

S17002

## Li 空気電池表面における反応生成物分析

## Chemical state analysis of the reaction products on the Li-air battery

八尋 惇平<sup>a</sup>, 劉 銀珠<sup>b</sup>, 石川 純久<sup>a</sup>, 国須 正洋<sup>a</sup>, 山中 恵介<sup>c</sup>, 太田 俊明<sup>c</sup>  
Jumpei Yahiro<sup>a</sup>, Eunjoo Yoo<sup>b</sup>, Sumihisa Ishikawa<sup>a</sup>, Masahiro Kunisu<sup>a</sup>, Keisuke Yamanaka<sup>c</sup>, Toshiaki Ohta<sup>c</sup>

<sup>a</sup>(株)東レリサーチセンター, <sup>b</sup>産業技術総合研究所, <sup>c</sup>立命館大学 SR センター  
<sup>a</sup>Toray Research Center, Inc., <sup>b</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,  
<sup>c</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: Jumpei\_Yahiro@trc.toray.co.jp

リチウム空気電池における放電時の空気極での反応と電解質に添加したリチウム塩  $\text{LiNO}_3$  の関係を調べるため、放電によって生成される反応生成物について、その化学状態を O K 端 XAFS を用いて評価した。分析の結果、 $\text{LiNO}_3$  濃度の高い試料ほど、空気極に生成される  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の量が低い傾向が認められたことから、 $\text{LiNO}_3$  は正極のカーボンや電解液の変質を抑制する効果を持つ可能性が示唆された。

To investigate the relationship between the reaction at an air electrode in discharge processes and  $\text{LiNO}_3$  added an electrolyte, the chemical state analysis of the solid reaction products was carried out by O K-edge XAFS measurement. As a result, the sample using the high  $\text{LiNO}_3$  concentration electrolyte had little quantity of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  generated on the air electrode. Therefore, it was estimated that  $\text{LiNO}_3$  reduced the degeneration of the air electrode and the electrolyte.

**Keywords:** Li-air battery, O K-edge XAFS, air electrode, cathode

### 背景と研究目的

リチウム空気電池は現在最も普及しているリチウムイオン電池と比べて、正極活物質として酸素を用いることから大幅な軽量化が期待でき、また、負極に用いているリチウム金属と酸素の電位差が大きいことから高いエネルギー密度を有する<sup>[1]</sup>。そのため、次世代の二次電池として自動車搭載用バッテリーなどの実用化が期待されている。一方、空気電池は放電電圧と充電時に必要な電圧の差（過電圧）がリチウムイオン電池と比べて大きいという問題点がある。高い過電圧はエネルギー効率の低下に直結し、加えて、正極や電解液の腐食や、放電時に生成される反応析出物 ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) の変質などを引き起こす。そのため、過電圧の軽減や腐食の抑制は実用化のために重要である。この課題に対する有効なアプローチの一つとして、 $\text{LiNO}_3$  などのリチウム塩を電解液に添加する方法があるが、リチウム塩がどのような形で空気極に影響しているかは明らかになっていない。そのため、本研究ではリチウム塩  $\text{LiNO}_3$  による空気極への影響を調べるため、放電時に生成される反応析出物に着目し、その化学状態の変化を O K 端 XAFS を用いて評価した。

### 実験

空気電池について、空気極にCNT、負極にLi金属、電解液にアルキルアミド系溶媒を用いてコインセルを作製した。電解液にはリチウム塩として $\text{LiNO}_3$ を添加し、 $\text{LiNO}_3$ 濃度の異なる0.5mol/l (0.5M)と5.0mol/l (5M)の2種類を用意した。リチウム塩濃度の異なる2種類のコインセルについて、それぞれ2つの放電量(500mAh/g、1000mAh/g)に調整した後、不活性雰囲気下で解体し、XAFS測定用にサンプリングした。

実験は立命館大学SRセンターBL-11にて、O K端 XAFS測定を実施した。測定モードは全電子収量(TEY)および蛍光収量法(PFY)を使用した。

## 結果、および、考察

Fig.1 に空気極および Li 標準試料の O K 端 XANES の結果 (TEY、FY) を示す。O K 端 XANES のプレッジ領域 (528~534 eV) において、いずれの試料も 530eV 付近 (a)、531.5eV (b) 付近、533eV 付近 (c) にピークおよび肩構造が認められた。標準試料と比較すると、530eV 付近 (a) のピークは  $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、531.5eV 付近 (b) のピークは  $\text{LiNO}_3$ 、533eV 付近 (c) のピークは  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  にそれぞれ由来すると考えられることから、空気極表面には Li 化合物として、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  が存在すると考えられる。 $\text{Li}_2\text{O}_2$  は放電時に生成される反応生成物であり、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  は CNT や電解液が  $\text{Li}_2\text{O}_2$  などと反応することによって生じたと考えられる。

