

2015年6月8日

第3回あいちシンクロトロン光センター成果報告会


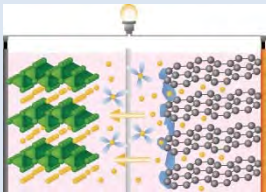




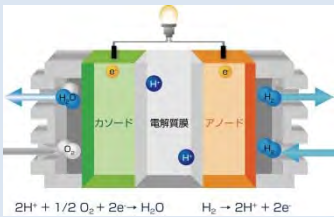





軟X線吸収分光法による 革新型高容量電池の研究開発

株式会社日産アーク

与儀千尋、上口憲陽、高尾直樹、久保淵啓、松本匡史、○今井英人

次世代環境車の普及への課題

環境車	電気化学デバイスの性能 (利便性の向上)	コスト	インフラ (利便性の向上)
<p>電気自動車 (EV) ハイブリッド車 (PHV, HV)</p> 	<p>Liイオン電池</p>  <p>高容量化:航続距離の増大 200km→500km 長寿命化 5年→10年</p> 	<p>低価格化 Ni, Coの使用量低減 電解液、添加剤の低価格化</p> 	<p>充電ステーションの整備</p> 
<p>燃料電池車 (FCV)</p> 	<p>固体高分子形燃料電池</p>  <p>エネルギー密度・出力密度の向上 耐久性の向上</p> 	<p>1億⇒500万 FCスタックの低価格化 Pt触媒 ガス拡散層 固体電解質膜</p> 	<p>水素ステーションの整備</p> 

性能向上・コスト低減に向け、材料レベルのイノベーションが必要

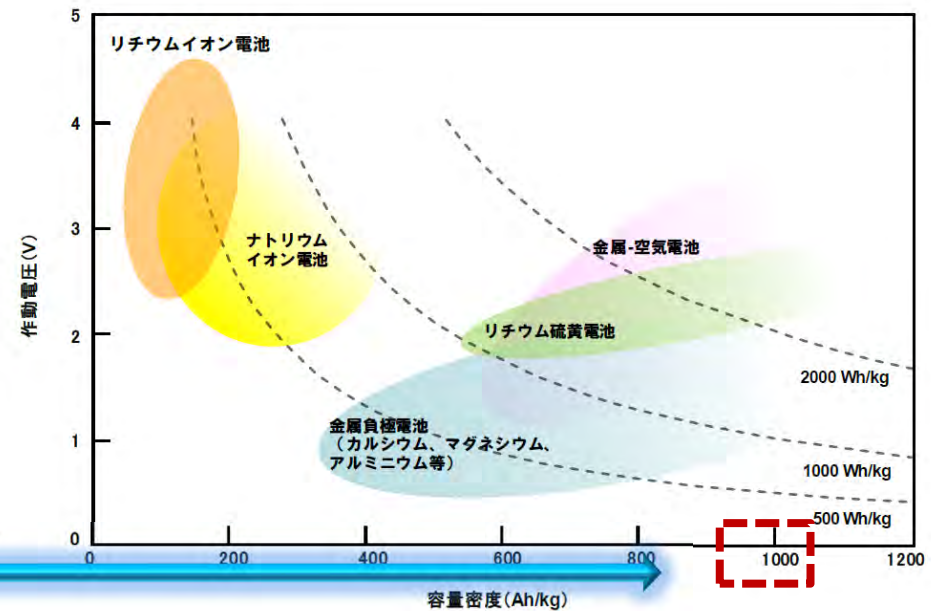
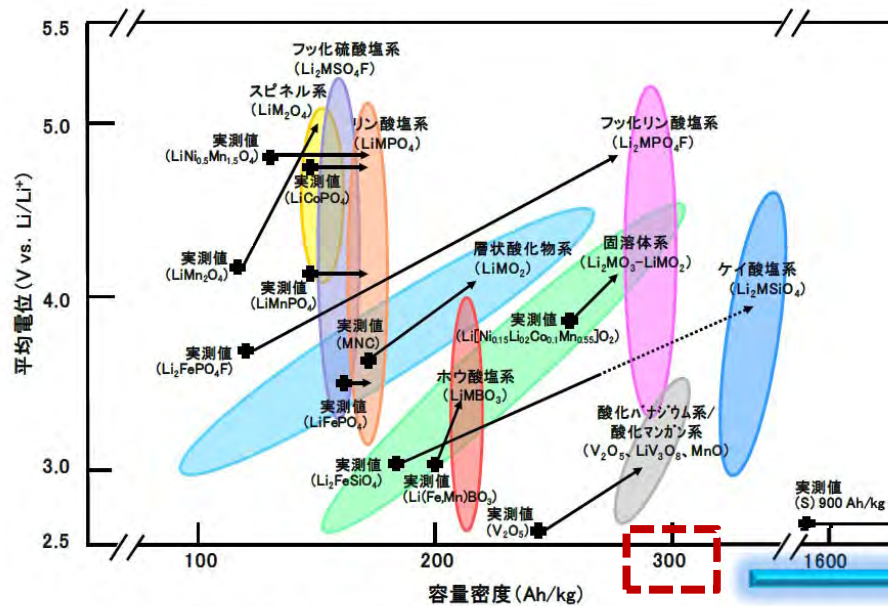
車載Liイオン電池の高性能化に向けて

NEDO 二次電池技術開発ロードマップ2013より抜粋

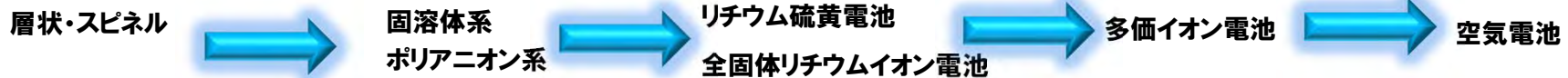
http://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100220.html

