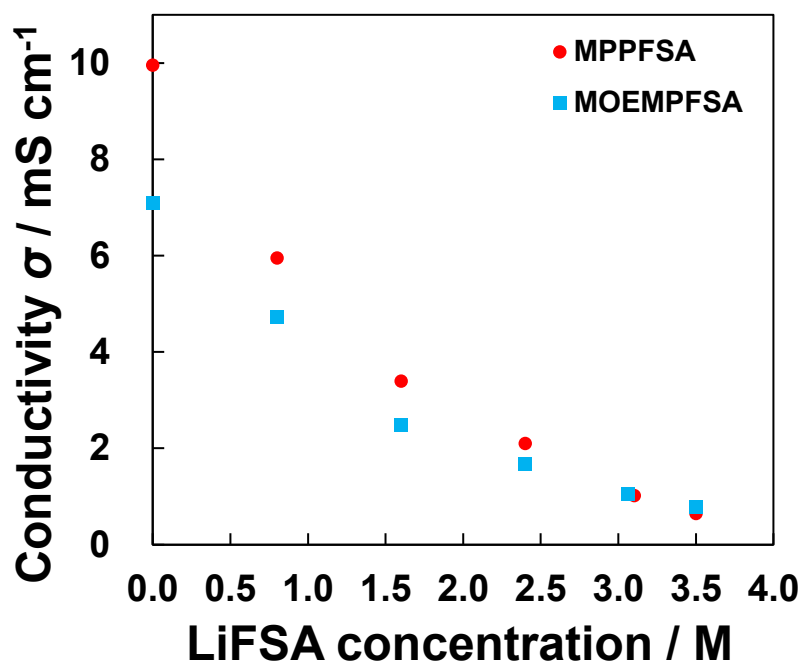


Fig. 3-10 Dependence of the ionic conductivities of x LiFSA-MPPFSA and MOEMPFSAs on the LiFSA concentration at 25 °C.

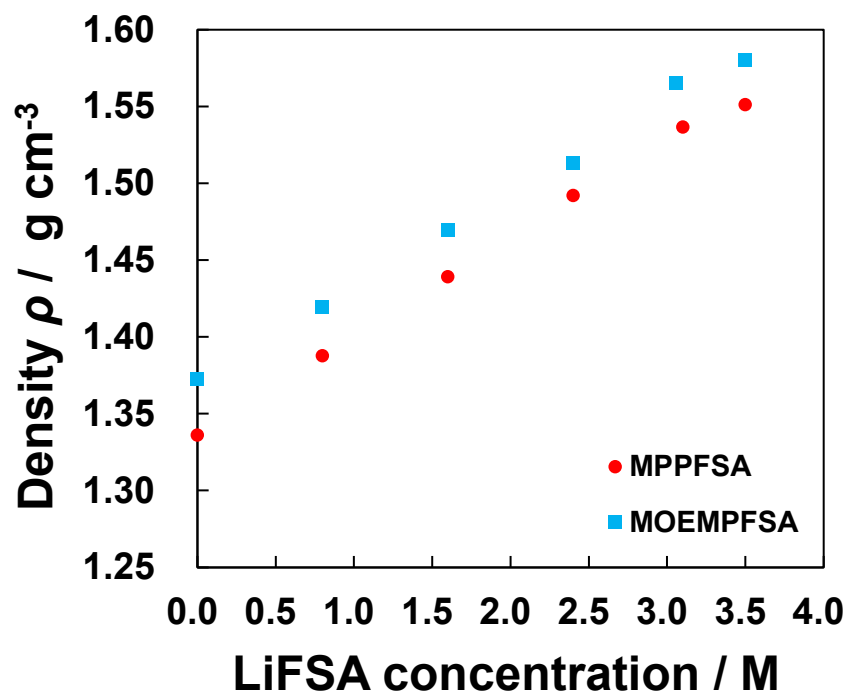


Fig. 3-11 Dependence of the densities of $x\text{LiFSA-MPPFSA}$ and MOEMPFSA on the LiFSA concentration at $25\text{ }^\circ\text{C}$.

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

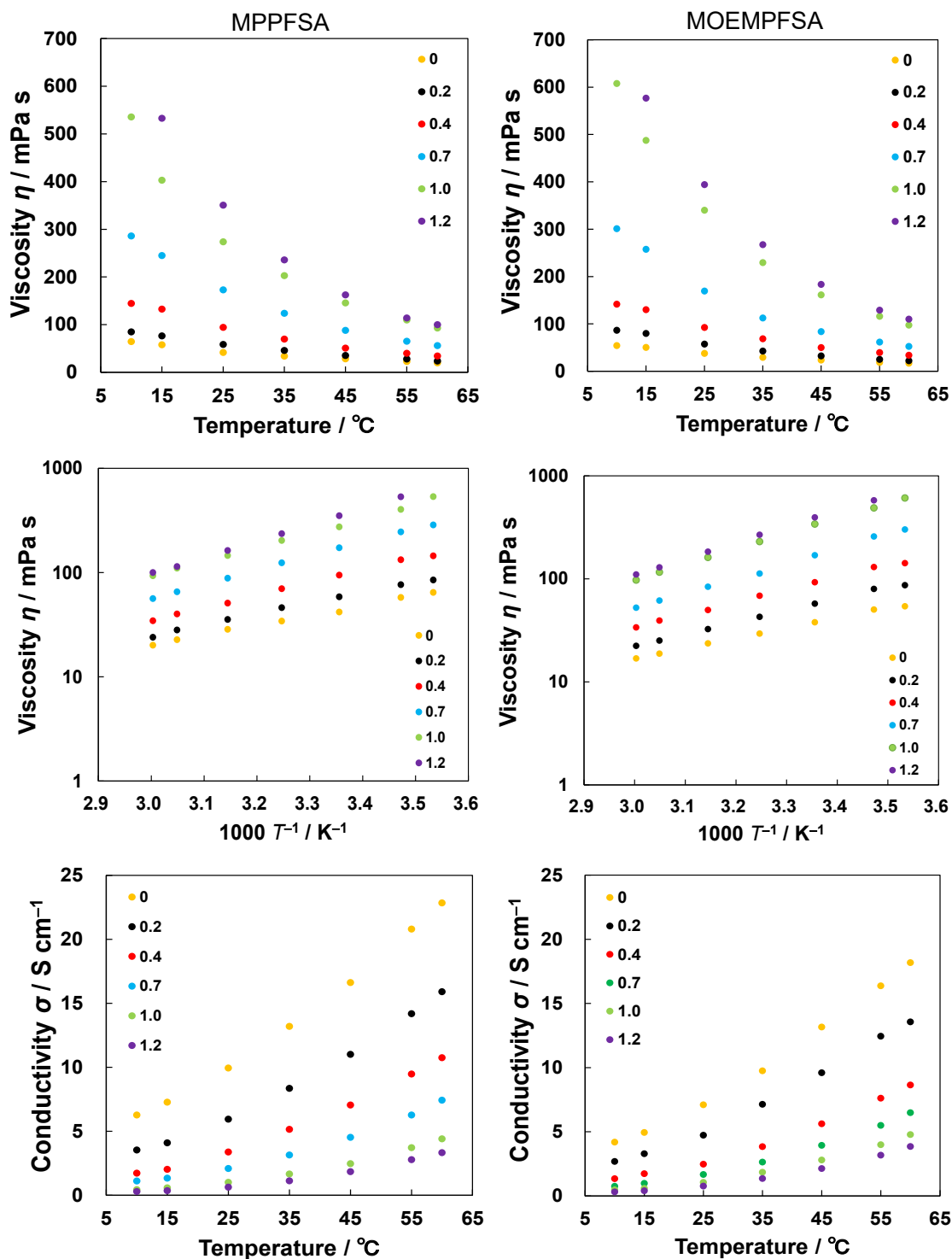


Fig. 3-12 Temperature dependence of the viscosities, ionic conductivities, and densities on x LiFSA-MPPFSA and MOEMPFSA.

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

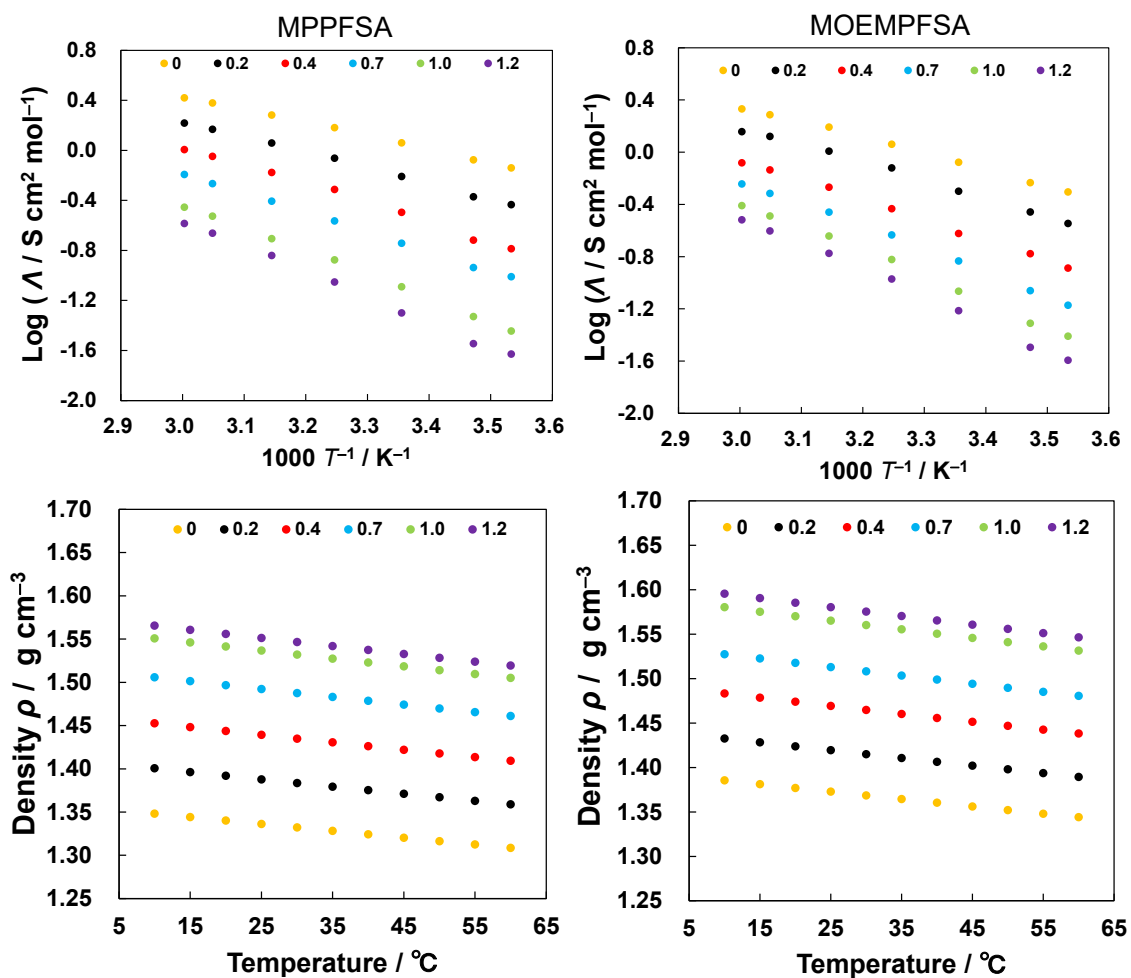


Fig. 3-12 Temperature dependence of the viscosities, ionic conductivities, and densities on $x\text{LiFSA-MPPFSA}$ and MOEMPFSAs .

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

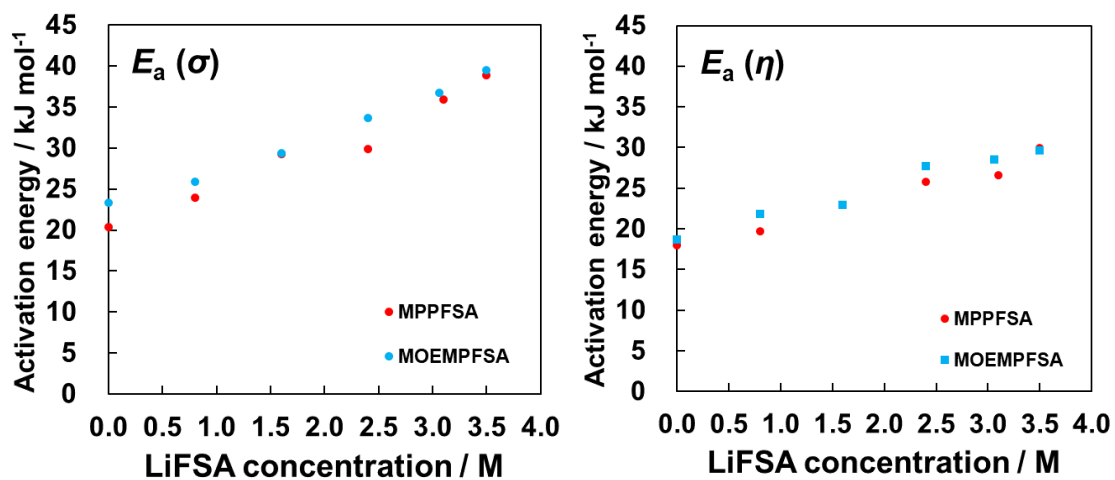


Fig. 3-13 Activation energy calculated by conductivities and viscosities of the x LiFSA-MPPFSA and MOEMPFSAs.

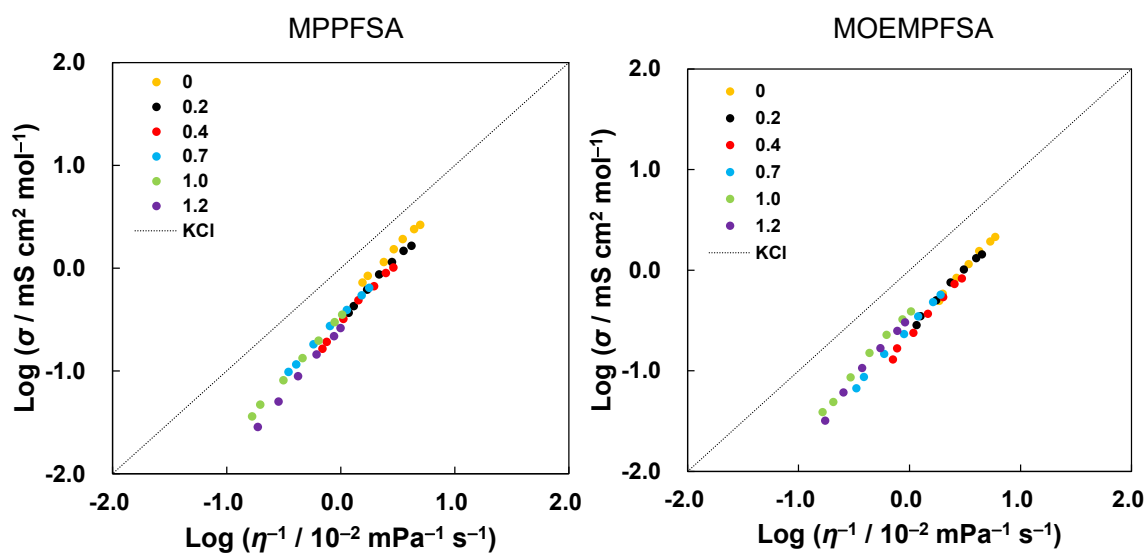


Fig. 3-14 Walden plots of the x LiFSA-MPPFSA and MOEMPFSAs.

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

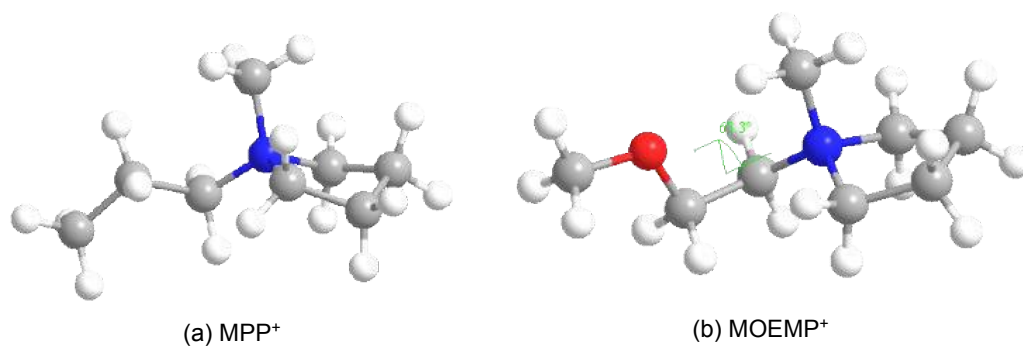


Fig. 3-15 The optimized structures of (a) MPP⁺ and (b) MOEMP⁺ by MO calculation at MP2/6-31G(d).

3-5 SEI インピーダンスの Li 塩濃度および時間依存性

異なる Li 塩濃度の MOEMPFSA および MPPFSA イオン液体について、Li 対称セルの交流インピーダンスを測定した。Fig. 3-16 および 17 に示したナイキストプロットの Li 塩濃度依存性及び時間依存性については、何れの条件でも潰れた半円が一つ観測された。Li 塩濃度増加に伴い半円の直径は小さくなり、時間経過で直径が大きくなった。Li 対称セルを用いた場合、SEI とファラデーインピーダンスに由来した少なくとも 2 つの半円が観測されると考えられる。ファラデーインピーダンスに含まれる電荷移動抵抗については、電極/SEI 界面の電極最表面の Li 塩濃度に影響を受けると考えられるが、時間経過で電極最表面における Li 塩濃度の変化が起きるとは考え難い。更に、今回の検討において観測されたナイキストプロット上の半円については時間依存性を示していたことから、得られた半円は主に SEI に由来するインピーダンスに帰属できるとして解析した。⁸⁰

Fig. 3-18 および 3-19 にフィッティングにより得られた電解液抵抗 (R_{el})、SEI 抵抗 (R_{SEI}) および SEI の静電容量 (C_{SEI}) の Li 塩濃度および時間経過による変化を示した。 R_{el} については、Li 塩濃度増加に伴い増加し、Li 塩濃度増加により電解液のイオン伝導率が減少したことを反映していると考えられる。また、 R_{el} は時間が経過してもほとんど変化していなかったことから、電解液組成は時間経過でほとんど変化していなかったと考えられる。どの系においても、 C_{SEI} については、Li 塩濃度および時間経過に依らずほぼ一定値を示した。2 章の人工 SEI である LiPON 薄膜を用いた交流インピーダンス測定でも確認できたように、イオン液体の分解により電極表面上に生成した SEI の静電容量 C_{SEI} については、SEI 厚みが増加した場合、静電容量も増加すると考えられるが、今回の系においては時間が経過しても C_{SEI} の変化がほとんどなかったことから、測定開始時の 0 h の段階で SEI の厚さ方向の成長は終了しており、SEI 厚みも時間経過でほとんど変化していなかったことが示唆される。 C_{SEI} の値が $xLiFSA-MPPFSA < xLiFSA-MOEMPFSA$ となっていたことから、誘電率 ϵ および電極面積 S が今回用いた各イオン液体組成においてほぼ同程度であるとした場合、SEI の厚みとしては、 $xLiFSA-MPPFSA > xLiFSA-MOEMPFSA$ となっていたことが示唆される。0 h 時の R_{SEI} については、Li 塩濃度が増加するに従い減少した。前述したように C_{SEI} が Li 塩濃度および時間依存性を示さないとすると、Li 塩濃度増加に伴う R_{SEI} の減少は SEI 中の Li^+ 伝導率増加に起因すると考えられる。SEI の Li^+ 伝導率については、SEI 中の Li^+ キャリア濃度および移動度の影響を受けていると考えられ、SEI は電解液の分解により生成することからも、今回用いた電解液中の Li^+ 濃度を反映して SEI 中の Li^+ キャリア濃度が変化していると考えられる。 R_{SEI} については時間経過で増加したことから、SEI 中の成分と Li との反応が完全には抑制されていないことを示唆していると考えられる。また、SEI 厚みがほとんど時間経過で変化していなかったにもかかわらず、 R_{SEI} が変化していたことについては、SEI が粘性相またはゲル状の相になっており、⁸¹ イオン液体の分解生成物が溶解もしくは分散することにより SEI 中の解離した Li^+ や $[Li(FSA)_n]^{(1-n)}$ などの化学種の移動度が下がったことなどが、 R_{SEI} 増加の要因として考えられる。 $xLiFSA-MOEMPFSA$ 系の方が $xLiFSA-MPPFSA$ 系よりも R_{SEI} が小さくなっていた

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

ことについては、SEI厚みが薄いことに加えて、xLiFSA-MOEMPFSa系のSEI中では、解離した Li^+ や $[\text{Li}(\text{FSA})_n]^{(1-n)}$ などの生成が促進されている可能性がある。また、xLiFSA-MOEMPFSa系の R_{SEI} の時間変化が小さかったことについては、xLiFSA-MOEMPFSa系のSEI中の方がイオン液体の分解反応が抑制されていることを示していると考えられ、有機カチオン側鎖中のエーテル酸素原子の影響により、分解反応が抑制されている可能性が挙げられる。

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

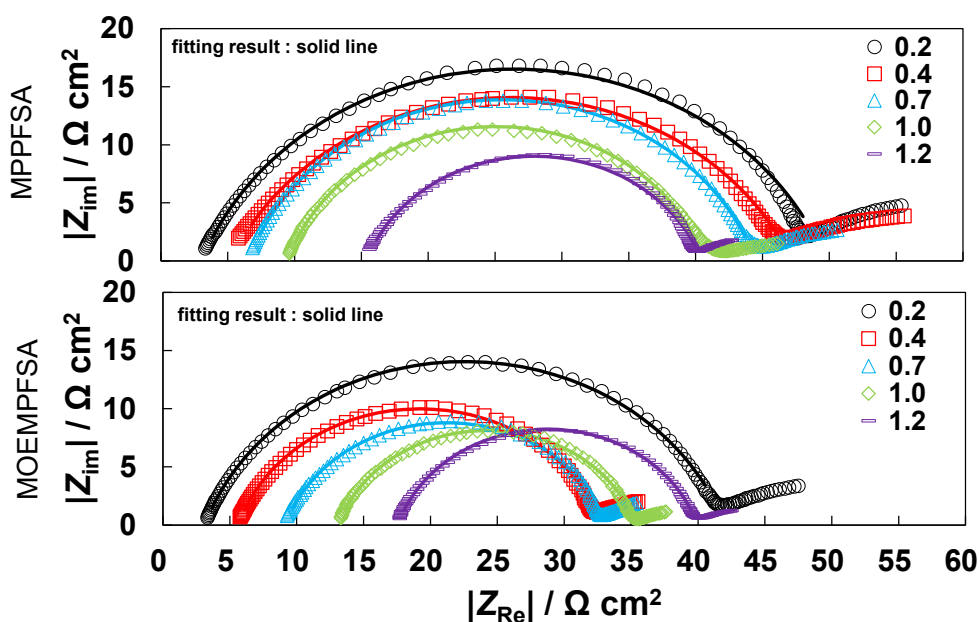


Fig. 3-16 LiFSA dependence of Nyquist plots of the Li|Li symmetrical cell using x LiFSA-MPPFSA and MOEMPFSAs for $x = 0.2, 0.4, 0.7, 1.0,$ and 1.2 at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0 h).

