

R1529-R1575

リチウム空気電池正極の放電反応生成物の分析 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

充電時の過電圧抑制は依然として非水系リチウム空気 2 次電池の大きな課題であり、放電反応生成物である Li_2O_2 と電解液との界面制御方法について様々な議論がある。 Li_2O_2 表面分析手法として XAS は極めて有効であることについて疑う余地はないが、実際に評価したい電解液界面の状態がとらえられているのかどうか本実験にて検証を試みた。

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 surface could be changed by chemical reaction after electrochemical process.

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

背景と研究目的: 大きな充電過電圧は非水系リチウム空気 2 次電池の重要課題の 1 つである。 Li_2O_2 の酸化分解に対する触媒効果が期待される物質を正極や電解液に添加することで、過電圧が（少なくとも見た目）低減されるケースも報告されている。一方、 Li_2O_2 /電解液界面状態の分析¹⁾や、その充電深度依存性から、副反応も含めた界面状態の変化が充電反応を支配する本質的な要因となっているという指摘もある。電気化学的に生成される Li_2O_2 の表面状態は、動作状態のまま分析することが最も好ましいが、現時点では電池試験セルから取出してから分析の方が容易である。しかし、解体・採取から分析までに測定対象が経る工程・環境が変質をもたらすリスクは高く、調べたい電解液界面の変質が捉えられているのか判別は極めて難しい。本実験では、電池反応終了から分析までの時間をかえて、 Li_2O_2 表面状態に変化があるか、放電後と充電後の表面状態の差を検知しうるかを、O K-edge の XAS を検知深さの異なる 3 モードで測定とから検証することを試みた。

実験: 正極はバインダの影響を回避するためカーボンナノチューブの不織布を用いた。電解液は 1M LiTFSI/TEGDME である。小型密閉容器に Li 箔、セパレータ、正極を積層し、正極側に純酸素を流し正極面積あたり放電を 2.5mAh/cm^2 行った。炭素表面はほとんど Li_2O_2 で被覆されている条件である。密閉容器に封

じて SR センターに郵送した sample 1（解体から測定まで 24h 以上）と、SR センター内で所定の電荷量で放電を停止した後、センターのグローブボックス内で取出した正極 sample 2（解体から測定までおよそ 2h）、さらに sample 2 と同様の手順で 2.5mAh/cm^2 の放電後、残電荷量 1.5mAh/cm^2 まで充電した sample 3 を準備した。解体後の正極は、そのまま真空排気すると Li 塩が析出してしまう場合があることが確認されており、それを避けるため無塩溶媒で洗浄した。解体・洗浄作業はすべて水分濃度、酸素濃度ともに 1ppm 以下の Ar 雰囲気中で実施、試料はトランスファーベッセルにて BL-11 に搬送し、O K-edge の XANES を全電子収量 (TEY)、部分電子収量 (PEY) および部分蛍光収率 (PFY) の 3 モードで行った。

結果、および、考察: Fig. 1 は放電後の sample 1 と sample 2 の O K-edge XANES である。上から PFY、TEY、PEY の O K-edge XANES を示し、PFY が最もバルク敏感、順番に検知深さが浅くなり、PEY が最も表面の化学状態を反映したスペクトルとなる。530eV 付近のピークが過酸化物質特有の酸素の分子軌道由来の吸収構造である。SR センターで最終的な放電操作と試験セルを解体させていただき、その後可能なかぎり短時間で測定を行った sample 2 では PFY で過酸化物質が多く検知され、TEY、PEY の順に過酸化物質が減少していることがわかる。sample 1 では PFY でも過酸状

態の酸素の量が減少しており、PEY では過酸化物はほとんど検知されない。Fig. 2 は sample 2 と充電までおこなった sample 3 の XANES である。両試料とも、PEY にも過酸化物由来の構造が検知されていることがわかるが、スペクトルの差はほとんど検知できなかった。