現行Liイオン2次電池の改良型 (～2025)

革新電池 (2020～)



- (1) ●は実測値(現行技術レベル、OCVで測定)、楕円は理論値(活物質単体の値)。矢印は改善の方向。
(2) 容量密度は、活物質単体が充・放電できるLiイオン量より計算された密度。

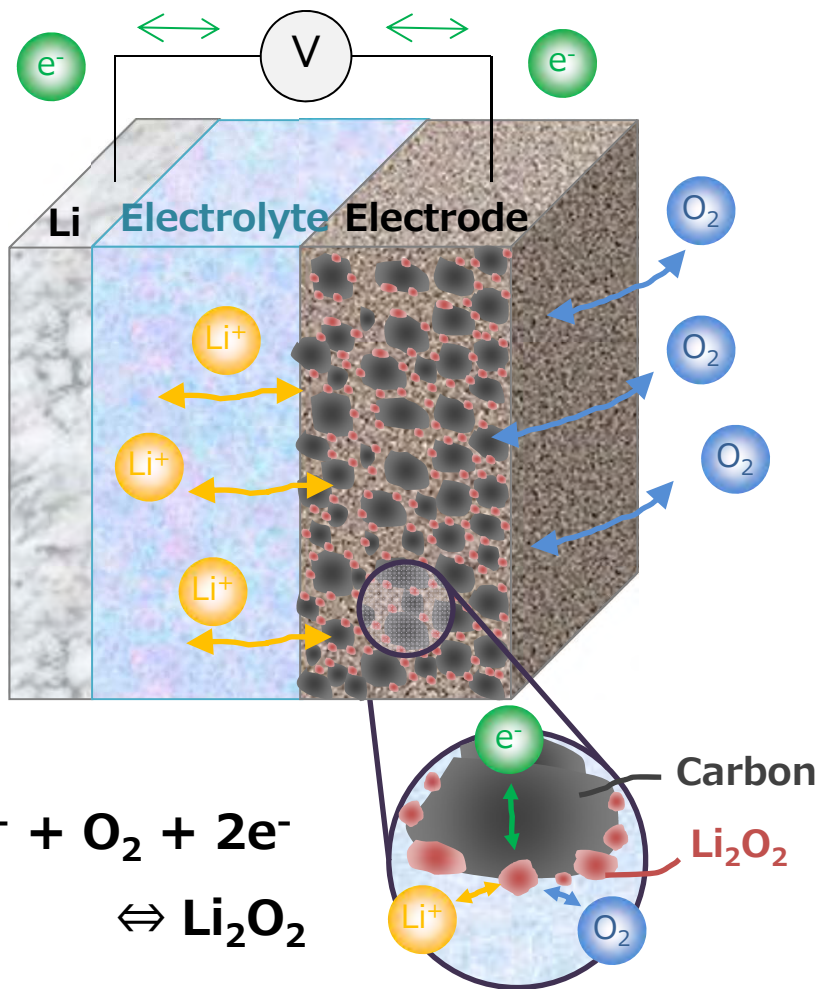


材料の構造複雑化
電池反応の複雑化

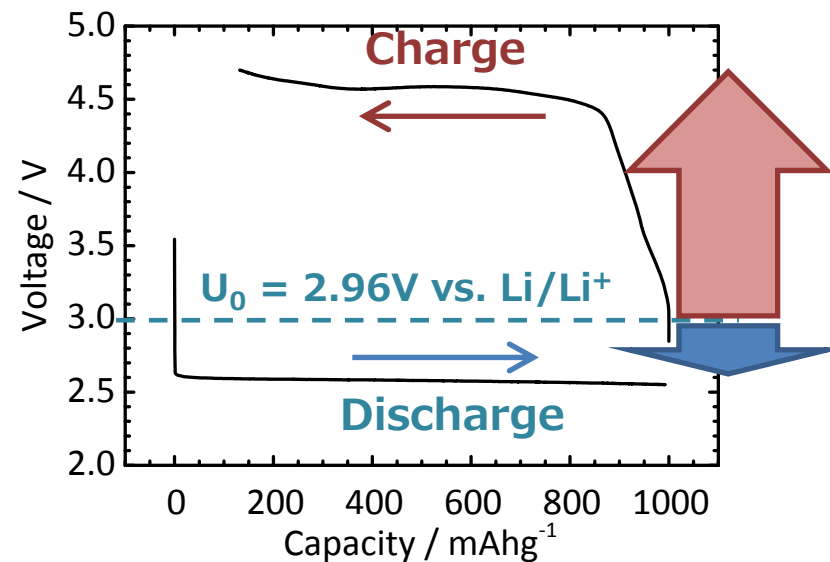
新原理電池
電池反応の理解不十分

リチウム空気二次電池の開発課題

◆ リチウム空気二次電池の反応



■ 課題



○大きな充電過電圧:

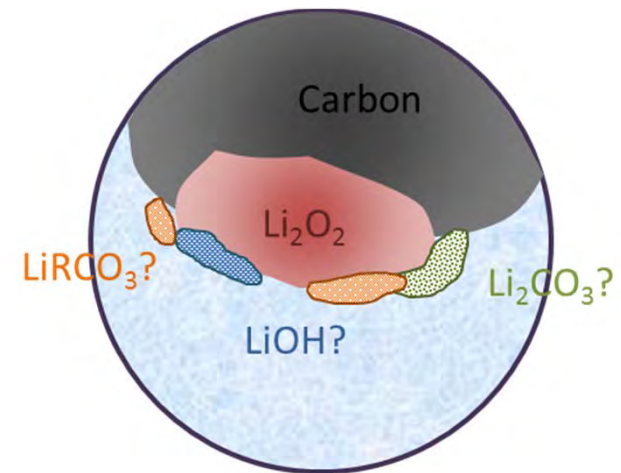
- ・エネルギー効率の低下を招く
- ・急速充電ができない

⇒充電反応の界面現象の詳細を把握し、改良指針を得たい。

二次電池の研究開発の課題と解析技術

◆ 二次電池(電気化学デバイス)は、「生もの」

- デバイスの動作が、電子、イオンの動作だけではなく、化学反応(物質変換)を伴う。
- 予測できない物質が生成してしまうことさえあり得る。(意図しない副反応)
- 動作条件で、デバイスの動作そのものが変わってしまう。しかも、固体、液体、気体が電極表面で複雑に絡み合う反応で、予測が難しい。



