

非水系リチウム空気電池における溶解性コバルトフタロシアニン添加効果の検証

Effect of the addition of cobalt phthalocyanine for aprotic Li-air batteries

松田 翔一^a, 森 重樹^b, 久保 佳実^c, 魚崎 浩平^c, 山中 恵介^d, 太田 俊明^d, 橋本 和仁^a,
中西 周次^a
Shoichi Matsuda^a, Shigeki Mori^b, Yoshimi Kubo^c, Kohei Uosaki^c, Keisuke Yamanaka^d, Toshiaki Ohta^d,
Kazuhito Hashimoto^a, Shuji Nakanishi^a

^a 東京大学大学院工学研究科, ^b 愛媛大学総合科学研究支援センター, ^c 物質・材料研究機構,
^d 立命館大学 SR センター

^a Graduate School of Engineering Science, The University of Tokyo, ^b Integrated Center for Sciences, Ehime University, ^c National Institute for Materials Science (NIMS), ^d The SR Center, Ritsumeikan University

非水系リチウムイオン電池における、溶解性コバルトフタロシアニンの添加効果を検証した。コバルト錯体の存在下では、充電反応がより低い電位で進行することが明らかとなった。また、この場合においても、充放電反応に伴った Li_2O_2 の生成・消失が確認された。このことは、溶解性コバルトフタロシアニンが正極での基本的な反応スキームを変えることなく、充電反応を触媒したことを示している。

Herein we demonstrate the charging performance of Li-air batteries can be improved by the addition of cobalt phthalocyanine (CoPc) into the electrolyte. The reversible formation and the decomposition of lithium peroxide during discharge/charge cycle were confirmed by XRD and XANES analysis. The improvement was attributed to the fact that the added CoPc served as a diffusive catalyst for the aprotic oxygen evolution reaction.

Keywords: aprotic Li air battery, cobalt phthalocyanine, O K-XANES

背景と研究目的:

非水系リチウム空気電池 (Li-Air 電池) は高い理論エネルギー密度を有することから、次世代二次電池の有力な候補としてその発展が期待されている。実用化に向けて解決すべき課題の一つとして、充放電時のエネルギー効率の低さが挙げられる。充電時の正極反応 (酸素発生反応) における大きな過電圧が、その低いエネルギー効率の一つの要因であり、従来から、過電圧の低減に向けた電極触媒の開発が試みられてきた¹。しかしながら、これらは放電の進行と共に電極上に成長する Li_2O_2 に次第に覆われ、そのため、高放電容量時には触媒効果が失われるという本質的問題を抱えていた。一方で、電解液に溶解する形で存在する拡散性触媒においては、上記の問題が回避されるため、電池特性向上に対する有効なアプローチの一つとして近年注目を集めている²⁻⁴。本研究では、分子設計の自由度が高い金属フタロシアニン・金属ポルフィ

リンに着目し、その酸素発生反応に対する触媒活性を調べ、リチウム空気電池への適用可能性を検証した。

実験:

カーボンペーパーにケッチェンブラックを 1 mg/cm^2 担持させたものを正極として使用した。また、電解液としては、脱水した TEGDME に LiCF_3SO_3 を 1 M 溶解させたものを使用した。Cobalt tert-butyl phthalocyanine (CoPc) は 10 mM の濃度になるように電解液に添加した。金属リチウム箔、セパレータ、正極を積層したコインセルを作成し、ドライルーム中で充放電試験を実施した。充放電後の正極は、脱水した溶媒で洗浄、次いで乾燥し、XRD および SEM により解析した。

結果、および、考察:

Fig. 1 には、CoPc を添加した場合、および添加しなかった場合の充放電試験の結果を示

す。放電電圧は CoPc の有無に依らず約 2.7 V の一定値を示したのに対し、充電電圧には大きな差が認められた。より具体的には、CoPc が存在しない場合には、充電電圧は上昇を続け最終的に約 4.5 V に達したが、電解液に CoPc を添加した場合には、特に充電初期において 3.3 ~ 3.5 V と低い充電電圧を示した。