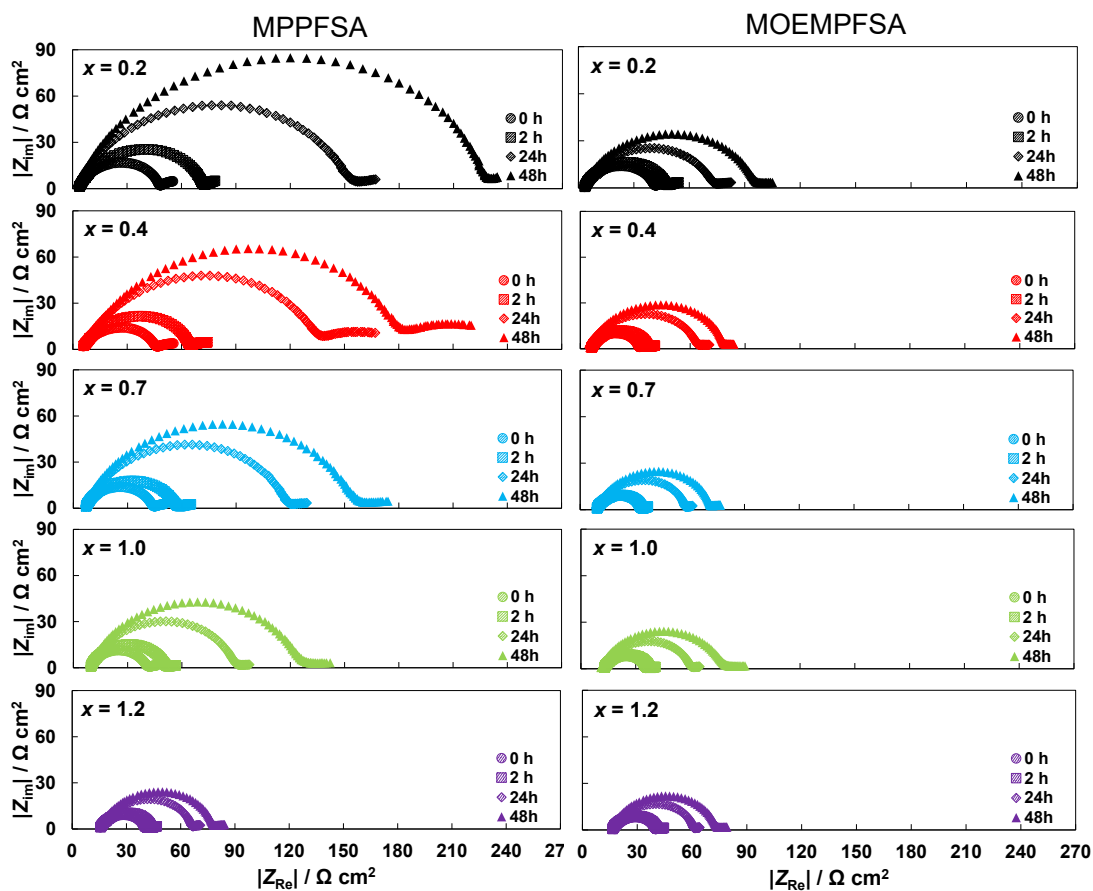


Fig. 3-17 Time dependence of Nyquist plots of the Li|Li symmetrical cell using x LiFSA-MPPFSA and MOEMPFSAs for $x = 0.2, 0.4, 0.7, 1.0,$ and 1.2 at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

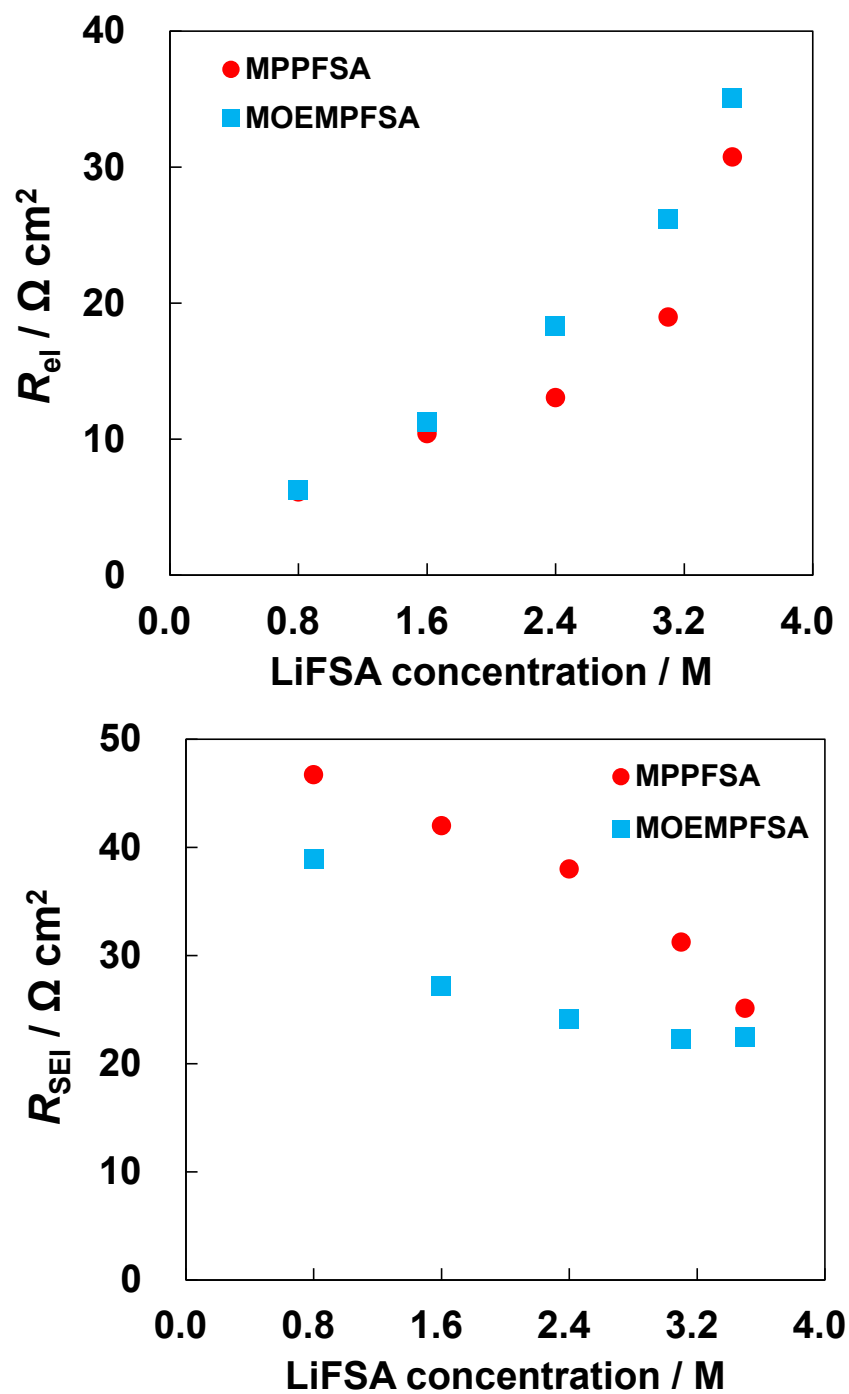


Fig. 3-18 LiFSA concentration dependence of R_{el} , R_{SEI} , and C_{SEI} of the Li|Li symmetrical cell using x LiFSA-MPPFSA and MOEMPFSA for $x = 0.2, 0.4, 0.7, 1.0,$ and 1.2 at 25°C .

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

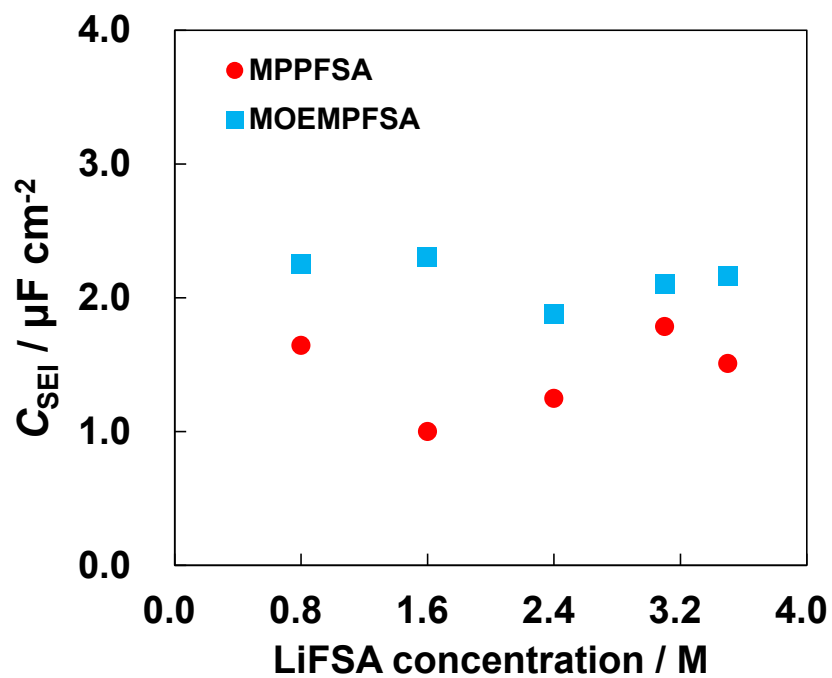


Fig. 3-18 LiFSA concentration dependence of R_{el} , R_{SEI} , and C_{SEI} of the Li|Li symmetrical cell using $xLiFSA$ -MPPFSA and MOEMPFSAs for $x = 0.2, 0.4, 0.7, 1.0,$ and 1.2 at $25\ ^\circ C$.

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

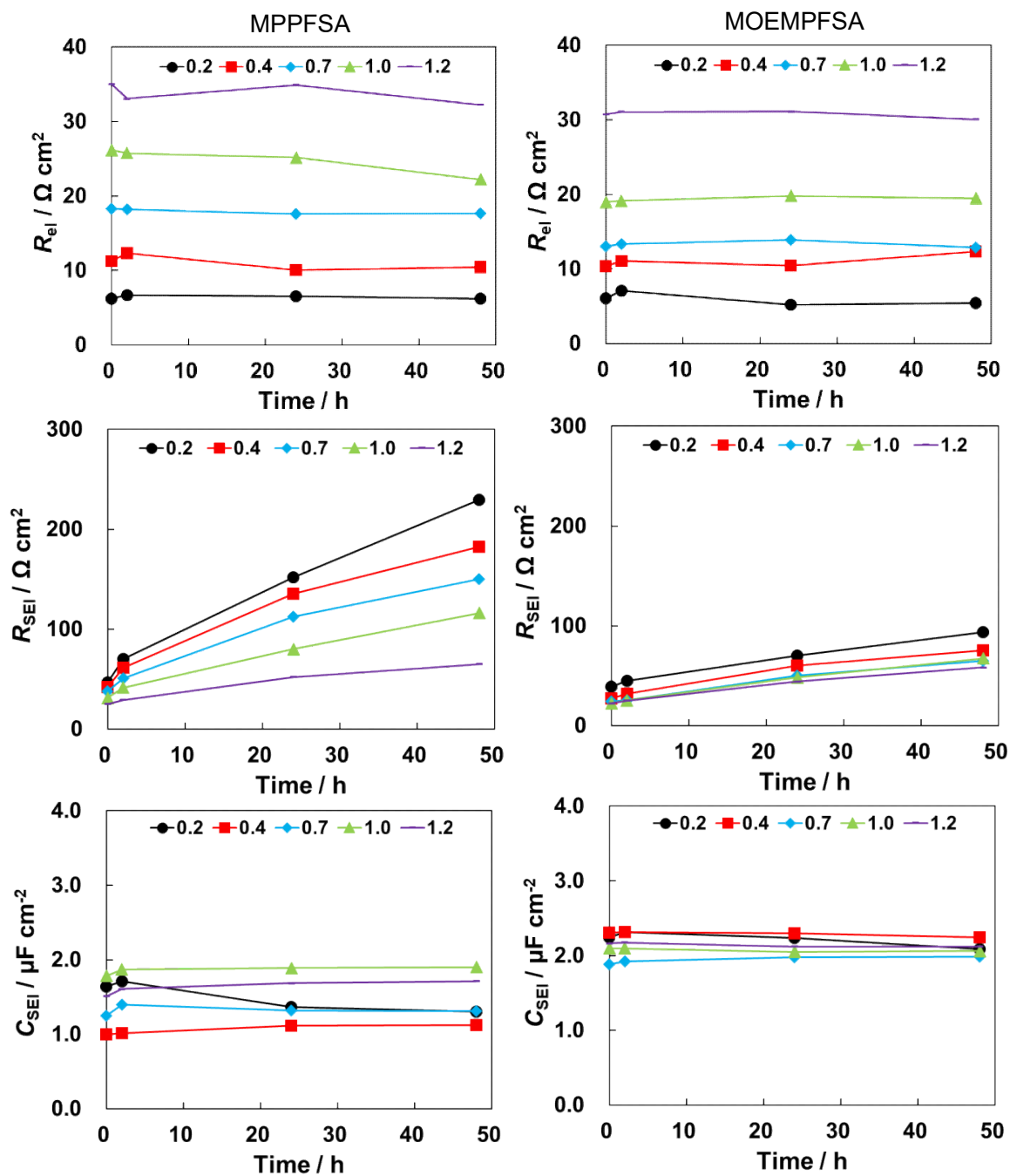


Fig. 3-19 Time dependence of R_{el} , R_{SEI} , and C_{SEI} of the Li|Li symmetrical cell using x LiFSA-MPPFSA and MOEMPFSAs for $x = 0.2, 0.4, 0.7, 1.0$, and 1.2 at 25°C .

3-6 Li 表面上に生成した SEI の XPS による分析

x LiFSA-MPPFSA および MOEMPFSFA を用いて作製したイオン液体浸漬 Cu および Li 析出 Cu サンプルをそれぞれ DME で洗浄した後, XPS 分析を実施した. イオン液体浸漬 Cu サンプルの XPS 分析により得られた Cu 2p, Li 1s, N 1s, S 2p, O 2s, F 1s および C 1s のスペクトルを Fig. 3-20, 22, 24, 26, 28, 30 および 32 にそれぞれ示した. また, 電極表面に Li を析出した Cu サンプルについては, Cu 2p, Li 1s, N 1s, S 2p, O 2s, F 1s および C 1s の XPS スペクトルを Fig. 3-21, 23, 25, 27, 29, 31 および 33 にそれぞれ示した. Table 3-11 に今回の XPS 分析で得られたピークを帰属した際に, 参考にした化合物のピーク位置を示す.

Table 3-11. Assignments for peaks obtained by XPS analysis.

Element	Spectral line	Formula	Compound	Binding energy [eV]	Reference
Cu	2p	<u>Cu</u>	–	932.2-932.7	82
Cu	2p	<u>Cu₂O</u>	–	932.0-932.6	82
Cu	2p	<u>CuO</u>	–	933.4-934.1	82
O	2s	<u>Cu₂O</u>	–	530.4-530.7	82
O	2s	<u>CuO</u>	–	529.5-530.0	82
N	1s	<u>C-N</u>	MPP ⁺ or MOEMP ⁺	403.2	57
N	1s	<u>-N-SO₂F</u>	FSA ⁻	399.8	57, 58
S	2p	<u>-N-SO₂F</u>	FSA ⁻	169.9	58, 83
				171	
S	2p	<u>SO_x</u>	SO _x	168	83, 60
S	2p	-	Sulfide	161	83, 60
O	2s	<u>C-O-C</u>	MOEMP ⁺	533.1	84
O	2s	<u>-N-SO₂F</u>	FSA ⁻	532.7-533.1	58
O	2s	<u>SO_x</u>	SO _x	532.4	60
O	2s	<u>LiOH</u>	–	532.4, 531.65	54, 57
F	1s	<u>-N-SO₂F</u>	FSA ⁻	687.8	58
F	1s	<u>LiF</u>	–	685.0, 686	43, 58
C	1s	<u>C-C / C-H</u>	MPP ⁺ or MOEMP ⁺	285.0	51, 58
C	1s	<u>C-N</u>	MPP ⁺ or MOEMP ⁺	286.3, 286.8	57, 58
C	1s	<u>C-O-C</u>	MOEMP ⁺	286.5	83, 84
C	1s	<u>Li_xCH_y</u>	RLi	282-283	55
C	1s	<u>C-F</u>	CF ₃	290	65

3章 FSA系イオン液体電解液中で Li 上に生成する SEI への電解液組成の影響

Cu のみイオン液体に浸漬した場合, Cu 2p の XPS スペクトルに Cu または Cu 酸化物に帰属できるピークが観測され, 基板の Cu が露出していると考えられる. Li 析出 Cu サンプルについては, Cu 2p にピークが観測されなかったことから, Li を析出させた Cu サンプルでは, 基板の Cu は露出していないと考えられる. Li 1s の XPS スペクトルについては, ピーク強度が小さく, ノイズなどの影響からピーク分離等が困難であるため, 電極表面上のイオン液体由来の化合物の推定については, 他の元素を基に解析を実施した.

Cu のみイオン液体に浸漬させた場合, 表面を DME で洗浄した後においても, (N 1s, S 2p, O 2s, F 1s, C 1s) のスペクトルにイオン液体に由来すると考えられるピークが検出された. このことから Cu 電極表面上においては, イオン液体が吸着して存在していると考えられる. Cu 上析出 Li 表面においては, F 1s の 688 eV に FSA⁻由来の SO₂-F が観測され, SEI 中に FSA⁻ が取り込まれていることを示唆している. 一方で, LiF/damaged FSA⁻ (F 1s, 685 eV) に帰属できるピークが観測されたことから, FSA⁻ の一部が分解していることを示しており, LiF/damaged FSA⁻ の相対強度は LiFSA 濃度が増加するに従い増加した. SO₂ (S 2p, 171 および 170 eV) も SEI 中に FSA⁻ が存在することを示しており, 168 および 161 eV の弱い, ブロードなピークは SO_x および sulfide/damaged FSA⁻ にそれぞれ帰属でき, FSA⁻ が分解していることを示唆している. N 1s の 403 および 400 eV のピークについては, pyrrolidinium と FSA⁻ に由来した N 原子に帰属でき, どちらについても SEI 中に存在することが示唆された. Li 塩濃度が増加するに従い, pyrrolidinium のピーク強度に対する FSA⁻ のピーク強度は増加したことから, SEI の組成は電解液の組成を反映していることが示唆された.

