

硬 X 線光電子分光によるリチウム空気 2 次電池における電極被膜の解析 A HAXPES Study on Reaction Mechanisms Analysis of Li-O₂ Battery

与儀 千尋, 高尾 直樹, 久保渕 啓, 茂木 昌人, 松本 匡史, 今井 英人
Chihiro Yogi, Naoki Takao, Kei Kubobuchi, Masato Mogi, Masashi Matsumoto, Hideto Imai

株式会社 日産アーク
NISSAN ARC Ltd.

リチウム空気 2 次電池の高性能化に向けた課題の一つである電解液の分解挙動を、硬 X 線光電子分光(HAXPES)を用いて調べた。HAXPES 測定の結果は、放電過程において Li イオンと酸素分子から Li₂O₂ が形成される反応と並行して電解液の分解反応が起こり、電極表面上には有機酸リチウムや Li₂CO₃ の被膜が形成されることを示唆している。充電過程においては、電解液分解の進行や被膜がさらに分解するなどの影響を受けて、有機酸リチウムや Li₂CO₃ の組成比がさらに変化する様子が観測された。

キーワード： 空気電池、充電過電圧、Li₂O₂、副反応

背景と研究目的：

リチウム空気 2 次電池は、負極として金属リチウム、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、ガソリン車や燃料電池自動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、次世代環境車のひとつの有力なオプションとして大幅な普及が期待される。

リチウム空気 2 次電池の課題の一つに電解液の分解反応が挙げられる[1-5]。充放電を担うリチウムイオンと酸素分子による酸化還元反応($2\text{Li} + \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}_2$)の他に空気極で電解液の分解反応が生じ、電極表面上に被膜を形成する。堆積した被膜は電気抵抗の増大、活性サイトの被覆等の影響を及ぼし充放電時のエネルギーロスとなる。また、継続的な電解液の分解により、電池内の電解液が枯渇し、動作不能になる。充放電に伴う電解液の分解挙動に関してはあまり明らかになっていないのが現状で、充放電に伴う電解液の分解挙動の解明はリチウム空気 2 次電池を実用化する上で重要な知見を与える。

電解液の分解挙動を理解する上で電極表面上に存在する被膜を同定し、充放電プロセスにおいて被膜がどのように変化するかを定量的に追跡していく必要がある。被膜の定性、定量解析には X 線光電子分光(XPS)が有効であるが、励起光源に Al K α や Mg K α を用いた従来の汎用 XPS 装置は検出深さが数 nm と表面敏感な手法であるため、電極に堆積した被膜の表面側の一部しか分析できず、充放電プロセスにおける被膜の定量的な変化を解析することはできない。励起光源に硬 X 線領域の高いエネルギーを用いた HAXPES は、検出深さが深く、バルク敏感な測定手法であり、8 keV の励起光源を用いた場合 30 nm 程度の深さまでの情報を得られる。HAXPES を適用する事により電極に堆積した被膜の全体を観測する事が可能となり、充放電プロセスにおける電解液分解で形成した被膜の挙動が明らかになることが期待される。

本研究では充放電深度の異なるカーボン空気極を大気非曝露環境で HAXPES 測定し、カーボン空気極上に電解液分解で形成された被膜の充放電に伴う変化を解析した。

実験：

カーボン空気極、ガラスファイバーセパレータ、Li 負極から構成される空気電池セルを用い、放電後(SOC0 と表記)および所定の容量(100、500 mAh/g)まで充電を行ったもの(それぞれ SOC10、SOC50 と表記)を測定試料とした。試料は、大気曝露による表面状態の変質を防ぐため、Ar ガス雰囲気グローブボックス内で解体、洗浄、サンプリングを行い、トランスファーベッセルを用い

て測定チャンバーに導入した。

HAXPES 測定は BL46XU で行った。励起光源のエネルギーは 8 keV とし、分光器は VG SCIENTA 社製 R-4000 を用いた。パスエネルギーは 200 eV、光電子検出角度は 80°とした。エネルギー較正は Au 板を用いて行い、Au 4f7/2 の結合エネルギーを 83.96 eV とした。光ビームサイズは 20 $\mu\text{m}^{\text{H}} \times 1.5 \text{mm}^{\text{V}}$ であった。