Fig. 2 には放電後の正極の XRD 測定の結果を示す。放電生成物は Li_2O_2 を主として含むものであることが明らかとなった。また、SEM 観察により、放電後の電極正面は結晶性の物質で覆われており、CoPc の有無に依らず、放電生成物の構造の違いはみられないことが明らかとなった。一方、充電後の正極においては、上記の結晶性物質は SEM 像に認められず、また XRD ピークも消失していた。

Fig. 3 には、放電後の正極の PFY 法により得られた酸素 K 吸収端 XANES スペクトルを示す。その結果、放電生成物は Li_2O_2 を主として、また Li_2CO_3 を副生成物として含むものであることが明らかとなった。

以上の結果は、CoPc が正極での基本的な反応スキーム (Li_2O_2 の生成・消失) を変えることなく、充電反応を触媒したことを示している。このことは、電極基材の 3 次元構造化やより適切な電解液の選択など、従来から試みられてきた他の正極特性向上策と、本研究のアプローチとが両立することを意味しており、極めて重要な知見である。今後、こうした複数のアプローチを組み合わせることによる非水系リチウム空気電池のさらなる特性向上が期待される。

文献

- [1] Y.C. Lu *et al*, *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6, 750. [2] Y. Chen *et al*, *Nat. Chem.*, 2013, 5, 48. [3] H.D. Lim *et al*, *Angew. Chem.*, 2014, 126, 4007. [4] D. Sun *et al*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 8941.

論文・学会等発表 (予定)

- [1] S. Matsuda *et al*. 228th Electrochemical Society Meeting (予定)

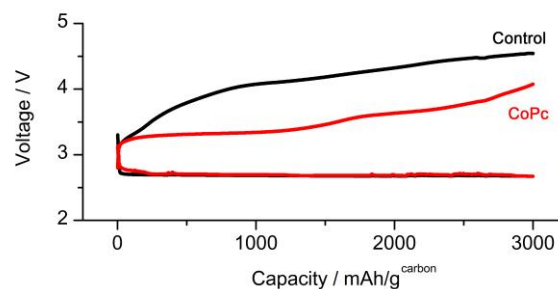


Fig. 1. Discharge/charge profiles of Li-O₂ batteries without (dashed curve) and with 10 mM CoPc (solid curve) at a current density of 0.1 mA/gcarbon with 3000 mAh/gcarbon capacity limitation.

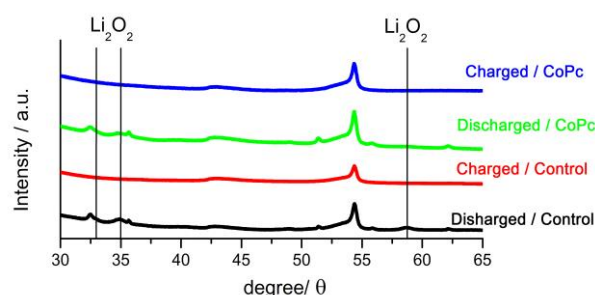


Fig. 2. XRD patterns of the positive electrode obtained after 1st discharging or charging process with and without 10 mM CoPc.

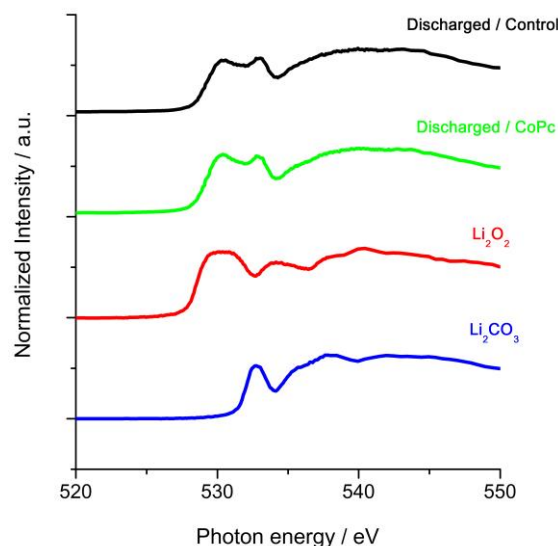


Fig. 3. O K-edge XANES spectrum of the positive electrode obtained after 1st discharging process with and without 10 mM CoPc.