

令和 3 年 5 月 22 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02073

研究課題名(和文) 非水系リチウム空気電池の高容量化へ向けた過酸化リチウム形成過程の体系的理解

研究課題名(英文) Systematic Understanding of the Formation Process of Lithium Peroxide for Increasing the Capacity of Aprotic Lithium Air Batteries

研究代表者

中西 周次 (Nakanishi, Shuji)

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・教授

研究者番号：40333447

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、正極の表面修飾によりアセトニトリル(MeCN)溶媒中において放電容量が飛躍的に向上することを見出した。またMeCN溶媒に異種溶媒を混合させて放電容量の正極電位依存性を追跡したところ、その混合比依存的に放電容量、放電電位依存性が変化することが認められた。このように2種溶媒を混合させることで、通常は背反関係にある放電容量と放電反応電流(酸素還元反応電流)のオンセット電位とのトレードオフが成立することが見いだされた。電気化学分光測定に基づき、共に放電反応中間体である電極表面吸着種と溶媒和種との相対的安定性の適切なチューニングが上記の背反関係を解消するキーであることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リチウム空気電池は、現行のリチウムイオン電池を遥かに超える理論重量エネルギー密度を有し、携帯基地局やドローンなどへの搭載が期待されている。しかし、現状ではその特性を十分に発現させる基本原理が明らかにされていない。本研究では、正極電極表面の化学状態、電極電位、ならびに電解液の化学組成を変えることでエネルギー密度が向上することを明らかにし、本来期待されるリチウム空気電池の特性を今後引き出す上での基本設計指針を得ることができた。

研究成果の概要(英文)： In this study, we found that the surface modification of the cathode dramatically improved the discharge capacity in acetonitrile (MeCN) solvent. In addition, it was found that the discharge capacity-discharge potential dependence changed depending on the mixing ratio of MeCN and other solvents. Importantly, by mixing the two solvents, both the discharge capacity and the onset potential of the discharge reaction current (oxygen reduction reaction current) are simultaneously increased. Based on electrochemical spectroscopic measurements, it was revealed that the fine tuning of the relative stability between the adsorbed and solvated reaction intermediates is critical for increasing the discharge capacity.

研究分野：電気化学

キーワード：次世代二次電池 リチウム空気電池

### 1. 研究開始当初の背景

リチウム酸素二次電池(リチウム酸素電池)は、次世代電池を含むすべての二次電池の中で最も理論エネルギー密度が高く、現行のリチウムイオン電池を大きく超える高いエネルギー密度を備えた電池性能が期待される。しかし、実際には、期待される高いエネルギー密度の実現には至っていない。電池の高エネルギー密度化には、放電時の過電圧の抑制と電池容量(放電容量)の向上が必要である。放電時には、正極上で一電子還元された酸素と電解液中のLi<sup>+</sup>イオンが結合して、反応中間体である超酸化リチウム(LiO<sub>2</sub>)が生成する。その後、「溶液経路」と「表面経路」という2つの異なる反応経路を経て過酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)が生成し、正極表面に析出する。最初の反応で生成するLiO<sub>2</sub>は表面吸着種(LiO<sub>2</sub><sup>\*</sup>)と溶存種(LiO<sub>2</sub><sup>s</sup>)との平衡状態にあるとされている。このどちらを経由するかによってLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の状態は大きく変わることが知られていた(図1)。溶存種LiO<sub>2</sub><sup>s</sup>の不均化反応ではLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が電極表面に三次元的に成長するため、電極表面は閉塞されにくい。一方、表面吸着種(LiO<sub>2</sub><sup>\*</sup>)を経由する表面経路では、LiO<sub>2</sub><sup>\*</sup>が正極上でLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>へと還元され、Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は正極表面を覆うように二次元的に成長する。Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は絶縁体の化合物で、電池に用いられる電解液にほとんど溶解しないことから、Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>による電極表面の閉塞をいかに抑制するかが高エネルギー密度化のために重要であり、放電容量の向上の観点からはより低過電圧領域において溶液経路を誘起する方法が必要とされていた。