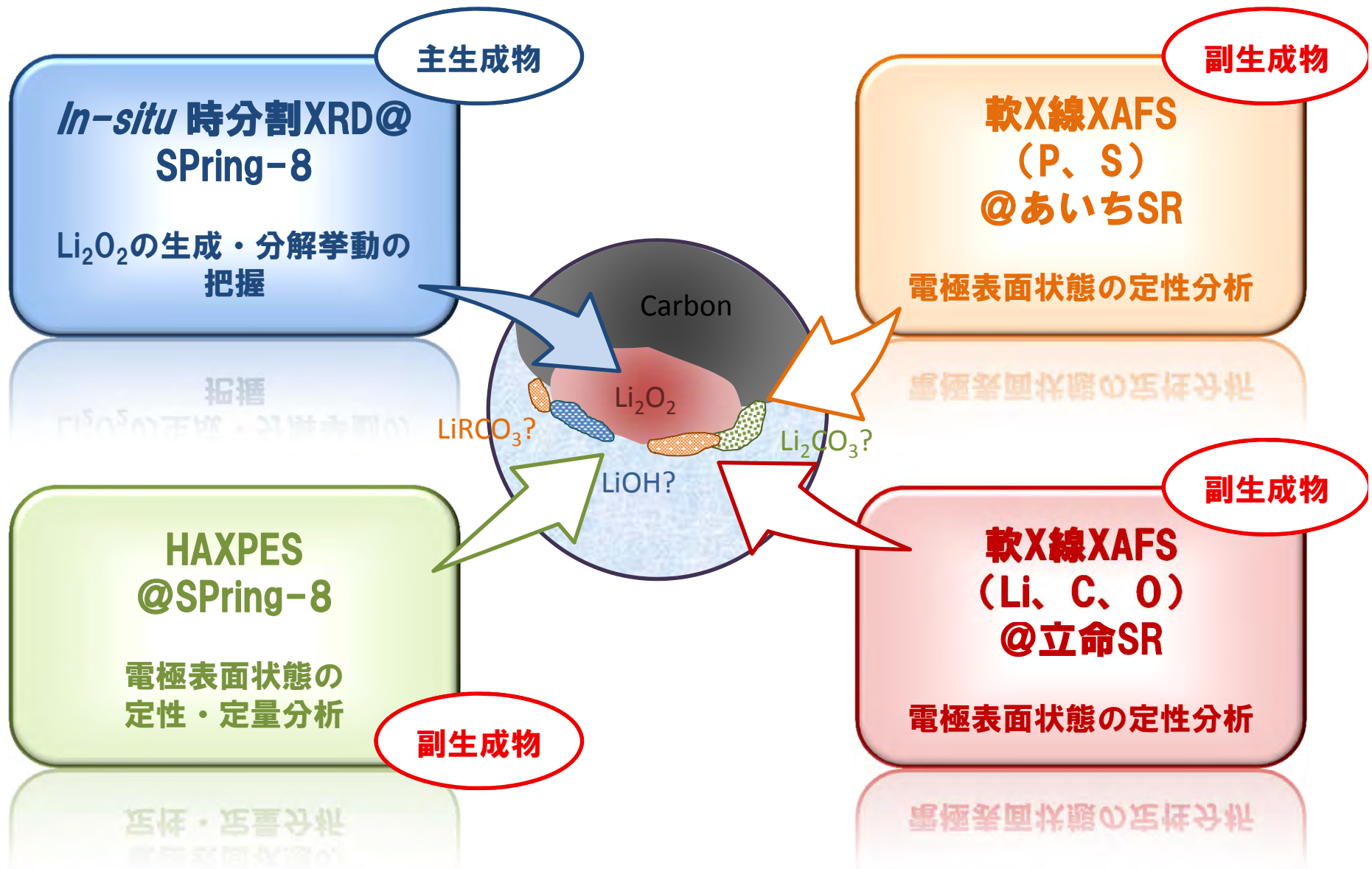
⇒ *in situ*での反応解析が必要

⇒ 界面生成物(副生成物)の影響を把握する必要がある

電解液の種類とレート特性の関連性を、 Li_2O_2 表面での反応性の観点から議論する。

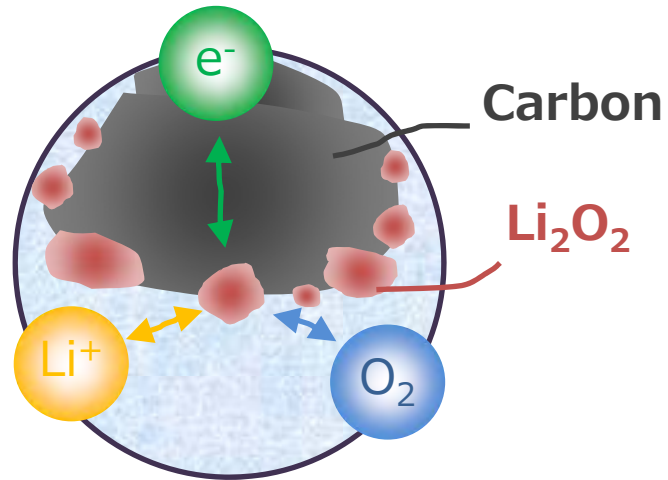
Li_2O_2 の生成・分解反応の追跡と、界面生成物の電位・レート依存性、およびその充放電特性への影響関連付け。