S を含む化合物として, SO_x (2p, 168 eV) および sulfide (2p, 161 eV) が検出された. Sulfide については, Cu のみイオン液体に浸漬した場合でも観測されていたことから, イオン液体中の FSA⁻ が X 線照射により分解し, sulfide など化合物を生成していると考えられる. 一方で, Cu 上析出 Li 表面で観測された LiF/damaged FSA⁻ (F 1s, 685 eV) については, Cu のみイオン液体に浸漬した場合には観測されなかったことから, FSA⁻ の X 線照射により生成する LiF の影響はほとんどないと考えられる. 他の分解由来の化合物としては, 531 eV 付近に LiOH (O 2s) に由来すると考えられるピークが検出された. LiOH については, Li⁺ が関与した FSA⁻ の分解により生成した LiO ラジカルが, 有機カチオンの H 原子と反応することにより生成している可能性がある.⁵⁴ また, C 1s スペクトルの 282 eV 付近にアルキルリチウム (RLi) に由来すると考えられるピークが検出され, FSA⁻ の分解に加え, イオン液体の有機カチオンと Li との反応が起き, RLi などの化合物を生成している可能性がある. Cu 上析出 Li の表面においても, イオン液体成分の分解に由来した分解生成物に加えて, イオン液体に由来するピークが各元素の XPS スペクトルで観測されたことから, Li 表面上の SEI にはイオン液体が含まれていることが示唆された. また, 電解液の分解生成物が SEI 最表面で検出されたことから, Li 最表面で生成したイオン液体の分解生成物は, SEI 最表面まで拡散可能であることが示唆された. Cu 上析出 Li 表面の XPS スペクトルについて, N 1s の C-N 由来のピーク面積強度を基準として, 各ピークの面積強度から存在比を比較したグラフを Fig. 3-34 に示す.

3 章 FSA⁻系イオン液体電解液中で Li 上に生成する SEI への電解液組成の影響

*x*LiFSA-MPPFSA および MOEMPFSA 系どちらについても, FSA⁻由来の SO₂-F, -SO₂-, -NSO₂- および FSA⁻の分解生成物由来の LiF, LiOH は Li 塩濃度が増加するに従い, 電解液中の FSA⁻濃度が高くなったことを反映して, 増加した. RLi の存在比については, Li 塩濃度に依らずほぼ一定であり, 電解液中の pyrrolidinium カチオンの濃度変化を反映していると考えられる. 一方で, *x*LiFSA-MPPFSA と MOEMPFSA 系で Li 塩濃度に対する各化合物に由来した存在比の変化はほとんどなかった.

Li 対称セルを用いたインピーダンス測定および Li 表面上の XPS 分析により, Li 表面上の SEI は Fig. 3-35 に示したような構造であると考えられる. SEI はイオン液体を含有した粘性またはゲル状の相になっており, 電解液の分解生成物が SEI 中に溶解または分散することにより, Li⁺の濃度と移動度が減少していると考えられる.

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

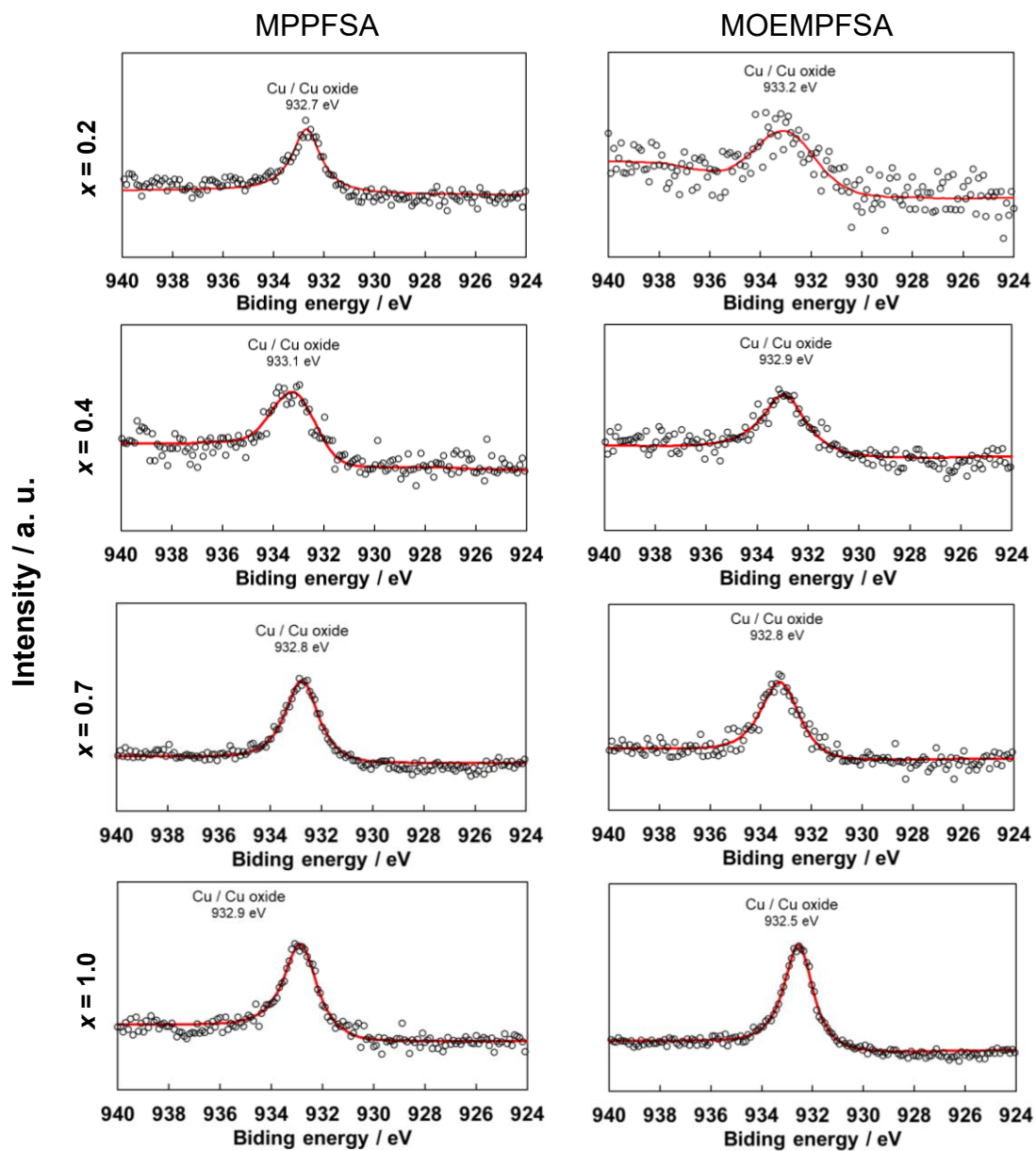


Fig. 3-20 Cu 2p spectra of Cu immersed in x LiFSA-MPPFSA and MOEMPFSAs for 1 week ($x = 0.2, 0.4, 0.7, \text{ and } 1.0$).

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

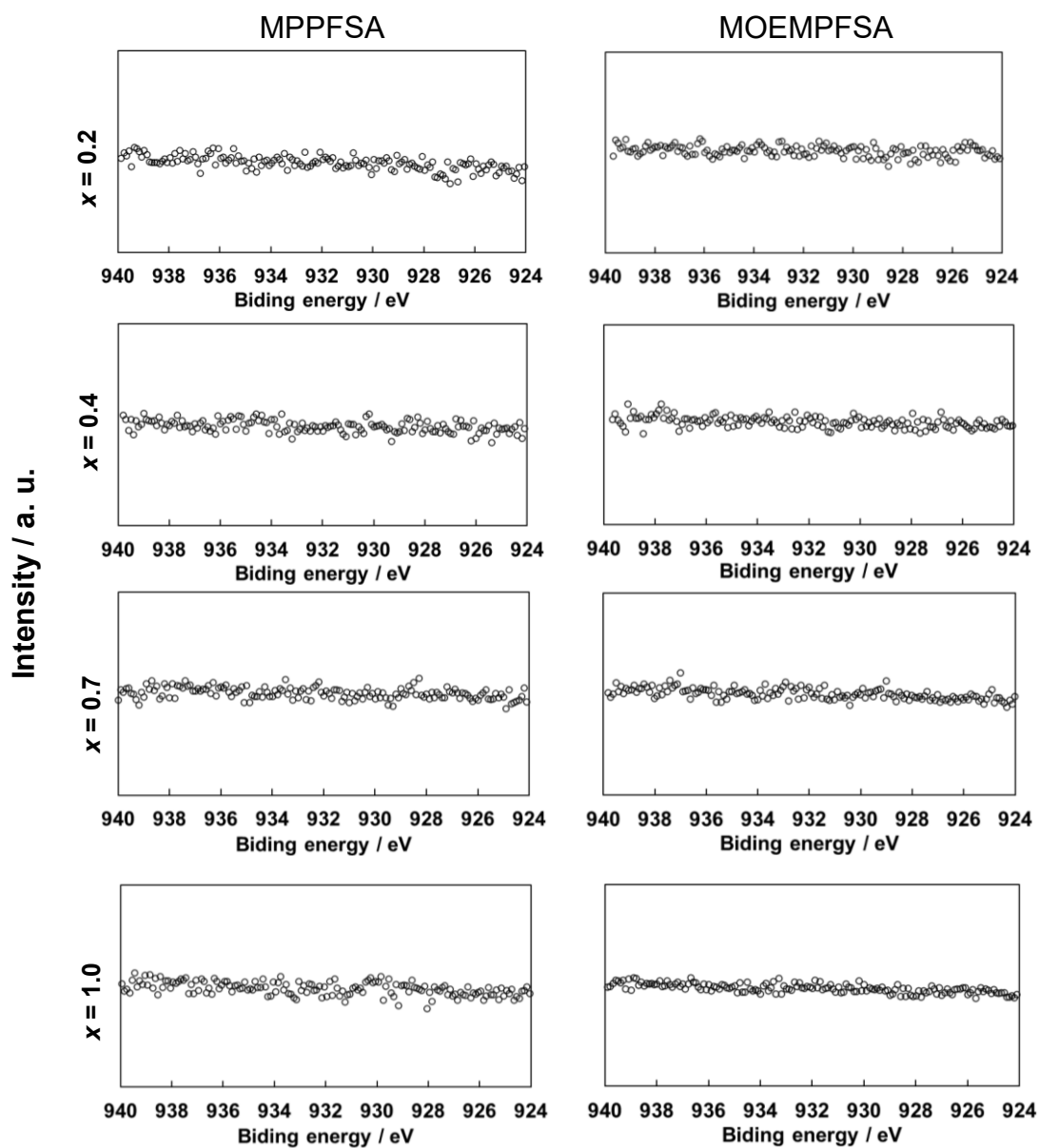


Fig. 3-21 Cu 2p spectra of Li deposited on a Cu electrode and immersed in x LiFSA-MPPFSA and MOEMPFSA for 1 week ($x = 0.2, 0.4, 0.7, \text{ and } 1.0$).

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

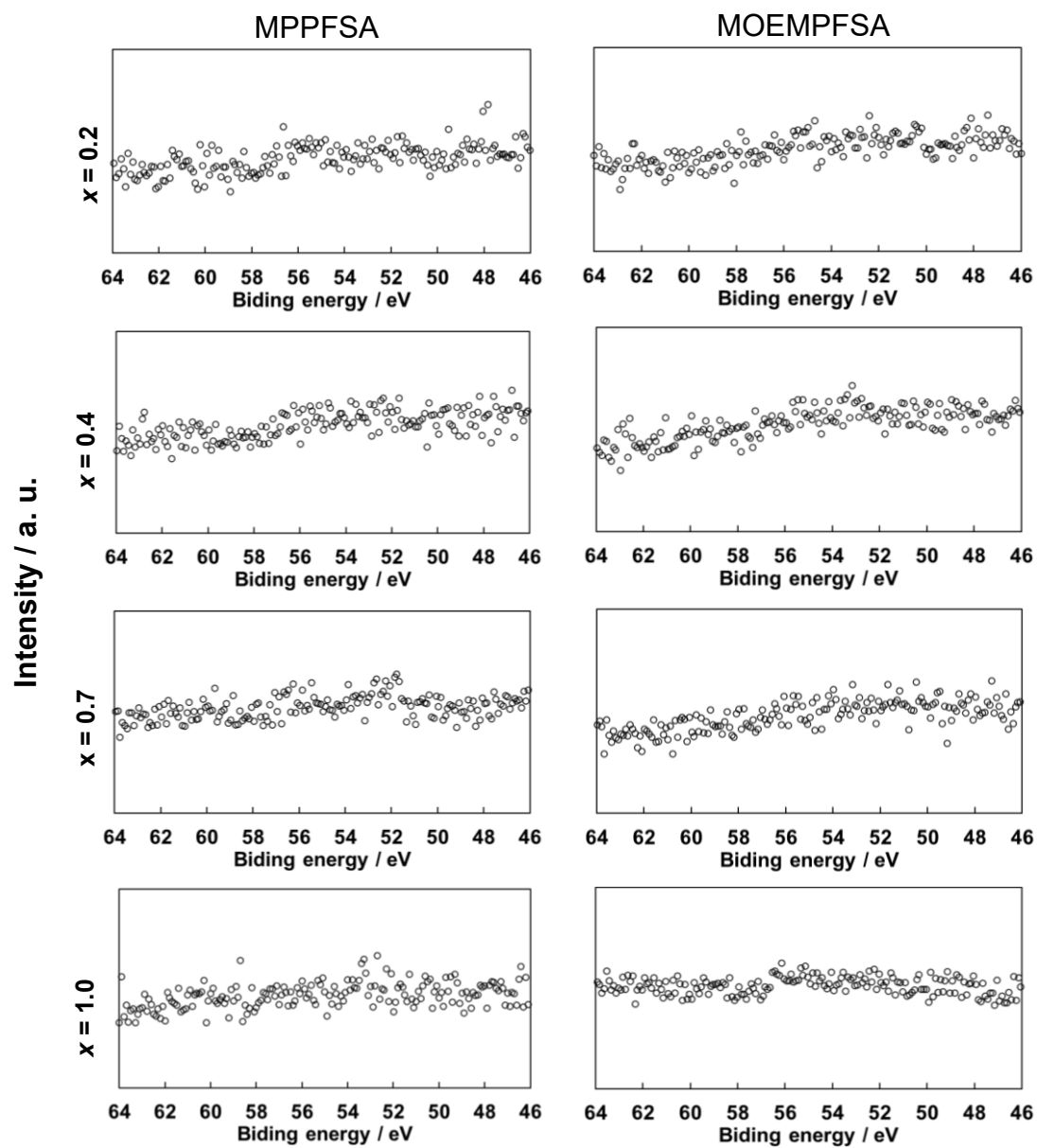


Fig. 3-22 Li 1s spectra of Cu immersed in x LiFSA-MPPFSA and MOEMPFSA for 1 week ($x = 0.2, 0.4, 0.7, \text{ and } 1.0$).

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

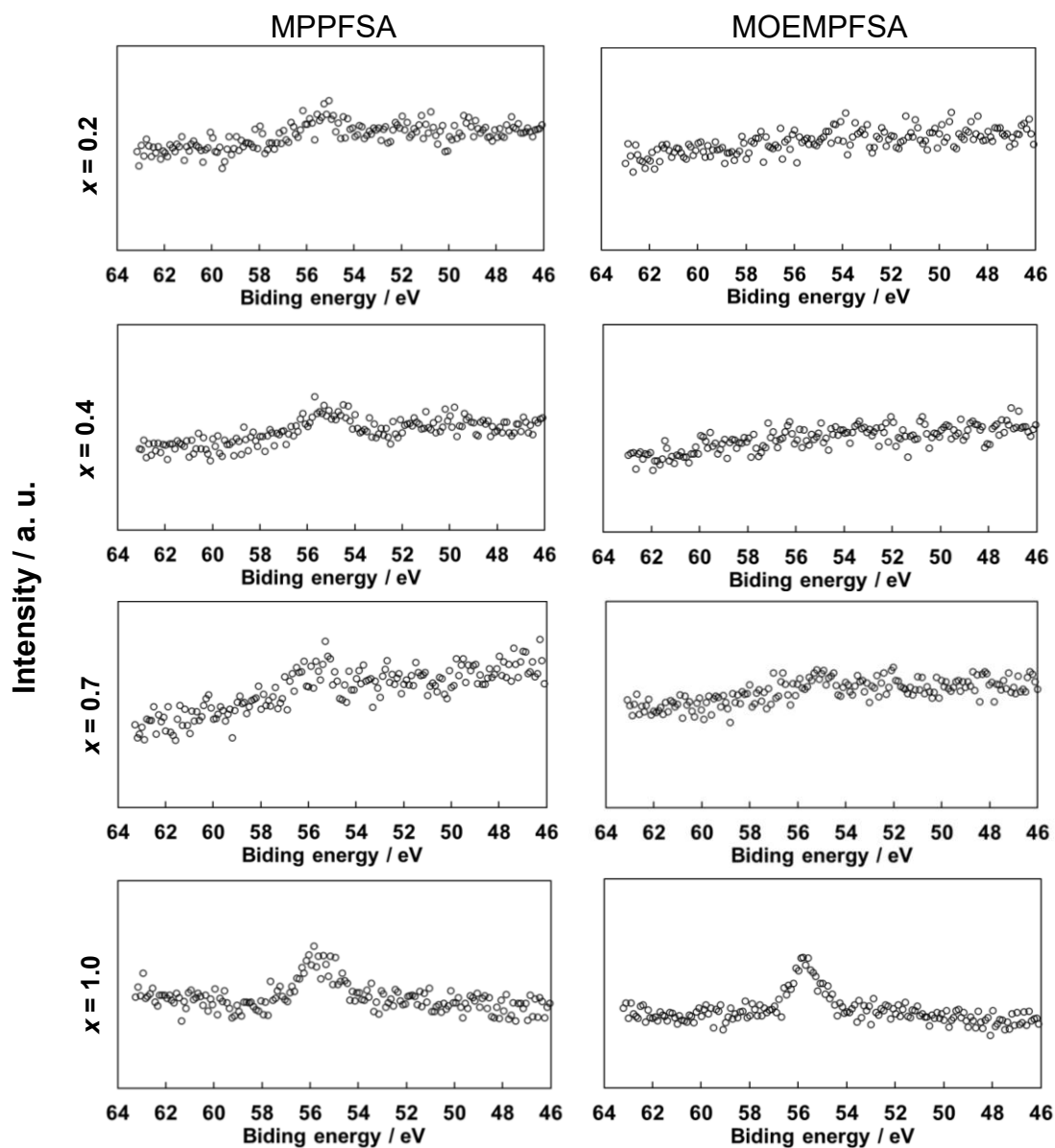


Fig. 3-23 Li 1s spectra of Li deposited on a Cu electrode and immersed in x LiFSA-MPPFSA and MOEMPFSA for 1 week ($x = 0.2, 0.4, 0.7, \text{ and } 1.0$).

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

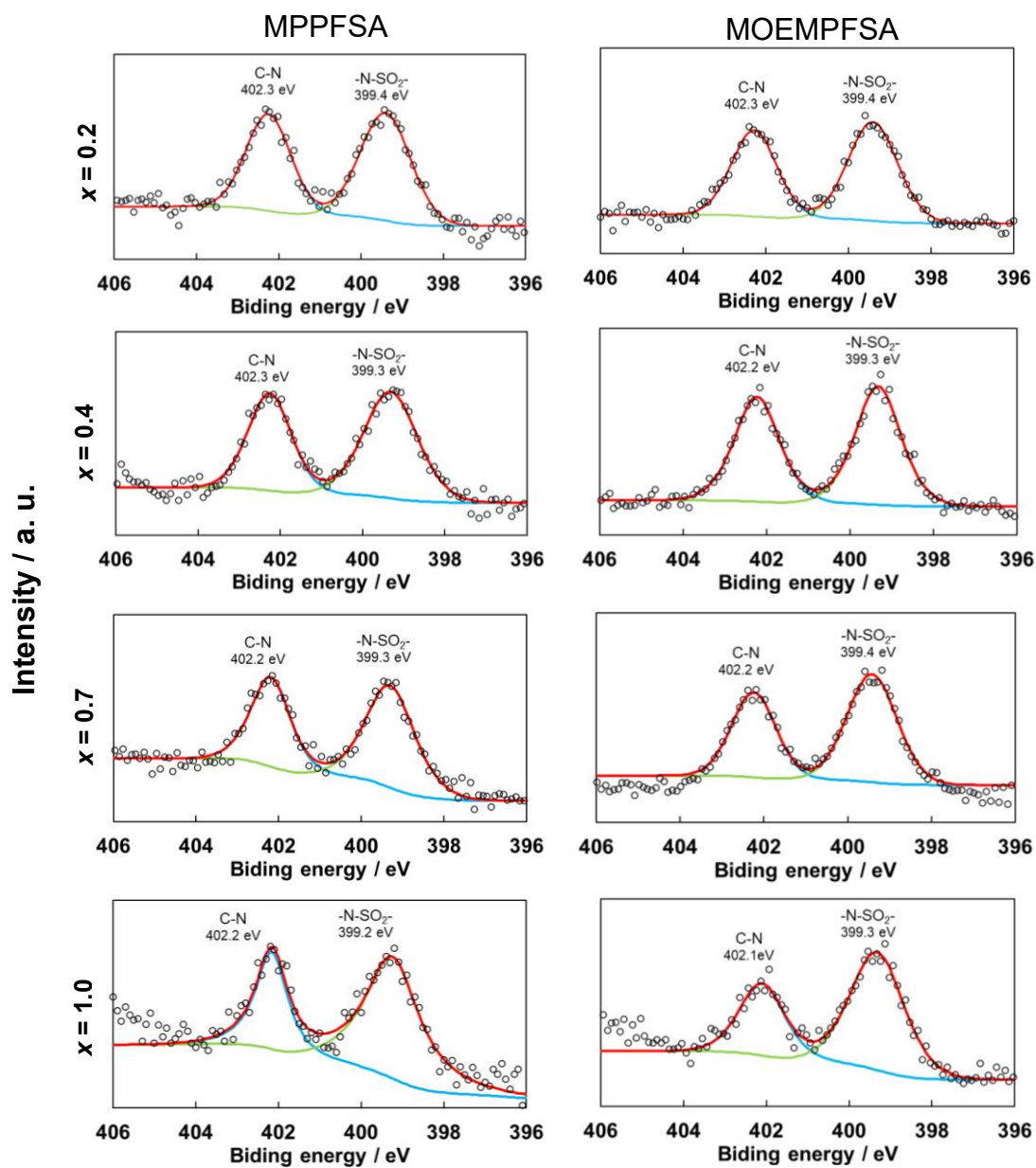


Fig. 3-24 N 1s spectra of Cu immersed in x LiFSA-MPPFSA and MOEMPfSA for 1 week ($x = 0.2, 0.4, 0.7, \text{ and } 1.0$).

