

## 時間分解 XRD によるリチウム空気電池の反応解析 A Time-Resolved XRD Study on Reaction Mechanism of a Li-O<sub>2</sub> 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 日産アーケ  
NISSAN ARC Ltd.

リチウム空気電池の性能に関連する Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成・分解挙動および Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の構造に対しカーボン電極の構造が与える影響を調べるため、in-situ 時間分解 XRD の測定を実施した。カーボン電極としてアセチレンブラック(AB)およびケッチェンブラック(KB)を用いた。充放電試験の結果から、KB を用いた際に充電過電圧が抑制されることがわかった。In-situ 時間分解 XRD 分析の結果から、放電によって KB 上に形成された Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は AB 上のものに比べて、充電に伴う Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の電解液への溶出がより早く進行することがわかった。また、KB 上の Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は結晶子径がより小さい、あるいはアモルファスライクであり、このことが Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の溶出を促進させている可能性が示唆された。

キーワード： 空気電池、充電過電圧、Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、in-situ 時間分解 XRD

### 背景と研究目的：

リチウム空気二次電池は、負極に金属リチウム、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。軽元素で構成される材料を用いることから、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、次世代環境車の有力なオプションのひとつ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実用化に向けた課題のひとつに、エネルギー効率低下の要因となる充電過電圧の抑制が挙げられる[1-5]。大きな充電過電圧の要因として、放電時の主反応生成物である Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の形状がある。これは、電解液のドナー数、充放電レート、カーボン電極の表面性質に依ることが知られている。本課題では、この影響因子の一つである、カーボン電極に着目する。例えば、カーボン担体にアセチレンブラックあるいはケッチェンブラックを用いた場合、それぞれ比表面積が約 60 および 800 m<sup>2</sup>/g と大きく異なり[6]、また、ケッチェンブラックを用いた方が充電過電圧を抑制できることがわかっている。これについて、in-situ 時間分解 XRD 実験により、カーボン担体を変えた時に生成する Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の構造および生成・分解挙動を明らかにすることを目的とした。

### 実験：

測定試料はカーボン空気極、ガラスファイバーセパレータ、Li 負極から構成されるコインセルとした。カーボン担体にはアセチレンブラック(AB)およびケッチェンブラック(KB)を用いた。コインセルには、空気極側に O<sub>2</sub> ガス導入口および XRD 測定面となる孔を設けた。XRD 測定時はコインセルをセルフメイドのガス反応分析用 XRD セルに設置し、O<sub>2</sub> ガスをフローして充放電を行った。O<sub>2</sub> ガスは露点-50°C のものを用いた。XRD 測定は BL19B2 に設置された HUBER 回折計を利用し、反射法で測定を行った。検出器は PILATUS 300 K を用いた。入射 X 線エネルギーは 12.4 keV (1 Å)、カメラ長は 300 mm とし、2θ = 13~45°の範囲で測定を行った。光ビームサイズは 0.3<sup>H</sup>×1.0<sup>V</sup> mm とした。

### 結果および考察：

図 1 に、得られた Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の回折ピーク強度変化を示す。AB と KB のどちらを用いた場合も、放電-充電によって Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(空間群：P63/mmc)の(101)面および Li<sub>2</sub>O(空間群：Fm-3m)の(111)面に帰属される回折ピーク強度が増減する様子が確認された。これより、放電-充電によってリチウム空気電

池の主反応生成物である  $\text{Li}_2\text{O}_2$  が生成・分解しており、さらに、副生成物として  $\text{Li}_2\text{O}$  も生成し、 $\text{Li}_2\text{O}_2$  と同様に充電時に分解していることが確認された。

