

# 全固体リチウム-空気電池の構造解析およびインピーダンス解析

独立行政法人産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門 エネルギー界面技術グループ 研究員 北浦 弘和

## 1. 研究の目的

環境問題、エネルギー問題の深刻化から、電気自動車用の駆動電源として、高性能二次電池の開発が精力的に行われている。正極を空気極、負極をLi極とするリチウム-空気電池は、 $2\text{Li} + 2\text{e}^- + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}_2$  の反応を利用して、放電時には  $\text{Li}_2\text{O}_2$  を生成し、充電時には分解することで二次電池として動作する。理論的には 3500 Wh/kg のエネルギー密度が得られ、現在最も広く用いられているリチウムイオン二次電池 (100~200Wh/kg) と比べても 10 倍以上のエネルギー密度が期待できる。しかしながらその構成上Li金属と有機電解液が併用されており、安全性の面で大きな問題を抱えていることから、現状のままでは電気自動車への適用は困難である。一方、不燃性の無機固体電解質を用いた全固体電池は安全性の問題を根本的に解決できる電池としてリチウムイオン二次電池などで提案、研究されてきている。これらの特徴を併せ持つ全固体リチウム-空気電池を構築できれば、安全で高エネルギー密度な電池が実現可能である。

申請者は近年、図 1 に示すような全固体リチウム-空気電池を構築し、大気中で充放電させることに成功した。(H. Kitaura et al. *Energy Environ. Sci.*, 5, 9077 (2012).)しかしながら、充放電特性については問題のある点があることがわかり、例えば充放電を繰り返すと電池の容量が低下していくことなどが明らかとなった。これらの原因を探るため、本研究では全固体リチウム-空気電池のインピーダンス解析および構造解析を行い、電池の充放電メカニズムや放電生成物の生成・分解形態について調査を行った。

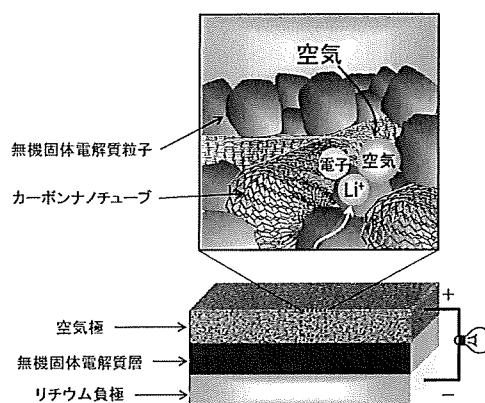


図 1 全固体リチウム-空気電池の模式図

## 2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

図 2 に全固体リチウム-空気電池の大気雰囲気下における充放電曲線およびサイクル特性を示す。電流密度は 200 mA/g とした。放電時には約 2.6V~2.0V で放電した。一方で、充電時には 3.6V 付近と 4.6V 付近において、少なくとも 2 段階の充電反応が起きていることが示唆された。また、電池の容量が充放電を繰り返すごとに減少していることもわかる。これらの充放電挙動の原因を明らかにするために、充放電前後の空気極の構造解析およびインピーダンス解析を行った。

図 2 と同様の充放電を行った空気極において、XRD、Raman、IR 測定などを行った結果、放電生成物の生成量が少量であるため、検出が困難であることがわかり、生成物量の増加もしくは微量生成物に敏感な手法で測定を行う必要があることが明らかとなった。そこで電流密度を 50mA/g まで減少させ生成物の生成量を増加させることとした。その結果を図 3 に示す。容量が 4 倍となったことから生成物量が増加したことがわかる。一方で充電挙動にも変化が見られ、低電