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

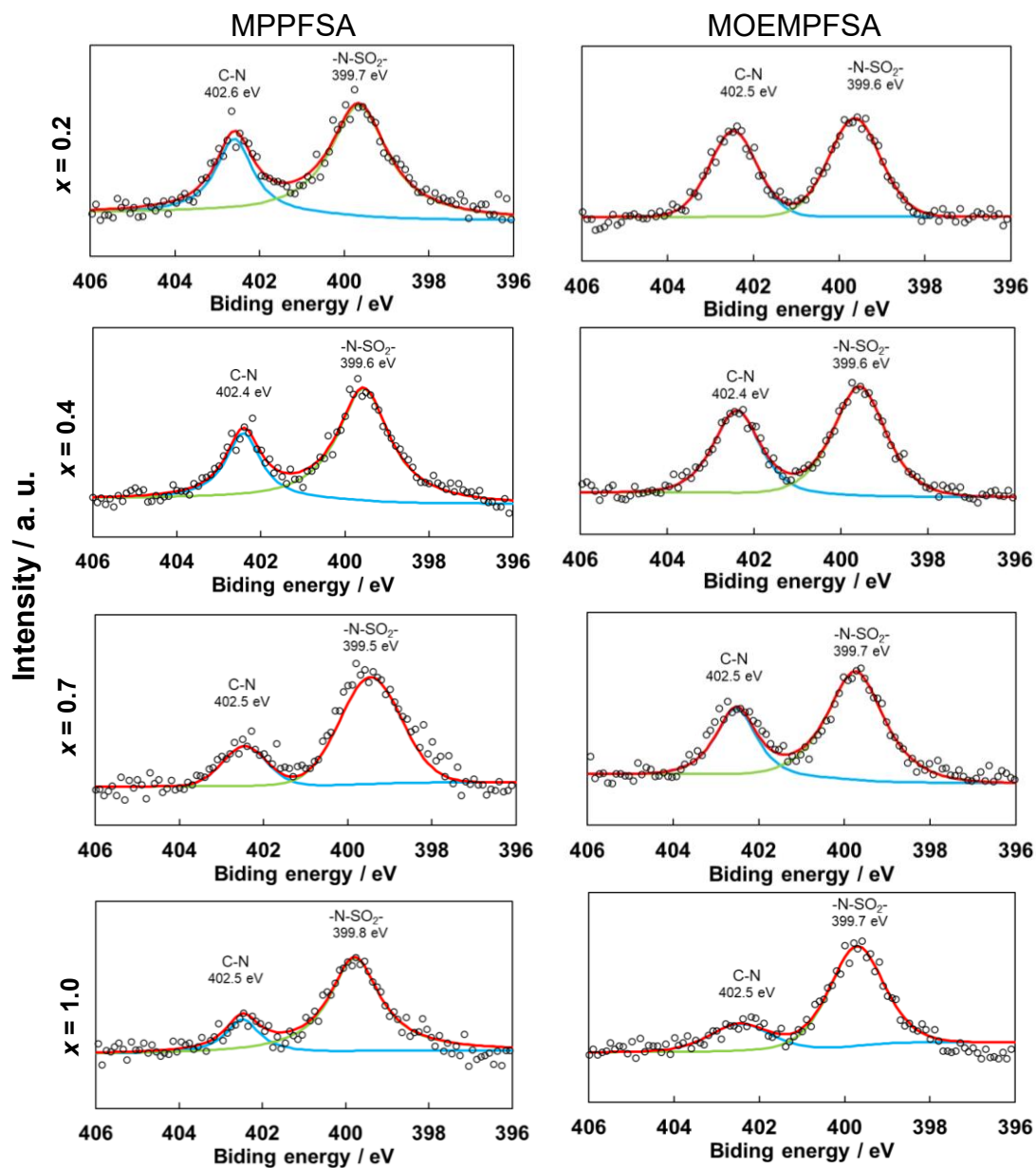


Fig. 3-25 N 1s spectra of Li deposited on a Cu electrode and immersed in x LiFSA-MPPFSA and MOEMPFSAs for 1 week ($x = 0.2, 0.4, 0.7, \text{ and } 1.0$).

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

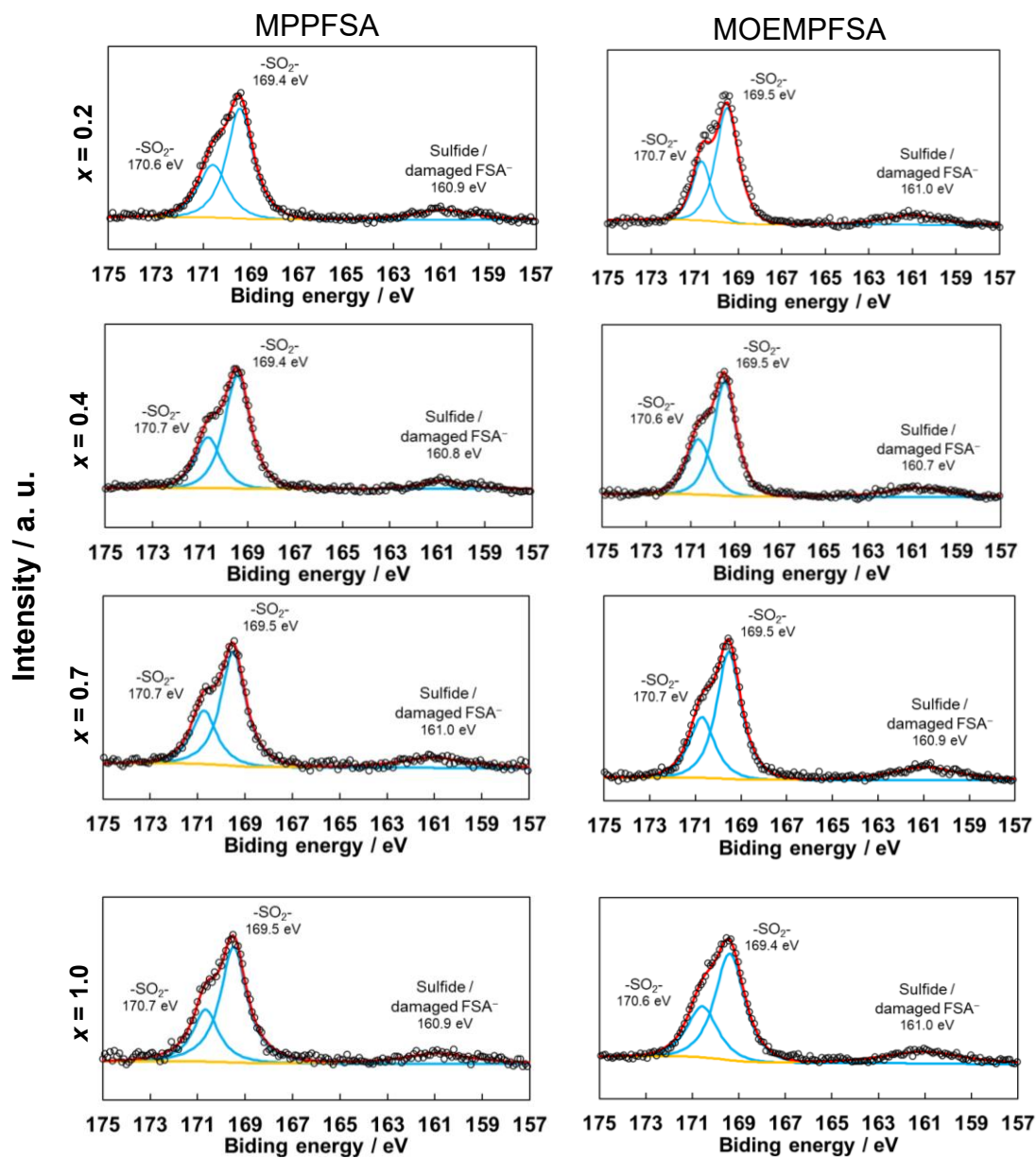


Fig. 3-26 S 2p spectra of Cu immersed in xLiFSA-MPPFSA and MOEMPFA for 1 week (x = 0.2, 0.4, 0.7, and 1.0).

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

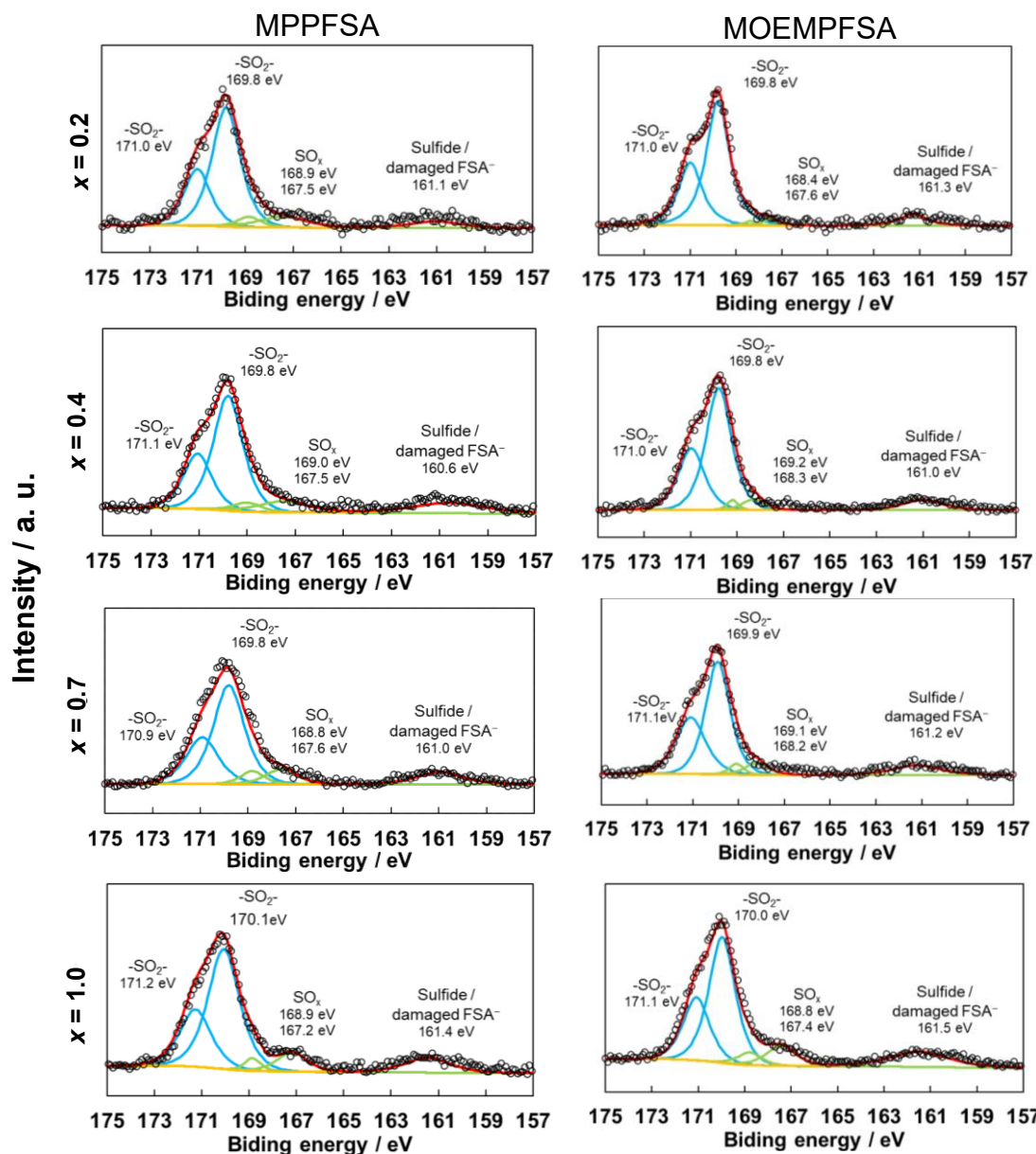


Fig. 3-27 S 2p spectra of Li deposited on a Cu electrode and immersed in x LiFSA-MPPFSA and MOEMPfSA for 1 week ($x = 0.2, 0.4, 0.7, \text{ and } 1.0$).

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

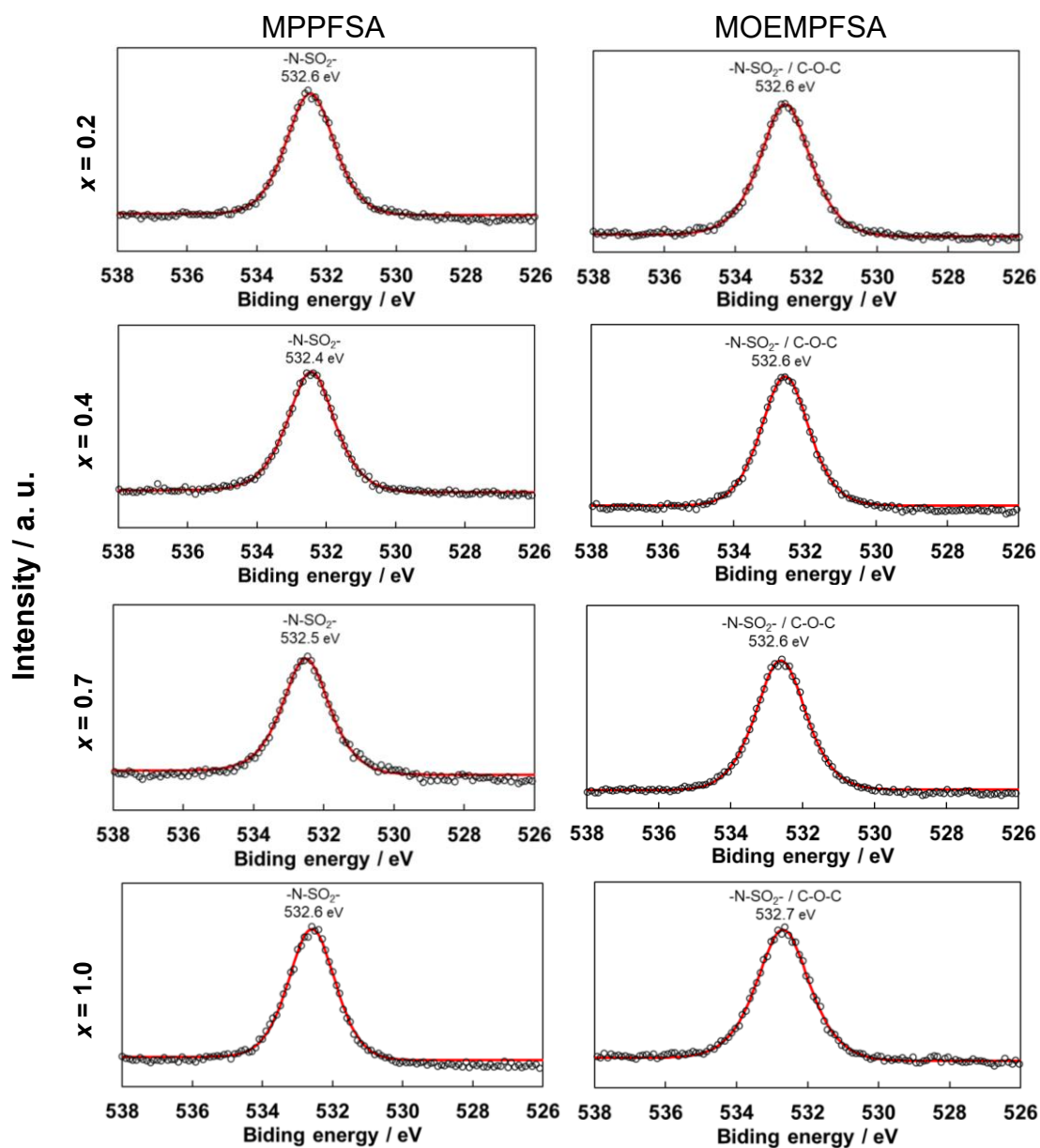


Fig. 3-28 O 2s spectra of Cu immersed in x LiFSA-MPPFSA and MOEMPfSA for 1 week ($x = 0.2, 0.4, 0.7, \text{ and } 1.0$).

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

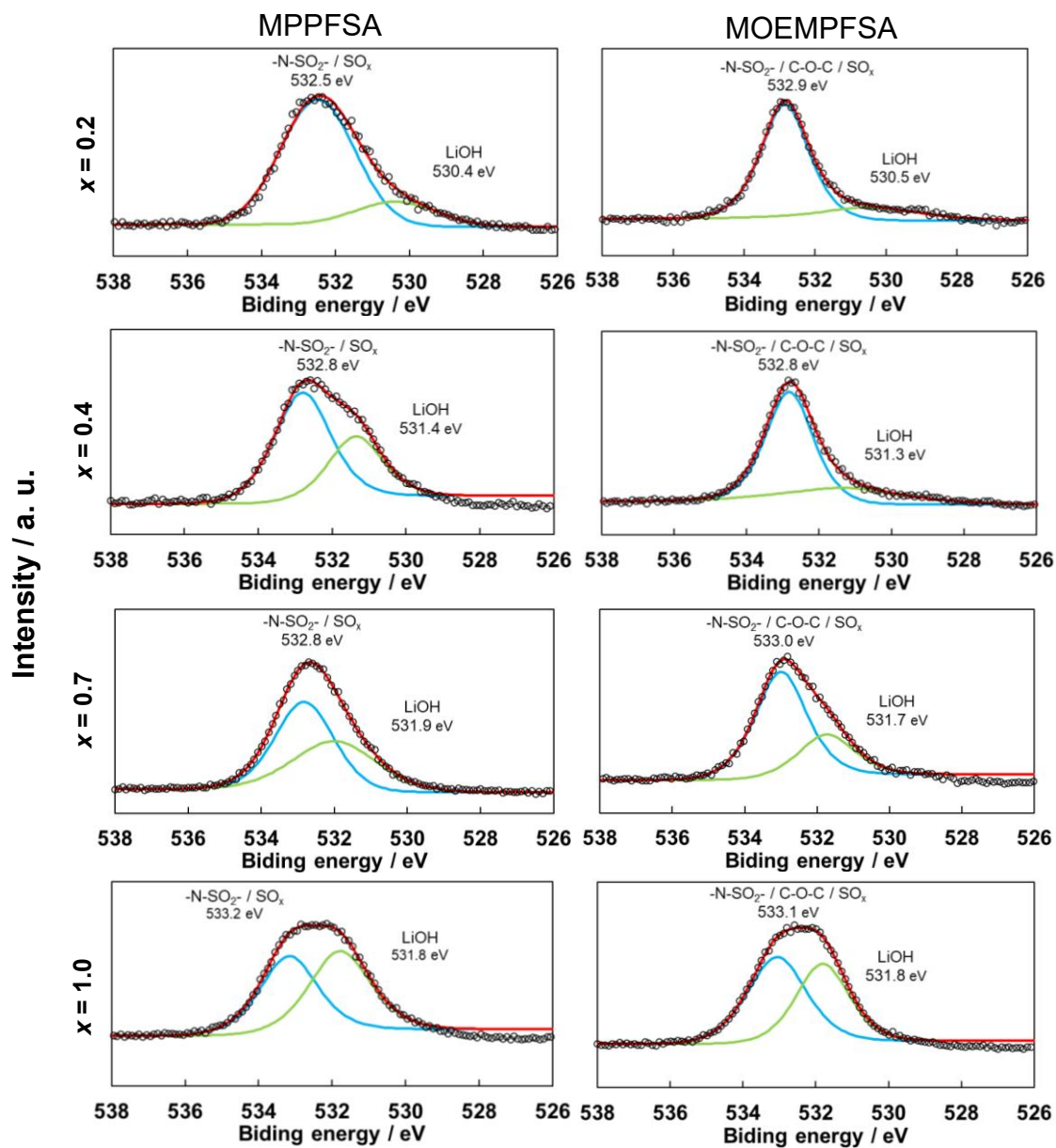


Fig. 3-29 O 2s spectra of Li deposited on a Cu electrode and immersed in x LiFSA-MPPFSA and MOEMPfSA for 1 week ($x = 0.2, 0.4, 0.7, \text{ and } 1.0$).

