

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26410081

研究課題名(和文)次世代電池材料関連物質の結晶化学と基礎物性の解明

研究課題名(英文)Crystallochemistry and physical properties of next-generation battery materials

研究代表者

松下 能孝 (Matsushita, Yoshitaka)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・技術開発・共用部門・主幹エンジニア

研究者番号：70422441

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、次世代電池材料関連物質の合成と熱的安定をみた。結果、既存物質であるリチウム系過酸化物は乾燥空気・窒素・アルゴン・真空などいずれの雰囲気下においても、約200℃付近で分解することを明らかにした。これはこの温度で過酸化イオンが不可逆に分解することを示しており、同系過酸化物を使用もしくは同物質系が生成する電池系においての使用限界温度と考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, battery-related materials for next generation had been synthesized and examined thermal stability using high-temperature XRD associated with TG-DTA. Well-known lithium compound (lithium peroxide) which is the related compound for Li-Air battery, is stable up to around 200 degC under various condition as irreversible reaction. It suggests peroxide ion is decomposed at the temperature, and also the temperature is upper limit for the battery use.

研究分野：固体化学

キーワード：X線回折

1. 研究開始当初の背景

本課題申請のターゲット物質である単純リチウム酸化物（過酸化リチウムおよび酸化リチウム）は高出力型次世代電池材料関連物質として最も注目されている。しかしながら、これら物質群は単純な組成を持つ物質にも関わらず結晶構造をも含めた基礎物性は未知であり、物性の起源は未だ解明されていない。そこで本研究では、高純度物質の合成法および物性評価に耐え得る質・サイズの良質単結晶育成技術を確立すると共に、得られた結晶質試料を用いて構造解析、物性評価を行うものである。この結果を基に電極界面反応過程を始めとした電池特性の起源の解明を行う。この知見は必ずや次世代電池材料物質探索ならびに電池性能向上化への指針を示すことと成る筈である。

2. 研究の目的

電池の関連物質は古典的かつ一般的な物質にも関わらず旧来、結晶学的な研究はおろか、基礎物性に関する研究が全くなされていない。例えば、 Li_2O_2 はその結晶構造でさえ、構造モデルが提唱されているに過ぎないのが現状である。(尚、 Li_2O の結晶構造は既知で、逆蛍石型構造である。)この事が、リチウム空気電池における電極界面における反応過程を始めとした電池特性の起源の解明や性能向上化プロセスの開発に当たって大きな妨げと成っている。そこで本物質系において、各種物性評価が可能なる単結晶育成技術の確立、構造変化、熱的安定性などを評価する。

3. 研究の方法

初年度（平成 26 年度）は主として試料（主として過酸化リチウムおよび酸化リチウム）の高純度化ならびに単結晶試料の育成に努める。本課題物質群は空気との反応性が非常に高く、その実験過程には非常に高い困難度を有するが、私が今までに得た経験ならびに培ってきた知識を積極的に活用することによって、この困難さを克服できるものと判断している。得られた試料は、粉末試料に関しては SPring-8 NIMS ビームラインに設置されている高分解能放射光粉末回折装置、単結晶試料に関しては実験室系単結晶構造解析装置を利用し、室温にて予備的な回折実験を行い、試料の評価ならびに実験条件の最適化を行う。加えて、リチウム・イオン伝導特性、熱物性などの物性測定をも行い、試料の物性を明らかにする。次年度（平成 27 年度）以降は室温のみならず、低温・高温をも含めた回折実験を行い、その結晶構造・電子密度の変化の追跡を行い、物性と結晶構造・電子密度の変化の相関の解明に努める。これら実験から得られる結果を基に電極界面反応過程およびリチウム伝導メカニズムを始めとした電池特性発現の起源の詳細を解明する。これらの知見は、次世代電池材料物質探索ならびに電池性能向上化への重要な指針を提示