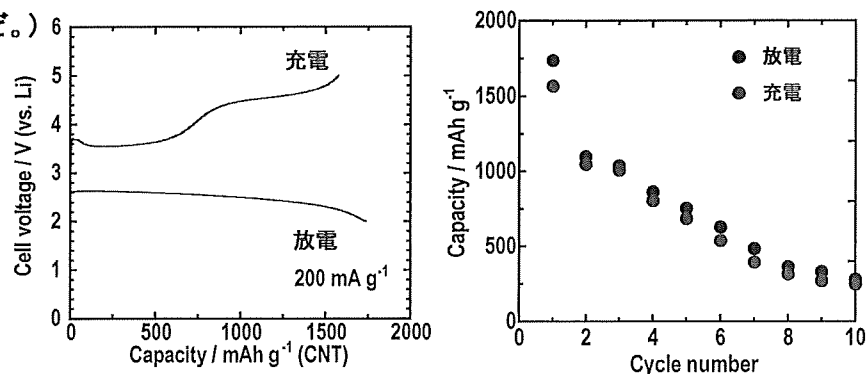


図 2 室温、電流密度 200 mA/g、大気雰囲気下における全固体リチウム-空気電池の充放電特性

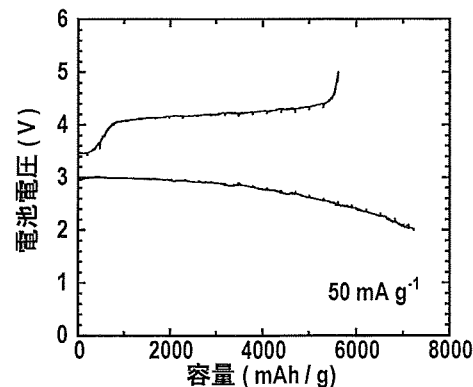


図 3 室温、電流密度 50 mA/g、大気雰囲気下における全固体リチウム-空気電池の充放電特性

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です。)

位側の充電反応が少なくなり、高電位側の充電反応の占める割合が増加していることがわかった。このときの空気極の XRD 測定の結果を図 4 に示す。放電後  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  に帰属されるピークが観測され、充電後には消失することがわかった。このことから、高電位側での充電反応は  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の分解に相当することが明らかとなった。また充放電挙動の変化から、低電位側の充電反応で分解する化合物が、時間と共に  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  へと変質していることが推測される。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の炭素源としては、空気中の二酸化炭素と電極中の炭素材料が考えられる。

そこでまずは二酸化炭素の影響を排除するために、湿潤酸素中での充放電を行った。図 5 に IR 測定の結果を示す。放電 10 時間後の空気極において  $550\text{cm}^{-1}$  付近の強度が増加し、放電時 20 時間でははっきりとしたピークが観測された。このことから  $\text{Li}_2\text{O}_2$  が生成していると考えられる。一方、 $3500\sim 3700\text{cm}^{-1}$  付近で、放電時間 10 時間では変化は見られなかったが、放電時間 20 時間において  $\text{LiOH}$  由来と思われるピークが観測された。このことから、電気化学反応によって  $\text{Li}_2\text{O}_2$  が優先的に生成し、 $\text{LiOH}$  は  $\text{Li}_2\text{O}_2$  と水分の反応により生成しているものと推測される。以上の結果から、全固体リチウム-空気電池の大気雰囲気下における反応メカニズムは次の通りであると考えられる。まず  $\text{Li}_2\text{O}_2$  が電気化学反応により生成する。生成した  $\text{Li}_2\text{O}_2$  は化学反応により、時間と共に大気中の二酸化炭素と反応して  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  へと変質する。