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

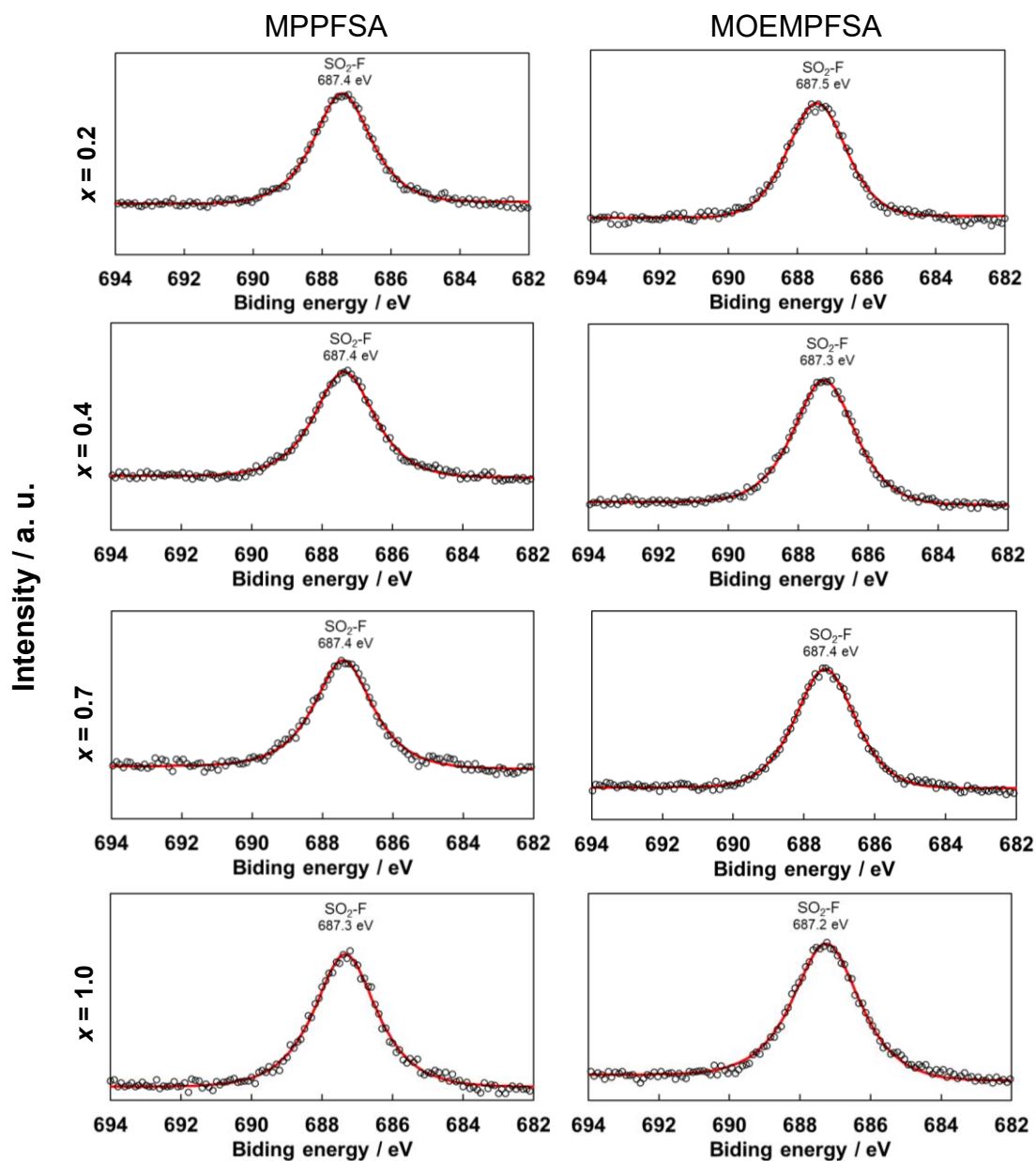


Fig. 3-30 F 1s spectra of Cu immersed in xLiFSA-MPPFSA and MOEMPFSAs for 1 week ($x = 0.2, 0.4, 0.7, \text{ and } 1.0$).

3章 FSA⁻系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

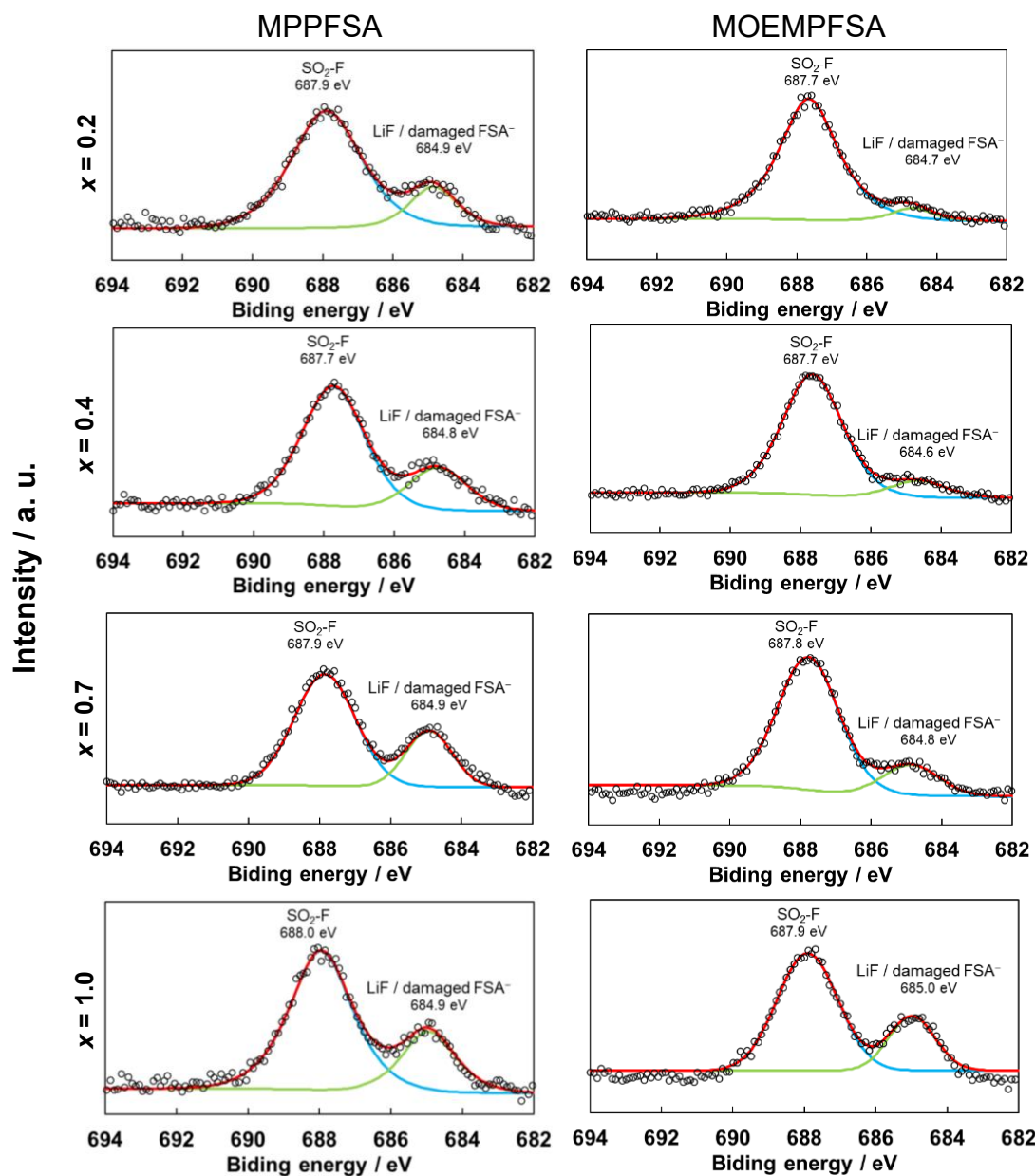


Fig. 3-31 F 1s spectra of Li deposited on a Cu electrode and immersed in x LiFSA-MPPFSA and MOEMPFA for 1 week ($x = 0.2, 0.4, 0.7, \text{ and } 1.0$).

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

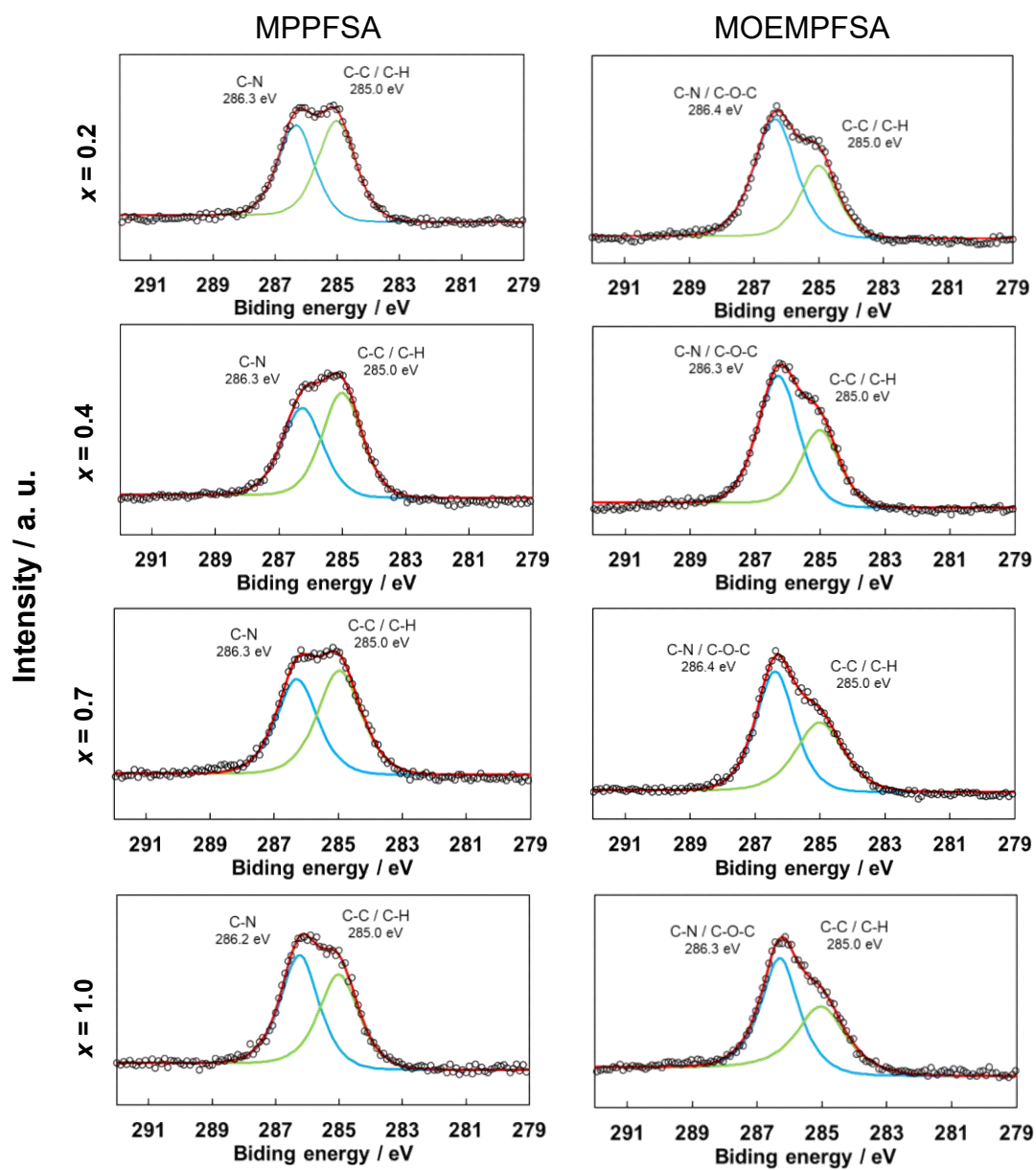


Fig. 3-32 C 1s spectra of Cu immersed in xLiFSA-MPPFSA and MOEMPfSA for 1 week ($x = 0.2, 0.4, 0.7, \text{ and } 1.0$).

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

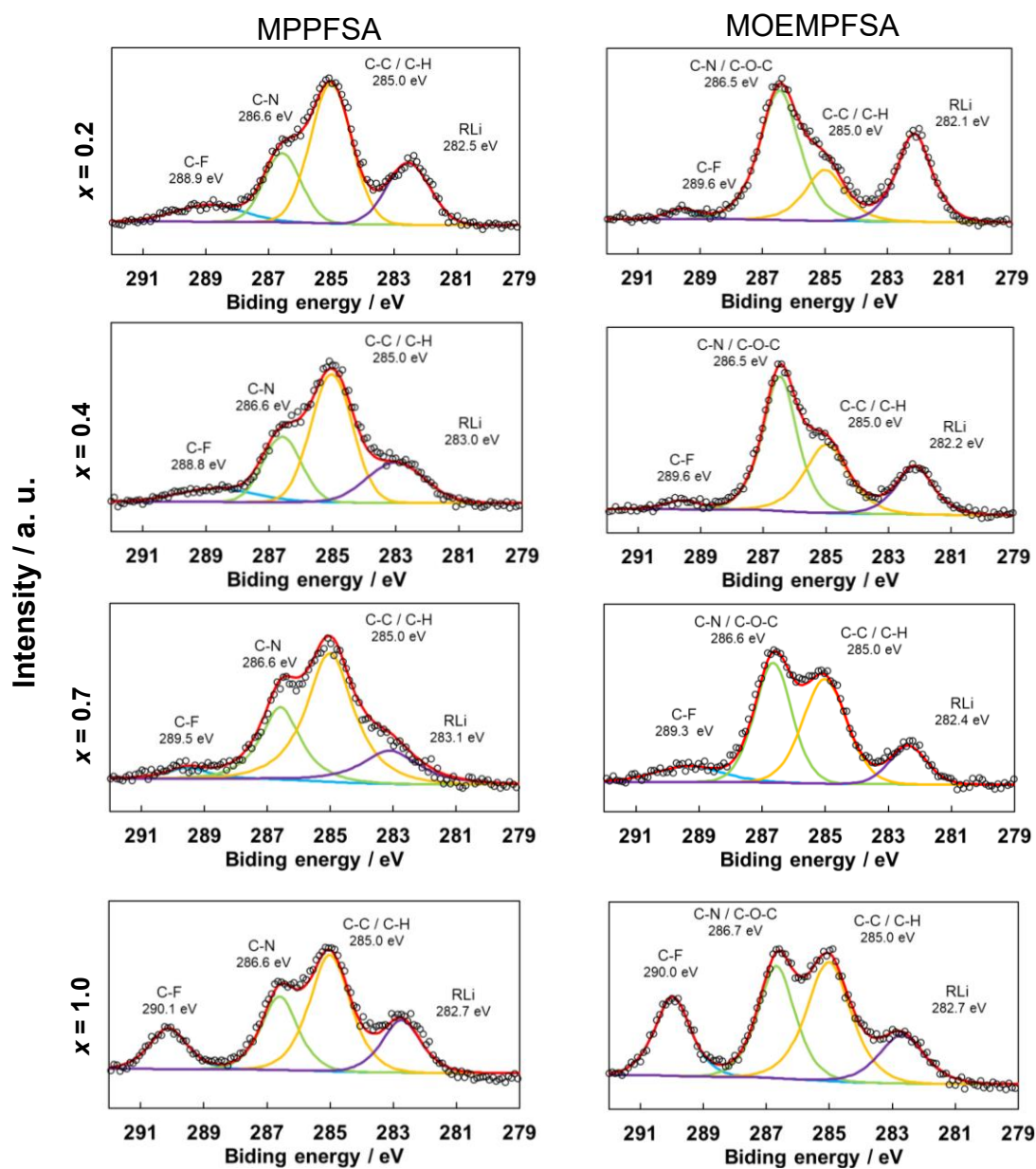


Fig. 3-33 C 1s spectra of Li deposited on a Cu electrode and immersed in x LiFSA-MPPFSA and MOEMPfSA for 1 week ($x = 0.2, 0.4, 0.7, \text{ and } 1.0$).

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

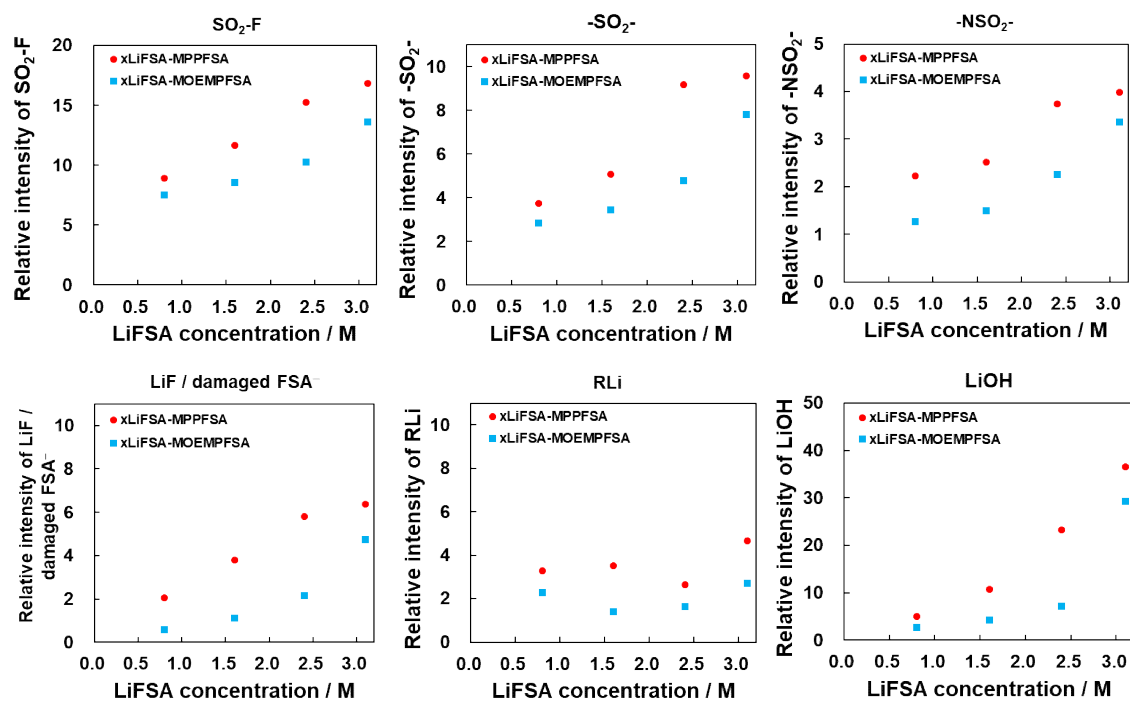


Fig. 3-34 Dependence of the relative intensities of the characteristic peaks observed in the XPS spectra of Li deposited on a Cu electrode and immersed in x LiFSA-MPPFSA and MOEMPFSAs for 1 week on the LiFSA concentration. $x = 0.2$ (0.8 M), 0.4 (1.6 M), 0.7 (2.4 M), and 1.0 (3.1 M).

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

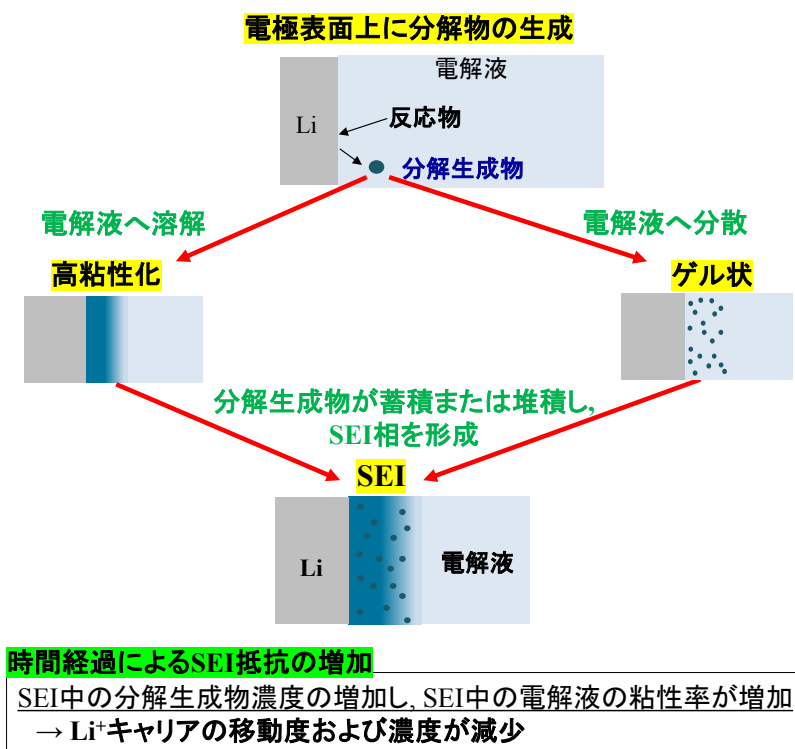


Fig. 3-35 Li 表面上に生成する SEI の XPS 分析および Li 対称セルを用いた交流インピーダンス測定から推測される SEI の構造.

