

S23001, S23014

リチウム空気2次電池の正極副反応生成物の分析

XAFS analysis of side reaction products on the cathode of lithium-oxygen secondary batteries伊藤 仁彦^a, 柴田 大輔^b, 太田 俊明^b
Kimihiko Ito^a, Daisuke Shibata^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 Materials Science, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: ITO.Kimihiko@nims.go.jp

リチウム空気2次電池における大きな課題は短いサイクル寿命であるが、その要因として放電・充電反応に伴う溶媒の分解が挙げられる。本研究では、一般的なエーテル系溶媒を用いた場合の充電時について、正極上の放電生成物がどのように変化するかを改めて調べた。その結果、適切なレドックスメディエーター (RM) を選択し過電圧を抑制した場合、3.6 V 以下、初回放電量に対し 6 割程度まで充電しても Li_2O_2 が主成分であり、最表面にギ酸リチウム (HCO_2Li) が存在していることがわかった。このギ酸リチウムが RM を中間状態でトラップし、一部機能しなくなることが、完全な充電を阻む要因となっていることもわかった。

A major issue in lithium-oxygen batteries is short cycle life, and one of the limiting factors is the decomposition of solvents during discharge and charge reactions. In this study, we again investigated how the discharge products on the cathode change during charging when a common ether-based solvent is used. The results showed that when an appropriate redox mediator (RM) was selected and overvoltage was suppressed, Li_2O_2 was the main component up to 3.6 V and 60% of the charge relative to the initial discharge amount, and lithium formate (HCO_2Li) was partially present on the topmost surface. It was also speculated that this lithium formate traps the RM in an intermediate state and partially disables its function, which is a factor that prevents appropriate full charging.

Keywords: lithium-oxygen batteries, redox mediator, Li_2O_2 , HCO_2Li , O K-edge XANES, Li K-edge XANES

背景と研究目的

リチウム空気2次電池は、外部から取入れる O_2 の正極における電気化学反応 ($2\text{Li}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$) を利用することから、リチウムイオン電池に比べ大幅に重量エネルギー密度を向上させることが可能な次世代蓄電技術の1つの候補である。2011年に報告されたエーテル系溶媒を用いた電解液でそれなりの放電・充電が可能となったが、特に充電過電圧が高く、副反応量が大きく充放電サイクル寿命が短いことが大きな課題のままである。この課題に対し、2017年、 $\text{Br}^-/\text{NO}_3^-$ デュアルレドックスメディエーター (RM) を含む電解液を提案し、充電電圧を $\text{Br}^-/\text{Br}^{3-}$ RM の動作する電圧 (~ 3.5 V) に抑制し、充電反応効率を向上することに成功した[1]。さらに正極構造の工夫により充電初期の正極反応効率は、一時的に 100%を示すようになったが、充電が進むと低下してしまう。この原因をオペランド Br K-edge XAFS (DXAFS 法) で調べた結果、 $\text{Br}^-/\text{Br}^{3-}$ RM が充電中に中間状態である Br^{3-} がセル中に蓄積してゆくこと直接的に確認した[2]。 Br^{3-} は電解液中を容易に拡散するため、放電生成物である Li_2O_2 に達し、その電気化学的酸化分解に寄与して Br^- に戻るはずであるが (Fig. 1 left)、蓄積するという実験事実は、充電電圧を 3.5 V 程度まで低減してもなお Li_2O_2 表面に $\text{Br}^-/\text{Br}^{3-}$ RM が酸化しえない副反応生成物が堆積し、その上に静電的に吸着しているという仮説が成立とすると考えられる (Fig. 1 right)。本研究では、 $\text{Br}^-/\text{Br}^{3-}$ RM を用いて充電した場合の放電反応生成物の変化と表面に何が副反応生成物として存在するか XAFS で調べることである。

実験

CNTを薄いGDLシート上に不織布化したものを正極として用い、負極はLi金属箔、ポリプロピレンセパレーターを用いた。電極は円形で ϕ 16 mmとした。電解液としては、0.5 M LiTFSI/0.5M LiNO₃/0.2M LiBr /G4(tetraglyme)を用いた。自作の組立式セルに露点 -70°CDP 以下の純酸素を20 ccmフローさせて、電流密度を放電・充電とも0.4 mA/cm²、初回放電量は4 mAh/cm²、続く充電をカットオフ電位3.2 Vから4.0 Vまで制御して停止した。その後、純Ar雰囲気（露点 -80°CDP 以下、酸素濃度0.5 ppm以下）のグローブボックス（GB）内で正極を取り出し、G1（DME）で電解質を除去（洗浄）した後、減圧乾燥させ、解体に用いたGBとは別の有機溶媒成分が全くないGB中に保管した。借用したトランスファーベッセルは真空乾燥で内部吸着水を可能な限り除去し、測定前日に準備した試料をクリップで固定できる自作ホルダに取り付けベッセルに収めた後、ベッセル内を純Arで満たして立命館大学SRセンターに運び、その日のうちに真空引きを開始した。XAFS測定は、立命館大学SRセンターBL-11にて、O、およびLiのK端のXANES測定を行った。O K端については部分蛍光収量法（PFY）、全電子収量法（TEY）、および部分電子収量法（PEY）の3モード、Li K端については、照射光強度をできるだけ絞ってチャージアップを回避した上、TEYのみで測定した。