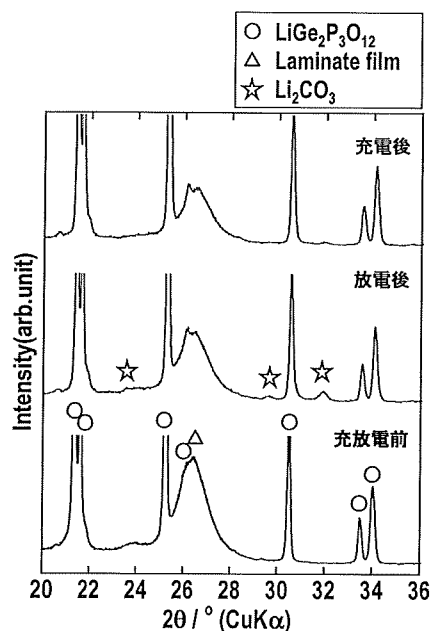


図 4 充放電前後の空気極の XRD パターン

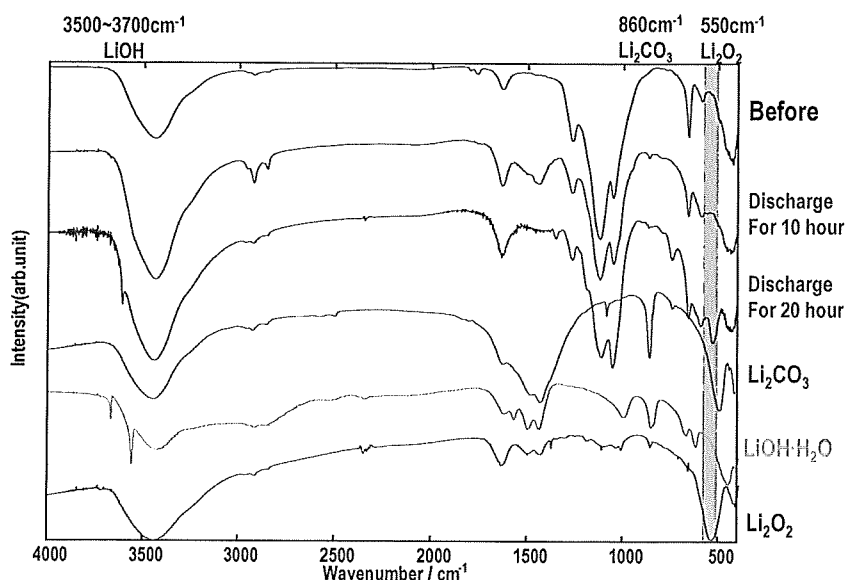


図 5 放電前後の空気極および試薬の IR スペクトル

空気極中のカーボンナノチューブ (CNT) も  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の炭素源となっている可能性がある。もし  $\text{Li}_2\text{O}_2$  と CNT が反応した場合、空気極中の電子伝導性の低下を引き起こし、サイクル劣化の原因となる可能性がある。そこで、充放電中の電池の抵抗変化を交流インピーダンス法により測定した。図 6 にその結果を示す。 $\text{Li}_2\text{O}_2$  と CNT が反応すると放電中に抵抗の上昇が起きるものと推測されるが、大きな抵抗の上昇は観測されなかった。一方で、充電時に低電位側の充電反応中には抵抗の変化は無かったものの、高電位での充電反応後に大きな抵抗の上昇が観測された。図 7 に充放電前後の空気極材料の TEM 像を示す。充電後の空気極において CNT の形状の変質が観測された。以上の結果から、初期放電時においては、CNT が反応していたとしても表面のみの反応であるため、大きな電子伝導性の低下を招くことはないと考えられる。一方で、充電時に  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  が分解するような高電位まで充電した場合、CNT もダメージを受け、電池特性に影響を及ぼすものと考えられる。

次に生成物の生成・分解形態について着目した。図 7 の放電後の TEM 像から生成物は CNT を被覆するように生成するものと、固体電解質粒子と CNT 間で生成・成長するものが存在することがわかった。図 8 に充電後の空気極の HAADF STEM 像と EELS スペクトルを示す。固体電解質粒子周辺部で  $60\sim 70\text{eV}$  に放電生成物由来のピ

一ヶが観測され、充電後も放電生成物が残存していることがわかった。図7の充電後のTEM像では固体電解質の周囲にヴェール状の物質が観測され、これが残存生成物であると考えられる。ヴェール状に残存した理由としては、大きく成長した生成物粒子において固体電解質やCNTとの接触面から遠い部分ほど、リチウムイオン伝導や電子伝導が困難であるため、分解しにくい部分として残存したものと考えられる。生成・分解の効率を上げるためには生成形態の制御が重要であることが示唆された。