3-7 Cu 電極上で Li 析出・溶解反応および Li の析出形態

x LiFSA-MPPFSA および MOEMPFSA イオン液体中において, Cu 上の Li 析出溶解により得られた Li 析出溶解曲線を Fig. 3-36 および 37 に示す. 何れのイオン液体中においても, 初回の Li 析出反応時, 1.5 V 以下で SEI 形成に由来する電気量の増加が観測された. SEI 形成に必要な電気量が Li 塩濃度増加に伴い減少していたことから, SEI 形成に関与する反応物の 1 つとして考えられる FSA⁻の濃度が増加したことにより, SEI の形成完了が, Li 塩濃度が高くなるに従い早くなったことが示唆される. Fig. 3-38 に各種イオン液体中, Cu 電極上で Li 析出溶解を行った際のクーロン効率のサイクル変化を示した. サイクルについては, クーロン効率が $\pm 2\%$ 以上を閾値とし, 閾値をクーロン効率が超えるまでを Li 析出・溶解が安定して行うことができたサイクル数とした. どの系においても初期数サイクルにおいては, クーロン効率は低かったが, 10 サイクル以降では 90 %以上のクーロン効率に改善した. Li 塩濃度が高くなるに従い, より早く定常状態の値に到達する傾向であったことについては, Li 塩濃度が高くなるに従い, SEI 形成に必要な電気量が減少したこと由来していると考えられる. また, 定常状態の平均クーロン効率はどの系においても 90 ~ 96 %となっており, 100 %となっていなかったことから, Li 塩濃度に依らず定常状態においても, 析出した Li と電解液との反応が十分抑制できていないと考えられる. サイクル特性は, Li 塩濃度が増加するに従い改善し, x LiFSA-MPPFSA 系においては $x=0.2$ で 36 サイクルまで実施可能であったが, $x=1.2$ では 192 サイクルまで実施可能であった. $x=1.2$ の x LiFSA-MOEMPFSA については, 186 サイクルまで Li 析出溶解が可能であった. Li 析出溶解反応時の定常値からのクーロン効率の変化については, 析出した Li の電極との電気的な接触が dead Li の生成により失われたことや, dead Li と電極との電気的接触が復活したこと由来すると考えられ, サイクル安定性についてはサイクル時の Li の析出形態に大きく影響を受けていると考えられる. SEI の Li⁺伝導率が高い箇所から優先的に Li の析出と成長が起こると考えられており, SEI の Li⁺伝導率の不均一性によって Li のデンドライトまたはウィスカー状の成長が起き, 結果的に dead Li の生成に繋がると考えられる.⁸⁵ Li 対称セルを用いた交流インピーダンス測定から, Li 塩濃度が高くなるに従い, SEI の Li⁺伝導率が高くなったとすると, Li 塩濃度の高い系においては, SEI 中の Li⁺伝導率の分布が低濃度系よりも均一になっており, Li 析出反応時にデンドライトやウィスカー状の Li の析出が抑制されている可能性が示唆される.

Cu 上に析出した Li の形態を Fig. 3-39 に示す. 各 Li 塩濃度において, x LiFSA-MPPFSA および MOEMPFSA で大きな析出形態の違いは確認できなかった. Li 塩低濃度の系では, ウィスカー状の析出物が観察された一方で, Li 塩高濃度の系では塊状の析出物が観察され, 塊状の析出物についてはウィスカー状の析出物が沿面成長することにより生成している様子であった. 析出物の形態変化については, 前述した様に SEI の Li⁺伝導率変化により説明することができ, SEI 中の Li⁺伝導率が高くなるに従い, SEI 中の Li⁺伝導率分布が均一になり, デンドライト状またはウィスカー状の析出物生成の抑制および析出物の沿面成長を促したと考えられる. Li 塩高濃度の系においては, Li⁺を含む化学種の拡散と Li の析出溶解の交換電流

3 章 FSA-系イオン液体電解液中で Li 上に生成する SEI への電解液組成の影響

密度増加を促進させ、Li の核生成よりも核成長を促進させていると推測される。塊状析出物の比表面積はウイスキー状析出物よりも小さいと考えられることから、電解液に対する塊状析出 Li の反応量はウイスキー状の析出 Li よりも少なくなっていると予想される。また、SEI 形成に必要な電気量が Li 塩濃度増加に伴い減少したことについては、Li 塩濃度増加に伴って不可逆容量が減少したことを示唆しており、高 Li 塩濃度のイオン液体中で良好なサイクル特性が得られた要因の一つであると考えられる。xLiFSA-MPPFSA および MOEMPFSA 電解液中で Li の析出形態に大きな違いはなかったことから、Li の析出溶解における Li の析出形態については、今回用いた有機カチオン種の違いよりも、電解液中の Li 塩濃度の影響の方が大きいことが示唆される。

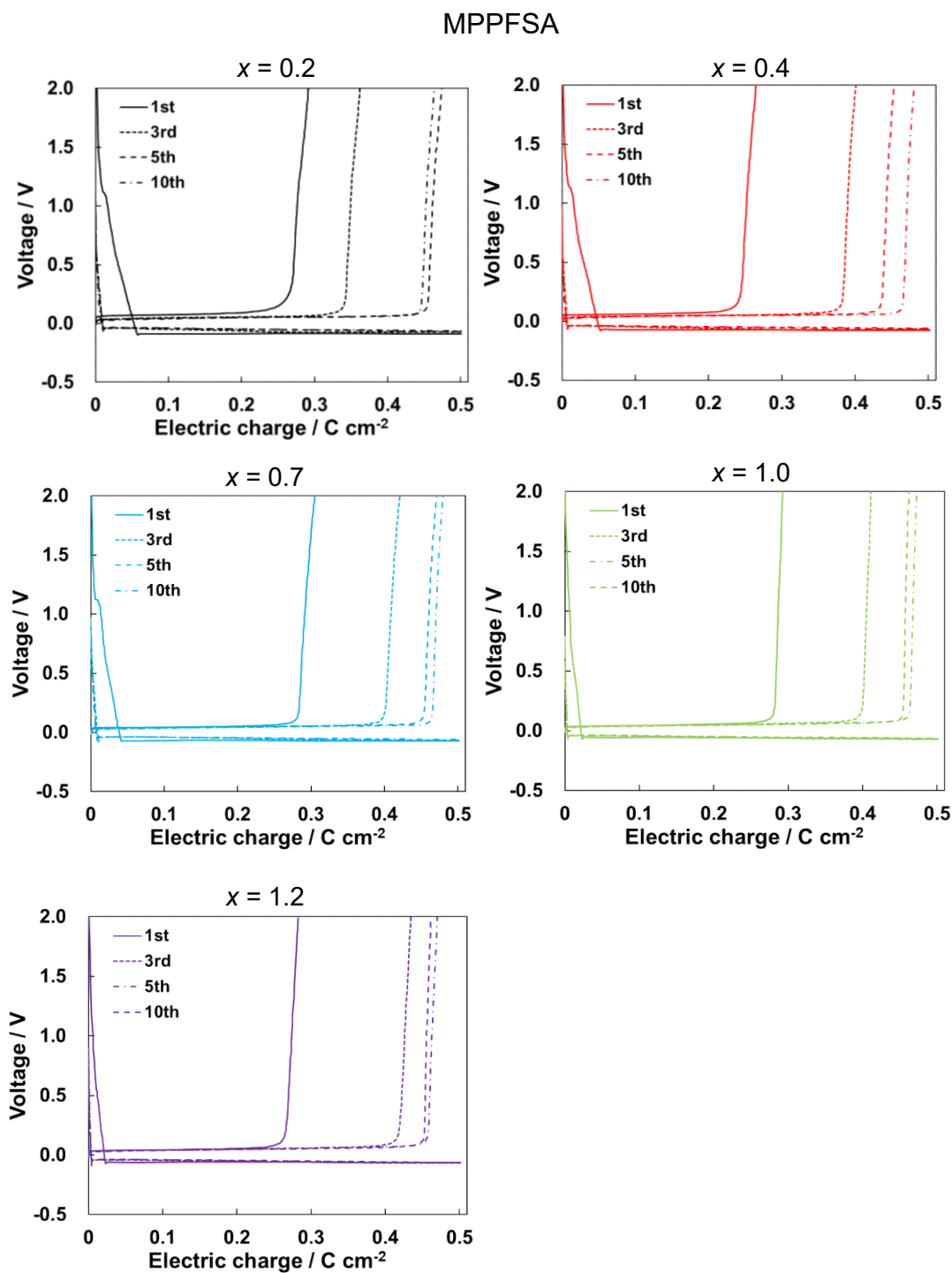


Fig. 3-36 Voltage profile during deposition and dissolution of Li on the Cu electrode at 1st, 3rd, 5th, and 10th cycles in x LiFSA-MPPFSA for $x = 0.2, 0.4, 0.7, 1.0,$ and 1.2 at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Current density: 0.5 mA cm^{-2} , Electric charge: 0.5 C cm^{-2} , Cut-off voltage: $\pm 2\text{ V}$.

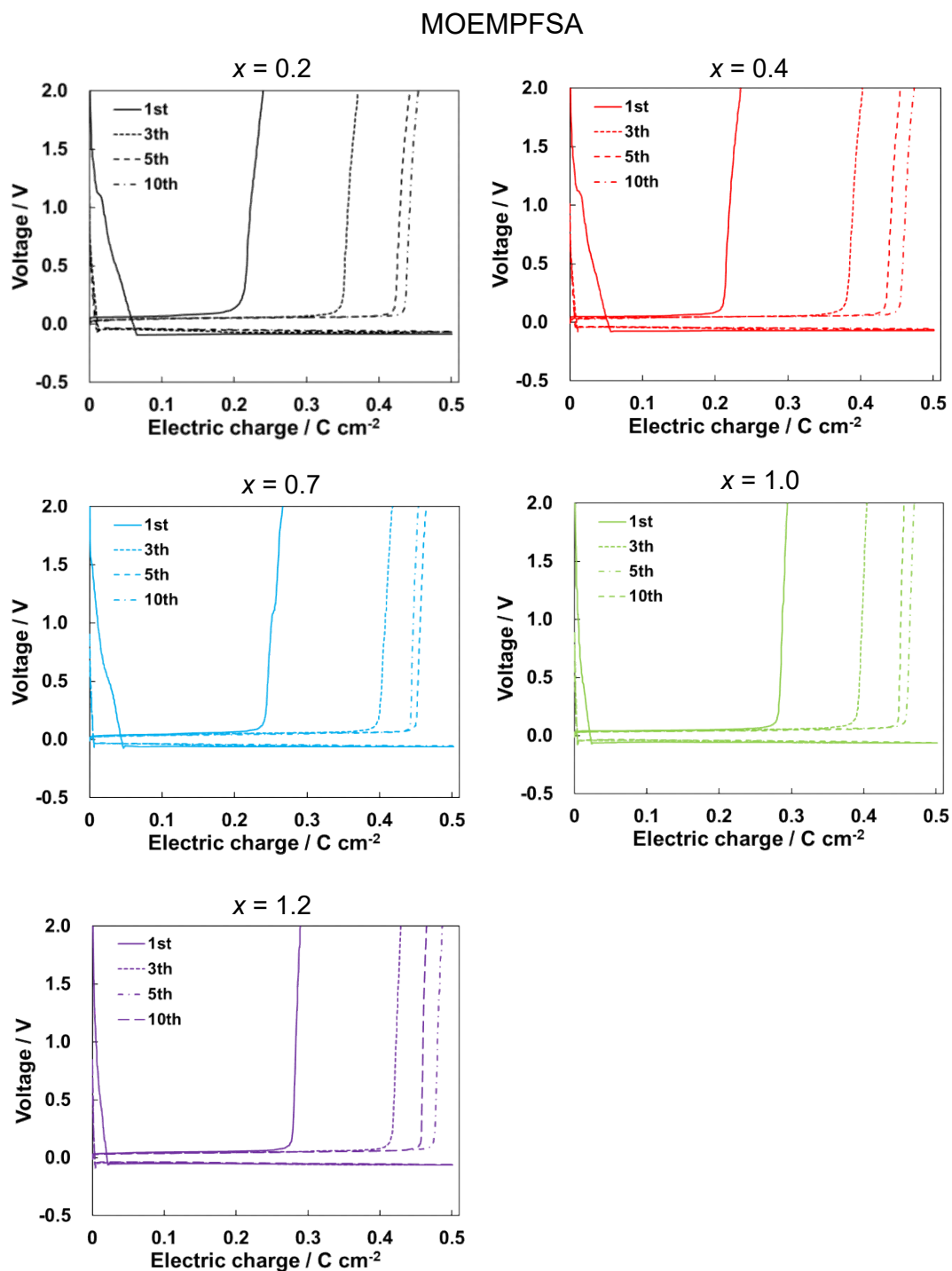


Fig. 3-37 Voltage profile during deposition and dissolution of Li on the Cu electrode at 1st, 3rd, 5th, and 10th cycles in x LiFSA-MOEMPFSA for $x = 0.2, 0.4, 0.7, 1.0,$ and 1.2 at 25°C . Current density: 0.5 mA cm^{-2} , Electric charge: 0.5 C cm^{-2} , Cut-off voltage: $\pm 2\text{ V}$.

3章 FSA系イオン液体電解液中でのLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

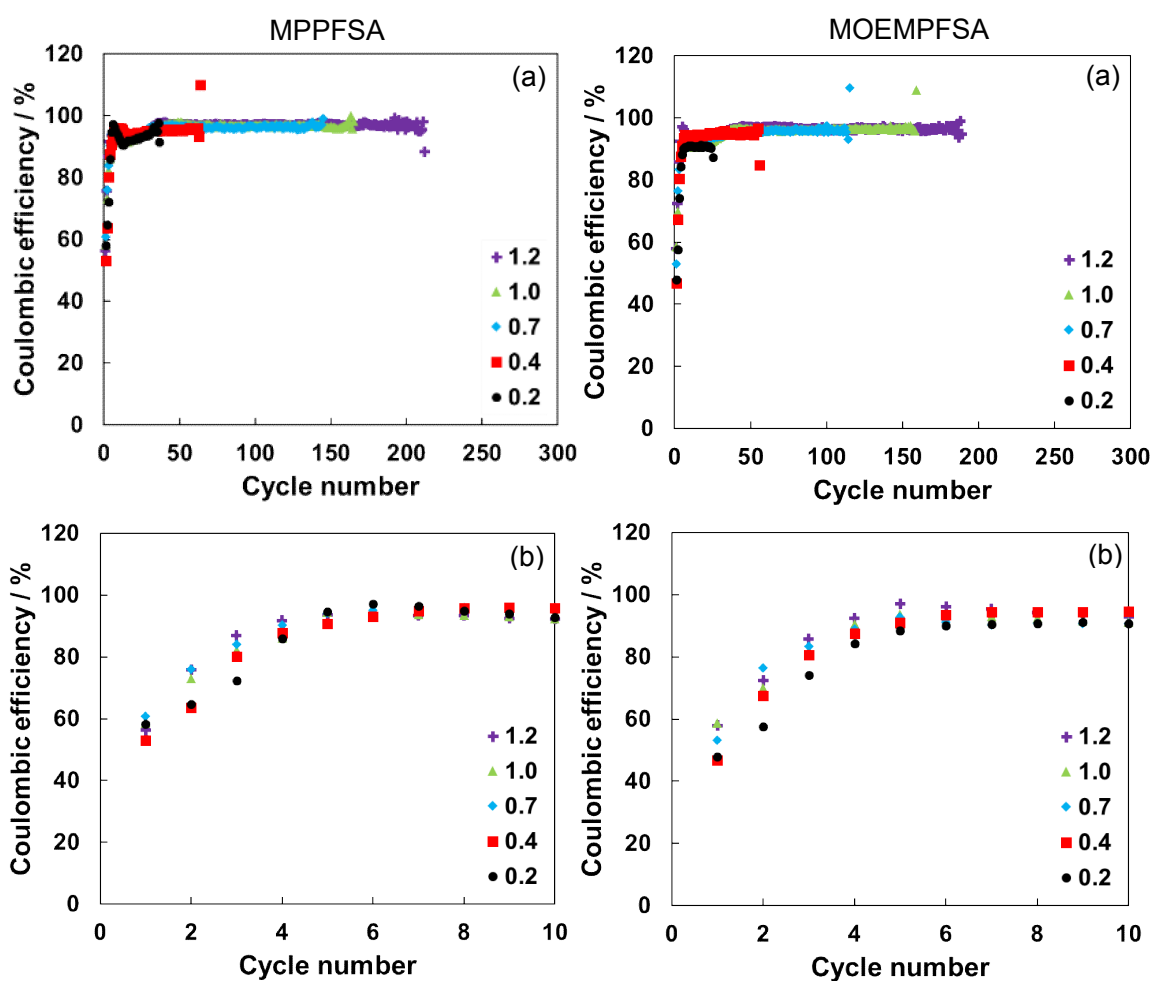


Fig. 3-38 Coulombic efficiency for deposition and dissolution of Li on the Cu electrode in x LiFSA-MPPFSA and MOEMPFSA for $x = 0.2, 0.4, 0.7, 1.0, \text{ and } 1.2$ at $25\text{ }^\circ\text{C}$. Current density: 0.5 mA cm^{-2} , Electric charge: 0.5 C cm^{-2} , Cut-off voltage: $\pm 2\text{ V}$. (b) The enlarged plots from 1st to 10th cycles of (a).

3章 FSA系イオン液体電解液中でLi上に生成するSEIへの電解液組成の影響

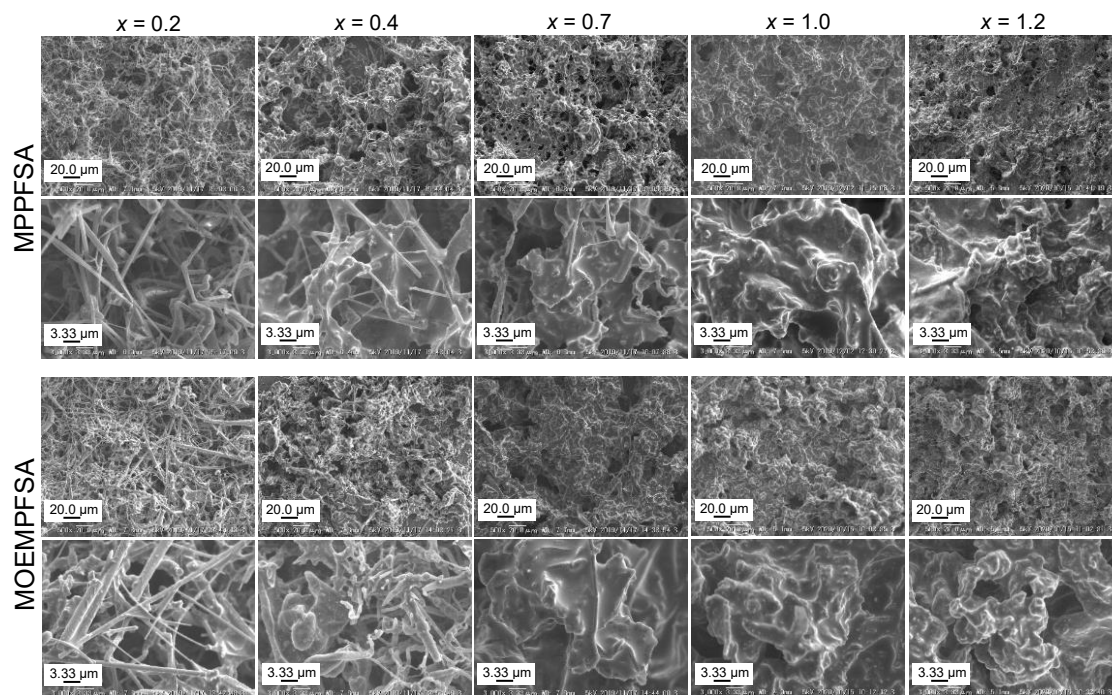


Fig. 3-39 The SEM images of the deposited Li on the Cu electrode in x LiFSA-MPPFSA and MOEMPFA for $x = 0.2, 0.4, 0.7, 1.0,$ and 1.2 at $25\ ^\circ\text{C}$. Current density: $0.5\ \text{mA cm}^{-2}$, Electric charge: $10\ \text{C cm}^{-2}$. The deposition and dissolution of $0.5\ \text{C cm}^{-2}$ Li were conducted prior to the deposition at $0.5\ \text{mA cm}^{-2}$ as a pre-treatment.

