

アルカリ金属過酸化物の軟 X 線分光評価 XANES analysis of alkali metal peroxide

伊藤 仁彦^a, 久保 佳実^a, 山中 恵介^b, 太田 俊明^b
Kimihiko Ito^a, Yoshimi Kubo^a, Keisuke Yamanaka^b, Toshiaki Ohta^b

^a物質・材料研究機構, ^b立命館大学 SR センター

^aNational Institute for Material Science, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

非水系溶媒を用いるリチウム空気 2 次電池において系からの水分排除が課題の 1 つである。具体的な数値指標を得るため、正極反応生成物が電解液に含有する水分量でどう変化するか XANES を用いて調べた。その結果、水分量が増えると反応生成物である Li_2O_2 表面変質が増加することがわかった。

The effect of water in the non-aqueous Li-air battery cell was analyzed using XANES. As a result, we found that the most of the discharge product was Li_2O_2 even in the electrolyte with over 100ppm water content, meanwhile, its surface apparently changed to other chemical phase.

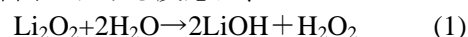
Keywords: Li_2O_2 , XANES, water, Li-air battery, peroxide

背景と研究目的: 非水系溶媒を用いるリチウム空気 2 次電池において、水分混入の防止が安定な電池動作のために必要と考えられている。実際に ppm レベルに水分量を抑えれば安定な放電動作が行われる一方、実用的にどの程度の濃度まで水分量を抑制すべきか具体的な数値的な指標がない。そこで、電解液中の水分濃度によって放電生成物がどのように変化するか、XANES を用いて調べた。

実験: 正極はカーボンペーパーに Super-P を $\sim 2\text{mg}/\text{cm}^2$ 担持させたものを用いた。小型密閉容器やコインセルに Li 箔、セパレータ、正極を積層し、正極側に純酸素もしくは乾燥空気をフローさせた状態で充放電を行った。1M $\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{TEGDME}$ 電解液に 5ppm~1000ppm まで水分を加えた数種の電解液を用いて、4.5mAh 放電、取出した正極を脱水した溶媒で洗浄、真空乾燥した後、XANES 測定を行った。立命館大 SR センターには、トランスファーベッセルにて BL-2 まで試料を搬送した。ベッセルへの試料装填から真空引き開始までの搬送時間は約 10 時間であった。一晩真空引きを実施した後、O-K-edge および Li K-edge の XANES を測定した。測定モードは全電子収量 (TEY)、部分電子収量 (PEY) および蛍光収率 (FY, PFY) の 3 モードについて行った。本報告では O K-edge の TEY、FY (PFY)、Li K-edge の TEY、PFY の結果について報告する。

結果、および、考察: Fig. 1 に TEY モードで測定した Li K-edge XANES を示す。点線は標準試料とした Li_2O_2 試薬のスペクトルである。TEY も TFY も 5ppm、15ppm までは過酸化化物特有の 3 つのピーク構造を残すが、1000ppm では炭酸化物に近いスペクトルとなっている。検知深さが Li K-edge より深い、O K-edge の XANES を Fig. 2 に示す。TEY では 5ppm、15ppm、1000ppm と含有水分量が増加に伴い、TEY では過酸化化物特有の 528eV の吸収端を示す成分が少なくなって、高エネルギー側にシフトしてゆく様子が確認され、1000ppm ではほとんど炭酸化物と同じスペクトルとなってしまっており、Fig. 1 と符合している。その一方、O K-edge の PFY スペクトルは TEY や Li K-edge XANES ほどの差はみられず、ほぼ過酸化化物のスペクトルとなっていることがわかった。

以上から、空気電池反応で析出物は Li_2O_2 であるが、水分量によって表面側が変質していると考えられる。放電反応中、若干の電位低下があるものの、水分量が多くても放電反応が持続し、かつ O K-edge FY スペクトルで過酸化化物が主として検知されることからして、水が放電反応そのものに寄与はしておらず、反応後に化学的に表面を変質させているように思われる。1 次電池として考える場合には厳密な水分制御は不要かもしれない。電解液界面における反応は、



