

## 硬 X 線光電子分光によるリチウム空気二次電池空気極における 電極被膜の解析

### A HAXPES Study on a Structural and Compositional Analysis of Air-electrodes of a Li-Air 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, Hideo Imai

株式会社 日産アーク  
NISSAN ARC Ltd.

リチウム空気二次電池の高性能化に向けた課題の一つである空気極における副反応挙動を、硬 X 線光電子分光(HAXPES)を用いて調べた。HAXPES 測定の結果、放電過程において電解液やバインダーの分解が起こり、電極表面上に有機酸リチウムや炭酸塩、LiF などの被膜が形成されることが示唆された。充電過程においては、充電前半は  $\text{Li}_2\text{O}_2$  が優先的に分解し、 $\text{Li}_2\text{O}_2$  がほぼ分解されたのち、電極上の副生成物が分解する様子が観測された。

**キーワード：** 空気電池、電解液の分解、バインダーの分解、副反応

#### 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、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二次電池の 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。

リチウム空気二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やカーボン電極の分解反応が生じ、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、活性サイトの被毒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、電池内の電解液が減少し、性能が劣化する。充放電に伴う電解液の分解やカーボンの劣化といった空気極の副反応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あり、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 $\alpha$  や Mg K $\alpha$  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条件で、カーボン空気極上に形成された被膜を大気非曝露環境で HAXPES により定量分析し、カーボン空気極上に電解液分解等で形成された被膜の充放電に伴う変化を解析した。

#### 実験：

空気電池セルにはカーボン空気極、ガラスファイバーセパレータ、Li 負極、グライム系電解液を用いた。カーボン空気極はアセチレンブラックおよびポリフッ化ビニリデン(PVDF)によって構

成された。グライム系電解液はリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)を電解質塩、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(TEGDME)を溶媒としたものを用いた。測定電極試料は、所定の容量まで放電-充電を行ったもの(放電: 500、1000 mAh/g、充電: 100、500、1000 mAh/g)とした。各試料は、大気暴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 の測定は 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 SCIENTIA 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 に放電-充電を行った電極の O 1s HAXPES スペクトルを示す。放電時、主反応生成物である  $\text{Li}_2\text{O}_2$  と共に、炭酸塩および  $\text{Li}_2\text{O}$  の生成が確認された。これらは別途行われた O K 端 XAFS 分析(立命館大学 SR センター)および X 線回折分析(課題番号 2015B1601, SPring-8 BL19B2)においても同様に確認されており、これらが放電時の副反応生成物として生成していることが明らかとなった。炭酸塩は  $\text{Li}_2\text{O}_2$  生成反応における中間体である酸素ラジカルと電解液との反応によって生成したと考えられる。500 mAh/g までの半充電(電極(b)から(d))において  $\text{Li}_2\text{O}_2$  および  $\text{Li}_2\text{O}$  のピーク強度は減少するが、炭酸塩はほぼ変化が見られなかった。しかし、500 から 1000 mAh/g への充電(電極(d)から(e))によって、炭酸塩のピークはほぼ見られなくなった。X 線回折実験の結果において、 $\text{Li}_2\text{O}_2$  および  $\text{Li}_2\text{O}$  は約 700 mAh/g までの充電ではほぼ分解されていることがわかっており、このことから、充電過程においては  $\text{Li}_2\text{O}_2$  および  $\text{Li}_2\text{O}$  の分解反応が優先的に進行し、それに続いて炭酸塩の分解反応が起こったことが確認された。

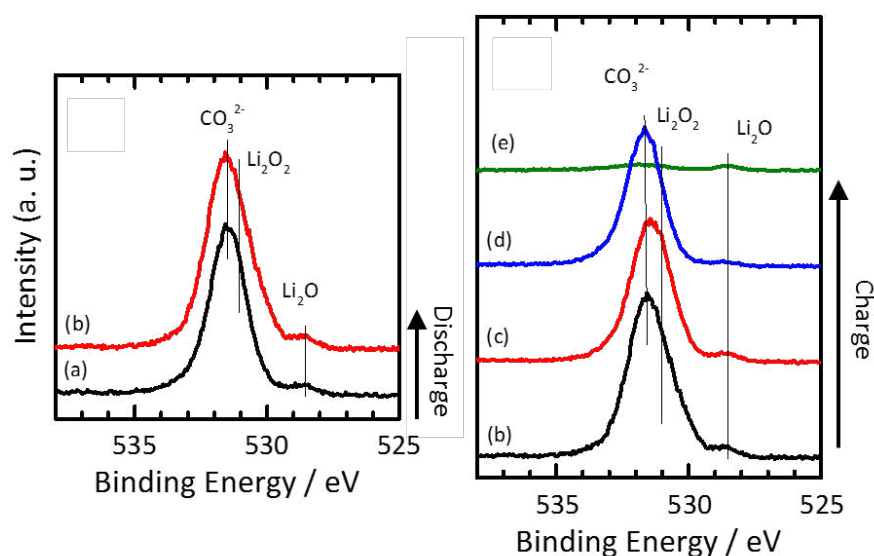


図 1. O 1s HAXPES スペクトルの変化; (a) 500 mAh/g 放電、(b) 1000 mAh/g 放電、(c) 100 mAh/g 充電、(d) 500 mAh/g 充電、(e) 1000 mAh/g 充電