3 章 参考文献

1. Z. J. Chen, T. Xue, and J. Lee, *RSC Adv.*, **2**, 10564 (2012).
2. S. Zhang, Z. Chen, X. Qi, and Y. Deng, *New J. Chem.*, **36**, 1043 (2012).
3. Y. Abe, K. Yoshiyama, Y. Yagi, S. Hayase, M. Kawatsura, and T. Itoh, *Green Chem.*, **12**, 1976 (2010).
4. M. Kanakubo, T. Makino, T. Taniguchi, T. Nokami, and T. Itoh, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4**, 525 (2016).
5. P. Bonho[^]te, A. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Graetzel, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
6. H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, and Y. Miyazaki, *Chem. Lett.*, **2000**, 922 (2000).
7. K. Hayamizu, S. Tsuzuki, S. Seki, Y. Ohno, H. Miyashiro, and Y. Kobayashi, *J. Phys. Chem.*, **112**, 1189 (2008).
8. Y. Yoshida, and G. Saito, *Chem. Chem. Phys.*, **13**, 20302 (2011).
9. S. Tsuzuki, K. Hayamizu, S. Seki, Y. Ohno, Y. Kobayashi, and H. Miyashiro, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 9914 (2008).
10. H. Abe, Y. Imai, T. Takekiyo, Y. Yoshimura, and N. Hamaya, *Mater. Sci. Eng.*, **54**, 012003 (2014).
11. M. Matsumiya, M. Ishii, R. Kazama, and S. Kawakami, *Electrochim. Acta.*, **146**, 371 (2014).
12. T. Sato, T. Maruo, S. Marukane, and K. Takagi, *J. Power Sources*, **138**, 253 (2004).
13. Y. Zhao, J. Wang, H. Jiang, and Y. Hu, *J. Mol. Liq.*, **196**, 314 (2014).
14. J. Zhang, S. Fang, L. Qu, Y. Jin, L. Yang, and S. Hirano, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 16633 (2014).
15. S. N. Chavan, A. Tiwari, T. C. Nagaiah, and D. Mandal, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 16116 (2016).
16. H. Kim, D. Q. Nguyen, H. W. Bae, J. S. Lee, B. W. Cho, H. S. Kim, M. Cheong, and H. Lee, *Electrochem. Commun.*, **10**, 1761 (2008).
17. S. N. Chavan, A. Tiwari, T. C. Nagaiah, and D. Mandal, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 16116 (2016).
18. J. Reiter, S. Jeremias, El Pillard, M. Winter, and S. Passerini, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 2565 (2013).
19. G. B. Appetecchi, M. Montanino, M. Carewska, M. Moreno, F. Alessandrini, S. Passerini, *Electrochim. Acta*, **56**, 1300 (2011).
20. J. Reiter, E. Paillard, L. Grande, M. Winter, and S. Passerini, *Electrochim. Acta*, **91**, 101

3 章 FSA-系イオン液体電解液中 で Li 上に生成する SEI への電解液組成の影響

- (2013).
21. Zhou, W. A. Henderson, G. B. Appetecchi, M. Montanino, and S. Passerini, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 13577 (2008).
 22. K. Yoshii, T. Uto, N. Tachikawa, and Y. Katayama, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 19480 (2020).
 23. K. Yoshii, T. Uto, T. Onishi, D. Kosuga, N. Tachikawa, Y. Katayama, *Chemphyschem.*, **22**, 1584-1594 (2021).
 24. F. Wu, Q. Zhu, R. Chen, N. Chen, Y. Chen, Y. Ye, J. Qian, and L. Li, *J. Power. Sources*, **296**, 10 (2015).
 25. J. Zamory, G. A. Giffin, S. Jeremias, F. Castiglione, A. Mele, E. Paillard, and S. Passerini, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 21539 (2016).
 26. K. Fujii, T. Fujimori, T. Takamuku, R. Kanzaki, Y. Umebayashi, and S. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 16 (2006).
 27. Y. Umebayashi, T. Mitsugi, S. Fukuda, T. Fujimori, K. Fujii, R. Kanzaki, M. Takeuchi, and S. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 13028 (2007).
 28. M. Shimizu, H. Usui, K. Matsumoto, T. Nokami, T. Itoh, and H. Sakaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A1765 (2014).
 29. M. Shimizu, H. Usui, and H. Sakaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 5139 (2016).
 30. W. R. Mckinnon, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 364 (1985).
 31. S.-K. Jeong, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *Solid-State Lett.*, **6**, A13 (2003).
 32. S.-K. Jeong, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, **175**, 540 (2008).
 33. Y. Yamada, Y. Takazawa, K. Miyazaki, and T. Abe, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 11680 (2010).
 34. Y. Yamada, M. Yaegashi, T. Abe, and A. Yamada, *Chem. Commun.*, **49**, 11194 (2013).
 35. Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama, and A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5039 (2014).
 36. Y. Yamada, K. Usui, C. H. Chiang, K. Kikuchi, K. Furukawa, and A. Yamada, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 10892 (2014).
 37. S. K. Jeong, H. Y. Seo, D. H. Kim, H. K. Han, J. G. Kim, Y. B. Lee, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *Electrochem. Commun.*, **10**, 635 (2008).
 38. L. Suo, Y. S. Hu, H. Li, M. Armand, and L. Chen, *Nat. Commun.*, **4**, 1481 (2013).
 39. J. Qian, W. A. Henderson, W. Xu, P. Bhattacharya, M. Engelhard, O. Borodin, and J. G. Zhang, *Nat. Commun.*, **6**, 6362 (2015).
 40. H. Yoon, P. C. Howlett, A. S. Best, M. Forsyth, and D. R. MacFarlane, *J. Electrochem. Soc.*, **160** (10), A1629 (2013).
 41. H. Yoon, A. S. Best, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, and P. C. Howlett, *Phys. Chem. Chem.*

3 章 FSA-系イオン液体電解液中 で Li 上に生成する SEI への電解液組成の影響

- Phys.*, **17**, 4656 (2015).
42. K. Matsumoto, E. Nishiwaki, T. Hosokawa, S. Tawa, T. Nohira, and R. Hagiwara, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 9209 (2017).
 43. S. Uchida, U. Imamura, and M. Ishikawa, *Electrochemistry*, **86**(2), 29 (2018).
 44. C. Liu, X. Ma, F. Xu, L. Zheng, H. Zhang, W. Freg, X. Huang, M. Armand, J. Nie, H. Chen, and Z. Zhou, *Electrochim. Acta*, **149**, 370 (2014).
 45. Q. Liu, T. L. Dzwiniel, K. Z. Pupek, and Z. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, **166**(16), A3959 (2019).
 46. X. Gao, F. Wu, A. Mariani, and S. Passerini, *ChemSusChem*, **12**, 4185 (2019).
 47. K. Fujii, H. Hamano, H. Doi, X. Song, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, S. Seki, Y. Kameda, Kaoru. Dokko, M. Watanabe, and Y. Umabayshi, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 19314 (2013).
 48. R. Tatara, K. Ueno, K. Dokko, and M. Watanabe, *ChemElectroChem*, **6**, 4444 (2019).
 49. Y. Katayama, M. Yukumoto, and T. Miura, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**(5), A96 (2003).
 50. P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, and A. F. Hollenkamp, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7** (5), A97 (2004).
 51. P. C. Howlett, N. Brack, A. F. Hollenkamp, M. Forsyth, and D. R. MacFarlane, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A595 (2006).
 52. N. Byrre, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane M. E. Smith, A. Howes, A. F. Hollenkamp, T. Bastow, P. Hale, M. Forsyth, *J. Power Sources*, **184**, 288 (2008).
 53. G. H. Lane, P. M. Bayl, B. R. Clare, A. S. Best, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, and A. F. Hollenkamp, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 21775 (2010).
 54. A. Budi, A. Basile, G. Pletal, A. F. Hollenkamp, A. S. Best, R. J. Rees, A. I. Bhatt, A. P. O'Mullane, and S. P. Russo, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 19789 (2012).
 55. M. Olschewski, R. Gustus, M. Marchewski, O. Hoffit and F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 25969 (2014).
 56. M. Forsyth, G. M. A. Girard, A. Basile, M. Hilder, D. R. MacFarlane, F. Chen, P. C. Howlett, *Electrochim. Acta*, **220**, 609 (2016).
 57. A. Basile, A. I. Bhatt, and A.P. O'Mullane, *Nat. Commun.*, **7**, 11794 (2016).
 58. J. E. Morales-Ugarte, A. Benayad, C. C. Santini, and R. Bouchet, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 21955 (2019).
 59. T. Pathirana, R. Kerr, M. Forsyth, and P. C. Howlett, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 120526 (2020).
 60. I. Weber, J. Kim, F. Buchner, J. Schnaidt, and R. J. Behm, *ChemSusChem*, **13**, 2589 (2020).
 61. N. Serizawa, K. Kitta, N. Tachikawa, and Y. Katayama, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 110560 (2020).
 62. I. A. Shkrob, T. W. Marin, Y. Zhu, and D. P. Abraham, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 19661 (2014)

3 章 FSA-系イオン液体電解液中で Li 上に生成する SEI への電解液組成の影響

63. 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*, **121**, 21087 (2017).
64. G. M. A. Girard, M. Hilder, N. Dupre, D. Guyomard, D. Nucciarone, K. Whitbread, S. Zavorine, M. Moser, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, and P. C. Howlett, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 6719 (2018).
65. K. Periyapperuma, E. Arca, S. Harvey, C. Ban, A. Burrell, D. R. MacFarlane, C. Pozo-Gonzalo, M. Forsyth, and P. C. Howlett, *J. Mater. Chem., A*, **8**, 3574 (2020).
66. K. Periyapperuma, E. Arca, S. Harvey, T. Pathirana, C. Ban, A. Burrell, C. Pozo-Gonzalo, and P. C. Howlett, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 42236 (2020).
67. R. L. Sacci, J. M. Black, N. Balke, N. J. Daudney, K. L. More, and R. R. Unocic, *Nano Lett.*, **15**, 2011 (2015).
68. J. Pan, Y.-T. Cheng, *Phys. Rev. B*, **91**, 134116 (2015).
69. X.-Q. Zhang, X. Chen, R. Xu, X.-B. Cheng, H.-J. Peng, R. Zhang, J.-Q. Huang, and Q. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 14207 (2017).
70. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision C.01* (Gaussian, Inc., Wallingford CT) (2016).
71. K. Yamaguchi, Y. Domi, H. Usui, M. Shimizu, S. Morishita, S. Yodoya, T. Sakata, and H. Sakaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **166** (2), A268 (2019).
72. D. M. Seo, O. Borodin, S.-D. Han, P. D. Boyle, and W. A. Henderson, *J. Electrochem. Soc.*, **159** (9), A1489 (2012).
73. K. Hayamizu, Y. Aihara, H. Nagakagawa, and T. Nukuda, W. S. Price, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19527 (2004).
74. C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl, and H. J. Gores, *J. Chem. Eng. Data.*, **55**, 1784 (2010).
75. K. Yoshii, K. Yamaji, T. Tsuda, K. Tsunashima, H. Yoshida, M. Ozaki, and S. Kuwabata, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 15051 (2013).
76. K. Hayamizu, S. Tsuzuki, and S. Seki, *J. Chem. Eng. Data*, **59**, 1944 (2014).

3 章 FSA-系イオン液体電解液中で Li 上に生成する SEI への電解液組成の影響

77. K. Ueno, H. Tokuda, and M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 1649 (2010).
78. H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. H. Susan, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 6103 (2005).
79. K. Hayamizu, S. Tsuzuki S. Seki, K. Fujii, M. Suenaga, and Y. Umabayashi, *J. Chem. Phys.*, **133**, 194505 (2010).
80. A.S. Best, A. I. Bhatt, and A. F. Hollenkamp, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (8), A903 (2010).
81. F. Single, B. Horstmann, and A. Latz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 17810 (2016).
82. L. Xu, Y. Yang, Z.-W. Hu, and S.-H. Yu, *ACS Nano*, **10**, 3823 (2016).
83. Y. Yamada, and A. Yamada, *J. Electrochem. Soc.*, **164** (14), A2406 (2015).
84. B. P. Vinayan, Z. Z.-Karger, T. Diemant, V. S. K. Chakravadhanula, N. I. Schwarzburger, M. A. Cambaz, R. J. Behm, C. Kubel, and M. Fichtner, *Nanoscale*, **8**, 3296 (2016).
85. S. Shiraishi, K. Kanamura, and Z.-I. Takehara, *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 869 (1999).

4 章 結論

本研究によって得られた知見を以下に示す.

4-1 各種電解液中における Ni 電極上の LiPON 薄膜について

スパッタ法により作製した Ni 電極上の LiPON 薄膜はアモルファス構造であり, 各種電解液中において, LiPON 薄膜を Ni 電極上に被覆することにより, Li 析出溶解反応の際の電解液の分解が抑制され, Li の析出溶解も LiPON 薄膜を介して可能であった. 金属 Li は電極/LiPON 薄膜界面に析出しており, LiPON 薄膜を Ni 電極に被覆した場合, 時間経過での電解液の分解に由来した電極の質量増加が抑制された. これらの結果より, LiPON 薄膜がイオン液体, 溶媒和イオン液体および有機電解液などの電解液中において, 人工 SEI として機能することが示され, 実際の電解液の分解により生成する理想的な SEI についても, Li は SEI/電極界面に析出し, SEI により電解液と析出した Li との反応が抑制されていると考えられる (Fig. 4-1).

4-2 LiPON 薄膜のインピーダンス

1 M LiTfSA/BMPTfSA 中において, LiPON 薄膜被覆 Ni 電極を用いたインピーダンス測定で得られたナイキストプロット上の半円の直径は, LiPON 薄膜の厚みが厚くなるに従い大きくなった. フィッティング結果から, LiPON 薄膜の厚みが厚くなるに従い, 抵抗は増加し, 静電容量が減少したことから, 得られた半円は主に LiPON 薄膜に由来した成分であり, LiPON 薄膜がナイキストプロット上において半円の軌跡を示すことが示された. LiPON 薄膜の厚みは電位に依らず変化しないため, LiPON 薄膜の静電容量は電位依存性を示さなかったと考えられる. 更に, LiPON 内には空間電荷層が生成する可能性があることが報告されていることと, 今回の検討で得られた LiPON の抵抗は, 電位が負になるに従い減少したことから, LiPON の Li^+ 伝導率は電位により変化しており, Li^+ キャリア濃度が, 電位が負になるに従い増加していることが明らかになった. LiPON 薄膜内の Li^+ を収容可能なサイトなどに電解液から Li^+ が入り込むことにより, 電位が負になった際の電極/LiPON 界面の過剰な負電荷を補っていると考えられる (Fig. 4-2). アモルファス構造の LiPON 以外の無機化合物においても, 空間電荷層が生成する可能性があることから, Li^+ を収容可能なサイトが存在すれば, 結晶質などの Li^+ 伝導体でも同様のインピーダンスの電位依存性が観測される可能性があると考えられる.

4-3 電解液の分解により生成した SEI のインピーダンス

電解液の分解により Ni 電極上に生成した SEI についても, 過去の報告同様に, ナイキストプロット上において半円の軌跡を示した. イオン液体 1 M LiTfSA/BMPTfSA の分解によ

り生成した SEI については, LiPON 薄膜同様, 静電容量は電位に依存せず, SEI 抵抗は電位が負になるに従い減少した. 1 M LiTfSA/BMPTfSA の分解により生成した SEI の厚みは今回用いた LiPON 薄膜よりも薄いと考えられ, 空間電荷層が生成する可能性があることから, 電解液の分解により生成した SEI においても, 電極電位が負になった際の電極/SEI 界面の過剰な負電荷は SEI 内に電解液から Li^+ を取り込むことにより補っていると考えられる. 電極電位変化時の SEI 抵抗の変化量は, SEI 中と電解液中に含まれる Li^+ キャリア濃度の差の影響を受けると考えられ, LiPON 薄膜中の Li^+ キャリア濃度と比較し, 1 M LiTfSA/BMPTfSA 中で生成した SEI においては, SEI 中と電解液中の Li^+ キャリア濃度の差が小さかったため, LiPON 薄膜の抵抗の電位変化量よりも小さくなったと考えられる. $[\text{Li}(\text{G4})]\text{TfSA}$ 中で生成した SEI については, 電解液中の Li 塩濃度が 1 M LiTfSA/BMPTfSA よりも高く, SEI 中に含まれる Li^+ キャリア濃度が高くなったこと, および静電容量から推測される SEI 厚みも 1 M LiTfSA/BMPTfSA 系の SEI よりも薄いと考えられることから, 1 M LiTfSA/BMPTfSA 系と比較して SEI 抵抗が小さく, Li^+ キャリア濃度変化の影響が小さくなったため, SEI 抵抗の電位依存性が観測されなかったと考えられる. 有機電解液 1 M $\text{LiClO}_4/\text{EC} + \text{DMC}$ 系においても, SEI の静電容量と抵抗どちらについても電位依存性は観測されなかった. SEI の静電容量の比較から, 他のイオン液体電解液由来の SEI よりも有機電解液中で生成した SEI は薄いと考えられ, それにより SEI 抵抗も他の系の SEI よりも低い値となったと考えられる. 一方で, SEI 抵抗の電位依存性が観測されなかったことについては, 有機電解液中で生成した SEI 中の Li^+ キャリア濃度は, 同じ Li 塩濃度の 1 M LiTfSA/BMPTfSA 中で生成した SEI よりも十分高く, Li^+ キャリア濃度の電位変化による影響が小さかったと考えられ, イオン液体中と有機電解液中で生成する SEI の構造の違いを示唆していると考えられる. SEI 中の Li^+ キャリア濃度が電位に依存して変化していることが示唆されたことから, 電極表面上に生成する SEI の組成は一定ではなく, 電池の充放電反応においても SOC (State of charge) などにより, SEI のインピーダンスおよび組成は変化していると考えられる (Fig. 4-3).

4-4 Li 塩濃度および有機カチオン中エーテル酸素の電解液物性への影響

$x\text{LiFSA-MPPFSA}$ および MOEMPFSA の Raman スペクトルの解析から, フリーな FSA^- は Li 塩濃度増加と共に減少し, Li 塩高濃度領域では monodentate FSA^- よりも bidentate FSA^- が支配的に存在していると考えられる. また, $x\text{LiFSA-MPPFSA}$ と MOEMPFSA 系で Li 塩濃度に対する Raman スペクトルの変化挙動はほとんど変わらなかったことから, 有機カチオン中のエーテル酸素原子の Li^+ と FSA^- の配位状態への影響はほとんどないことが示唆された. イオン液体物性については, Li 塩濃度増加に伴い, 電解液中にフリーな FSA^- よりも嵩高い $[\text{Li}(\text{FSA})_3]^{2-}$ や $[\text{Li}(\text{FSA})_2]^-$ などの化学種が増加すると考えられることから粘性率が増加し, Li 塩濃度増加に伴いイオン液体中の伝導化学種が減少したことが伝導率低下の要因であると考えられる. 密度については, 単位体積当たりの FSA^- の存在数が $[\text{Li}(\text{FSA})_3]^{2-}$ および $[\text{Li}(\text{FSA})_2]^-$ などの化学種の形成により増加したことが, Li 塩濃度増加に伴い密度が増加した

要因であると考えられる。xLiFSA-MPPFSA と MOEMPFSFA 系でほとんど物性に違いが見られなかった要因としては、カチオンのモル体積のシミュレーションより、MPP⁺と MOEMP⁺でモル体積が同程度であったことが要因であると考えられる(Fig. 4-3).

