

R1317

空気電池正極の軟 X 線分光評価 XANES analysis of the cathode in Li-Air Battery

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

充電動作時の過電圧抑制がリチウム空気 2 次電池の課題の 1 つである。充電初期にみられる単調な電位上昇の原因を調べるため、正極上の放電析出物である Li_2O_2 の充電過程における変化を XRD および XANES を用いて調べた。その結果、結晶サイズは小さくなるが XANES に過酸化物の特徴が残っており、 Li_2O_2 が主成分であるにもかかわらず電位上昇がおこっていることがわかった。

XRD and XANES of the Li-air battery cathode after charge process were measured in order to understand the mechanism of the gradual increase in voltage during early stage of charging. As a result, we found that Li_2O_2 remained as a main product on the cathode while its crystal size rapidly decreased.

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

背景と研究目的: リチウム空気 2 次電池の 1 つの課題として、充電動作時の過電圧抑制がある。充電進行に伴い過電圧が徐々に上昇する現象が再現性良く確認されており、その原因解明と対策が必要となっている。充電過程後期の電解液分解等の副反応が報告されているが¹、我々は単調な電位上昇の原因を調べるため、むしろ充電初期に注目し、放電過程における正極生成物である Li_2O_2 の変化を XRD および XANES によって調べた。これまでに析出量が少なく XRD では回折信号の検知が難しくとも、XANES で有用な状態分析ができることが確かめられている。

実験: 正極はカーボンペーパーにケッチェンブラック (KB) 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。所定の電荷量で充電過程を停止した後、取出した正極を脱水した溶媒で洗浄、真空乾燥した後、XRD、および 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

ったが、本報告では O K-edge の FY (PFY) の結果について報告する。

結果、および、考察: Fig. 1 に試料の充放電特性を示す。試料個体差は少なく、放電電位はもとより充電電位もほとんど重なっている。図中矢印で示した 3 点、2.25mAh 放電後、1.65mAh まで充電後、1.20mAh まで充電後の 3 つ試料の XRD パターンが Fig. 2 である。放電過程では、 Li_2O_2 の回折強度が電荷量に対してほぼリニアに増えるのに対して、充電過程においては早い段階で Li_2O_2 からの回折強度が大幅に減少する。ピーク半値幅から Sherrer の式を用いて求められる結晶粒の大きさは、それぞれ 19nm (2.25mAh)、15nm (1.65mAh)、10nm 以下 (1.20mAh) で、充電進行に伴い Li_2O_2 の粒径が小さくなっている。この結果は SEM を用いた実空間観察結果とも符合している。

Fig. 3 に O K-edge の XANES PFY スペクトルを示す。FY スペクトルで見える限り、吸収端が 530eV 以下にあり、過酸化物の特徴を残している。一方、図示しないが TEY モードや XPS 等他の表面敏感な手法で調べると、最表面には炭酸化物に近い相が検知されている。

充電過程において過電圧上昇をもたらす主たる抵抗成分は、インピーダンススペクトル解析から正極/電解液界面における電荷移動抵抗で、熱活性型の特性を有することがわかっている。電解液分解を伴う副反応生成物が Li_2O_2 上に堆積することで電荷移動抵抗が高

まり、過電圧が上昇するとは考えやすいが、こういった副反応が熱活性であるとするれば、温度上昇に伴い過電圧はむしろ大きくなる可能性が高く、熱活性型の電荷移動抵抗が説明しにくい。また、XPS や表面敏感な測定モードにおける XANES に、炭酸化物等の成分が検知されることは放電直後の試料でも同じであり、炭酸化物は電池解体以降の過程で化学的に形成されていると考えるべきではないかと思われる。充電初期過程に電位変化している間は、少なくとも炭素上固体析出物の主成分は Li_2O_2 であると考えることができる。

これらの結果は、充電進行に伴い電解液/ Li_2O_2 界面にて電気化学反応に関わる Li_2O_2 の平均的ストイキオメトリが変化しているとするれば説明可能である。 Li_2O_2 中の Li 欠損がアクセプタとして機能し p 型伝導を示すこと、さらには結晶表面が再構成することにより Li 欠損の多い（組成としてほぼ LiO_2 ）の金属状態が生じることが報告されているが^[2]、電子伝導度の高い領域が優先的に酸化分解されるとすれば、充電進行に伴い体積的もしくは（表面であれば）面積的にその割合減少し、ストイキオメトリックな Li_2O_2 領域が残ることで充電に伴う抵抗増大がおこると考えられる。また、Li 欠損状態の電子移動機構がホッピング伝導であることから熱活性型の電気伝導性とも辻褃が合い、 Li_2O_2 律速の（酸化）抵抗増大と考えた方が自然ではないかと思われる。

以上、リチウム空気電池正極の、充電初期過程の XANES を測定し、充電過程における Li_2O_2 の変化について考察した。表面かあるいはバルクの化学組成が変化していると考えられると、少なくとも定性的に充電電位変化と XRD や XANES の変化の辻褃があう。今後、様々な充電動作条件にて試料を準備し、本当に化学組成変化が電位変化の主要因なのか直接的な証拠を調べてゆく予定である。

文献

- [1] B.Gallant, R. Mitchell, D. Kwabi, J. Zhou, L. Zuin, C. Thompson, and Y. Shao-Horn *J. Phys. Chem. C* **116**, 20800 (2012).
 [2] M. Radin, J. Rodriguez, F. Tian, and D. Siegel *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 1093 (2012).

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).

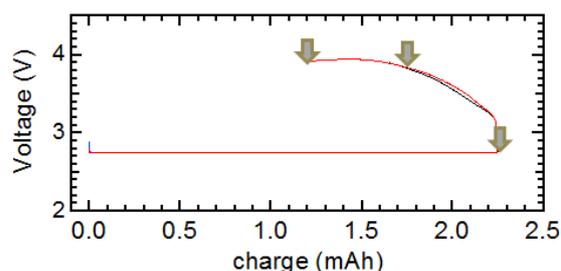


Fig. 1. Discharge and charge profile of the Li-air battery

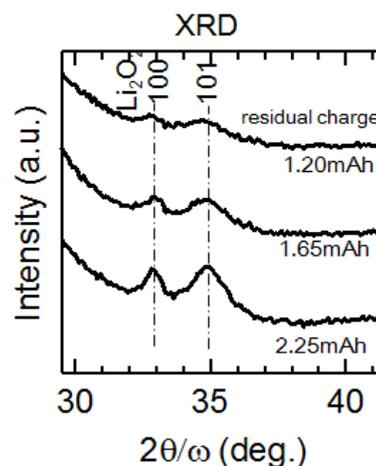


Fig. 2. Observed XRD patterns of the cathode

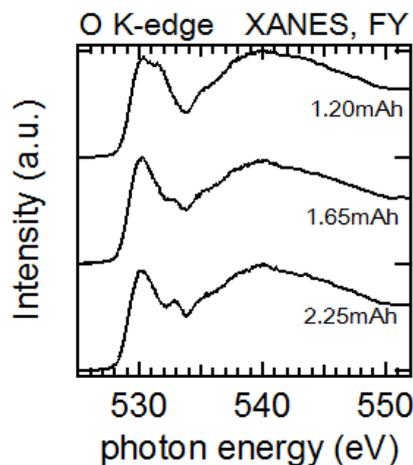


Fig. 3. Observed O K-edge XANES Spectra of the cathodes