

## 時間分解 XRD によるリチウム空気電池の反応解析 In Situ and Time-resolved XRD Study on a Li-air Battery

与儀 千尋, 高尾 直樹, 久保渕 啓, 茂木 昌都, 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.

空気電池は大きな理論容量を有することから、次世代の革新型蓄電池として期待される。しかし、実用化に向けた課題も多く、充電時の大きな過電圧もその一つである。その要因は、放電生成物である  $\text{Li}_2\text{O}_2$  の電解液への溶出過程にあると考えられているが、詳細は明確になっていない。本課題では  $\text{Li}_2\text{O}_2$  の溶出過程を追跡すべく、in-situ および時間分解で XRD 分析可能なシステムを確立した。また、時間分解 XRD 分析結果から、充電時の  $\text{Li}_2\text{O}_2$  の回折ピーク減少が時間に対して非線形であることが明らかとなり、 $\text{Li}_2\text{O}_2$  溶出反応以外の副反応が示唆された。

**キーワード：** 空気電池、充電過電圧、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、時間分解 XRD

### 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、1 回の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[1][2]。これは、ガソリン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、究極の環境車となりえる。

リチウム空気 2 次電池の実用化に向けた課題はいくつかあるが、その中で空気極の充電反応過電圧( $\text{Li}_2\text{O}_2$  の溶解反応のエネルギーロス)が大きく、エネルギー変換効率を著しく低下させているという問題がある[3][4][5]。これに関して明確な解は得られておらず、問題解決のためには  $\text{Li}_2\text{O}_2$  の溶解反応の支配因子を特定し、改善する材料設計(電極材料や電解液、あるいは添加剤の利用)を行うことが重要である。本課題では、空気電池の in-situ および時間分解 XRD 分析手法を確立し、充電時における  $\text{Li}_2\text{O}_2$  の溶出過程を調べることを目的とする。

### 実験：

測定試料はグラファイト空気極、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。コインセルの空気極側に、 $\text{O}_2$  ガス導入口および XRD 測定面となる孔を設けた。コインセルはセルフメイドのガス反応分析用 XRD セルに設置し、 $\text{O}_2$  ガスをフローして充放電を行った。充放電レートは 60 mA/g<sub>carbon</sub> とし、カットオフ電圧は 2.0–4.7 V とした。

XRD 測定は BL46XU 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、 $2\theta = 23 \sim 38^\circ$  の範囲で測定を行った。

### 結果および考察：

図 1 に初期充電時における XRD パターンの時間変化と充電曲線を示す。回折パターンは六方晶  $\text{Li}_2\text{O}_2$  (P63/mmc) に帰属され、充電時間経過とともにピーク強度が減少している様子が確認された。すなわち、充電によって  $\text{Li}_2\text{O}_2$  が電解液へ溶解していることがわかる。(101) のピークについて、ガウシアンでフィッティングを行い、ピーク強度の時間変化を算出した(図 2)。これより、ピーク強度は単調に減少していないことがわかる。これは、電解液の分解、あるいは回折に現れない微粒子やアモルファス粒子の分解といった副反応が起きていることが要因として考えられる。また、 $\text{Li}_2\text{O}_2$  の格子定数について、充電に伴う経時変化は見られなかった。

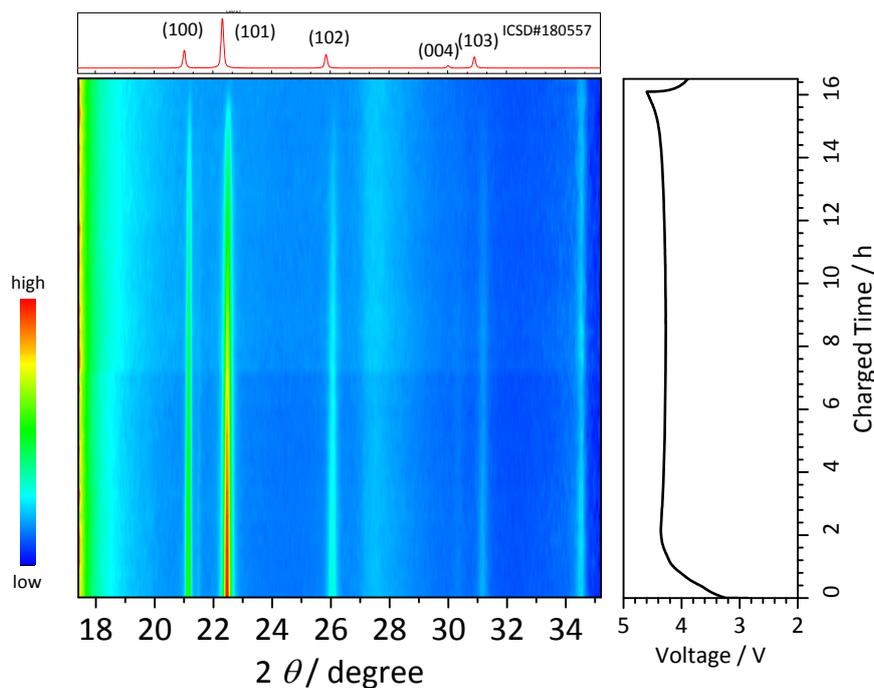


図 1. 充電時における回折パターンの時間変化および充電曲線

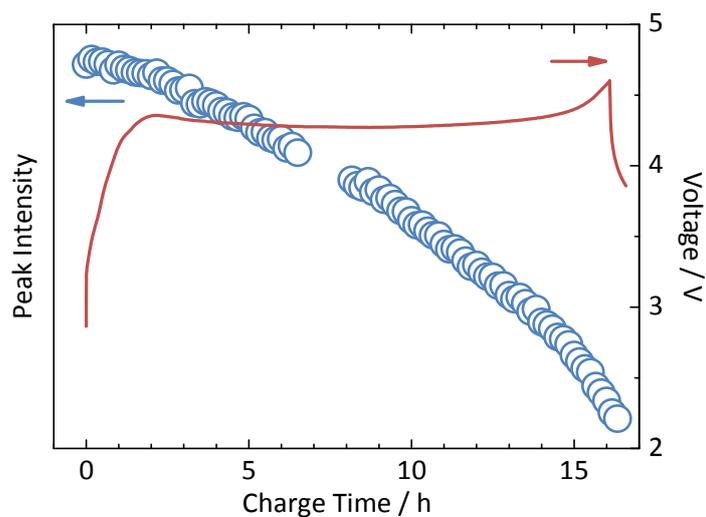


図 2. 充電時における  $\text{Li}_2\text{O}_2$  の(101)ピーク強度変化

**今後の課題：**

今後、充放電条件の違いや電解液の異なる電池の解析、さらに電解液の分解挙動の解析等も加え、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).