が考えられる。生成された LiOH はさらに水
和物を作り、さらに炭素源があれば炭酸化物
まで反応が進むものと思われる。

可視から紫外領域における吸収端エネルギーが、 Li_2O_2 は 3eV 程度であるのに対し、LiOH
や Li_2CO_3 は 5eV 以上であり、そのエネルギー
ギャップからして電子伝導性は Li_2O_2 より
低いと考えられる。電子伝導性の低い物質に
変質層が表面に形成されると Li_2O_2 分解反応
が起こるサイトが制限され、結果的に電荷移
動抵抗の上昇に伴い過電圧が高くなる。すな
わち充電が必要な 2 次電池とするためには水
分による反応析出物の表面変質は重大な問題
である。表面に残る Li_2O_2 から反応進行する
と、残る LiOH や Li_2CO_3 は粉状化し電極から
脱離すると考えられ、サイクル特性をはじめ
とした寿命・信頼性にも影響がある。空気電
池の最大のメリットは、正極活物質を大気か
ら供給することで軽くできることで、電池セ
ルは開放系とすることが重要であるから、補
器となる重量・体積の小さな水分除去システ
ムの開発は、Li の利用率改善とともに極めて
重要な課題と言える。

ところで、(1)式の反応は、水分のある環
境下で加温されることで逆に進行しうる。そ
れは過酸化物の合成反応そのもので、温度に
よっては表面変質反応と平衡すると思われ、
許容水分量に温度依存性があると考えられる。
この観点からも水分量依存性をさらに詳しく調
べる必要がある。

以上、リチウム空気電池正極反応生成物の、
電解液含有水分量依存性を XANES から調べ、
空気電池動作に対する水分の影響について考
察した。放電反応生成物は主として過酸化物
であるが、表面が化学変化していると考えら
れ、2 次電池化するにあたって少なくとも
100ppm 程度までの水分除去機構の構築は不
可避であると考えられる。

文 献

なし

論文・学会等発表 (予定)

[1] K. Ito and Y. Kubo, The 54th Battery
Symposium in Japan (口頭発表).

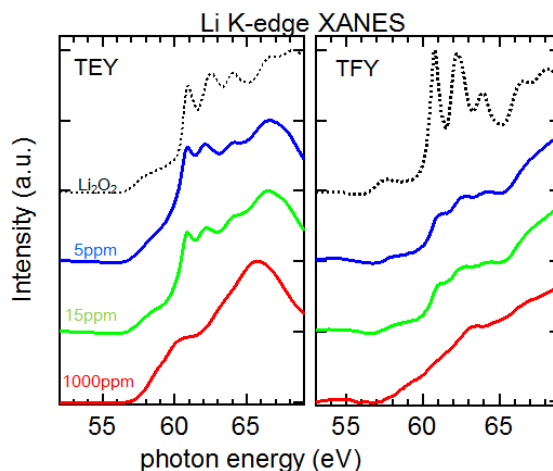


Fig. 1. Observed Li K-edge XANES spectra of the cathodes

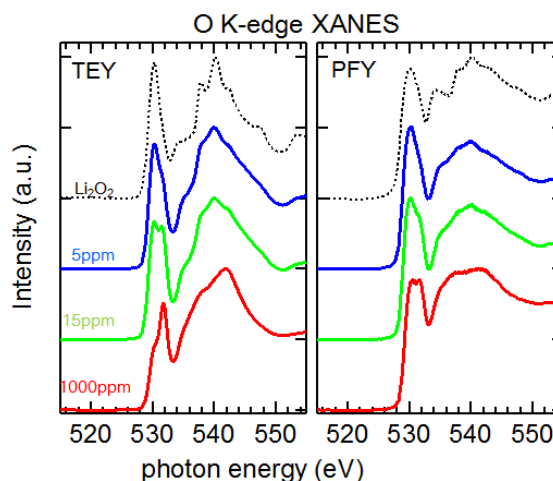


Fig. 2. Observed O K-edge XANES spectra of the cathodes