課題番号　　:2018B-E07

利用課題名（日本語）　　:その場分散型 X 線吸収分光実験によるリチウム空気2次電池の電解液に含まれている臭素の平均価数変化の観察

Program Title (English)　:In-situ dispersive XAFS measurement of the Br valence in the electrolyte of Li-O_2 rechargeable battery

利用者名（日本語）　　:伊藤仁彦 [1], 宋 哲昊 [2], 坂田修身 [1], 久保佳実 [1]

Username (English)　　:K. Ito[1], C. Song[2], O. Sakata[1], Y. Kubo[1]

所属名（日本語）　　:1) 物質・材料研究機構, 2) 株式会社 日産アーク

Affiliation (English)　　:1) National Institute for Materials Science, 2) NISSAN ARC, LTD.

キーワード:リチウム空気電池、レドックスメディエーター、LiBr、DXAFS、XANES

1. 概要（Summary ）

リチウム空気二次電池の電解液にレドックスメディエーターとして含まれている Br イオンの価数状態を調べるために、Br K-edge XAFS の Operando 測定を行った。得られた XANES スペクトルより、充電時に Br_3^-と思われるピークが現れ、充電とともに増大していくことが分かった。

2. 実験（目的,方法）（Experimental）

電解液中の Br イオンの平均価数を調べるために、SPring-8 BL14B1 の「時間分解 X 線吸収分光測定装置」（Dispersive XAFS）を用いて、Br K 吸収端（13.474 keV）に関する Operando XAFS 測定を行った。測定は独自に試作した Operando セルを用いた透過モードで行い、数時間にわたる放電／充電動作中に Br の XANES データを連続的に取得した。

3. 結果と考察（Results and Discussion）

図 1 に、充電時に測定した Br K-edge XANES の代表的なプロファイルを示す。充電の進行とともに低エネルギー側にショルダーが現れることが分かる。充電開始時（Br^-）との差分スペクトルをとると、このショルダーは 13.468-13.469 eV 付近のピークであり、充電の進行とともに増大していくことから、充電時に生成される Br_3^-によるものと考えられる。この結果は、電気化学測定の結果とも整合しており、レドックスメディエーター（Br^-/Br_3^-）の反応機構を理解する上で極めて重要である。現在、より詳細な解析を進めているところである。

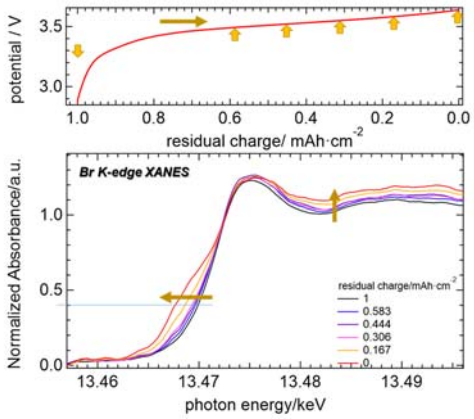

図 1　充電に伴う Br K-edge XANES プロファイルの変化.　（矢印が充電の方向）

4. その他・特記事項（Others）

本研究は文部科学省委託事業ナノ材料科学環境拠点(GREEN)、および JST 先端的低炭素化技術・特別重点領域「次世代蓄電池」(ALCA-SPRING)の支援を受けて行った。