

S24001

リチウム空気 2 次電池の充電末期における正極反応生成物の分析

**XAFS Analysis of Cathode Reaction Products
around the End-of-Recharge State of Lithium-Oxygen Batteries**伊藤 仁彦^a, 柴田 大輔^b, 太田 俊明^b, 朝倉 清高^b
Kimihiko Ito^a, Daisuke Shibata^b, Toshiaki Ohta^b, Kiyotaka Asakura^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 次電池における課題の 1 つは短いサイクル寿命である。その要因として電池反応に伴う溶媒の分解がある。本研究では、比較的安定なエーテル系電解液を用い、充電末期について正極上の放電生成物の変化を詳しく調べた。レドックスメディエーター (RM) を用いると 3.6 V (初回放電量の 6 割以上) まで充電しても Li_2O_2 が主成分である。さらに充電を進めるとリチウムギ酸塩や炭酸塩が主成分となり、4 V 以上で炭酸塩が分解し CO_2 を放出するが、その後も電気化学的に酸化分解しない成分が正極上に残ることがわかった。この残留成分が何か、どのように生成されるのか、今後その特定と、電池技術的にはその除去が課題として残った。この残留成分は 2 回目の放電にも影響を与えており、放電生成物は初回放電のそれとは質的に異なる Li_2O_2 であることがわかった。

One of the challenges in lithium-oxygen secondary batteries is the short cycle life. One of the limiting factors is the decomposition of solvents associated with battery reactions. In this study, the changes in discharge products on the cathode were investigated in detail for the end-of-recharge phase using relatively stable ether-based electrolyte. With redox mediators (RM), the main component remains Li_2O_2 even when recharged to 3.6 V (more than 60% of the initial discharge). Further recharging reveals that lithium formate and carbonate become the main components, with carbonate decomposing and releasing CO_2 above 4 V, but even after that, components that are not electrochemically oxidized and decomposed remain on the cathode. In parallel with identifying what these residual components are and how they are formed, the search for methods of their removal in terms of battery technology development remained a challenge for the future. These residual components also affected the second discharge, and the discharge product was found to be Li_2O_2 , which was qualitatively different from that of the first discharge.

Keywords: lithium-oxygen batteries, redox mediator, Li_2O_2 , HCO_2Li , Li_2CO_3 , O K-edge XANES, PFY**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電池反応はかなり安定したが、充放電サイクル寿命が短いままである。特に充電過電圧が高く副反応量が大いことが原因と考えられる。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、充電反応効率を向上させたが[1]、 $\text{Br}^-/\text{Br}^{3-}$ 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[2]。これまでの XAS 分析から、 Li_2O_2 表面に充電途中から HCOLi_2 が形成され、RM 動作を阻害することを確認した。本研究では、さらに充電を進めた状態に着目し、正極上の残留成分の量や化学状態の変化、さらにその次の放電に与える影響について O K 端 XANES を用いて調べた。

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/cm^2 、初回放電量は 4 mAh/cm^2 、続く充電をカットオフ電位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、Ar雰囲気のままトランスファーベッセルに装填、真空乾燥させた。トランスファーベッセルを排気装置から取外す直前まで $\sim 10^{-4}\text{ Pa}$ で真空引き、真空封止して立命館大SRセンターに搬送した。封止後BL-11で真空引きするまでの時間はおよそ8時間であった。トランスファーベッセル本体にはアウトガスが極めて少ない材質を用い、装填前にはベーキング、さらに試料をクリップ固定することにより搬送中の試料変質を防いだ。測定はO K端のXANES測定を行った。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モードの同時測定を行ったが、充電末期に正極上に残る反応生成物を調べるにあたり、その信号量が正極上に残る反応物量の目安となり、かつ化学状態の情報を得られるPFY法を主として用いた。

