



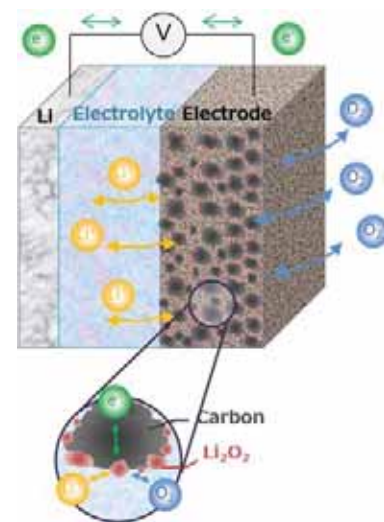
NISSAN ARC
Nissan Analysis and Research Center

放射光を利用したリチウム空気二次電池の 電極/電解液界面構造の解析

与儀千尋、高尾直樹、久保渕啓、松本匡史、今井英人
(株式会社日産アーク)

背景

リチウム空気二次電池は現行リチウムイオン二次電池の10倍を超える理論容量を有するため、車載用次世代蓄電池として期待される。しかしながら、実用化に向けた課題も多く、その一つに大きな充電過電圧に伴うエネルギー効率の低下がある。この一つの要因としては、放電時に生成する Li_2O_2 粒子表面の電子伝導性が悪いため、充電時の電解液への溶解反応抵抗が増大してしまうためであると考えられているが、電解液や電極の分解といった副反応の影響も否定できない。こういったリチウム空気二次電池の主たる反応である Li_2O_2 の生成・溶解反応と電解液や電極等との副反応との関連を明らかにすることを目的として、本研究では、グライム系溶媒(LiTFSI/tetraglyme)を電解液として用い、主反応である Li_2O_2 の生成溶解挙動の把握を放射光*in-situ* XRD分析、副反応生成物種の定性・定量分析を硬X線XPS(HAXPES)および軟X線XAFSを用いて行った。



リチウム空気二次電池の原理

放射光XRD (バルクの分析)

SPring-8 BL19B2 (*in-situ*)
あいちSR BL5S2 (*ex-situ*)

HAXPES (表面被膜の定性・定量)

SPring-8 BL46XU (8 keV)
あいちSR BL6N1 (3 keV)

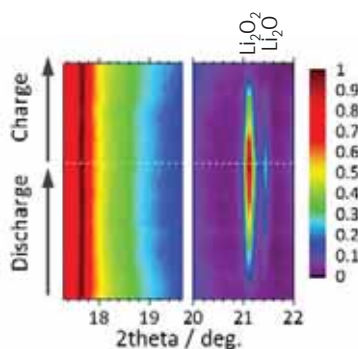
S K端XAFS (表面の硫黄種の分析)

あいちSR BL6N1

O K端XAFS (表面の酸素種の分析)

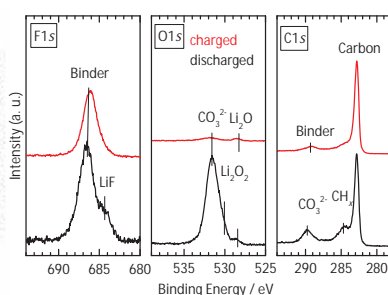
立命SR BL11

充放電時の 回折パターンの変化



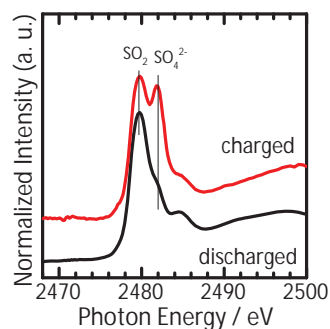
Li_2O_2 および Li_2O の生成・分解挙動を捉えた。解析結果から、放電反応効率が充電に比べて低く、放電時の副反応が示唆される。

放電電極の HAXPESスペクトル



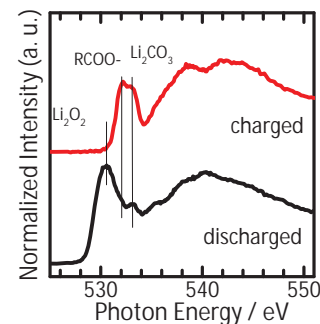
放電後の副生成物として、LiF、炭酸塩、 Li_2O などが確認され、放電に伴う電解液の分解およびバインダーの分解が示唆される。

充放電に伴う 硫黄のXAFSスペクトル変化



放電後、電解質塩の分解由来と考えられる SO_2 種が形成された。それらは充電によって酸化され、 SO_4 種が生成したと考えられる。

充放電に伴う 酸素のXAFSスペクトル変化



放電後、 Li_2O_2 と共に電解液の分解由来と考えられる Li_2CO_3 の生成が確認された。これらは充電によって分解されることが明らかとなった。

まとめ

グライム系リチウム空気二次電池の空気極における反応メカニズムについて、硬X線および軟X線を用いた相補的な分析を行った。放電時に抵抗の高い副反応生成物が生成し、これらが充電過電圧増加の要因の一つとなっていることが示唆された。副反応抑制はリチウム空気二次電池開発に向けた重要課題と考えられる。

期待される効果・社会的インパクト

リチウム空気二次電池は、現行のリチウムイオン二次電池を搭載した電気自動車の課題である航続可能距離を倍増させる次世代蓄電池であり、実用化によって、電気自動車の大幅な普及促進につながる。再生可能エネルギーとの組み合わせも含めて、環境問題へ与えるインパクトがきわめて大きい。