



# 軟 X 線吸収分光法によるリチウム空気二次電池の 電極界面構造解析

Structure analysis of electrode/electrolyte interphase of rechargeable  
Li-air battery by using soft X-ray absorption spectroscopy

与儀 千尋、高尾 直樹、久保淵 啓、上口 憲陽、松本 匡史、今井 英人  
Chihiro Yogi, Naoki Takao, Kei Kubobuchi, Kazuhiro Kamiguchi,  
Masashi Matsumoto, Hideto Imai

株式会社 日産アーク  
NISSAN ARC Ltd.

## 1. 測定実施日

2014 年 11 月 14 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL6N1

2015 年 02 月 24 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL6N1

2015 年 02 月 25 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL6N1

## 2. 概要

リチウム空気二次電池電極表面における電解液由来成分の界面生成物の構造と電気化学特性の関連性を調べるために、S K 端 XAFS 分析を行った。充放電電位に関わらず、電極には電解質塩の吸着が確認されたが、充電深度が大きい場合、 $\text{SO}_4^{2-}$  塩が電極表面に形成されている様子も確認された。これは、高い充電電圧領域では、電解質成分の分解が加速される可能性を示している。

## 3. 背景と研究目的

リチウムイオン二次電池を搭載した電気自動車は、環境負荷がきわめて少ない環境対応自動車としてその本格普及が注目されている。さらなるユーザーの利便性向上のため、現行のリチウムイオン二次電池の改良の一方で、より航続可能距離が長い新型蓄電池の開発が進められている。

リチウム空気二次電池は、負極として金属リチウムを用い、正極に多孔質力

ーボンをを用い、空気中の酸素とリチウムイオンの反応により電気を取り出す電池である。その理論容量は、リチウムイオン2次電池の10倍を超え、実際のエンジニアリングプロセスのロスを含めても、1回の充電当たりの走行距離は500 km程度になるとみられている。これは、ガソリン車の走行距離に匹敵するものであり、実用化が可能になれば、究極の環境車となりえる。

リチウム空気二次電池の実用化に向けた問題点の一つとして、放電時に空気極中に生成される絶縁性  $\text{Li}_2\text{O}_2$  が、充電反応過電圧(電解液へ溶解する際のエネルギーロス)を大きくし、エネルギー変換効率を著しく低下させていることが挙げられる。そのため、 $\text{Li}_2\text{O}_2$  の溶解反応の支配因子を特定し、改善する材料設計(電極材料や、電解液、あるいは、添加剤)を行う必要がある。

本課題では、電池性能支配因子の一つである電極表面被膜の構造解析と、界面被膜が電池性能に与えるインパクトを調べるため、S K端 XAFS の測定を実施した。

#### 4. 実験内容

空気極にはハードカーボンを活物質としたスラリーを Ti メッシュに塗布・乾燥したものをを用いた。負極には Li 箔を用いた。充放電は 4.7 - 2.0 V の範囲で行った。測定した空気極の充放電状態は、250、500、1000 mAh/g 放電したもの、および 100、200、500、750、1000 mAh/g 充電したものとした。

S K 端 XAFS 測定はあいちシンクロトロン光センター-BL6N1 で実施した。測定は真空チャンバ内にて電子収量法を用いておこなった。エネルギーキャリブレーションは、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  のホワイトライン(2481.7 eV)で行った。試料はすべてグローブボックス内にてサンプリングした。各試料はモリブデンあるいはステンレス製の試料ホルダにカーボンテープで固定され、大気非曝露試料運搬用トランスファーベッセルでロードロックチャンバに設置した。

#### 5. 結果および考察

S K 吸収端 XAFS 測定結果を図 1 に示す。標準のスペクトルとして  $\text{K}_2\text{SO}_4$  および電解質塩のスペクトルも示す。すべての電極に電解質塩由来と考えられるピークと  $\text{SO}_4^{2-}$  塩由来のピークが確認された。これは電極表面に吸着した電解質塩、および充放電に伴う電解液の分解によって、表面に堆積された電解液

分解生成物に由来すると考えられる。また、充電後半の750および1000 mAh/g 充電した電極試料については、 $\text{SO}_4^{2-}$ 塩に帰属されるピーク強度が大きくなった。これは、充電電位が高くなっている領域において、電解質塩が分解していることを示す結果である。

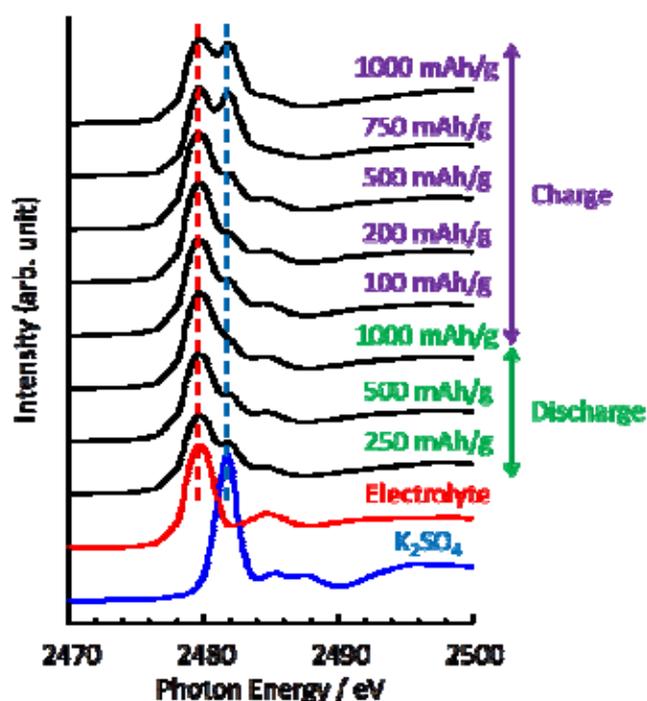


図1 充電に伴うS K端XAFSスペクトル変化

## 6. 今後の課題

本課題において、電解液成分の電極表面における分解挙動を捉えることに成功した。今後、さらに電極界面被膜が電池性能に与える影響の詳細を把握するため、電極や電解液条件を変えて界面構造の解析を実施する計画である。また、本課題は光ビームプラットフォームの一環として行われており、in-situ 時分割 XRD (SPring-8, BL46XU、BL19B2) による  $\text{Li}_2\text{O}_2$  生成分解挙動の解析、HAXPES (SPring-8, BL46XU) による電極表面の定性定量分析、および O K 端 XAFS 分析 (立命館大 SR) による  $\text{Li}_2\text{O}_2$  の界面構造の解析の結果も合わせ、総合的に解析を進める計画である。

## 7. 参考文献

- [1] K. Amine et al., *Nano Lett.*, **15** (2015) 1041.
- [2] M.L. Thomas et al., *Chem. Commun.*, **51** (2015) 3977.
- [3] A.. Luntz, B.D. McCloskey, *Chem. Rev.*, **114** (2014) 11721.