結果、および、考察： Fig. 1の左列には、横軸を初回充電時の残留電荷量（左から右に充電進行）とし、PFY スペクトルの519～575 eVの積分強度の変化(a)、充電電位の変化(b)、さらにO₂とCO₂の放出レート(c)を示した。右列の上が(a)の計算にも用いたO K端XANESの変化(d)で、残留電荷量とカットオフ電圧を書き添えた。下段は参照試料のXANESである。Fig. 1(a)のPFY強度は充電末期のような検体量が薄く少ないとき、その総量を反映すると考えられる。本結果から、充電末期の電位上昇に伴うCO₂放出後も、炭素上にOを含有する化合物が残っていることが確認された。その量は、O K端の吸収量でみる限りにおいて、CO₂源のLi₂CO₃と同等と考えられる。充電による質的变化については、Fig. 1(d)にガイドラインで示した参照試料の特徴的なプリエッジピークエネルギーを手掛かりにすると、放電直後から充電中盤まではLi₂O₂主体であるが、残電荷 0.72 mAh/cm^2 (3.8 V cut)でHCO₂Li、Li₂CO₃が残り、過充電することによりLi₂CO₃の特徴が消える。これはFig 1(c)のCO₂放出完了と凡そ符合している。さらに過充電するとプリエッジピークが、急に低エネルギー側に、Li₂O₂のそれと同じ位置にシフトしそれ以上過充電しても変化しない。Freunbergerらは副反応による分子断片のエステル化を否定できないとを指摘している[3]。データが十分でないが、ポリエステル代表格であるPETと比較すると、スペクトル形状は近いものの各ピークエネルギーが異なる。またG4と共通するエーテル結合をもつPEGとも大きく異なっている。また、筆者は別の化学実験にて 0 mAh/cm^2 でギ酸塩自体は消失することを確認しており、残留物質はギ酸塩ではない。純物質ではなく混合体である可能性も十分あり、さらなる分析が必要である。少なくともこの物質が2回目以降の放

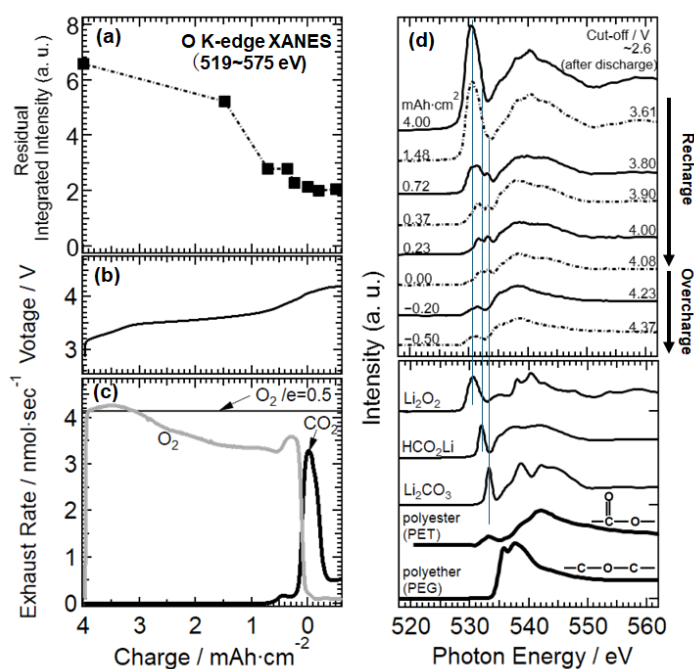


Fig. 1. Changes in O K-edge XAS and various properties around the end of the 1st. recharging phase. The left column shows the change in the integrated intensity of the PFY spectrum between 519 and 575 eV (a), the change in the charge potential (b) and then the exhaust rate of O₂ and CO₂ (c), with the horizontal axis of the residual charge (charge progression from left to right). In the right column, top panel shows the change in the O K-edge XANES (d), which was also used in the calculation of (a). The bottom row is the XANES of the reference samples.