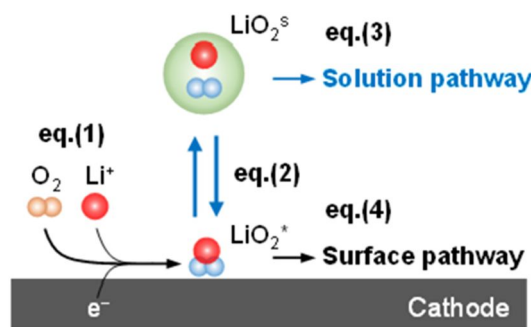


図1 放電反応経路の模式図

### 2. 研究の目的

本研究では、溶液経路と表面経路の違いを体系的に理解し、高いエネルギー密度が実現されるようLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の析出状態を制御することを目的とした。特に、研究実施者が既に見出していた負性抵抗電位(電流-電位曲線の傾きが負になる電位領域)と電池作動電位との大小関係に着目して実験事実を体系化することで、放電反応機構の電位依存性を明らかにし、得られた知見を元にして高エネルギー密度化を実現することに取り組むこととした。

### 3. 研究の方法

本研究では、電解液溶媒としてアセトニトリル(MeCN)およびジメチルスルホキシド(DMSO)を使用した。一般に、溶媒のドナーナンバーは放電反応機構に大きく影響を及ぼすことが知られているが、これらの溶媒は互いにそのドナーナンバーが大きく異なる(MeCN:14.1、DMSO:29.8)。また、酸素還元のオンセット電位、さらには負性抵抗が発現する領域にも大きな差がある。こうした特徴に着目し、放電容量の向上を導くための系の設計指針を得ることを企図して、この2種の溶媒を様々な比で混合させた二元系電解質を用い、体系的な実験を行った。

### 4. 研究成果

様々な二元系電解質を用いて0.2 mAcm<sup>-2</sup>の電流密度で放電試験を行い、得られた放電容量を電解質溶媒の組成に応じて変化させた(図2a)。MeCN電解液用いた場合には、以前に報告されているように振動的な挙動を示しながら最も高い放電容量が得られたが、一連の実験ではセル電圧が最も低かった。放電開始直後のセル電圧は二元系電解液中のDMSO含有量を多くするにつれて高くなり、DMSO電解液が最も高いセル電圧をもたらした。DMSO含有量に対するエネルギー密度の変化は、ジグザグ状のプロットとなり、MeCN電解液と同程度の50vol%DMSOを含む電解液のエネルギー密度は、100vol%DMSOで得られたエネルギー密度よりも3.2倍高くなることが認められ

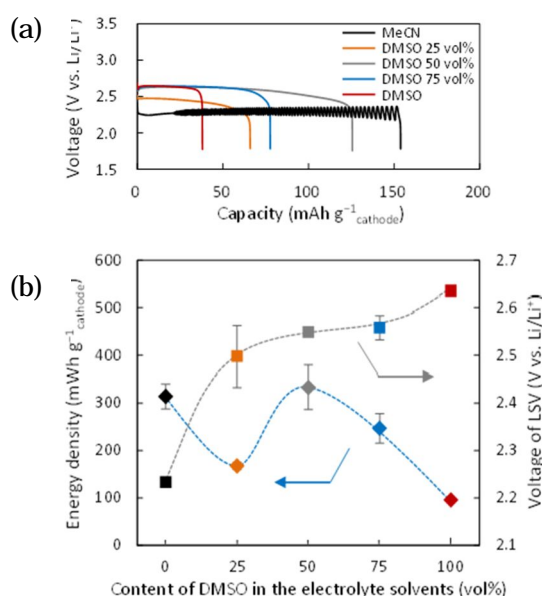


図2 (a)種々の二元系電解質における放電特性、(b)エネルギー密度およびセル電圧の二元系電解質の配合比依存性

た(図 2b)。このように、エネルギー密度と放電開始電圧が DMSO の含有量とは異なる相関関係にあることが明らかになった。放電開始電圧は、電解液中の DMSO 含有量と正の関係があるが、エネルギー密度は 50vol% の DMSO を含む電解液で最大となった。エネルギー密度は、放電容量とセル電圧の積から求められるため、二元系電解質を用いたエネルギー密度の非線形変化は、図 2a に示した放電容量の変化を反映していると考えられる。

