

リチウム酸素電池の放電生成物形成反応の分析

西 岡 季 穂*

An Analysis of Discharge Product Formation Reactions in Lithium–Oxygen Batteries

Kiho NISHIOKA*

Despite their high theoretical gravimetric energy density, lithium–oxygen batteries face limitations in practical performance due to significant charging overvoltages. Addressing this challenge requires an in-depth understanding of the formation mechanisms of solid lithium peroxide, the discharge product. Prior studies have identified two primary reaction pathways: the surface pathway and the solution pathway, with the donor number of the electrolyte solvent being a key determinant of the pathway. In this work, spatially restricted discharge tests were conducted using an anodic aluminum oxide electrode with gold deposition as the cathode to investigate how the reaction mechanism varies with the electrolyte solvent and to identify the factors that influence these variations.

1. 研究背景

高容量の二次電池の開発は、再生可能エネルギーの効率的な利用を進める上で重要である。様々な二次電池の中でも、リチウム酸素電池(LOB: Lithium–oxygen batteries)は“究極の次世代二次電池”と称されるほど高い理論容量をもつ。LOBの正極では放電時に固体の過酸化リチウム(Li_2O_2)が形成され、充電時にそれが酸化溶解する。しかし、 Li_2O_2 は電子伝導性が低いため、そのことがこれらの電気化学反応の進行を妨げている。特に充電時の過電圧は非常に大きく、その結果、電極や電解液の酸化分解反応が併発することで、実用上十分な充放電効率を得られないのが大きな課題である。充電電圧を低く保つためには、正極放電生成物である固体 Li_2O_2 の形成・分解反応機構を理解することが重要である。

過去の研究では、放電反応において、表面経路と溶液経路という二つの反応経路があり、電解液溶媒のドナーナンバーが一つの反応経路決定因子になることが報告されている(図1)¹⁻³⁾。まず、酸素の一電子還元体であるスーパーオキシドアニオンと電解液中の Li^+ イオンが結合して、反応中間体である超酸化リチウム(LiO_2)が生成する。こうして生成した LiO_2 は、生成した LiO_2 は表面吸着種(LiO_2^*)と溶存種(LiO_2^s)との平衡状態にあるとされている。溶液経路では、溶存種 LiO_2^s の不均化反応により Li_2O_2 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、表面経路では、表面吸着種(LiO_2^*)が正極上で Li_2O_2 へと還元される。従って、 Li_2O_2 は正極表面を覆うように二次元的に成長する。すなわち、放電容量の向上の観点からは、溶液経路が誘起されることが好ましい。本研究では、電解液溶媒の種類によって反応機構がどのように変化するか、またどのような要素が影響を与えているのかを明らかにすることを目的に、正極に金蒸着を行った陽極酸化アルミナ(AAO)鋳型電極を正極として用い、空間的に物質供給が制限された放電試験を行った。

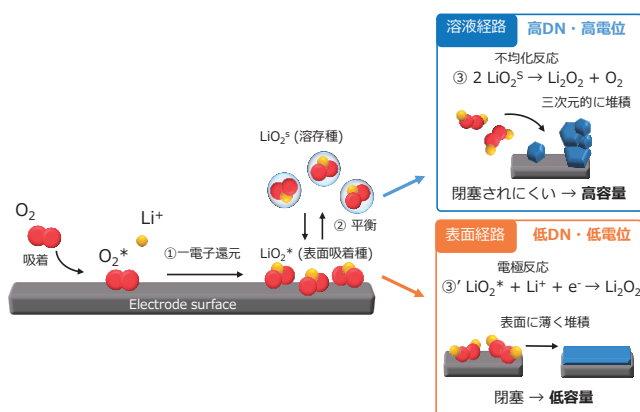


図1 リチウム–酸素電池における放電反応経路の模式図。

2. 実験方法

測定サンプルの準備には標準型二極系電気化学セルを使用した。負極材料として金属リチウム箔、正極材料として金蒸着を行ったAAO(孔径200 nm, 厚み50 nm, 直径16 mm)を使用した。AAOは絶縁性であるので、電極として用いるために片面に金の真空蒸着を行っている。セパレータとしては、ガラス繊維ろ紙(GF/A, Whatman)、電解液には1 M LiNO₃/tetraglyme(G4)および1 M LiNO₃/*N,N*-dimethylacetamide(DMA)を使用した。G4やDMAはリチウム空電池電解液として一般的に使用される溶媒であり、ドナーナンバーはそれぞれ17, 28である。既報¹⁻³⁾を考慮すると、G4電解液ではより表面経路、DMA電解液ではより溶液経路でLi₂O₂が形成しやすいといえる。