533eV 付近 (c) のピークについて、0.5M の試料ではいずれの放電状態でも TEY でピークが顕著認められ、また、FY でもピークがわずかに認められた。そのため、0.5M の試料は表面および内部に  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  が存在し、表面付近の方が  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  量が多い可能性が考えられた。一方、5M の試料ではいずれの放電状態でも、TEY、FY ともにピークは顕著に認められなかった。そのため、5M の試料には表面、内部ともに  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  は顕著には存在しないと考えられる。 $\text{LiNO}_3$  濃度が高い試料は、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の生成量が低いことから、 $\text{LiNO}_3$  は正極のカーボンや電解液、 $\text{Li}_2\text{O}_2$  の反応を抑制する効果を持つ可能性が示唆された。

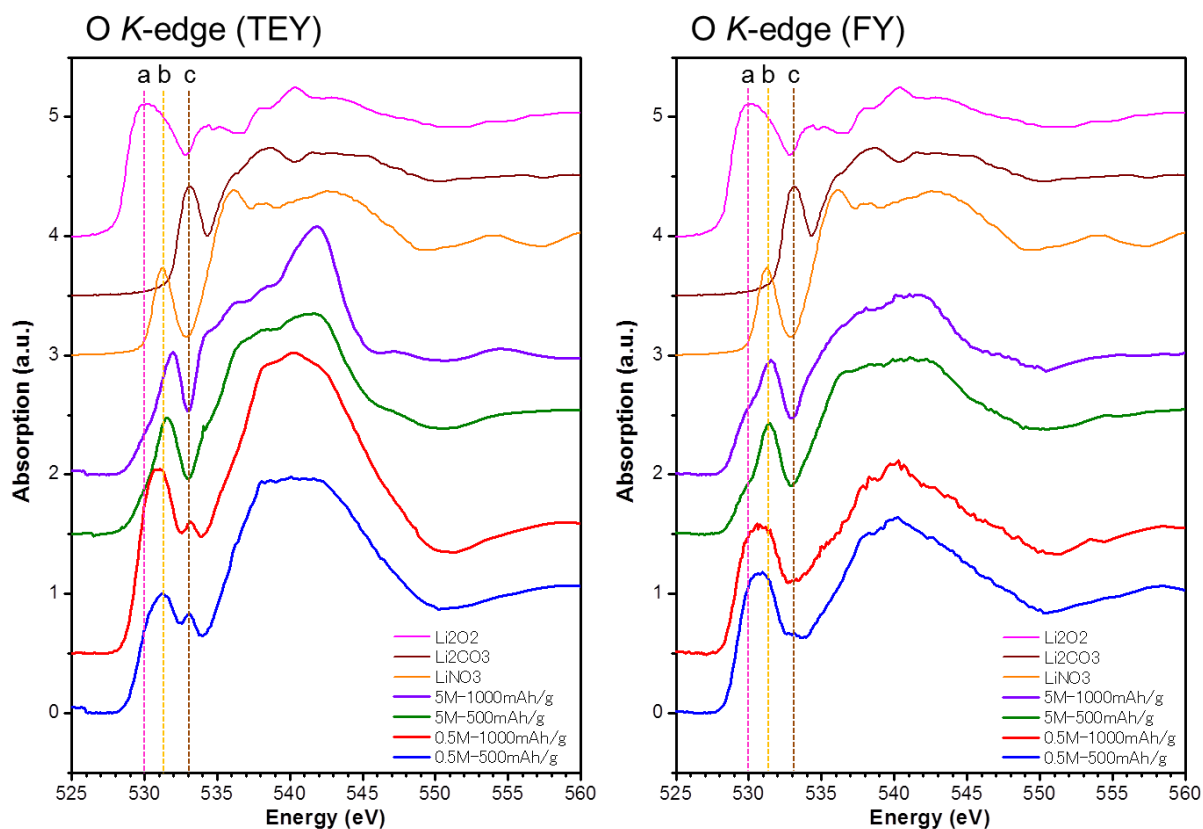


Fig. 1. Observed O K-edge XANES spectra.

## 参考文献

[1] K. M. Abraham, Z. Jiang, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1.

## 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・2018年12月頃論文投稿予定。