

表面プラズモン共鳴吸収分光を用いた 金属リチウム二次電池負極動作のオペランド検出法の開発

In operando detection of the negative electrode reaction in Li-metal secondary batteries
by surface plasmon resonance spectroscopy

産総研 ○橘田 晃宜, 村井 健介, 吉井 一記, 佐野 光

AIST ○Mitsunori Kitta, Kensuke Murai, Kazuki Yoshii and Hikaru Sano

E-mail: m-kitta@aist.go.jp

【はじめに】

2050 年のカーボンニュートラルの実現に向けて、より高いエネルギー密度を有する、“金属リチウム二次電池”の実用化が急がれている。その開発においては、負極表面における金属リチウムの核発生や核成長といった、充電動作の極初期過程を調査することが極めて重要である。本研究で我々は、表面プラズモン共鳴吸収分光法 (SPRS) が、非破壊且つ極めて表面敏感であることに着目し、本原理を用いた、金属リチウム二次電池の充電過程の高感度オペランド検出法を提案する。

【実験】

電気化学測定と分光測定を同時に実現するための電気化学 SPRS 測定セルを独自に設計した。支持塩として LiPF_6 を炭酸プロピレンに溶解させた、濃度 $1 \text{ mol (dm}^{-3}\text{)}$ 電解液を実験に用いた。対極には金属リチウム箔 (Li_{CE}) を、作用極には Cu を真空蒸着させたガラス基板を用いた。電気化学測定は 2 mV sec^{-1} の掃引速度、 $-0.3 \text{ V} \sim 3.0 \text{ V vs. Li}_{\text{CE}}$ の電位範囲で Cyclic-Voltammetry 測定を行った。分光測定はファイバー型分光器を用いて行い、露光時間 1 秒で 10 秒ごとにスペクトルの連続取り込みを行った。

【結果と考察】

図 1 には種々の充電電位で取得した SPR スペクトルの一例を示した。充電電位 -0.02 V から -0.06 V までは変化がないが、 -0.08 V 以降で急激な変化が見られた。変化が観察された -0.08 V の充電電位は、金属リチウム 2 ~ 3 原子層分の析出に相当することが、対応する電流値から見積もられた。すなわち、本手法によって金属リチウム析出を原子レベルの感度で検出可能なことが示された。

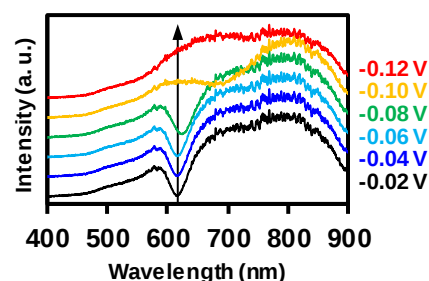


Fig. 1 SPRS spectra acquired at each charge state vs. Li_{CE} .