3. 実験結果と考察

図2には、G4電解液とDMA電解液を用いて電流密度0.01 mA cm⁻²で放電後のAAO正極の断面SEM像を示している。テトラグライム電解液の場合は固体Li₂O₂の析出が確認できなかったのに対して、DMAでは絶縁性AAO壁面に固体Li₂O₂の析出が確認された。これはDMAにおいて溶液経路由来のLi₂O₂が形成されたためだと考えられる。図3には放電後の金蒸着面の表面SEM像を示している。導電性の金蒸着面にはG4, DMA電解液の両方で固体Li₂O₂の析出が確認された。

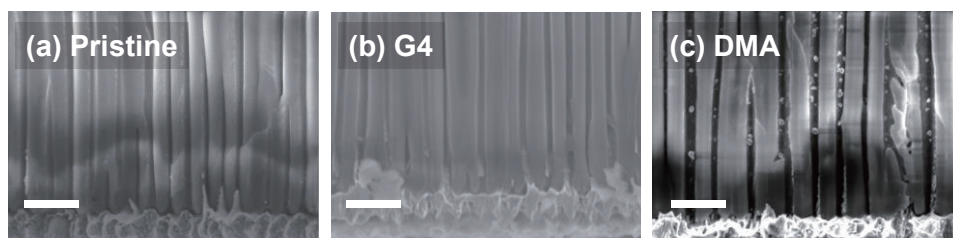


図2 電流密度0.01 mA cm⁻²で放電後のAAO正極の断面SEM像。(a) 放電前, (b) G4電解液, (c) DMA電解液での放電後。スケールバーは1 μmを示す。

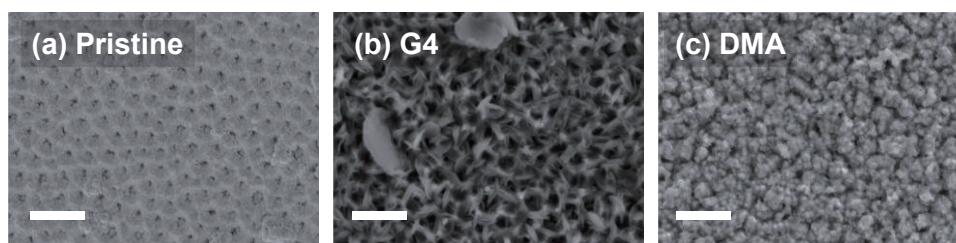


図3 電流密度0.01 mA cm⁻²で放電後の金蒸着面の表面SEM像。(a) 放電前, (b) G4電解液, (c) DMA電解液での放電後。スケールバーは1 μmを示す。

4. まとめと今後の展望

高いドナーナンバーをもつDMA電解液の場合では絶縁性AAO鋳型の孔内と金蒸着面の両方に固体の放電生成物が確認されたのに対して、テトラグライム電解液の場合ではそれが金蒸着面のみに確認された。Li₂O₂の析出箇所の分布には溶存酸素拡散性やドナーナンバーが大きく関係している可能性が考えられる。今後はこの影響を検証するために低ドナーナンバーかつ高溶存酸素拡散性をもつと予想されるアセトニトリル溶媒を用いての放電試験を行う予定である。

REFERENCES

- 1) D. Aurbach, B. D. McCloskey, L. F. Nazar and P. G. Bruce, *Nat. Energy*, **1** (2016) 16128.
- 2) L. Johnson, C. Li, Z. Liu, Y. Chen, S. A. Freunberger, P. C. Ashok, B. B. Praveen, K. Dholakia, J. Tarascon and P. G. Bruce, *Nat. Chem.*, **6** (2014) 1091-1099.
- 3) K. Nishioka, S. Nakanishi, *Vac. Surf. Sci.*, **67** (2024) 20181297.