放射光利用による高度解析

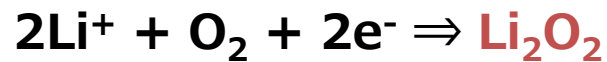


主反応生成物分析の概要

◆ *In-situ* 時間分解XRD分析@SPring-8



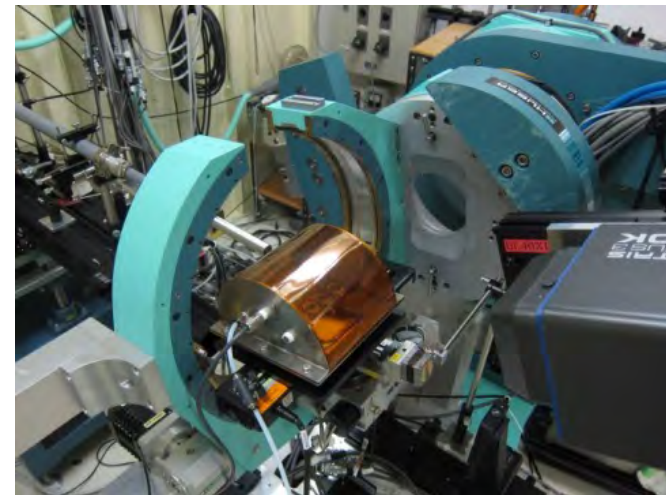
Discharge:



Charge:

