

S17012

## 軟 X 線吸収分光法を用いたリチウム空気電池正極反応機構の解明

Reaction mechanism analysis of lithium-air battery cathode  
by soft X-ray absorption spectroscopy山本 健太郎<sup>a</sup>, 周 瑩瑩<sup>a</sup>, 内本 喜晴<sup>a</sup>, 中西 康次<sup>b</sup>, 太田 俊明<sup>b</sup>  
Kentaro Yamamoto<sup>a</sup>, Yingting Zhou<sup>a</sup>, Yoshiharu Uchimoto<sup>a</sup>, Koji Nakanishi<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup><sup>a</sup>京都大学大学院人間・環境学研究科, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター  
<sup>a</sup>Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University,  
<sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: yamamoto.kentaro.4e@kyoto-u.ac.jp

リチウム空気電池の空気極における酸素還元反応では電解液によって、その機構が異なることが知られているが、析出物の電子構造解析は十分になされていない。本研究では O-K 吸収端の X 線吸収分光法により、種々の電解液中での Li 空気電池の空気極における放電生成物の解析を行った。電解質の溶質と溶媒によって主生成物である  $\text{Li}_2\text{O}_2$  と副反応生成物である  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の量が変化することが明らかとなった。

Although the mechanism of oxygen redox reaction (ORR) in Li-Air batteries is influenced by kind of electrolytes, the electronic structure of the deposited products is not understood clearly. In this study, we analyzed the electronic structure of the deposited products in various electrolytes using soft X-ray absorption spectroscopy in O K-edge energy region. The amount of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , which are main product and side reaction product, respectively during the ORR, changed by kind of salts and solvents.

**Keywords:** Li-air battery, cathode, soft X-ray absorption spectroscopy

### 背景と研究目的

リチウムイオン二次電池はパソコン・携帯電話のポータブルデバイスを超えて、自動車用および定置用の大型蓄電デバイスへの用途拡大が進んでいる。近年は世界的なシェア獲得争いが顕著であり、我が国の地位を確固たるものにするべく、研究開発が産官学連携で進められている。開発課題として、特にリチウムイオン電池の高容量化が至上命題であり、その中でも容量を制限している正極材料の革新が必須である。しかしながら、リチウムイオン二次電池の商用化から25年となる現在でも、3d遷移金属を用いた酸化物が主流であり、正極材料の理論エネルギー密度は向上していないのが現状である。蓄電デバイスのエネルギー密度を飛躍的に向上させるためには従来のリチウムイオン電池とは異なる動作原理の電池系が必要となる。

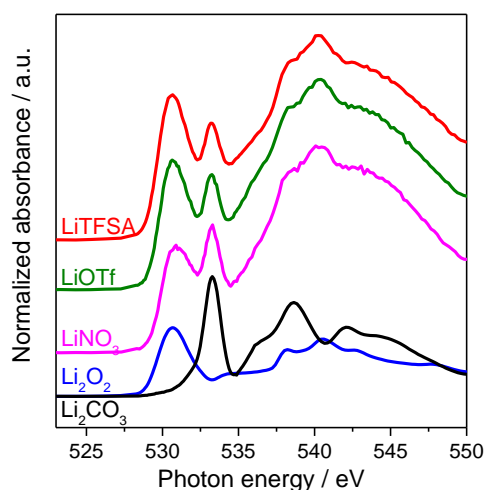
リチウム空気二次電池は高いエネルギー密度 ( $5200 \text{ Wh/kg-Li}_2\text{O}_2$ ) を有していることから次世代の電池系として期待されている。しかし、サイクル特性が悪い、酸素の酸化反応時 ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ 溶解反応時) の分極が大きいなどの課題があり、実用化には至っていない。これらの問題を解決するためには酸素の還元反応 ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ 生成反応) と酸化反応のメカニズムを明らかにする必要がある。近年、リチウム空気二次電池中の電解液の溶媒のドナー数によって酸素還元過程が変化するという報告がなされている[1]。しかしながら、析出物の電子構造の溶媒依存性は明らかになっていない。また電解液中のリチウムイオンの溶媒和構造は溶媒とアニオンの両方の相互作用によって決まるため、アニオンも酸素還元過程に影響を与えていると考えられるが、その関係性は明らかになっていないのが現状である。本課題では種々の電解液中での初回放電過程における酸素還元反応析出物の電子構造を軟X線吸収分光法により解析し、電気化学特性との相関性を明らかにすることを目的とする。