Fig.1 の結果から、電極引き置き時間が長いと、なんらかの表面変質が進行しうることがわかる。本実験では TEY の過酸化物ピークが期待より小さく、充放電試験セルや内部水分量等にまだ不十分な点がある可能性も残されるが、sample 1, 2 で同じ器具を用いており今回検知した差は有意であると思われる。一方、副反応として溶媒も巻き込んだ電気化学的分解が充電初期からあることがわかっており、その生成物が Li_2O_2 上に堆積、あるいは Li_2O_2 と化学反応をおこして変質層を形成しているはずであるが、sample 2 と 3 の比較からはそれが検知できていない。解体から分析の間にその差が検知できないほど同化してしまったと考えるのが自然であると思われる。解体直後の洗浄にて変質層が除去されるなど化学状態が変化しまっている可能性があるが、TFSI は硫酸由来の陰イオンで耐酸化性が高く、表面付着すると硫酸と同様の吸収スペクトルを示すため、脱塩のための洗浄は不可避であると思われる。しかし、全く同じ実験で溶媒依存性をみると、PEY で検知できる過酸化物の量が溶媒によって大きく変化することが確認されている。したがって、変質原因が Li_2O_2 と溶媒（もしくは溶媒の分解成分）との相互作用である可能性が高いと言える。この結果は 1 つの高性能化指針となった。

以上、リチウム空気電池正極について XANES の電池反応後の引置き時間依存性から Li_2O_2 の表面状態が変化してしまう可能性があり、解体から短時間で分析する方が好ましいこと、溶媒との Li_2O_2 の相互作用を制御することが一つの性能向上指針であることがわかった。 Li_2O_2 表面分析は極めて注意深く進める必要があることが改めて確認され、電解液界面については動作状態で直接的に分析できる手法の開発を進めている。

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).

論文・学会等発表

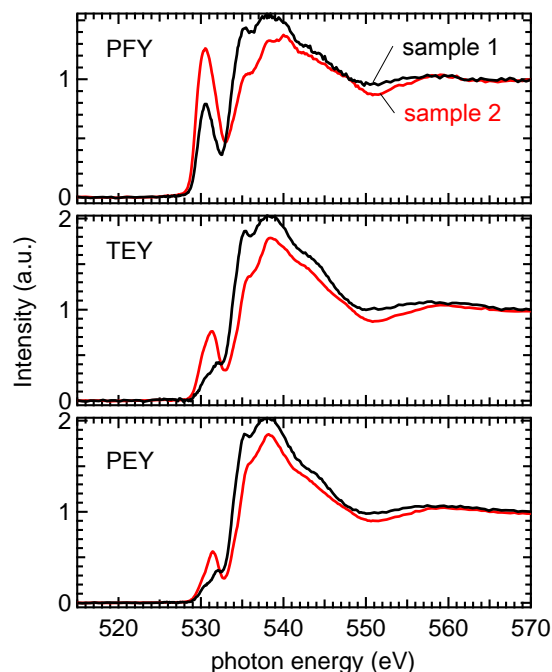


Fig. 1. Observed XANES of O K-edge of sample 1 and sample 2

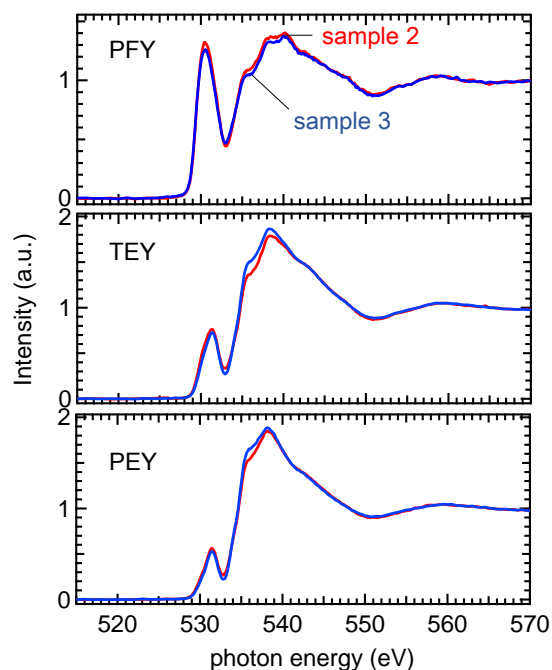


Fig. 2. Observed XANES of O K-edge of sample 2 and sample 3