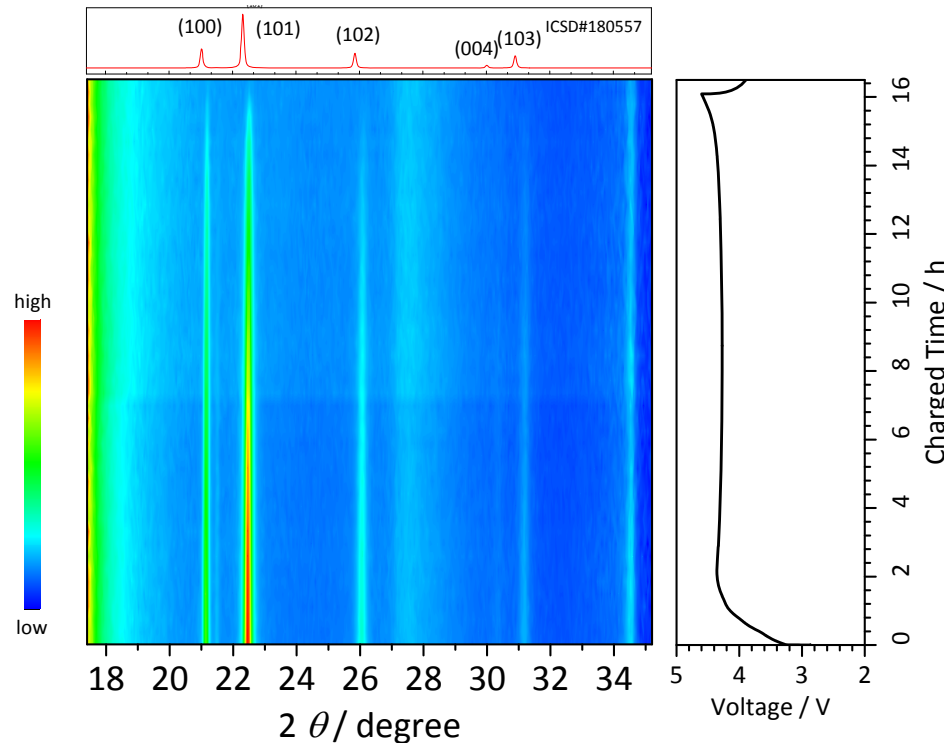


Li_2O_2 の生成・分解挙動を把握



In-situ 時間分解XRD分析結果

◆ XRDパターン変化（充電時）



■ In-situ 時間分解XRD測定に成功

充放電に伴う、 Li_2O_2 のピーク強度変化が確認された

■ (左図) 充電時の回折パターン変化の様子

充電に伴って、 Li_2O_2 ピーク強度が減少

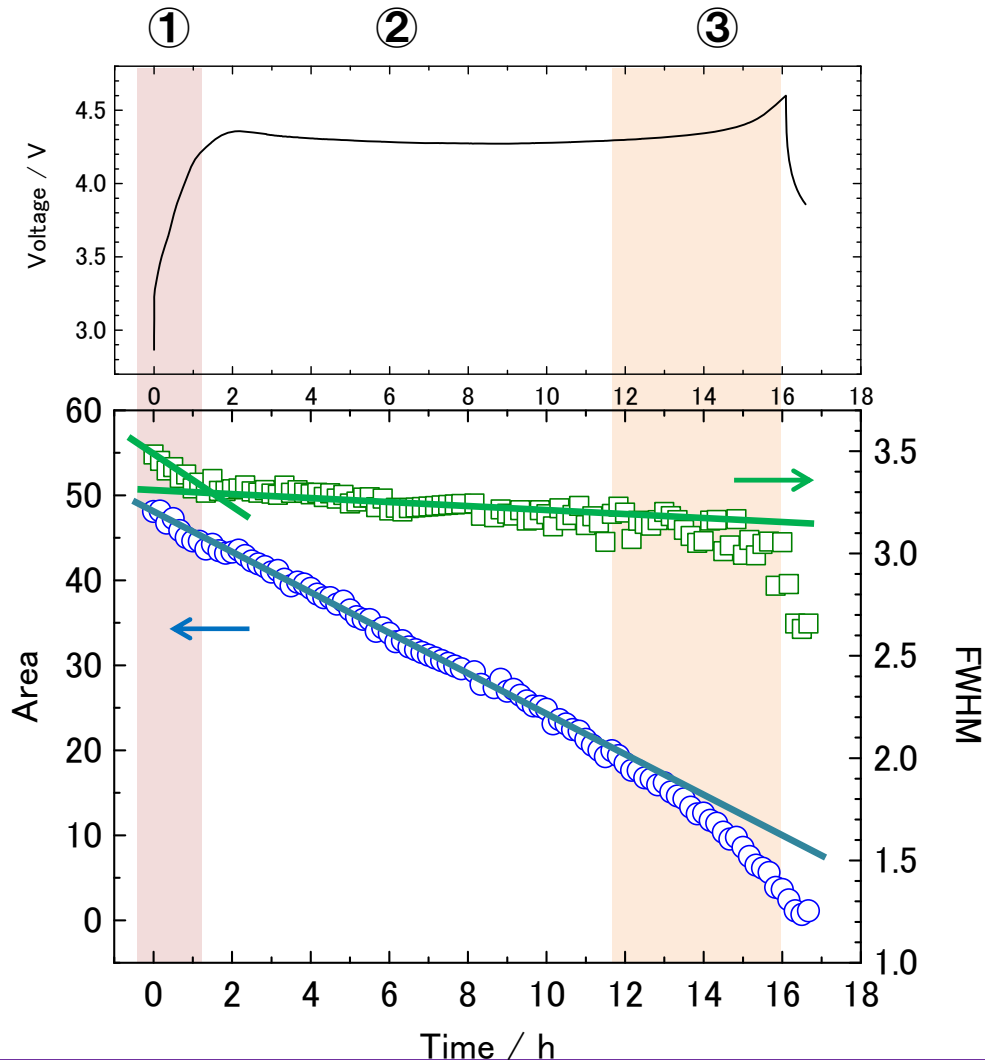
⇒ 放電によって形成された Li_2O_2 が、充電によって分解している

■ 回折ピーク変化の解析

Li_2O_2 の分解について、時間変化を調べるために、(101)面のピーク変化を解析（次頁）

充電時における Li_2O_2 の分解挙動の把握

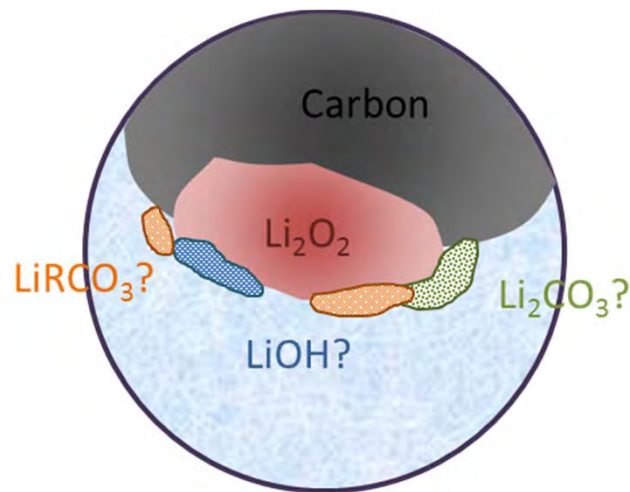
◆ Li_2O_2 回折ピーク((101)面)の変化



- ① **充電初期**
 - ピーク面積は単一に減少
 - FWHM値が大きく減少
 - ⇒ アモルファスあるいは微結晶 Li_2O_2 の分解
- ② **充電電位平坦部**
 - ピーク面積は単一に減少
 - FWHM値はほぼ一定
 - ⇒ Li_2O_2 の分解
- ③ **充電後半**
 - 電位の上昇 → 電解液の分解 (軟X線XAFS分析結果より)
 - ピーク面積の減少幅が大
 - ⇒ Li_2O_2 結晶微細化による分解促進(?)

副反応生成物分析の概要

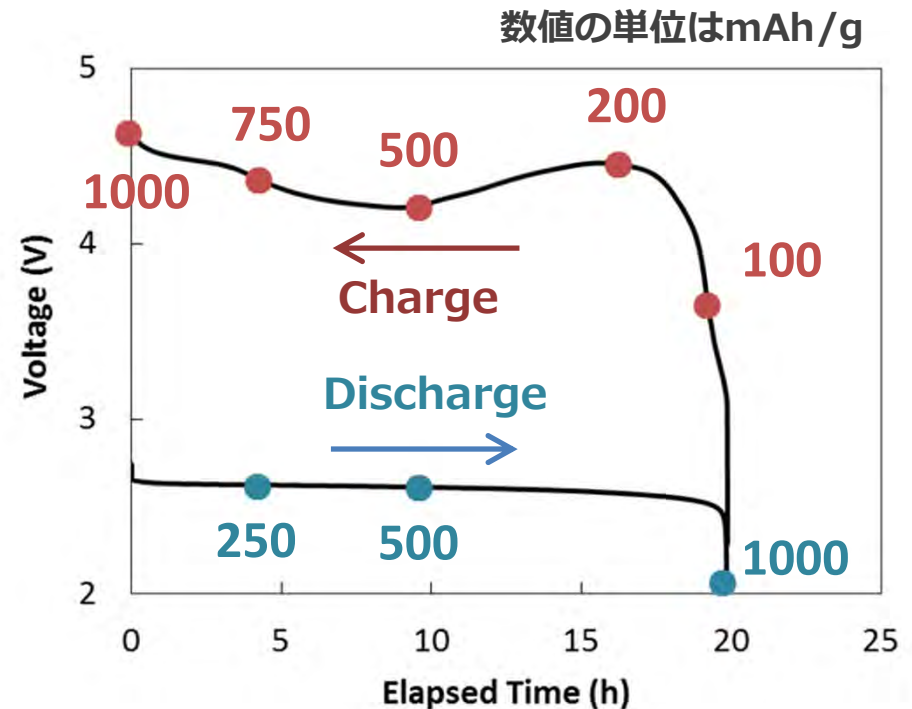
- ◆ 副生成物の定性 (S, P K-XANES) @あいちSR BL6N1
- ◆ Li_2O_2 、副生成物の定性 (Li, O, C K-XANES) @立命SR BL11
- ◆ 副生成物の定性・定量 (HAXPES) @SPring-8 BL46XU



