

RS1403

軟 X 線吸収分光法によるリチウム空気二次電池の 電極界面構造解析

A soft x-ray absorption spectroscopic investigation on an electrode/electrolyte interphase of rechargeable Li-air batteries

与儀 千尋, 高尾 直樹, 久保渕 啓, 上口 憲陽, 松本 匡, 今井 英人

Chihiro Yogi, Naoki Takao, Kei Kubobuchi, Kazuhiro Kamiguchi, Masashi Matsumoto, Hideto Imai

株式会社日産アーク
NISSAN ARC Ltd.

O K 端 XAFS を用いて、リチウム空気 2 次電池の充放電時に形成される電極表面被膜の構造およびその変化の解析を行った。放電時は Li^+ イオンと酸素との反応による Li_2O_2 の形成と電解液の分解によると推定される Li_2CO_3 の形成が確認された。充電過程では、 Li_2O_2 の分解反応挙動に加えて、 Li_2CO_3 の増加が確認された。高い充電過電圧によって電解液の分解が加速されている可能性がある。

The structure and structural changes of the electrolyte/electrode interphase of a rechargeable Li-air battery was investigated by using O K-edge XAFS. Upon discharge, the formation of Li_2O_2 caused by the reaction of Li^+ ion with oxygen was observed. We also observed an additional discharged product, Li_2CO_3 , that is presumably formed by reductive reaction of the electrolyte. In the charge process, the amount of Li_2CO_3 was clearly increased. This result indicates that the electrolyte was continuously decomposed by the large over-potential.

Keywords: Li-air battery, O K-edge XAFS, Li_2O_2 /electrolyte interphase

【背景と研究目的】

Li イオン二次電池を搭載した電気自動車は、環境負荷がきわめて少ない環境対応自動車としてその本格普及が注目されている。さらなるユーザーの利便性を高めるため、現行のリチウムイオン二次電池の改良の一方で、より航続可能距離が長い新型蓄電池の開発が進められている。

リチウム空気二次電池は、負極として金属リチウムを用い、正極に多孔質カーボンを用い、空気中の酸素とリチウムイオンの反応により電気を取り出す電池である。その理論容量は、リチウムイオン二次電池の 10 倍を超え、実際のエンジニアリングプロセスのロスを含めても、1 回の充電当たりの走行距離は 500 km 程度になるとみられている。これは、ガソリン車の走行距離に匹敵するものであり、実用化が可能になれば、究極の環境車となりえる。

リチウム空気二次電池の実用化に向けた問題点の一つとして、放電時に空気極中に生成される絶縁性 Li_2O_2 が、充電反応過電圧（電解液へ溶解する際のエネルギーロス）を大きくし、エネルギー変換効率を著しく低下させ

ていることが挙げられる。そのため、 Li_2O_2 の溶解反応の支配因子を特定し、改善する材料設計（電極材料や、電解液、あるいは、添加剤）を行う必要がある。

本課題では、電極の表面状態を調べることが可能な軟 X 線 XAFS を用いて、充電に伴う電極界面構造の変化を捉えることを目的とする。

【実験】

空気極にはハードカーボンを活物質としたスラリーを Ti メッシュに塗布・乾燥したものをを用いた。負極には Li 箔を用いた。充放電は 4.7–2.0 V の範囲で行った。

O K 端 XAFS 測定は BL-11 で行った。試料は上記充放電を行った電極とし、これらはすべて Ar ガス雰囲気下のグローブボックス内で解体、有機溶媒で洗浄・乾燥後、大気非曝露トランスファーベッセルを用いて測定室に運搬した。測定は真空チャンバーにて、試料電流測定による電子収量法 (TEY) およびシリコンドリフト検出器を用いた蛍光収量法 (FY) の同時測定によって行った。O K 端 XAFS のエネルギー較正は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のスペクトルのプリエ

