

時間分解 XRD によるリチウム空気二次電池における電極反応の解析 Reaction Mechanism Analysis of Rechargeable Li-air Battery by In-situ and Time-resolved XRD

与儀 千尋, 高尾 直樹, 久保渕 啓, 松本 匡, 今井 英人
Chihiro Yogi, Naoki Takao, Kei Kubobuchi, Masashi Matsumoto, Hideto 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 Li_2O_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。 Li_2O_2 の生成・溶出メカニズムの詳細を限られたマシンタイムで効率的に調べるため、多チャンネル in-situ 時分割 XRD 測定システムを確立した。放電時において、特定の条件下では、主反応生成物である Li_2O_2 に加えて、 LiOH も副生成物として生成することが分かった。生成した LiOH は充電時において、優先的に分解されることがわかった。

キーワード： 空気電池、充電過電圧、 Li_2O_2 、in-situ 時分割 XRD

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、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。

リチウム空気二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(Li_2O_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課題がある[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 Li_2O_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。

前課題において空気電池の in-situ 時間分解 XRD 分析手法を確立したが、今回は、更に効率的に計測を行うため、多チャンネル化に取り組んだ。この多チャンネル計測システムを採用し、多様な条件下で測定を実施することで、充放電条件を変えた際の反応生成物の形成・分解挙動について調べた。

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セルとした。セルの空気極側に、 O_2 ガス導入口および XRD 測定面となる孔を設けた。セルはセルフメイドのガス反応分析用 XRD セルに設置し、 O_2 ガスをフローして充放電を行った。充放電レートは $55 \text{ mA/g}_{\text{carbon}}$ とし、カットオフ電圧は $2.0 - 4.7 \text{ V}$ 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 \AA)、カメラ長は 300 mm とし、 $2\theta = 13 \sim 45^\circ$ の範囲で測定を行った。

結果および考察：

図 1 に、異なる電位曲線を示す充放電条件における XRD パターンの時間変化を示す。図 1(a) には $2\theta = 20.8$ および 21.5° 付近に 2 本の回折ピーク変化が確認された。また、図 1(b) には $2\theta = 21.5^\circ$ 付近に 1 本の回折ピークの変化のみ確認された。 $2\theta = 21.5^\circ$ 付近のピークは Li_2O_2 に帰属され、充

放電に伴いピーク強度の増減、すなわち Li_2O_2 の生成・分解反応が起きていることが確認された。また、図 1(a)の $2\theta = 20.8^\circ$ 付近に見られるピークは LiOH 由来であると考えられる。これは図 1(a)にのみ見られており、 Li_2O_2 と同様に充放電に伴ってピーク強度の増減が確認された。このことから、充放電条件によってリチウム空気電池反応の主反応生成物である Li_2O_2 以外に、副反応生成物の形成・分解も起きていることが明らかとなった。さらに、放電に伴う Li_2O_2 の生成が確認されたが、条件によって LiOH が形成していることも確認された。また、 LiOH の生成・分解挙動は Li_2O_2 のものと異なっており、詳細について解析中である。

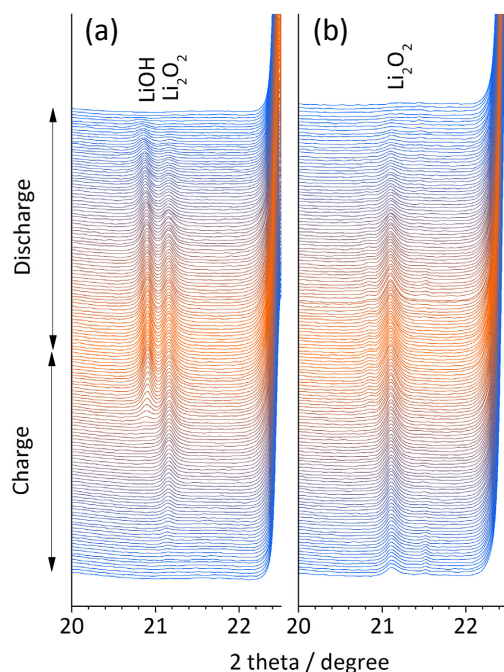


図 1. 充電時における回折パターンの時間変化および充電曲線

今後の課題：

本課題において、空気電池の主反応生成物である Li_2O_2 のみでなく、副生成物の形成・分解挙動を捉えることに成功した。今後、詳細な Li_2O_2 および副生成物の形成・分解挙動を把握するため、電極や電解液条件を変えて Li_2O_2 および副反応生成物の反応ダイナミクスを解析する計画である。

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).