充電時： $\text{Li}_2\text{O}_2 \Rightarrow 2\text{Li}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^-$

「大きな過充電電圧は Li_2O_2 の低い伝導性によるもの」が定説。副反応がほとんど考慮されていない。

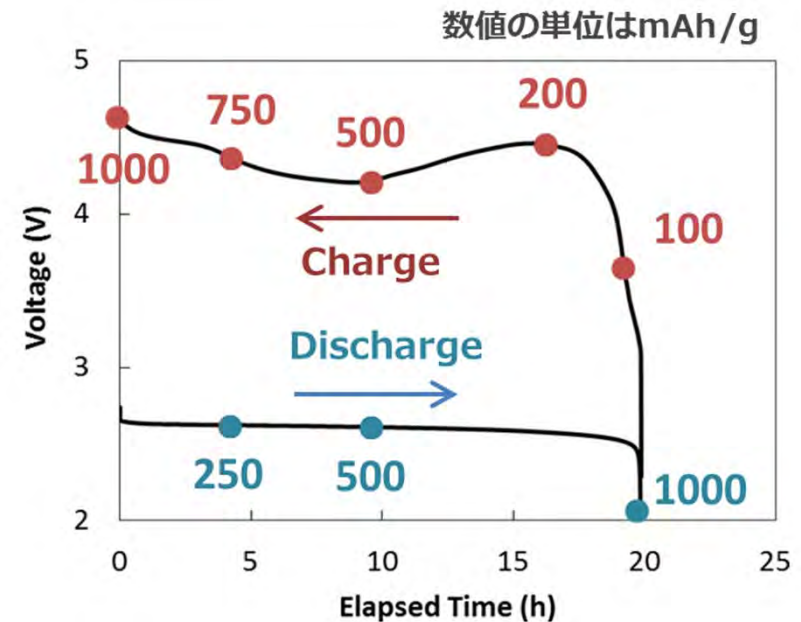
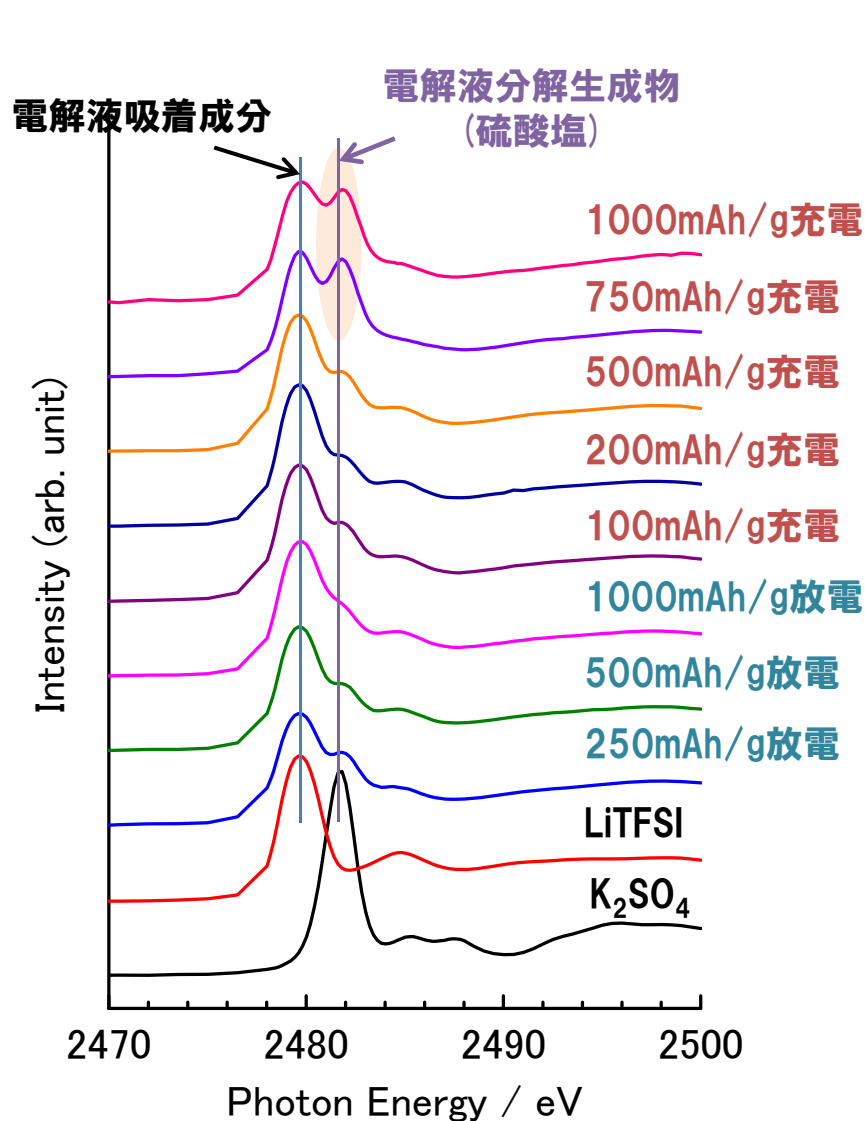
→ Li_2O_2 表面・副反応生成物の分析