ッジピーク(低エネルギー側)を529.4 eVとした。

【結果と考察】

図1に、1000 mAh/g 放電したときの空気極の O K 端 XAFS スペクトルを示す(TEY および FY)。TEY、FY ともに Li_2O_2 および Li_2CO_3 に帰属される 530.5 および 533 eV にピークが見られており、いずれの条件においても、放電により Li_2O_2 および Li_2CO_3 が生成していることが確認された。 Li_2O_2 は空気電池反応による主生成物であり、 Li_2CO_3 は電解液分解による副反応生成物であると考えられる。また、TEY スペクトルについて Li_2O_2 に対する Li_2CO_3 のピーク強度比が FY スペクトルよりも高いことから、 Li_2CO_3 は Li_2O_2 表面に存在することが示唆される。ここで、532 eV 付近にもピークが確認されるが、FY に比べて TEY スペクトルにおけるピーク強度が大きいことから、電解液由来(吸着あるいは分解生成物)が可能性として考えられる。

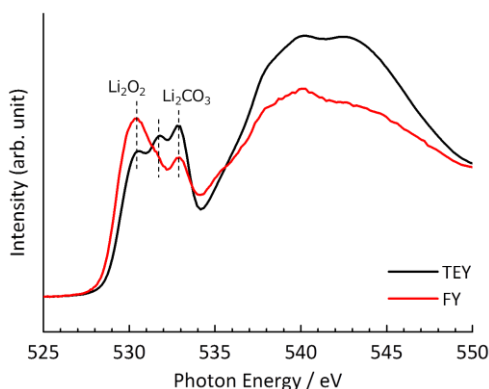


図1 放電後電極のO K端XAFSスペクトル

図2に充電を行った時のFY スペクトルの変化を示す。充電容量が増えるにつれて Li_2O_2 に対する Li_2CO_3 ピーク強度の増加が確認された。これは、充電反応による Li_2O_2 の分解、あるいは充電電位の増加に伴う電解液の分解によって Li_2CO_3 が形成されたことが考えられる。図3に示すTEY スペクトル変化においてもFYで見られた変化と同様の傾向が見られ、その変化量はFYに比べてより大きかった。これより、充電に伴う Li_2O_2 の分解反応と共に、高い充電過電圧のために、電解液あるいは電極のカーボンが分解し[1]、 Li_2CO_3 が Li_2O_2 表面に形成されたと考えられる。

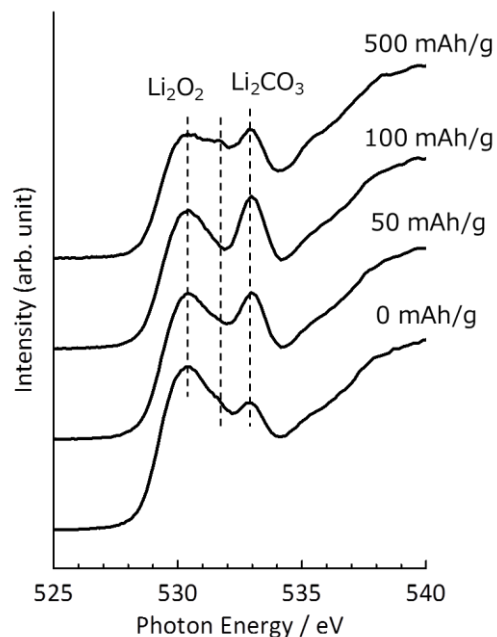


図2 充電時のXAFSスペクトル変化 (FY)

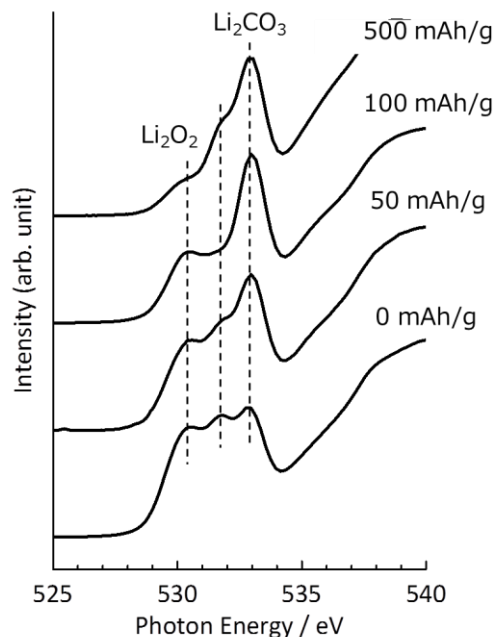


図3 充電時のXAFSスペクトル変化 (TEY)

【文献】

[1] P.G. Bruce et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (2013) 494.

【論文・学会等発表】

論文執筆中