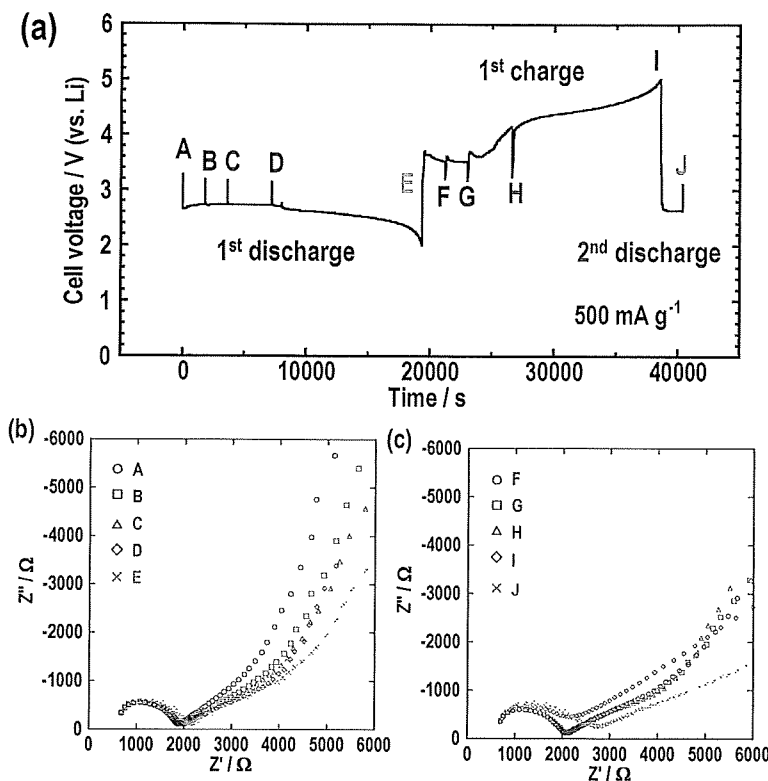


図6 (a)インピーダンス測定時の充放電曲線および (b) 放電中と (c) 充電中のインピーダンススペクトル

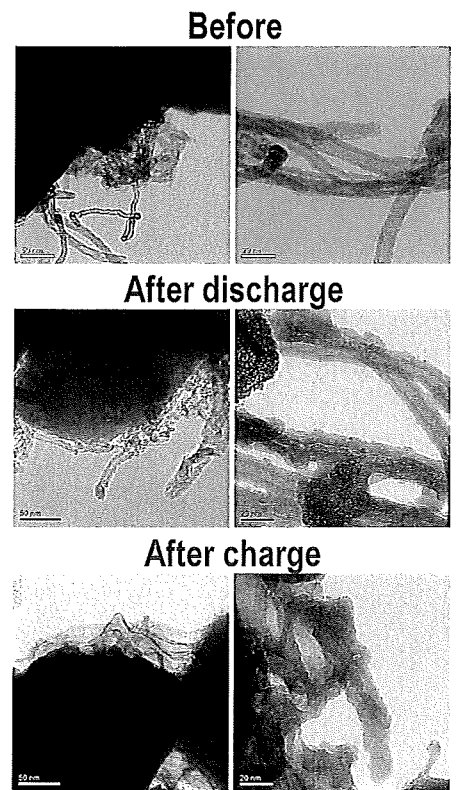


図7 充放電前後の空気極材料のTEM像

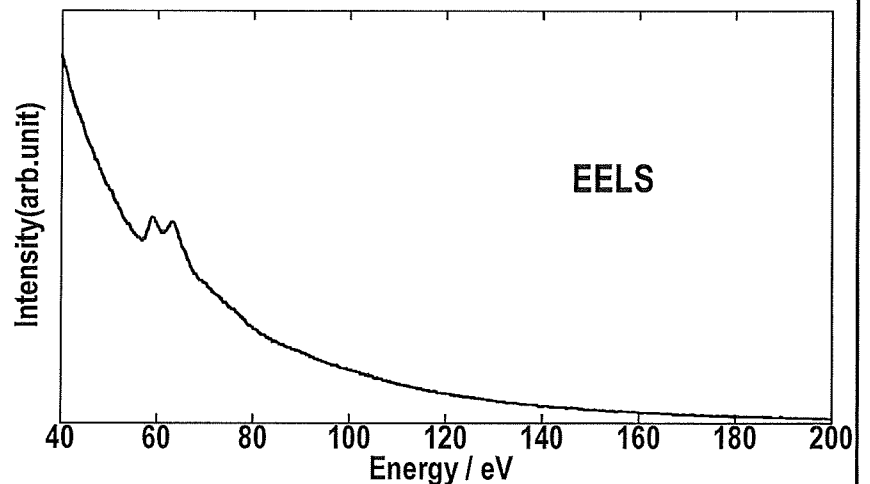
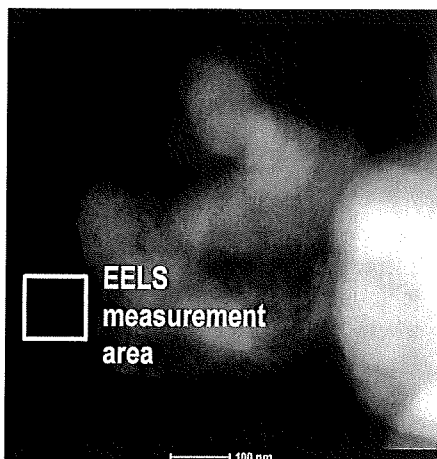


図8 充電後の空気極材料のHAADF-STEM像およびEELSスペクトル

### 3. 研究の結論、今後の課題

本研究では、充放電前後における空気極の構造解析およびインピーダンス解析を行い、全固体リチウム-空気電池の大気雰囲気下における充放電メカニズムについて明らかにし、電池の劣化要因についての知見を得た。

- ・ 放電時の電気化学反応として  $\text{Li}_2\text{O}_2$  が生成する。
- ・  $\text{Li}_2\text{O}_2$  が化学反応により  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  へと変質する。主な原因は空気中の二酸化炭素である。
- ・  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を分解するためには高電位までの充電が必要であるが、CNT の劣化を引き起こしてしまう。
- ・ 大きく成長した放電生成物では分解が難しい部分ができしまい、充電後も残存してしまう。

以上の結果から、今後の課題として  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  などの副生成物が生成しない条件下での検討により、サイクル特性の改善が期待できる。また、放電生成物の生成形態の制御も重要な要素となるだろう。