図 2 に放電-充電を行った電極の C 1s および F 1s HAXPES スペクトルを示す。C 1s スペクトルにおいて、すべてのスペクトルに確認された 283.5 eV のピークはグラファイト成分に帰属され、カーボン電極由来と考えられる。放電後の電極(電極(a)および(b))表面において、284.6 eV の  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_3$ 、285.5 eV の  $-\text{COC}-$ 、290.5 eV の  $\text{CO}_3^{2-}$  が観測され、有機酸リチウムおよび炭酸塩の存在が確認された。これらは電解液の分解によって生成したと考えられる。また、F 1s スペクトルには C-F 化合物および LiF が確認された。C-F 化合物は電解質塩の LiTFSI あるいはバインダーの PVDF 由来、LiF は PVDF 由来であることが報告されている[6][7]。以上の事から、放電過程において、 $\text{Li}_2\text{O}_2$  を形成する主反応と並行して電解液やバインダーの分解反応が起こり、電極表面上に副反応生成

物として有機酸リチウムや炭酸塩、C-F 化合物、LiF が堆積したと考えられる。充電過程において、これら副生成物は、O 1s における炭酸塩の分解挙動と同様に、500 mAh/g までの充電ではほとんど減少せず、500 から 1000 mAh/g への充電(電極(d)から(e))によって減少することが確認された。よって、すべての副反応生成物は  $\text{Li}_2\text{O}_2$  がほぼ分解された後、分解されることが明らかとなった。

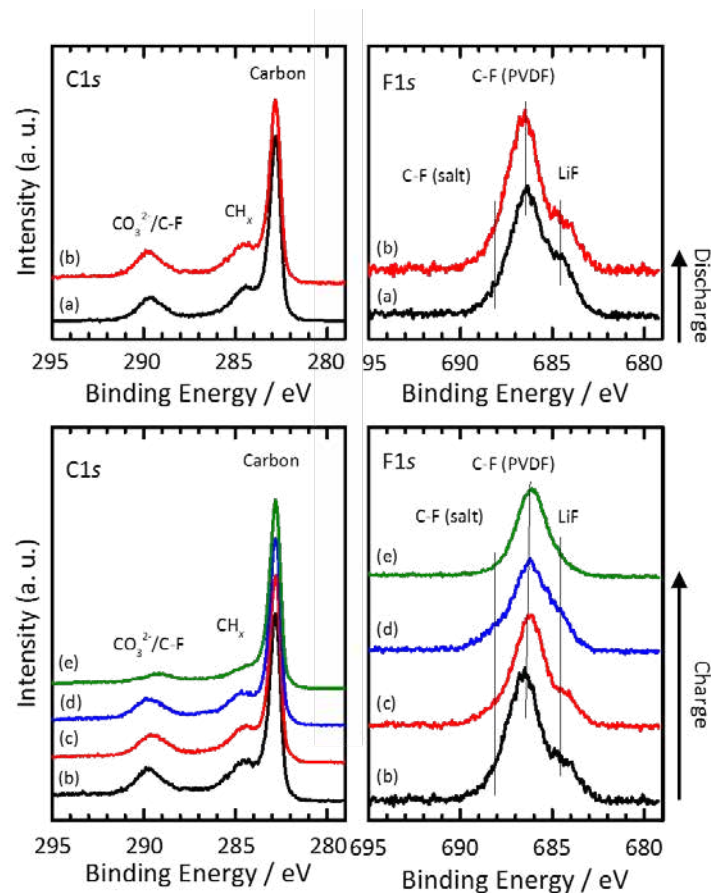


図 2. C 1s および F 1s HAXPES スペクトルの変化

#### 今後の課題：

本課題の結果より、リチウム空気二次電池の放電過程において、副反応として電解液やバインダーの分解が起こり、有機酸リチウム、炭酸塩、C-F 化合物、LiF が生成していることが示唆された。また、これらは充電過程において、 $\text{Li}_2\text{O}_2$  がほぼ分解された後、分解されることが明らかとなった。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 et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 12093 (2014).
- [2] P.G. Bruce et al., *Nat. Mater.*, **11**, 19 (2012).
- [3] F. Li et al., *Energy Environ. Sci.*, **7**, 1648 (2014).
- [4] E. Yilmaz et al., *Nano Lett.*, **13**, 4679 (2013).
- [5] J. Lu et al., *Nat. Commun.*, **4**, 2383 (2013).
- [6] E. Nasybulin et al., *J. Power Sources*, **243**, 899 (2013).
- [7] R. Younesi et al., *J. Phys. Chem. C*, **116**, 18597 (2012).