## 実験

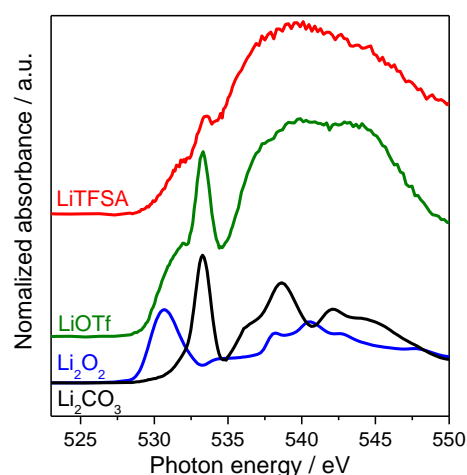
放電測定には三極式の電気化学セルを用いた。電解液の溶質には Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (LiTFSA)、Lithium Trifluoromethanesulfonate (LiOTf)、LiNO<sub>3</sub>を用い、溶媒には Dimethyl sulfoxide (DMSO)、Acetonitrile (AN)を用いた。電解液の濃度はそれぞれ 1 M とした。作用極には Au を蒸着した Si 基板を用いた。溶媒が DMSO の場合には対極と参照極には Li 金属を用い、溶媒が AN の場合には対極には LiFePO<sub>4</sub>、参照極には Ag<sup>+</sup>/Ag 電極を用いた。放電反応後、それぞれの溶媒で電極を洗浄・乾燥後、トランスファーベッセルを用いて、測定室にサンプルを運搬した。O-K 吸収端の XAS 測定は立命館 SR センターの BL-11 にて行った。測定は全電子収量法 (Total electron yield : TEY) および部分蛍光収量法 (Partial fluorescence yield : PFY) により行った。

## 結果、および、考察：

図 1 に LiTFSA/DMSO、LiOTf/DMSO、LiNO<sub>3</sub>/DMSO 中で放電反応を行った電極の O-K 吸収端の XANES スペクトルを示す。参照物質として Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> のスペクトルを合わせて示している。いずれの電解液においても 530.7 eV および 533.3 eV に Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> および Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> に由来するピークが観測され、放電反応により Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が生成していることが確認された。Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は放電反応により主生成物であり、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> は電解液分解による副反応生成物であると考えられる。Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> に対する Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> のピーク強度をそれぞれの電解液で比較すると、LiTFSA < LiOTf < LiNO<sub>3</sub> となっており、溶質の種類によって副反応の副反応生成物の量が変化していることがわかる。図 2 に LiTFSA/AN、LiOTf/AN 中で放電反応を行った電極の O-K 吸収端の XANES スペクトルを示す。いずれの電解液においても 530.7 eV および 533.3 eV に Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> および Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> に由来するピークが観測され、放電反応により Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が生成していることが確認された。Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> に対する Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> のピーク強度は LiTFSA < LiOTf となっており、AN においても DMSO と同様の傾向が見られた。DMSO と AN を比較すると、AN の方が Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> に対する Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> のピーク強度は大きくなっていることから、AN の方が副反応生成物が生じやすいと考えられる。



**Fig. 1.** O K-edge XANES spectra for electro-deposited products in LiTFSA/DMSO, LiOTf/DMSO and LiNO<sub>3</sub>/DMSO, respectively. The Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> spectra were shown as references.



**Fig.2.** O K-edge XANES spectra for electro-deposited products in LiTFSA/AN and LiOTf/AN, respectively. The Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> spectra were shown as references.

## 参考文献

[1] L. Johnson, C. Li, Z. Liu, Y. Chen, S. A. Freunberger, P. C. Ashok, B. B. Praveen, K. Dholakia, J.-M. Tarascon and P. G. Bruce, Nat. Chem. 2014, 6, 1091.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・ 本研究成果は International Battery Association 2018 (IBA2018) にて公開済みである。Y. Zhou, K. Yamamoto, K. Nakanishi, T. Uchiyama, Y. Kubo, Y. Uchimoto, “Kinetics and Spectroscopy Study of Oxygen Reduction in Different Electrolytes for Lithium-air Batteries”, IBA2018, P50