電に影響すると考えられたので、いくつかカットオフ電圧を変えて充電を止め、2 回目の放電を 2 mAh/cm² 行った後の正極について O K-edge XANES を測定した。Fig. 2(a)、(b)、および(c)がそれぞれカットオフ電圧 4.0 V、4.1 V、そして 4.3 V の場合である。上段は放電・充電特性で、4.0 V では充電が十分でなく、4.1 V ではほぼ放電と等量を充電、4.3 V では過充電状態で、Fig. 1(c) に示したように CO₂ が放出しきる。従来の電解液・正極で見られた 2 回目の放電電位が全放電領域で上がる現象はほとんどなくなっている。下段の XANES には、比較用に一点鎖線で初回 2 mAh/cm² 放電したときの XANES も重ねてプロットした。Fig. 2 (a)から(c)までほぼ同型で 530 eV のプリエッジピークが顕著な Li₂O₂ 主体であるが、(a)は CO₂ 放出しきれないうちに充電を停止したので、533 eV (2 つの構造の谷間) に Li₂CO₃ のプリエッジピークが明確に残っている。Fig. 2 (b)、(c)では 533 eV の谷間がより深くなり、Shao-horn らの報告[4]のように Li₂CO₃ が大量に見えることは全くなかった。過氧化物特有のプリエッジピークがあることから固体に包含される分子状 O₂ は初回放電と同等の状態とみなしても良さそうだが、高エネルギー側では初回放電で顕著な 540 eV のピークが鈍り、代わりに 538 eV の肩が張りだしている。この領域の吸収は O 1s から空間的に広がった非占有準位への遷移により、結晶として何等かの質的な差がある可能性が考えられる。差をもたらす原因は、Fig. 1 に示した充電後の正極上の残留成分の影響である可能性が高いと思われる。今後は、この物質の同定とともに、充電後に O K 端の信号が小さくするような電解液の工夫をはかる。初回と 2 回目の放電後の XANES 形状に差が小さくすることは簡便な長寿命化への指針となるが、他の実験事実として 4.0 V 以上で G4 の電気化学的な酸化分解が多くなるので、まだ課題解決へのハードルは高い。

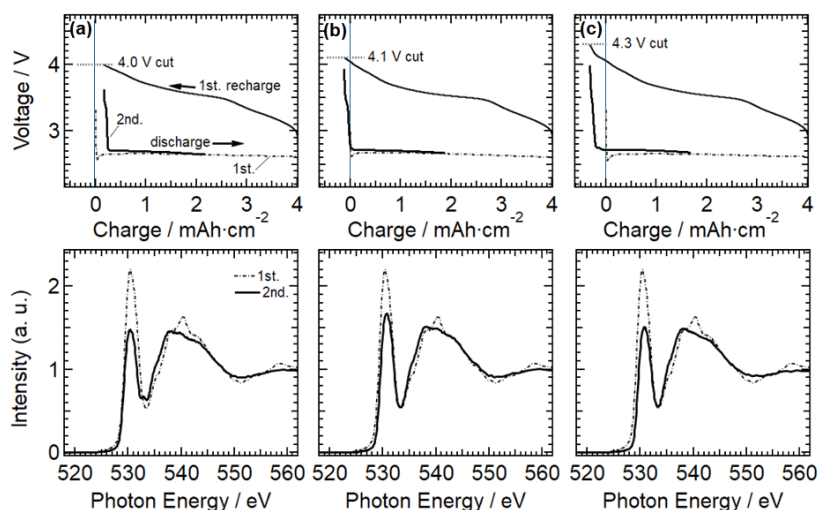


Fig. 2. Dependence of the O K-edge XANES of the second discharge product on the first recharge cut-off voltage. Cut-off voltages of 4.0 V (a), 4.1 V (b) and 4.3 V (c). Upper panel shows the respective discharge and recharge profiles. The first discharge was 4 mAh/cm², folded and recharged profile, the second discharge profile was plotted from the amount of charge that stopped recharging. The second discharge amount was set to 2 mAh/cm². The bottom panel shows O K-edge XANES, with the spectrum of the cathode with the initial discharge stopped at 2 mAh/cm² also overlaid for reference.

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] S. A. Freunberger, Y. Chen, N. E. Drewett, L. J. Hardwick, F. Barde, and P. G. Angew. Chem. Int. Ed. 50, 8609-8613 (2011).
- [4] 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).

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、昨年度の分析結果と定量的副反応量分析の結果をあわせ論文準備中。あわせて、電池討論会にて報告予定。