

電気化学 VSFG 分光法による

リチウムイオン電池正極モデル界面のその場観察

(¹ 理研 田原分子分光; ² 理研 光量子光学領域超高速分子計測研究チーム;

³ JST さきがけ、⁴ : 物質・材料研究機構)

○二本柳聡史^{1,2,3}、西川慶⁴、田原太平^{1,2}

Electrochemical vibrational sum frequency generation spectroscopic study of model lithium ion battery interface

(¹ Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN; ² Ultrafast Spectroscopy Research Team, RIKEN center for Advanced Photonics, RIKEN; ³ JST PREST; ⁴ NIMS)

○S. Nihonyanagi^{1,2,3}, K. Nishikawa⁴ and T. Tahara^{1,2}

【序】

リチウムイオン電池は、市販の二次電池の中でもっとも高いエネルギー密度を有し、様々な用途に応用されている。この電池は、主として負極（おもに炭素）、電解液（カーボネート系溶媒とリチウム塩）、正極（LiCoO₂ などの遷移金属酸化物）から構成される。そして、層構造を有する負極と正極の間をリチウムイオンが脱離・挿入することにより充放電が実現される。この電池反応から得られる高い起電力はこの電池の大きな魅力の一つであるが、同時にこれは、副反応として溶媒分子の分解を引き起こすという問題も内包している。特に負極では溶媒の還元反応が顕著であるが、エチレンカーボネートを溶媒として用いると、初期充電時においてこの分解生成物が安定な皮膜を形成し、これがさらなる溶媒の分解反応を抑制していることがよく知られている¹。一方、正極においては、負極ほど顕著でないものの、充電時に酸化分解が起こるが、その生成物は放電時に界面から離れていくというモデルが電位変調赤外分光測定などを基に提案されている²。リチウムイオン電池の耐久性や安全性のさらなる向上のためには、このような副反応を精密に制御することが必須であり、そのためには界面における溶媒分子や生成物さらには添加剤^{3,4}の構造や配向を分子レベルで詳細に理解することが求められている。

偶数次非線形分光法には界面分子のスペクトルを選択的に測定できるという特長があり、中でも振動和周波発生 (VSFG) 分光法は界面の振動スペクトルを測定する方法として有用である。これまでに叶らが VSFG を用いて LiCoO₂ 透明薄膜と電解液の界面について開回路電位において溶媒分子の特異的吸着構造を報告している^{5,6}。本研究では、リチウムイオン電池の典型的な正極材料である LiCoO₂ 薄膜電極とカーボネート系電解液の界面における分子吸着構造の詳細およびその電位依存性を明らかにすることを目的として、電気化学 VSFG を用いてその場測定を試みた。

【実験】VSGF 測定は主としてホモダイン検出で行った。パルス光源としては一体型再生増幅器 (Spectra Physics, Solstice: 1kHz, 3.5 mJ, ~100 fs) を用いた。その出力のおよそ 2/3 を用いて光パラメトリック増幅器および差周波発生 (Spectra Physics, TOPAS-Prime & DFG I) を励起し、中赤外光 ω_2 パルスを得た。残りの基本波はバンドパスフィルターにより線幅 約 1 nm (15 cm^{-1}) に狭帯域化し、VSGF 測定の可視光 ω_1 パルスとして用いた。 ω_1 と ω_2 の入射角はそれぞれ 60 度と 40 度である。SFG 光は長波長カットフィルターで ω_1 光を除去したあとに、分光器と CCD (Andor, Newton) を用いてマルチチャンネル検出した。SFG 光, ω_1 光, および ω_2 光の偏光はそれぞれ s-, p-, s-偏光である。試料である LiCoO₂ 薄膜は、CaF₂ 基板上に 50 nm スパッタ成膜し、600°C でアニールした。電気化学測定の対極と参照極はともに銅リードに金属リチウム箔 (本城金属) をつけたものである。電解液は 1 M LiBF₄ を含む Ethylene carbonate (EC) : Ethylmethylcarbonate (EMC) = 1 : 3 混合液 (キンダ化学) を用いた。

【結果と考察】

膜厚 50 nm の透明薄膜電極を用いて内部反射の配置で電気化学 VSGF 測定を行った。充電前には溶媒のカルボニル伸縮に由来すると思われるバンドが観測された。充電すなわち電極電位をより正にすると電極とカルボニルの相互作用が増加し、これらのバンドが増大することが期待される。しかしながら、実際にはこれらのバンドは電極電位を 4.0 V vs. Li/Li⁺程度まで正に掃引してもほとんど形を変えず、全体の強度が減少した。このことから溶媒分子の吸着配向は開回路電位ですでに飽和している可能性がある。また、SFG 強度の減少は充電により赤外光の透過率が低下したためと考えられる⁷。外部反射の測定結果と合わせて報告する。

References ;

- (1) Balbuena, P. B.; Wang, Y. *Lithium-Ion Batteries, Solid-Electrolyte Interphase*; Imperial College Press: London, 2004.
- (2) Matsui, M.; Dokko, K.; Kanamura, K. *J. Power Sources* **2008**, *177*, 184.
- (3) Aurbach, D.; Markovsky, B.; Rodkin, A.; Levi, E.; Cohen, Y. S.; Kim, H. J.; Schmidt, M. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 4291.
- (4) Matsui, M.; Dokko, K.; Akita, Y.; Munakata, H.; Kanamura, K. *J. Power Sources* **2012**, *210*, 60.
- (5) Liu, H.; Tong, Y.; Kuwata, N.; Osawa, M.; Kawamura, J.; Ye, S. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20531.
- (6) Yu, L.; Liu, H.; Wang, Y.; Kuwata, N.; Osawa, M.; Kawamura, J.; Ye, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5753.
- (7) Rubin, M.; von Rottkay, K.; Wen, S. J.; Ozer, N.; Slack, J. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1998**, *54*, 49.