するものと考えている。

4. 研究成果

本研究において、高性能型次世代リチウム電池として期待されているリチウム-空気電池における極材表面に析出していると考えられている過酸化リチウムの結晶構造および電子密度分布の詳細を放射光粉末 X 線回折法ならびに実験室系粉末 X 線回折法を用いて明らかにした。

先ず未知で有った過酸化リチウムの結晶構造を室温放射光粉末 X 線回折データ（図 1）Rietveld 法を用いて解明を行った。試料は市販の過酸化リチウム（90%）をそのまま用いた。その結果、試料中に不純物相として $\text{LiOH}/\text{H}_2\text{O}$ および Li_2CO_3 が 10~25 wt.% 含有していることが判明したものの過酸化リチウムの結晶構造が明らかとなった。（図 2）

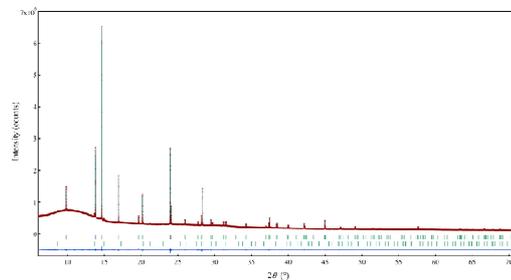


図 1. 室温放射光粉末 X 線回折法を用いた過酸化リチウム試料の回折結果

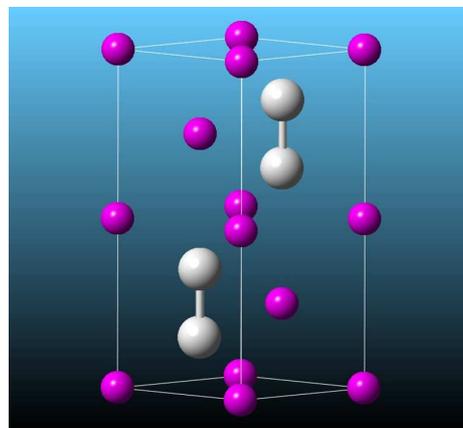


図 2. Rietveld 法から得られた過酸化リチウムの結晶構造 ($P6_3/mmc$, $a = 3.14279(1)\text{\AA}$, $c = 7.64908(4)\text{\AA}$, $V = 65.4290(5)\text{\AA}^3$, $Z = 2$, Whole: $R_{wp} = 0.996\%$, $R_p = 0.706\%$, $R_{exp} = 0.853\%$, Li_2O_2 : $RB = 3.812\%$, $RF = 5.511\%$, $\text{LiOH}/\text{H}_2\text{O}$: $RB = 25.599\%$, $RF = 28.117\%$)

この結果より、過酸化リチウムの結晶構造中において、 c 軸方向に平行にダンベル状の過酸化イオン (O_2) が存在していることが明らかに成った。

この知見を基に実験室系粉末 X 線回折法を用い、室温から 500°C の温度域における、空気・窒素などの雰囲気下での本物質の熱挙動をみた。（図 3）尚、本実験では、試料の分解過程を見極まる為に試料は市販の過酸化