結果、および、考察： Fig. 2 に、充電を放電量の 6 割ほど充電した正極の分析結果を示す。Fig. 2a が電位特性で、放電後の充電を 3.6V で停止した。Fig. 2b では充電中の酸素放出特性で、充電初期に 2 電子反応効率 100%となったのち徐々に低下する。Fig. 2c は、Fig. 2a の充電深度で停止した正極の O K 端の XANES であり、Fig. 2d が関連する Li 化合物（標準試料、試薬）の XANES である。正極の XANES は Li₂O₂ の特徴をよく示している。図示しないが、530 eV のピークを拡大すると、PFY に比べ TEY に 532 eV に肩が顕著で、HCO₂Li が表面に存在することを示している。Li K 端では、チャージアップの影響があり照射強度を絞って TEY でしか測定ができなかったが、表面は主に Li₂O₂ となっており、60 eV 以下に裾野があることは HCO₂Li からの信号である可能性を示しており、O K 端の XANES と符合する。ここまでの深い充電をしても Li₂O₂ が主体となっていることは、同じ溶媒を用いていても充電開始後すぐに 4V を超え副反応生成物が盛大に検知されている Shao-Horn らの報告[3]とも異なるし、固体触媒（RuO₂）にて充電電位を抑えてもおそらく触媒が溶媒分解を促進し副反応生成物が盛大に生じている Byon らの報告[4]とも異なっており、Br⁻/Br³⁻ RM が酸化分解反応（Li₂O₂→2Li⁺+O₂+2e⁻）を高い効率でアシストしていることを示している。また、Br³⁻は電解液中を容易に拡散するため、放電生成物である Li₂O₂ に達し、その電気化学的酸化分解に寄与して Br⁻に戻るはずであるが、Br K-edge XAFS（DXAFS 法）で検知された部分的な Br³⁻の充電中の蓄積は HCO₂Li 上で起こっている可能性が高まり、本研究の目的の一部が達成された。

今後、充電末期の副反応生成物とカットオフ電位の関係に加え、正極残留物が 2 回目の放電に与える影響などを詳しく調べ、寿命律速要因を改めて定量的に明らかにしてゆく予定である。

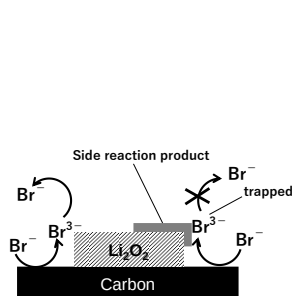


Fig. 1. Expected action of RM (left) and expected malfunction mechanism from *operando* Br K-edge XAFS results (right)

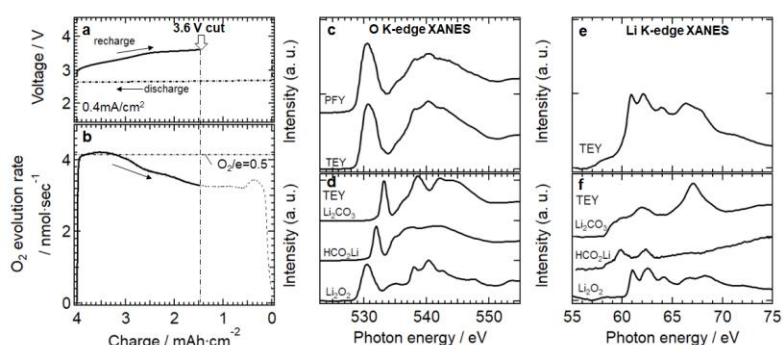


Fig. 2. Discharge and charge characteristics a, Oxygen exhaust characteristics during charging b, O K-edge XANES of cathode charged about 60% c, O K-edge XANES of reference sample d, Li K-edge XANES of the same cathode e, Li K-edge XANES of the reference sample f.

参考文献

- [1] Xing Xin, Kimihiko Ito, and Yoshimi Kubo. ACS Applied Materials & Interfaces. 9, 25976-25984 (2017).
- [2] Kimihiko Ito, Daiju Matsumura, Chulho Song, and Yoshimi Kubo. ACS Energy Letters. 7, 2024-2028 (2022).
- [3] B M. Gallant, R. R. Mitchell, D. G. Kwabi, J. Zhou, L. Zuin, C. V. Thompson, and Y. Shao-Horn. J. Phys. Chem. C 116, 20800-20805 (2012).
- [4] E. Yilmaz, C. Yogi, K. Yamanaka, T. Ohta, and H. R. Byon. Nano Lett. 13, 4679-4684 (2013).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は、ガス分析はじめ他の定量的副反応量分析とあわせて論文準備中。また、電池討論会にて学会報告予定。