#### 4. 成果の価値(とくに判りやすく書いてください。)

##### 1. 社会的価値

全固体リチウム-空気電池が実用化されれば、電気自動車だけではなくスマートグリッドや不安定供給電源用の定置用蓄電池や携帯用蓄電池としての幅広い展開が期待される。本研究では全固体リチウム-空気電池の開発の一環として、全固体リチウム-空気電池の基礎的反應メカニズムの解明を行った。本研究の成果により、全固体リチウム-空気電池の基礎的なデータや問題点について多くの知見を得ることができた。これらの知見を参考に、問題点の改善および高性能化へと繋げることで、全固体リチウム-空気電池の実用化を促進できるものと考えられる。

##### 2. 学術的価値

全固体リチウム-空気電池における反應メカニズムの解明は、これまで明らかにされた例はなく、従来の有機電解液を用いた場合に起こり得る電解液の分解の影響を排除した情報を得ることができた。また、これまでに固体-気相界面での酸素還元反應は SOFC などでは観測されてきたが、これは 900℃ といった高温での事象であり、常温でも観測できたことは非常に興味深く学術的価値のあることだと考える。

##### 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いてください。未発表のものは公表予定を書いてください。)

H. Kitaura, H. Zhou, " Formation and decomposition mechanism of reaction products in air atmosphere on all-solid-state lithium-air batteries " 2013 年公表予定