

# 放射光利用によるリチウム空気二次電池の 電極界面構造解析

与儀 千尋、高尾 直樹、久保渕 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

2	0	1	5年	7月	1	7日	1	0時	—	1	8時3	0分	(2シ	ィフト)	,	ΒL	. 5	S	2
2	0	1	5年	7月	3	日 0	1	0時	_	1	8時3	0分	(2シ	ィフト)	,	ΒL	. 6	Ν	1
2	0	1	5年	8月	2	6日	1	0時	_	1	8時3	0分	(2シ	ィフト)	,	ΒL	. 5	S	2
2	0	1	5年	9月	1	7日	1	0時	_	1	8時3	0分	(2シ	ィフト)	,	ΒL	. 6	Ν	1

#### 2. 概要

リチウム空気二次電池の特性改善に関わる情報を得るため、リチウムトリフ ルオロスルホニルイミド/エーテル系溶媒を採用したリチウム空気二次電池に ついて、Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の生成反応や電解質、電解液等の分解反応をX線回折およびS K端 XAFS 測定により詳細に調べた。電位依存のある分解挙動が捉えられ、 材料の改善につながる情報が得られた。

## 3.背景と研究目的

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、正極に多孔質カ

ーボンを用い、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500km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、次世代の環境車用の蓄電池候補として研究開発が進められている。

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、大きな充電反応過電圧がある。反応の主生成物である Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が電解液へ溶解する際に余分なエネルギーを必要とすることから、エネルギー変換効率を低下させるほか、電池寿命を短くしてしまう副反応も促進してしまう可能性もある [1-3]。充電過電圧が大きくなる原因は、生成物である Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の電子伝導性や、電解液等の分解生成物による界面抵抗などが考えられるが不明な点も多く残されており、この反応の詳細を解析することで、性能支配因子を特定し、改善する材料設計指針を得ることが求められている。

本課題では、電解液として優れた特性があると報告されているリチウムトリフルオロスルホニルイミド/エーテル系溶媒を採用したリチウム空気二次電池について[4]、Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の生成反応や電解質、電解液等の分解反応について X 線回折および S K端 XAFS 測定により詳細に調べた。

## 4. 実験内容

空気極にはカーボンを、負極には Li 箔を用いた。電解液は、電解質として リチウムトリフルオロスルフォニルイミド(LiTFSI) 溶媒としてテトラエチ レングリコールジメチルエーテル(TEGDME)を用いた。電解液濃度は LiTFSI/(TEGDME)n比を n=7 および 3 とした。充放電は 4.7 - 2.0 V の範囲 で行った。測定試料は放電後(SOC0)および 50, 100, 500 mAh/g 充電した 電極(それぞれ SOC5、SOC10、SOC50)を用いた。

粉末 X 線回折 (XRD) 測定はあいちシンクロトロン光センターBL5S2 で行った。電極から掻きとったカーボンをキャピラリ ( 0.5 mm) に詰めたものを測定試料とした。XRD 測定において、回折信号の検出は二次元検出器 PILATUS 100K を用いた。PILATUS を 2 回転の子午線上に 4 つ設置する ことで、PILATUS 移動時間を低減し、積算時間を増加することで回折パター ンの S/N 比向上を図った。入射 X 線エネルギーは 9 keV (0.133 nm)、カメ ラ長は 100 cm 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行った。エネルギーキャリブレ ーションは、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>のホワイトライン(2481.7 eV)で行った。試料は試料ホ ルダにカーボンテープで固定し、トランスファーベッセルを用いて、大気非曝 露でロードロックチャンバに導入した。サンプリングはすべてグローブボック ス内で行った。

## 5.結果および考察

図1に各試料の回折パターンを示す。各試料にLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に帰属される回折ピークが確認された。その他のピークは空気極を構成するカーボンあるいはバイン ダー由来と考えられる。LiTFSI/(TEGDME)7を電解液に用いた場合(図1(a))、 SOC0からSOC10への充電によるLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>のピーク強度変化は小さく、SOC10 からSOC50へ充電が進むにつれてLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>のピーク強度が減少する様子が確認 された。これに対し、図1(b)のLiTFSI/(TEGDME)3の場合、Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>のピーク 強度は充電が進むにつれて徐々に減少する様子が確認された。このことから、 電解液濃度によって、Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の分解挙動が異なることが示唆された。得られた パターンから算出された格子定数には大きな変化は見られなかった。



図 1 各試料の粉末 XRD パターン

S K吸収端 XAFS 測定結果を図2に示す。電解液濃度の違いに関わらず、 放電後の電極(SOC0)には SO<sub>2</sub>に帰属されるピーク(2479.8 eV)が確認さ れた。これは LiTFSI に含まれる SO<sub>2</sub> 由来であり、放電時に LiTFSI が分解し たと考えられる。また、充電反応について、LiTFSI/(TEGDME)<sub>7</sub> の電解液を 使用した場合(図2(a)) SOC50 の電極において、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>塩に帰属される 2481.7 eV のピーク強度の増加が確認された。しかし、LiTFSI/(TEGDME)<sub>3</sub> の場合、 そのピーク強度増加はわずかであった。充電に伴う SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>塩の増加は LiTFSI の酸化分解、あるいは放電時に電極表面に形成された SO<sub>2</sub> 化合物の酸化によ るものと考えられることから、LiTFSI/(TEGDME)<sub>3</sub> の電解液を用いた場合、 LiTFSI あるいは SO<sub>2</sub> 化合物の酸化が抑制された可能性が考えられる。



図2 各試料のSK端 XAFS スペクトル

## 6.今後の課題

本課題では、あいちシンクロトロン光センターで利用可能な X 線回折、S K 端 XAFS を用いて、リチウム空気二次電池の充放電過程における Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の生成・ 分解反応および電解質塩(LiTFSI)の分解挙動を調べた。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、今後 *in-situ* 時分割 XRD (SPring-8, BL46XU、BL19B2)による Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成分解挙動ダイナミクスの解 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)等も行い、Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の界面構造の解析を、総合的 に進める計画である。

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.
- [4] F. Li et al., Adv. Energy Mater., **3** (2013) 532.