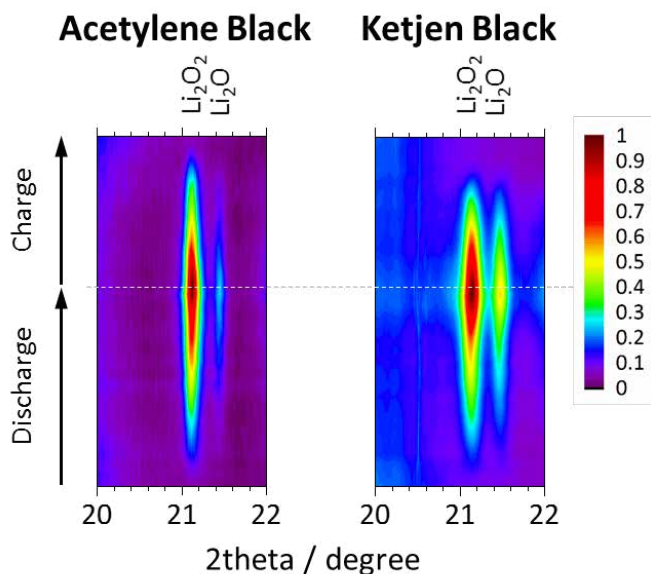


図 1. 放電-充電時における回折パターンの変化

$\text{Li}_2\text{O}_2$  について、ピークフィッティングにより得られたピーク面積値と半値幅の変化を図 2 に示す。 $\text{Li}_2\text{O}_2$  が生成する放電時のピーク面積の増加割合についてはカーボン電極による変化は見られなかった。しかし、 $\text{Li}_2\text{O}_2$  が溶解する充電時において、KB を使用した場合の方が、減少する割合が大きく、より早く  $\text{Li}_2\text{O}_2$  が溶解することが示唆された。KB を使用した際、充電過電圧が小さいことから、KB 上に形成された  $\text{Li}_2\text{O}_2$  は充電に伴う電解液への溶出反応に関して、抵抗が小さい状態であることが考えられる。また、図 2 の FWHM 値の変化において、AB に比べて KB の値の方が大きい傾向が示された。これは、KB 上に形成された  $\text{Li}_2\text{O}_2$  の粒径がより小さい、あるいはアモルファスライクであるためであり、このことが、 $\text{Li}_2\text{O}_2$  の電解液への溶出反応抵抗を減少、すなわち充放電過電圧を抑制した要因の一つとなっている可能性が考えられる。

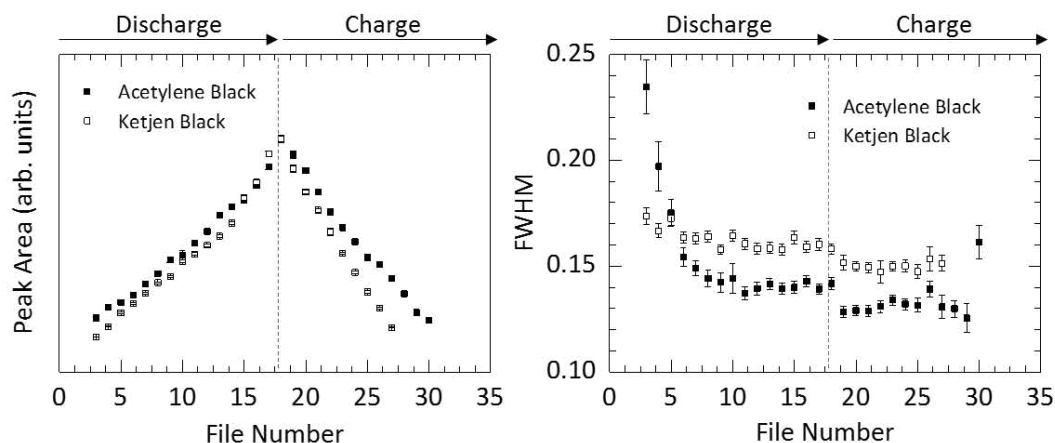


図 2. 放電-充電に伴う、 $\text{Li}_2\text{O}_2$  (100)回折ピーク面積および FWHM 値の変化

#### 今後の課題：

今後、電解液の分解やカーボンの分解といった副反応挙動の解析も行い、総合的な課題解決へと進めていく計画である。

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] N. Ding et al., *J. Mater. Chem. A*, **2**, 12433 (2014).