リチウムを過酸化水素水にてより純化した試料を用いた。

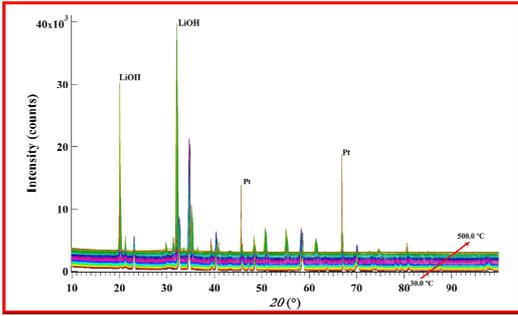


図3. 室温から500°Cまでの温度域、空気下（相対湿度：65%）における実験室系粉末X線回折法を用いた過酸化リチウム試料の回折結果

その結果、どの雰囲気下においても過酸化リチウムは約200°Cで、構造相転移を経ずに分解することが明らかと成った。（図4）

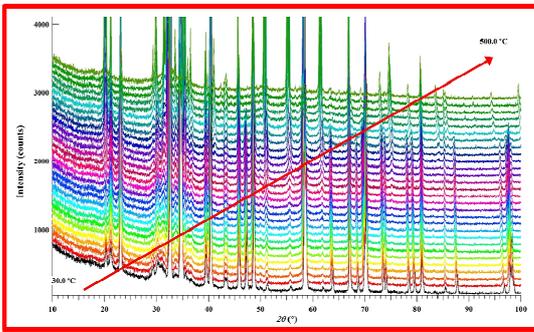


図4. 室温から500°Cまでの温度域、空気下（相対湿度：65%）における実験室系粉末X線回折法を用いた過酸化リチウム試料の回折結果（拡大図）

この実験室系回折データを Rietveld 法および MEM 法を用いて解析を行った結果、この試料がより純化していること (Li_2CO_3 : 6.8(10) wt.%, LiOH : 1.44(7) wt.%) 事が明らかと成ると同時に、本系の様な軽元素からなる試料でもその結晶構造・電子密度解析が可能である事が判明した。（30°C: Rwp = 6.10%, 350.0°C: Rwp = 8.48%）

以下の図5に各温度における回折プロファイルの変化を示す。この結果より明らかな様に、過酸化リチウムは200°C以上の温度域において LiOH へと変化し、その LiOH も475°C以上の温度域で融解していることが明らかと成った。

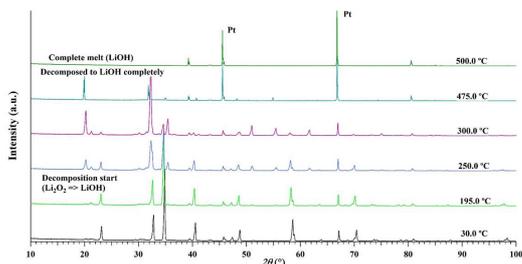


図5. 室温から500°Cまでの温度域、空気下（相対湿度：65%）における実験室系粉末X線回折結果

次に Rietveld 法から得られた室温から430°Cに到る過程における試料中の存在比 (wt.%) の温度変化を示す。（図6）ここで明瞭に観測されたことは、分解点である200°Cに到るまでの温度域においては、過酸化リチウムの存在比はほぼ一定で、200°C付近で一旦、熱分解が開始すると約150°Cの温度幅を持った上で、徐々に LiOH へ変化する事が明らかと成った。一方、試料中に最初から存在していた Li_2CO_3 は過酸化リチウムの分解初期過程においては揺らぎが生じているが、ほぼ一定値を示している。

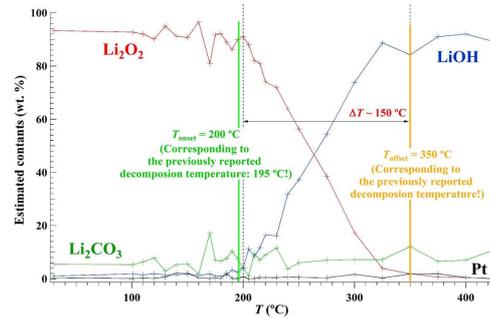


図6. 室温から430°Cまでの温度域、空気下（相対湿度：65%）における各物質の存在率変化

次に過酸化リチウムの熱膨張係数をも求めた。この結果、 c 軸に対する熱膨張係数は a 軸のそれの約10倍に達することが分かった。これは構造中のダンベル状過酸化イオンが c 軸に平行に存在し、分解点までに構造相転移を有しない為、加温に伴う過酸化イオンの熱振動モードは c 軸方向に束縛されているが故のことと考えられる。