4-5 電解液組成の SEI インピーダンスおよび SEI 組成への影響

Li 対称セルを用いた交流インピーダンス測定では、xLiFSA-MPPFSA と MOEMPFSFA 系どちらについても、SEI 由来と考えられる半円がナイキストプロット上に得られ、SEI の静電容量は Li 塩濃度と時間経過に依存しなかったことから、セル組直後に Li 電極上の SEI の厚さ方向の成長は完了しており、SEI 厚みは Li 塩濃度と時間経過にほとんど依存していないことが示唆された。SEI 厚みが Li 塩濃度でほとんど変わらないとすると、SEI 中の Li⁺キャリア濃度が増加したことが、SEI 抵抗が Li 塩濃度増加に伴い低下した要因であると考えられ、時間経過の際に SEI 抵抗が増加したことについては、電解液の分解生成物の生成により、SEI 中の Li⁺キャリア濃度低下および移動度低下により Li⁺伝導率が低下したことが要因であると考えられる。また、xLiFSA-MOEMPFSFA の SEI 抵抗の方が xLiFSA-MPPFSA よりも小さかったことから、xLiFSA-MOEMPFSFA 由来の SEI 中では、解離した Li⁺の生成促進や電解液の分解が抑制されている可能性が考えられる。

Cu 上に析出した Li 表面の XPS 分析では、F 1s, N 1s, S 2p, O 2s, および C 1s にイオン液体に由来するピークが観測されたことから、Li 上の SEI にはイオン液体が含まれていることが示唆された。また、電解液中の Li 塩濃度が高くなるに従い、SEI 中に含まれる LiF や LiOH などの FSA⁻由来の成分の存在比が増加したことから、SEI の組成は電解液組成を反映していると考えられる。xLiFSA-MPPFSA および MOEMPFSFA で得られたそれぞれの化合物の存在比の LiFSA 濃度に対する変化はほとんど変わらず、生成した分解生成物種への有機カチオン側鎖中のエーテル酸素の影響はないと考えられる。一方で、SEI 最表面でイオン液体の分解生成物が検出されたことから、Li 最表面で生成した分解生成物は SEI 中を拡散可能であると考えられ、Li 対称セルを用いたインピーダンス測定と XPS による分析から、SEI はイオン液体を含有した粘性相またはゲル状の相であり、SEI 中で生成した分解生成物が SEI 中に溶解または分散することにより、Li⁺キャリアの濃度および移動度が下がっていると考えられる(Fig. 4-3).

4-6 電解液組成の Li 析出溶解サイクルへの影響

Cu 電極上での Li 析出溶解反応では、析出溶解サイクル特性および析出溶解のクーロン効率は Li 塩濃度が増加するに従い改善した。析出溶解のサイクル特性は、xLiFSA-MPPFSA と MOEMPFSFA 系でほとんど変わらず、Li 塩濃度が高くなるに従い、Li の析出形態が塊状になっていたことから、Li 析出溶解のサイクル安定性については、Li の析出形態の影響が支配的であると考えられる。Li 電極表面上の SEI の Li⁺伝導率分布に偏りがある場合、イオン伝導率の高いところから Li が成長し、デンドライトやウィスカー状の Li が生成すると考えられる

が, Li 塩濃度が高くなるに従い, SEI の Li⁺伝導率が高くなり, 伝導率分布が小さくなったことが, デンドライトやウィスカー状 Li の析出が抑制された要因であると考えられる (Fig. 4-4).

4-7 今後の展望

今回の検討においては, イオン液体電解液で生成する SEI と比較し, 有機電解液中で電極表面上に生成する SEI は薄く, 電解液中の Li 塩濃度が同じ場合でも SEI 中に含まれる Li⁺キャリア濃度が高いことが示唆されたが, イオン液体由来と有機電解液由来の SEI でそのような物性に違いが現れる要因は明らかになっていない. 一方で, 過去に報告されている電解液中の Li 塩濃度以外にも, イオン液体の有機カチオン側鎖中のエーテル酸素原子が SEI の性質に影響を与えることが明らかになり, 有機カチオン側鎖に含まれる原子の SEI の性質への影響も大きいと考えられる. エーテル酸素原子を 2 つ以上含む 1-((2-methoxyethoxy)methyl)-1-methylpyrrolidinium (MEMMP⁺) や 1-(2-(methoxymethoxy)ethyl)-1-methylpyrrolidinium (MOMOEMP⁺)などの有機カチオンでは, 今回用いた有機カチオン側鎖中にエーテル酸素を 1 つ含有している場合よりも, 有機カチオン側鎖中のエーテル酸素原子が SEI 中に取り込まれることによる SEI 中の Li⁺キャリアの解離や SEI の電解液分解抑制が更に促進される可能性も考えられる. 一方で, 側鎖に窒素原子を含んでいる 1-(3-aminopropyl)-1-methylpyrrolidinium (APMP⁺)など, エーテル酸素原子以外の原子を側鎖に含んだ有機カチオン種の SEI 組成への影響などについては, ほとんど検討が行われていないと考えられる. 電解液の構成イオンに含まれる原子などの種類を変えることにより, SEI の性質や組成がどのように変化するかを更に検討することで, SEI に影響を与える原子種などの因子を明らかにすることができると考えられ, イオン液体由来の SEI の本質や有機電解液由来の SEI との違いの理解には重要な知見となってくると考えられる (Fig. 4-5).

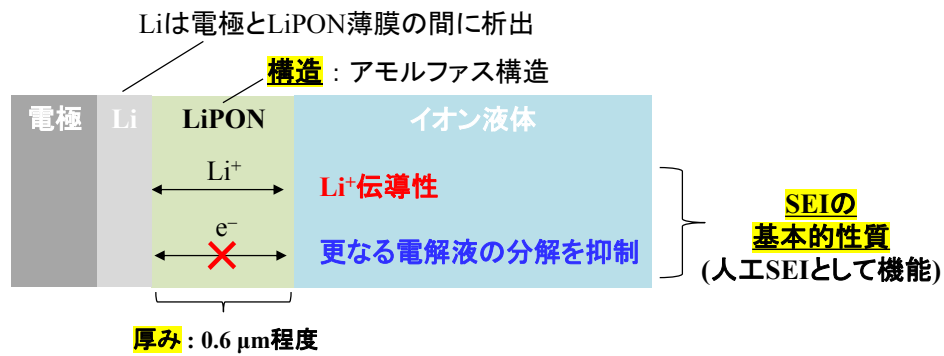


Fig. 4-1 電極表面上の LiPON 薄膜の性質.

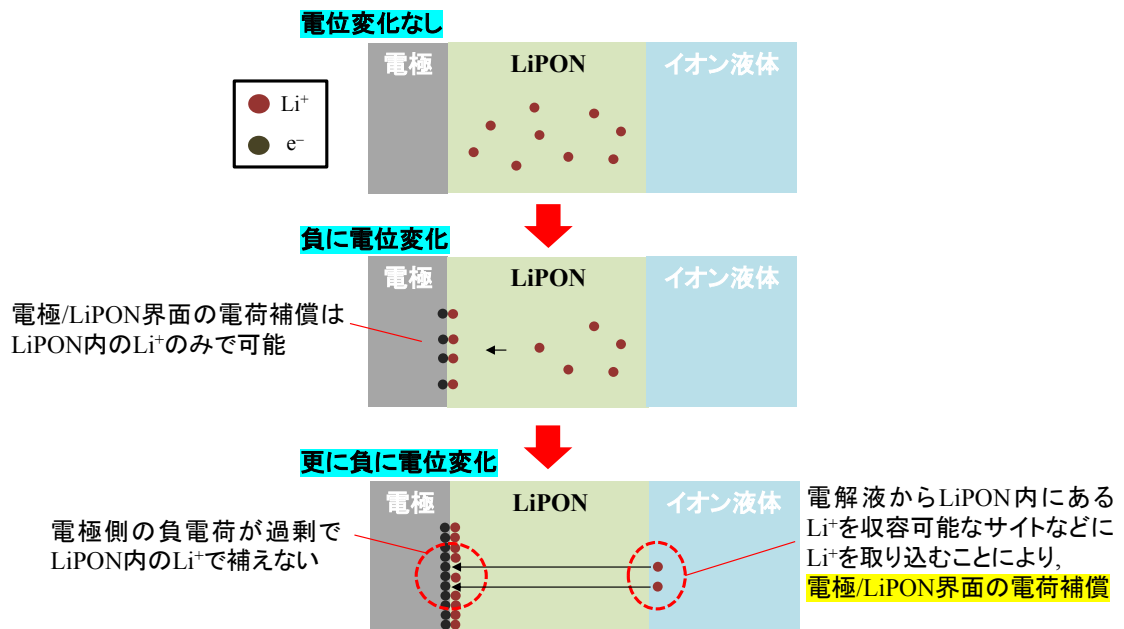


Fig. 4-2 LiPON 薄膜由来のインピーダンスの電位依存性.

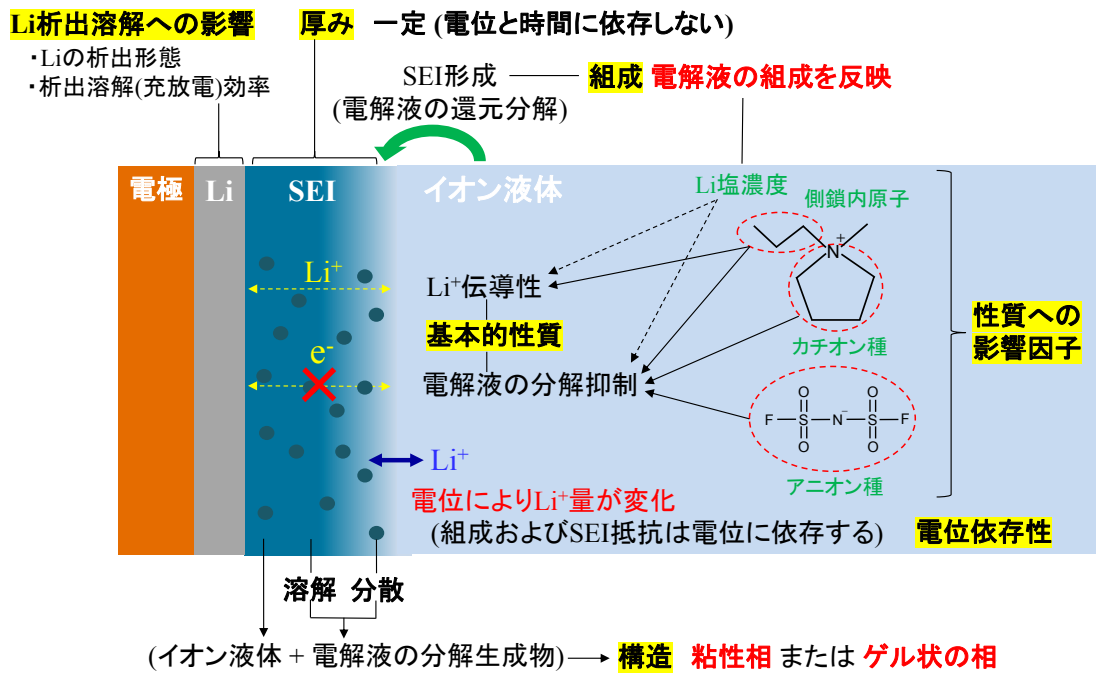


Fig. 4-3 今回の検討で得られたイオン液体中で生成するSEIに関するまとめ.

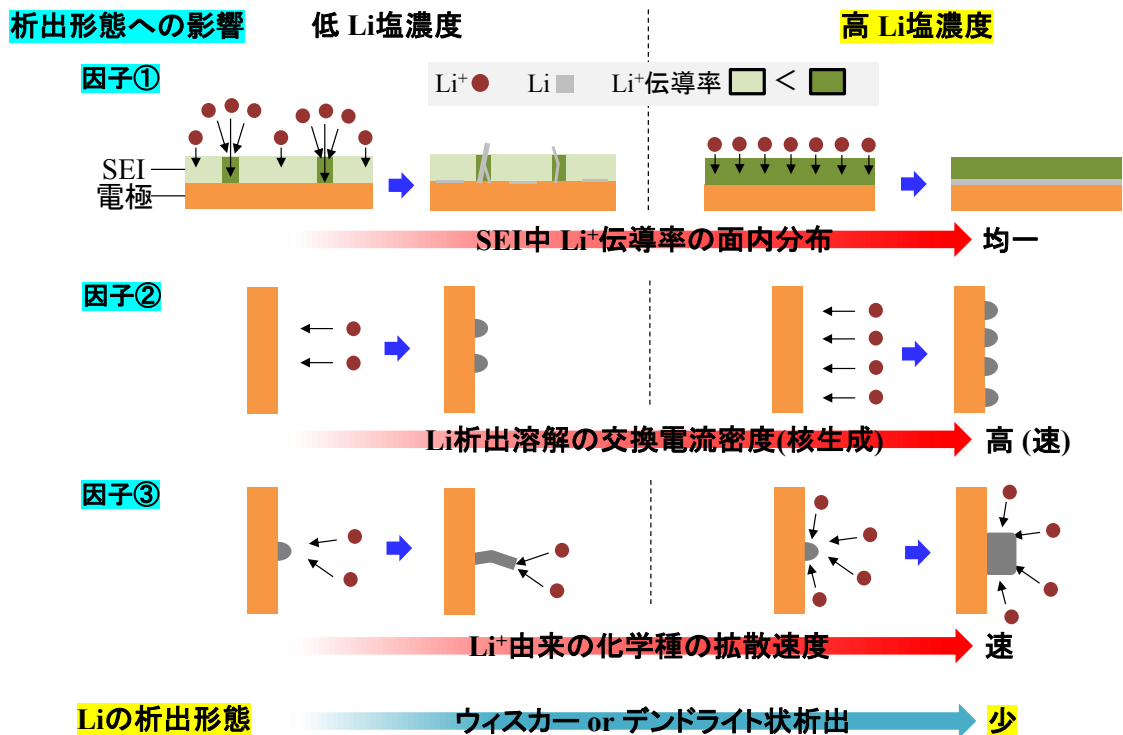


Fig. 4-4 Liの析出形態に影響を与える因子.

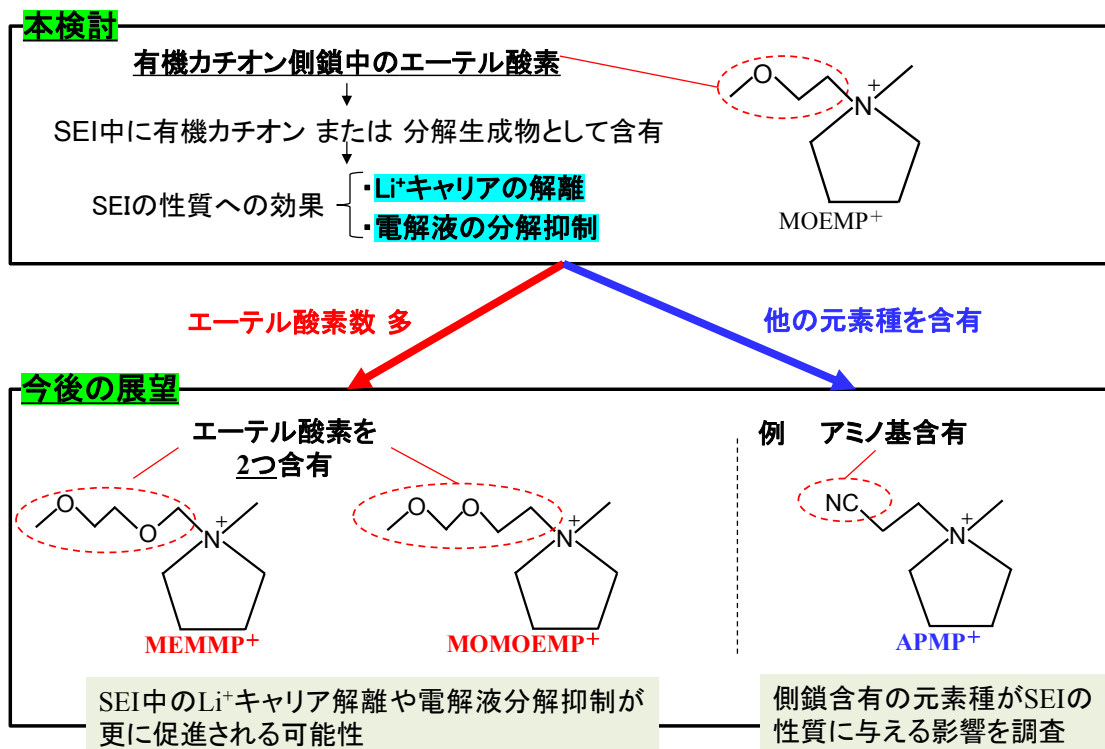


Fig. 4-5 今後の展望 (SEIの性質に影響を与える可能性がある有機カチオン種).

本論文に関する研究発表

学術論文発表

1. R. Furuya, N. Tachikawa, K. Yoshii, Y. Katayama, and T. Miura, "Deposition and Dissolution of Lithium thorough Lithium Phosphorus Oxynitride Thin Film in Some Ionic Liquids", *Journal of The Electrochemical Society*, **162**(9), H634-H637, (2015).
2. R. Furuya, T. Hara, T. Fukunaga, K. Kawakami, N. Serizawa, and Y. Katayama, "Deposition and Dissolution of Lithium in 1-Methyl-1-methoxyethylpyrrolidinium Bis(fluorosulfonyl)amide Ionic Liquid Electrolyte with Different Compositions", *Journal of The Electrochemical Society*, **168**, 100516, (2021).
3. R. Furuya, N. Serizawa, and Y. Katayama, "Potential Dependence of the Impedance of Solid Electrolyte Interphase in Some Electrolytes", *Electrochemistry*, **90**, 057002 (2022).

国際会議発表

1. R. Furuya*, Y. Katayama, and T. Miura, "Deposition and dissolution of Lithium through Lithium Phosphorus Oxynitride Thin Film in Some Ionic Liquids", 226th Meeting of The Electrochemical Society, Cancun, Mexico, October 5-9, (2014).
2. R. Furuya*, T. Hara, T. Fukunaga, K. Kawakami, N. Serizawa, and Y. Katayama, "Characterization of Solid Electrolyte Interphase on Some Electrodes in the Bis(fluorosulfonyl)Amide Anion-Based Ionic Liquids with Different Li Salt Concentrations", Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2020 (PRiME2020, Online), October 4-9, (2020).

国内学会発表

1. 古谷亮太*, 片山 靖, 美浦 隆, 「イオン液体電解液中における LiPON 被覆電極上でのリチウム析出・溶解反応」第 80 回電気化学会, 仙台, 2013 年 3 月.
2. 古谷亮太*, 片山 靖, 美浦 隆, 「イオン液体電解液中におけるリン酸リチウムオキシナイトライド被覆ニッケル電極におけるリチウム析出・溶解挙動」第 81 回電気化学会, 大阪, 2014 年 3 月.
3. 片山 靖*, 古谷亮太, 美浦 隆, 渡邊正義, 「リチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミド・グライム溶媒和イオン液体中における金属リチウムの安定性の評価」第 81 回電気化学会, 大阪, 2014 年 3 月.
4. 古谷亮太*, 芹澤信幸, 片山 靖, 原 富太郎, 福永孝夫, 河上清源, 「リチウム塩濃度の異なるイオン液体電解液を用いたリチウムイオン電池の充放電特性」第 86 回電気化学会 2019 年 3 月.

5. 古谷亮太*, 原 富太郎, 福永孝夫, 河上清源, 芹澤信幸, 片山 靖, 「[N(FSO₂)₂]⁻系イオン液体-電極界面に形成する被膜のキャラクタリゼーション」第 87 回電気化学会, 2020 年 3 月.
6. 古谷亮太*, 原 富太郎, 福永孝夫, 河上清源, 芹澤信幸, 片山 靖, 「エーテル酸素原子を含むビス(フルオロスルホニル)アミドイオン液体電解液中でリチウム上に生成する固体電解質界面相の解析」第 62 回電池討論会, 2021 年 11 月.

その他の論文

1. N. Tachikawa, R. Furuya, K. Yoshii, M. Watanabe, and Y. Katayama, “Deposition and Dissolution of Lithium through Lithium Phosphorus Oxynitride Thin Film in Lithium Bis(trifluoromethylsulfonyl) amide-Glyme Solvate Ionic Liquid”, *Electrochemistry*, **83**(10), 846-848, (2015).

謝辞

本論文は、著者が慶應義塾大学大学院電気化学研究室所属の間に行った研究成果をまとめたものである。研究を進めるにあたり、関わった全ての方々に御礼申し上げます。

本研究の一部は、財団法人加藤化学振興会および慶應義塾大学先端科学研究センター(KLL)の助成により行われた。また、日清紡ホールディングス株式会社より試薬の一部をご提供頂いた。ご支援頂いた関係者の方々に感謝いたします。

片山靖教授には、学部・修士課程時代からご指導頂き、研究に関する多くのことをご教授頂きました。本職での仕事をしながら博士課程の学位論文をまとめることができたのは、片山先生に非常にご丁寧にご指導頂けたおかげです。厚く御礼申し上げます。

芹澤信幸専任講師には、社会人博士課程を修了された先輩として多くのご相談や研究に関するアドバイスなどを頂きました。ご指導頂いたこと、心より感謝いたします。

在職での博士課程への進学を認め、大学で学ぶ機会を下さりましたエリーパワー株式会社の吉田博一会長、小川哲司社長、河上清源副社長にも、厚く御礼申し上げます。また、仕事を続けながら博士課程に在学することは、福永孝夫センター長、杉山秀幸副センター長、原富太郎副センター長をはじめとした技術開発センターの方々のご理解と多大なご支援により、実現することが出来ました。他の方々含め、会社の多くの方からご支援頂いたこと、心より感謝申し上げます。

最後に、私をどんな時でも応援し、支え、温かく見守ってくれた家族全員に感謝の意を表し、本論文の締めくくりといたします。

2022年5月18日

古谷亮太