

イオン液体を電解質とした Li 空気電池の炭素正極の表面分析

Surface analysis for carbon cathode of Li-O battery using solvent ionic liquids by XAFS

中尾 愛子^a、権 會旻^b、Morgan Thomas^b、渡邊 正義^b、山中 恵介^c、太田 俊明^c

Aiko Nakao, Kwon Hoi-Min, Morgan Thomas, Masayoshi Watanabe, Keisuke Yamanaka, Toshiaki Ohta

^a理化学研究所, ^b横浜国立大学, ^c立命館大学 SR センター^aRIKEN, ^bYokohama National University, ^cThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: anakao@riken.jp

溶媒和イオン液体(SIL)は、LiTFSA のような弱いルイス塩基性アニオンを持つ典型的なリチウム電解質塩と、triglyme (G3) のようなキレート溶媒をモル比 1:1 混合することで形成される。この溶媒は Li カチオンへ配位し、相対的に安定な溶媒カチオンが形成されることで、 $[\text{Li}(\text{G3})]^+$ 溶媒カチオンと $[\text{TFSA}]^-$ アニオンからなる液体となり、汎用イオン液体と類似の特性を示す。我々は、本溶媒和イオン液体を用いた Li 空気電池において、還元生成物 (LiO_2 及び Li_2O_2) 存在中において、triglyme (G3) の濃度をより濃くすることにより、充放電サイクルが軽度に改善することを確認した。改善の要因を明らかにするために、充電後、放電後の炭素正極上の表面分析を X 線吸収分光法 (XAFS) により行ったが、 Li_2O_2 生成のための主反応が早すぎるためか、残念ながら、SIL の効果を決定づけるような顕著な差は見られなかった。

Recent research has focused on highly concentrated electrolyte solutions. We continue to explore the properties and applications of solvate ionic liquids (SILs). A prototypical SIL is formed by mixing $\text{Li}[\text{TFSA}]$ and triglyme (G3), yielding a glyme-solvated Li^+ complex cation with counter anion, $[\text{Li}(\text{G3})][\text{TFSA}]$. We have investigated this SIL as possible electrolyte for the Li- O_2 battery, and our investigations with EC-MS have suggested the SIL exhibits moderately improved stability. In this work, we attempted to further analyze and compare the discharge products formed during cycling in the SIL compared to a conventional (more dilute) electrolyte. This investigation was hindered by the high reactivity of the main reaction product, Li_2O_2 , and thus the obtained results could not provide a clear distinction between the two electrolytes.

Keywords: O K-edge XANES, solvate ionic liquid (SIL), Lithium-oxygen battery

背景と研究目的

我々は溶媒和イオン液体 (SIL) のリチウム電池への適用を研究している。電解液として SIL を用いると酸化安定性が向上するというメリットがある。我々は、還元生成物 (LiO_2 and Li_2O_2) 存在中で、従来の希薄溶液 ($[\text{Li}(\text{G3})_4][\text{TFSA}]$) SIL より G3 の濃い溶液と $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ と比較し、In situ EC - MS によるリチウム空気電池の充放電サイクルのキャラクタリゼーションが軽度に改善されたことが明らかとなっている。今回、正極であるグラファイトの表面の XAFS 分析を行う事により、放電時に形成される副生成物と充電後残存している副生成物の特定を行い、SIL の使用が電解液の安定性を向上させるかどうかを理解することを目的とした。

実験

溶媒和イオン液体 $[\text{Li}(\text{G3})_4][\text{TFSA}]$ (4TFSA) および $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ (TFSA) は、それぞれ、Triglyme (G3: 日本乳化剤 (株)) と LiTFSA (日本ソルベイ (株)) を、4 対 1 および 1 対 1 のモル比で混合して作成した。正極はケッチェンブラック (KB: ライオン (株)) に N-メチル-2-ピロリドン (和光純薬 (株)) にポリテトラフルオロエチレン (PTFE: Sigma-Aldrich) 溶解したバインダーを加え

スラリー状にし、カーボンペーパー (TGP-H-060, 東レ) 上にコートしたものをを用いた。負極は金属 Li (本城金属(株)) をを用いた。テスト用のセルは、グローブボックス (Ar 雰囲気下) で作製、ガルバノスタットで充放電を 30 °C にて行った。充電後、放電後の正極及び、比較のため試薬の LiTfSA (日本ソルベイ (株)) について、立命館大学 SR センター BL-11 および BL-2 にて、Li, F, O, および C の K-吸収端の測定を行った。測定モードは全電子収量 (TEY)、蛍光 X 線収量 (PFY)、部分電子収量 PEY (TFY) をを用いた。

結果 および 考察：

Fig.1 に、充電後、放電後の正極の酸素の K-吸収端 XANES 測定の結果を示す。希釈した溶媒和イオン溶液は 4TFSA、濃い溶液は TFSA で表している。放電後は、正極表面に生成した Li_2O_2 由来の酸素が検出され、充電後に減少していることが判る。この現象は、溶媒和イオン液体の濃度により、大きな変化は見られない。TFSA の時に硫酸イオン、亜硫酸イオン由来のピークが、わずかだが確認できる。充電後は、硫酸イオン、亜硫酸イオン由来のピークが濃厚溶液 (TFSA) の場合のみ顕著に表れている。炭素、フッ素、Li の K-吸収端については、充放電後について、イオン液体の濃度による著しい違いは見られなかった。

酸素のみの変化なので、新たな生成物、副生成物についての考察は難しく、引き続き、XPS など他手法による分析を行い、その結果と合わせての考察が必要と思われる。

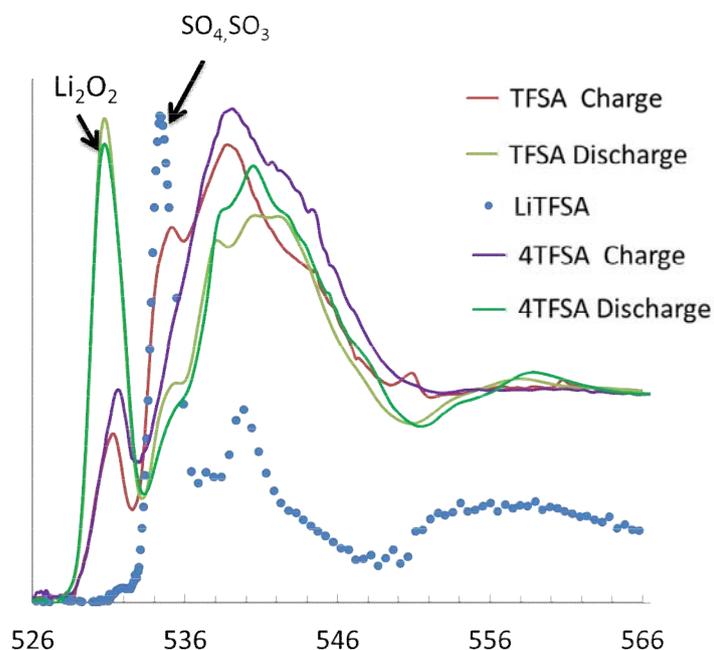


Fig.1 O-K 吸収端 スペクトル(全電子収量)

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

今回の結果においては、顕著な差が見られず、また、硫酸もしくは硫酸系のピークの増加が見られたが、XAFS 測定だけでは考察がむずかしく、引き続き XPS など他手法での検討を行う予定であり、成果公開については、まだ、未定である。