◆測定試料

- 上図各点における電極試料 (非暴露測定)

あいちSRセンター-BL6N1 実験結果 (S K-XANES)



■放電

電解質塩の分解は起きていないことを確認。

■充電

後半に硫酸塩が多く存在

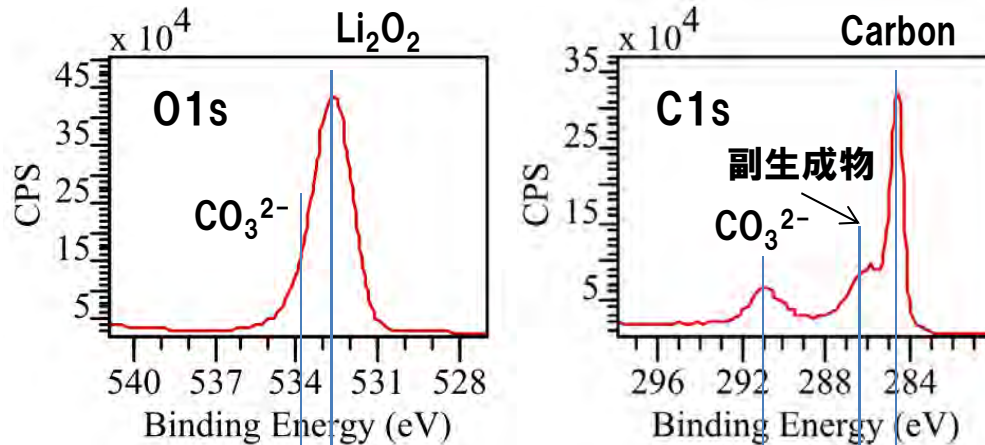
⇒ 電解質塩であるLiTFSIが分解された。

電極表面に不動態膜が形成。

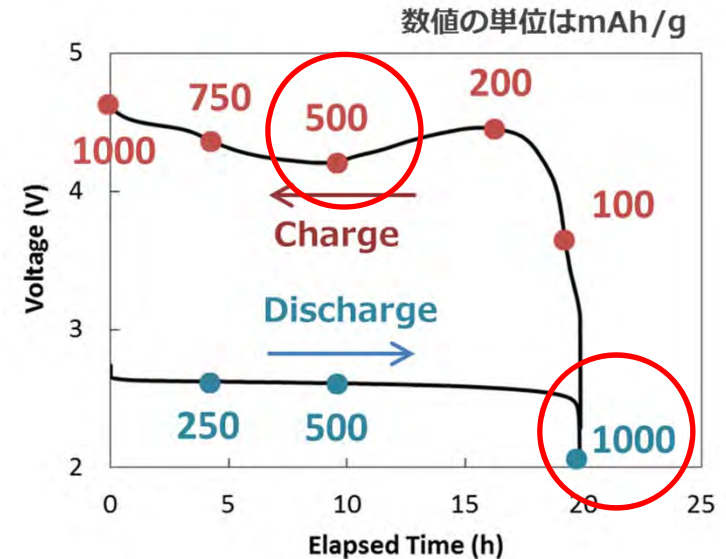
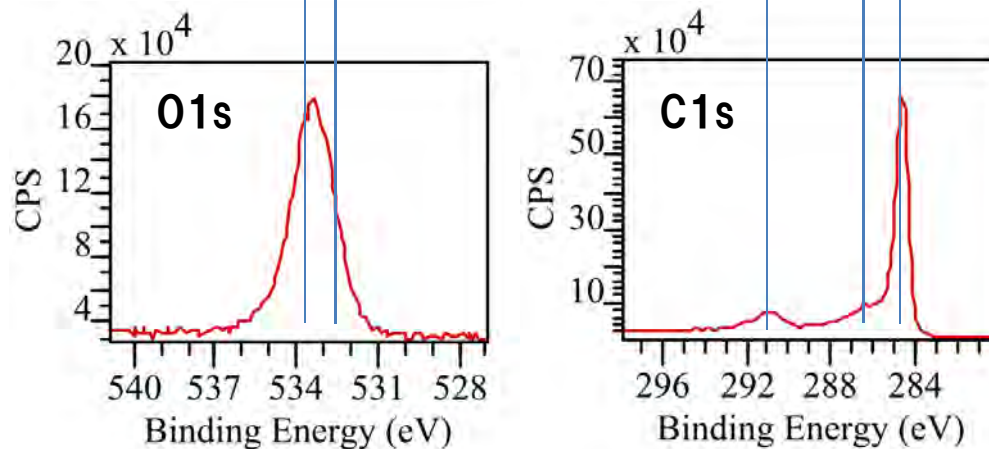
⇒ サイクル劣化の要因

SPring-8 BL46XU 実験結果 (HAXPES)