結果および考察：

図 1 に充電深度の異なる電極試料の C1s スペクトルを示す。283.5 eV のピークはグラファイト成分に帰属され、カーボン空気極由来と考えられる。SOC0 の放電後の電極表面において、284.6 eV の $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_3$ 、285.5 eV の $-\text{COC}-$ が観測され、有機酸リチウムが存在する。また、290.5 eV の CO_3^{2-} が観測され、 Li_2CO_3 が存在する。このことから、放電過程において放電を担う Li イオンと酸素分子から Li_2O_2 を形成する反応と並行して電解液の分解反応が起こり、電極表面上には有機酸リチウムや Li_2CO_3 の被膜を形成していると考えられる。SOC0 から SOC50 の電極表面において有機酸リチウムや Li_2CO_3 の被膜が形成している一方で、カーボン空気極由来のグラファイト成分も明瞭に観測されていることから観測されている有機酸リチウムや Li_2CO_3 の被膜成分は電解液との界面から電極表面との界面までにわたる被膜全体を反映しているおり、被膜の定量的な変化が解析可能である。有機酸リチウムや Li_2CO_3 に相当するスペクトル強度は充電深度により異なっており、有機酸リチウムや Li_2CO_3 の組成が充電深度で変化していることを示している。充電反応時に変化する電極電位等の影響により、電解液分解の進行やで被膜の分解を生じ、被膜の組成が変化していると推測される。

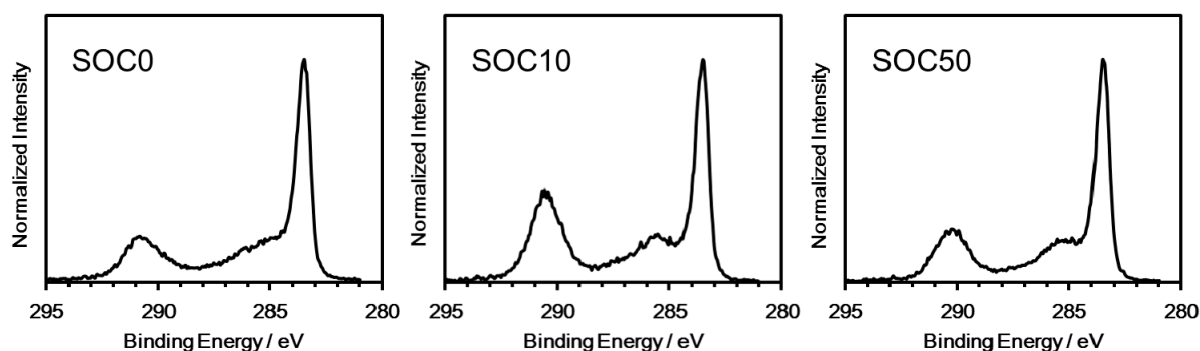


図 1. C1s HAXPES スペクトルの充電深度に伴う変化

今後の課題：

本課題の結果より、リチウム空気 2 次電池の充放電プロセスにおいて、リチウムイオンと酸素分子による酸化還元反応だけでなく電解液の分解反応もまた継続的に起きていることが示唆された。今後は電解液の分解挙動をより詳細に理解するために、被膜成分の定量解析を進め充放電プロセスに伴う被膜の挙動を明らかにする。

参考文献：

- [1] M.D. Bhatt, C. O'Dwyer et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 12093 (2014).
- [2] P.G. Bruce, J.-M. Tarascon et al., *Nat. Mater.*, **11**, 19 (2012).
- [3] F. Li, H. Zhou et al., *Energy Environ. Sci.*, **7**, 1648 (2014).
- [4] E. Yilmaz, H.R. Byon et al., *Nano Lett.*, **13**, 4679 (2013).
- [5] J. Lu, K. Amine et al., *Nat. Commun.*, **4**, 2383 (2013).