

## 時間分解 XRD によるリチウム空気 2 次電池の反応解析 A Time-Resolved XRD Study on Reaction Mechanisms of 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, Hideto Imai

株式会社 日産アーク  
NISSAN ARC Ltd.

空気(酸素)中に水分が含まれる場合に、リチウム空気 2 次電池の反応にどのような影響が現れるかについて、in-situ 時間分解 XRD により解析を行った。その結果、水分量が少ない場合は主反応生成物である Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> のみが、充放電に伴って生成・分解するが、水分量が多い場合、Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の生成と共に LiOH が生成し、充電時には Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と同様に可逆的に分解する様子が確認された。また、LiOH が Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> よりも優先的に生成・分解することが明らかとなった。

キーワード： 空気電池、充電過電圧、Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、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、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 2 次電池の実用化に向けた課題はいくつかあるが[1-5]、空気電池に使用されるガス中の水分が充電過電圧の抑制に有効であることが報告されている[6]。本課題では、この水分が Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分解・生成過程に及ぼす影響について in-situ 時間分解 X 線回折を用いて調べた。

### 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。コインセルの空気極側に、O<sub>2</sub> ガス導入口および XRD 測定面となる孔を設けた。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、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-30°C および-50°C のものを用いた。充放電レートは 50 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 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 O<sub>2</sub> ガスの露点を変えた時の、初期充放電時における XRD パターンの変化(2θ= 20~22.4°)を示す。露点-50°C(低水分量)の場合、2θ= 21.2°付近に六方晶(P63/mmc)Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の(100)面に帰属される回折ピークが確認され、それが充放電に伴って増減している様子が確認された。これに対し、露点-30°C(高水分量)の場合、Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> に加えて正方晶(P4/nmm)LiOH の(101)面のピークが確認され、Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と同様に充放電に伴う変化が確認された。このことから、使用するガス中の水分量が多い場合、副反応生成物として LiOH が形成されることがわかった。また、LiOH は Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と同様に充放電に伴って可逆的に生成・分解するが、その挙動は異なっており、LiOH が Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> よりも優先的に生成・分解していることが明らかとなった。

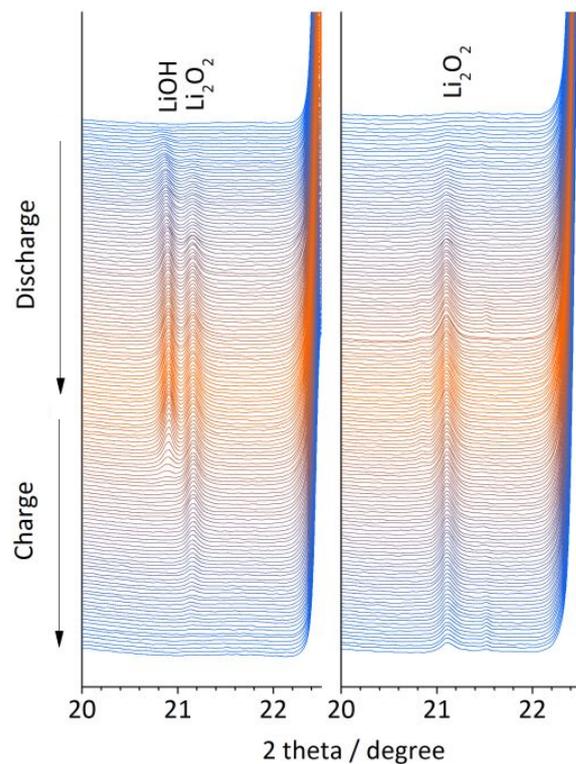


図 1. 充放電時における回折パターンの変化：(左)露点-30°C、(右)露点-50°C

#### 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, C. O'Dwyer et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 12093 (2014).
- [2] P.G. Bruce, J.-M. Tarascon et al., *Nat. Mater.*, **11**, 19 (2012).
- [3] F. Li, H. Zhou et al., *Energy Environ. Sci.*, **7**, 1648 (2014).
- [4] E. Yilmaz, H.R. Byon et al., *Nano Lett.*, **13**, 4679 (2013).
- [5] J. Lu, K. Amine et al., *Nat. Commun.*, **4**, 2383 (2013).
- [6] F. Li, A. Yamada, H. Zhou et al., *Nat. Commun.*, **6**, 7843 (2015).