◆ 1000mAh/g放電電極



◆ 500mAh/g充電電極



■ 充電

【O1s】

高eV側にピークシフト

⇒ Li_2O_2 が分解されている可能性

【C1s】

CO_3^{2-} 、副生成物のピーク強度が減少

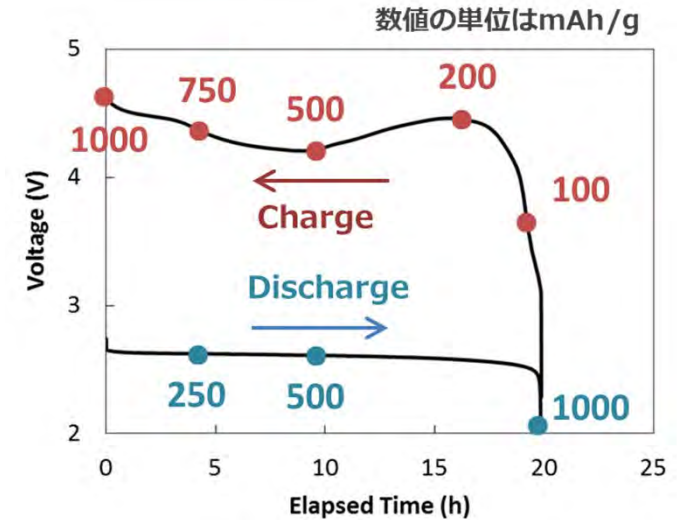
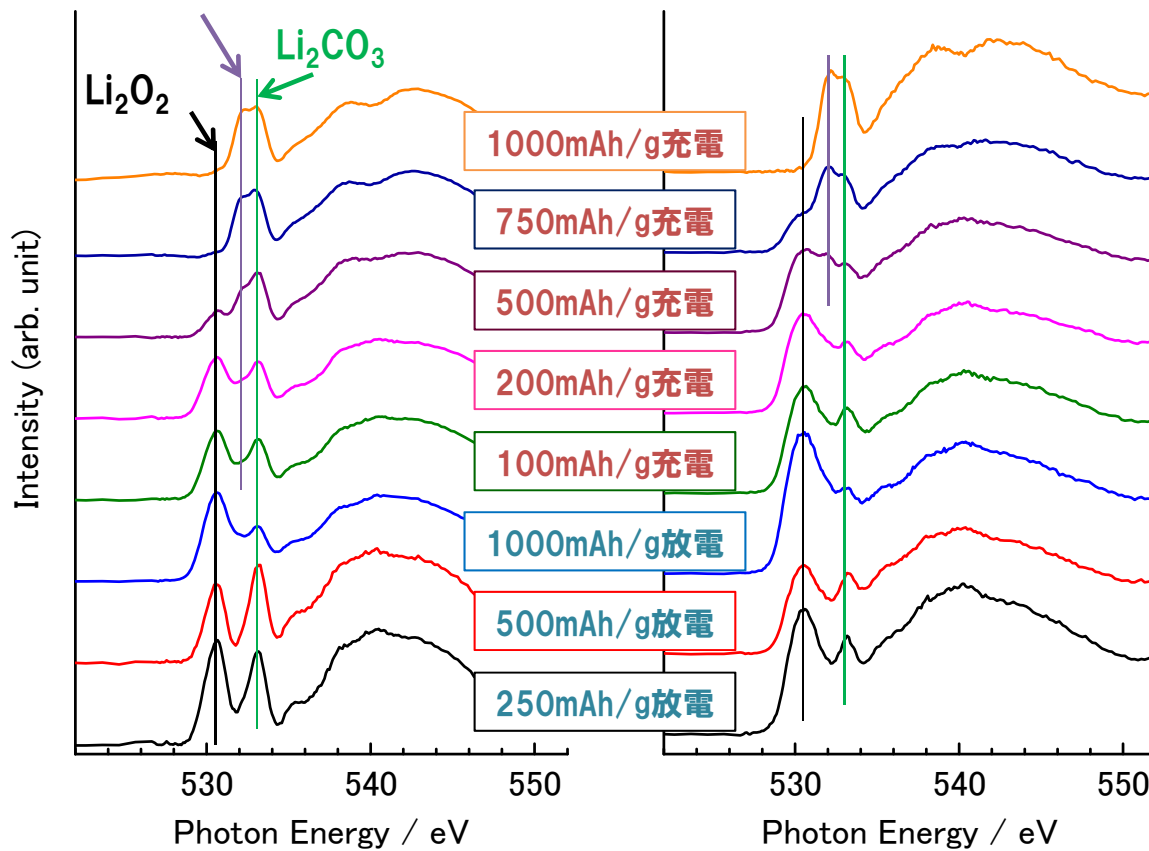
⇒ Li_2CO_3 、副生成物が分解されている

立命SRセンター-BL11 実験結果 (O K-XANES)

電子収量法 (表面敏感)

蛍光収量法 (バルク敏感)

電解液分解生成物



■放電

- Li_2O_2 および副反応生成物である Li_2CO_3 の形成を確認
- ⇒ 界面抵抗増加の要因

■充電

- 充電後半には電解液分解生成物を確認 (S K-XAFSの結果に一致)。
- ⇒ 充電後半の電位上昇の原因

まとめと今後の展開

リチウム空気二次電池の充電過電圧の要因を特定するために、SPring-8、あいちSRセンター、立命館大SRセンターを横断的に活用した研究開発を進めている。

- ✓ 硬X線の特徴を利用した時間分解 in situ XRD測定（SPring-8）を行い、充電時における Li_2O_2 分解反応の解析を実施した。
⇒ 充電初期はアモルファス、あるいは微結晶 Li_2O_2 が優先的に分解している。電位平坦部では充電容量に対して線形に Li_2O_2 の分解反応が起きている。
- ✓ 軟X線XAFS（あいちSR、立命SR）およびHAXPES（SPring-8）を用いて、界面生成物の同定を行った。
⇒ 放電時に副生成物が形成。充電時に Li_2O_2 の分解に伴い、副反応物の分解も同時に起きている。

今後、「京」を活用した大規模反応シミュレーションも併用し、リチウム空気二次電池の実用化に向けた課題解決を推進する計画である。

謝辞

放射光実験は以下の課題において実施されました。
測定にご協力いただきました関係の皆様へ深く御礼申し上げます。

■ SPring-8

渡辺剛 氏 (JASRI)、廣澤一郎 氏 (JASRI)

[課題番号] 2014B1608、2014B1905、2015A1686、2015A1688

■ あいちSRセンター

野本豊和 氏、渡辺義夫 氏

[課題番号] 2014PB013

■ 立命館大SRセンター

山中恵介 氏、太田俊明 先生

[課題番号] RS1403