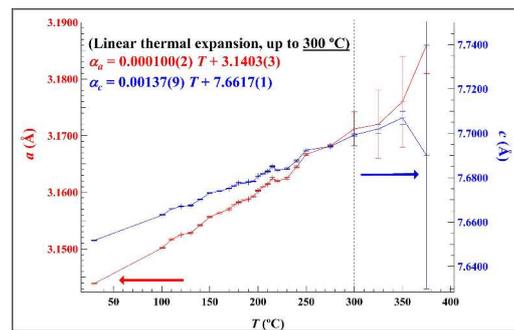


図7. 過酸化リチウムの線熱膨張係数

過酸化リチウムの熱膨張係数の起源を見極め、熱分解の詳細に迫る為、局所構造の温度変化をみた。（図7）結果、構造中の過酸化イオンの O-O 距離は分解点まではほぼ一定値と成っているが、一旦、熱分解が開始するとその距離は急激に伸びることが判明した。

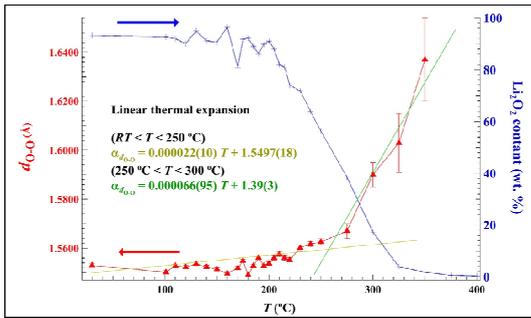


図7. 過酸化イオン中の O-O 間距離の温度依存性と試料中の過酸化リチウム存在量変化

この顕著な温度変化を MEM 法を用いて電子密度として視覚化したのが図8である。過酸化イオンの熱揺らぎ（温度因子）はリチウム・イオンのそれと比べて、目覚ましく大きい。加えて、熱分解を開始する温度迄は、過酸化イオンの電子密度はほぼ変わらないが、分解点以上の温度では、電子密度が大きく広がり、徐々にダンベル構造から離れた構造へと変化していることが分かる。これは過酸化イオン自体の熱的不安定性を如実に示している。

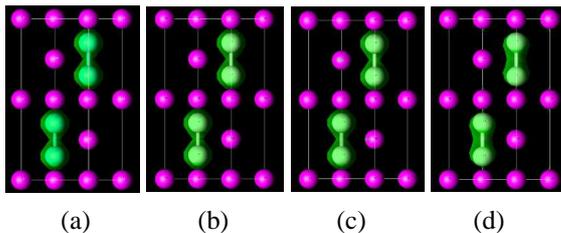


図8. 過酸化リチウムにおける電子密度の温度依存性 (a) 100°C、(b) 200°C、(c) 250°C、(d) 300°C

一方、本物質を含む含水・含過酸化水素系物質の合成ならびに単結晶化は、現在までのところ再現性良く合成ならびに単結晶化がなされていない。この原因は得られた物質の熱的および化学的不安定性が故であると判断している。

本研究課題における一連の実験の結果、過酸化リチウムの様な軽元素からなる物質であっても、実験室系粉末 X 線回折法でも、結晶構造ならびに電子密度解析に耐え得るデータの収集が可能である事を明らかに出来た。この回折実験の結果、過酸化リチウムは如何なる雰囲気下でも約 200°C から分解を開始する事が分かった。局所構造および電子密度の温度変化の追跡の結果、過酸化リチウムの分解過程およびその起源を明らかにすることが出来た。この結果は、この系の様な過酸化物を使う以上、この温度以上では単純に取り扱う事が出来ない事を意味しており、リチウム-空気電池の製造および製品化における安全性を鑑みる上において重要な知見である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 件)

[学会発表] (計 1 件)

Thermal behavior of local structure in lithium peroxide Li_2O_2 , EUROMAT2017, Thessaloniki, Greece, 2017, 9, Y. Matsushita, M. Imai, M. Miyakawa, S. Kawada.

[図書] (計 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松下 能孝 (Yoshitaka Matsushita)
国立研究開発法人物質・材料研究機構・
技術開発・共用部門・主幹エンジニア
研究者番号： 70422441

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()