図 2b に示した二元系電解液における放電開始電圧と DMSO 濃度の非線形関係の原因を解明するために、ラマン分光法を用いて  $\text{Li}^+$  の詳細な溶媒和構造を調べた。その結果、 $\text{Li}^+$  を優先的に溶媒和する溶媒種と、放電反応中間体である  $\text{LiO}_2$  の正極表面での吸着・脱着平衡を制御する溶媒種の違いが、上記の二元系電解質の特異な特性をもたらすことが明らかになった。このように分光学的および電気化学的解析の結果、溶解した  $\text{Li}^+$  の錯体と正極/電解質界面の環境が、それぞれセル電圧と放電容量を決定することが明らかになった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nishioka Kiho, Morimoto Kota, Kusumoto Takayoshi, Harada Takashi, Hase Yoko, Kamiya Kazuhide, Nakanishi Shuji	4. 巻 48
2. 論文標題 Expansion of the Potential Region for Sustained Discharge of Non-aqueous Li-O <sub>2</sub> Batteries Using an Oxygen-enriched Carbon Cathode	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 562 ~ 565
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190070	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hase Yoko, Nishioka Kiho, Komori Yasuhiro, Kusumoto Takayoshi, Seki Juntaro, Kamiya Kazuhide, Nakanishi Shuji	4. 巻 11
2. 論文標題 Synergistic Effect of Binary Electrolyte on Enhancement of the Energy Density in Li <sup>+</sup> O <sub>2</sub> Batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 7657 ~ 7663
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c01877	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishioka Kiho, Morimoto Kota, Kusumoto Takayoshi, Harada Takashi, Kamiya Kazuhide, Mukouyama Yoshiharu, Nakanishi Shuji	4. 巻 143
2. 論文標題 Isotopic Depth Profiling of Discharge Products Identifies Reactive Interfaces in an Aprotic Li <sup>+</sup> O <sub>2</sub> Battery with a Redox Mediator	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 7394-7401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c00868	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 西岡季穂、楠元崇孔、森本航太、長谷陽子、中西周次
2. 発表標題 Potential Dependences of Discharge Characteristics of Li-O <sub>2</sub> Batteries with Various Electrolytes
3. 学会等名 235th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西岡季穂、楠元崇孔、森本航太、原田隆史、神谷和秀、中西周次
2. 発表標題 Expansion of the optimal potential window for prolonged discharge capacity of Li-O <sub>2</sub> batteries by surface modifications of a cathode
3. 学会等名 2nd Nucleation and Growth Research Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森本航太、楠元崇孔、西岡季穂、原田隆史、神谷和秀、中西周次
2. 発表標題 Discharge/charge properties of Li-O <sub>2</sub> batteries under potential control conditions
3. 学会等名 2nd Nucleation and Growth Research Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中西周次
2. 発表標題 Critical factor determining the capacity of lithium-oxygen batteries
3. 学会等名 2nd Nucleation and Growth Research Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森本航太、西岡季穂、楠元崇孔、原田隆史、神谷和秀、中西周次
2. 発表標題 リチウム空気電池の充放電サイクル特性の劣化過程 - 電位制御試験による検討 -
3. 学会等名 日本化学会秋季事業第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森本航太、向山義治、原田隆史、神谷和秀、中西周次
2. 発表標題 リチウム空気電池の放電容量の正極電位依存性 - 実験と速度論シミュレーション -
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 楠元崇孔、森本航太、西岡季穂、原田隆史、神谷和秀、中西周次
2. 発表標題 リチウム空気電池充電過程におけるLi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 酸化分解の正極電位依存性
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西岡季穂、楠元崇孔、森本航太、志賀亨、原田隆史、神谷和秀、長谷陽子、中西周次
2. 発表標題 リチウム空気電池の作動電位制御による放電特性の向上
3. 学会等名 第59回電池討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 楠元崇孔、西岡季穂、森本航太、神谷和秀、志賀亨、長谷陽子、中西周次
2. 発表標題 電位規制条件におけるリチウム空気電池の放電特性
3. 学会等名 2018年電気化学会秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西岡季穂、楠元崇孔、森本航太、原田隆史、神谷和秀、中西周次
2. 発表標題 正極表面改質による非水系リチウム空気電池の放電容量の向上
3. 学会等名 2019年電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森本航太、西岡季穂、楠元崇孔、原田隆史、神谷和秀、中西周次
2. 発表標題 種々の溶媒を用いたリチウム空気電池の電位制御下における充放電特性
3. 学会等名 2019年電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中西周次
2. 発表標題 Critical factor determining the capacity of lithium-oxygen batteries
3. 学会等名 Handai-Kandai-GiessenDai Joint Seminar on Materials Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西岡季穂、中西周次
2. 発表標題 Critical factor determining the capacity of lithium-oxygen batteries
3. 学会等名 Handai-Kandai-GiessenDai Joint Seminar on Materials Science
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	松田 翔一  (Matsuda Shouichi)  (30759717)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材 料研究拠点・主任研究員    (82108)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------