

リチウム酸素電池の放電反応機構に関わる電位反転の検証

西岡季穂*

Verification of Potential Inversion in the Discharge Reaction Mechanism of Nonaqueous Lithium–oxygen Batteries

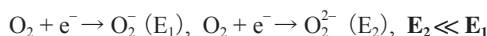
Kiho NISHIOKA*

Although nonaqueous lithium–oxygen batteries (LOBs) possess an exceptionally high theoretical energy density, their practical application is hindered by large charge overpotentials. Reducing the overpotential requires control of the Li_2O_2 formation pathway, which in turn demands a clear understanding of the discharge reaction mechanism. Although both surface and solution pathways are commonly assumed to coexist, these pathways involve different electron-transfer processes and may not be simultaneously valid. In this study, we aim to experimentally verify the occurrence of potential inversion during discharge and clarify the relationship between potential inversion and Li_2O_2 formation pathways in nonaqueous LOBs.

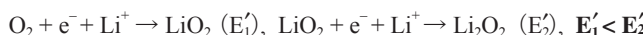
1. 研究背景

様々な二次電池の中でも、非水系リチウム酸素電池 (Lithium–oxygen batteries, LOB) は「究極の次世代二次電池」と称されるほど高い理論重量エネルギー密度をもつ。LOBの正極では放電時に導電性の低い固体である過酸化リチウム (Li_2O_2) が形成され、充電時にはそれが酸化分解する。しかし、充電時の過電圧が非常に大きく、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が得られないことが課題である。充電過電圧を減らすには、 Li_2O_2 の形成経路を制御することが鍵であり、そのためには放電反応機構を体系的に理解することが重要である。

現在広く受け入れられている Li_2O_2 の形成機構¹⁾では、まず酸素分子の1電子還元で生じたスーパーオキシドアニオン (O_2^-) と電解液中の Li^+ イオンが結合し、反応中間体の超酸化リチウム LiO_2 が生成する。生成した LiO_2 は表面吸着種 LiO_2^* と溶存種 $\text{LiO}_2(\text{sol})$ が平衡してあるとされる。その後、不均化を介した「溶液経路」と電極からの更なる電子移動を経る「表面経路」という2つの異なる反応経路を経て Li_2O_2 が正極に析出すると説明される。しかし、両経路が同時に進行するという考え方には矛盾がある。両経路は異なる電子数の反応を前提としており、同一条件下で同時に成立し得ないためである。一般に、 Li^+ イオンが存在しない系では、 O_2 から O_2^{2-} への2電子目の還元が起こりにくく²⁾、下記の電位の関係が成立する。



このため、電位を卑にしても2電子還元は困難であり、 O_2^{2-} は溶液中でも極めて不安定である。したがって、 Li^+ が存在しない環境では主に1電子還元までしか進まず、安定な2電子還元体の生成には至らないが、代わりに不均化反応 ($2\text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2^{2-} + \text{O}_2$) は進行し得る。一方、 Li^+ イオンを含む系では、生成した O_2^- 種が Li^+ と強く相互作用して安定化される。このとき、2電子目の還元電位が1電子目の還元電位よりも貴になる、いわゆる電位反転 (potential inversion) が起こるとされている。すなわち、 Li^+ イオン存在下では



この電位反転が起こると Li_2O_2 形成がより貴な電位で進行し得るため、表面経路による2電子還元の Li_2O_2 析出が支配的になるが、電位の関係上、不均化反応は進行し得ない。したがって、LOB放電機構を明確化するためには、酸化還元の反応電子数を実験的に区別し、電位反転の有無を検証することが不可欠である。本研究では、LOB電池の放電過程における電位反転の発現条件と Li_2O_2 形成経路の相関を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

湿度制御された環境下で酸素通気を行いながら回転ディスク電極での測定ができる実験系を確立した。作用極と対極にはグラッシーカーボンと白金を用いる。参照極にはガラスフリットを介して主電解液と隔離された LiFePO_4 を用い、

2026年1月19日 受理

* 豊田理研スカラー

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

その内部液には1.0 M TBAClO₄および0.1 M LiClO₄/ジメチルスルホキシド (DMSO) を使用した。今回は一例として、電解液には0.1 M TBAClO₄/DMSOあるいは0.1 M LiClO₄/DMSOを用いた。

3. 実験結果と考察

まずLi⁺イオンが存在しない系における酸素還元反応の反応電子数を調べるために、酸素バブリング条件下でLinear sweep voltammetryを実施し、そこからLevich plotを作成した(図1a, b)。図1aにおける還元電流は酸素還元反応の進行を示す。回転ディスク電極における拡散律速電流は、電極回転によって形成される定常な層流境界層内での物質移動によって支配され、その拡散限界電流は以下のLevich式で表される；

$$i_{lim} = (0.620)nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C$$

ここで n は反応電子数、 F はファラデー定数、 A は電極面積、 D は反応種の拡散係数、 ν は電解液の動粘性係数、 ω は角速度、 C はバルク中の反応種濃度である。過去の文献³⁾に基づき、 $D=2.3\times 10^{-9}$ [m²s⁻¹], $\nu=2.18\times 10^{-9}$ [m²s], $C_{O_2}=2.92$ [mol m⁻³]と近似すると、反応電子数 n は0.79と算出された。この結果は、従来理解の通りDMSO中では主に1電子反応であることを示唆する。

次に、Li⁺イオン存在下での酸素還元反応の反応電子数を調べた。Li⁺イオン存在下では固体のLi₂O₂が作用極上に堆積し作用極を閉塞するため、拡散限界電流を正確に観測できず、Levich plotから反応電子数を求めることが難しい。そこで、負端の折り返し電位を系統的に変更した条件下でサイクリックボルタメトリー測定を行った(図1c)。その結果、折り返し電位の設定により酸化ピークの挙動が大きく変化することが確認された。具体的には、負方向への掃引をより貴な電位で折り返した場合には、正掃引時にpa1に対応する酸化ピークが明瞭に観測された。一方、負方向への掃引をより卑な電位まで拡張した場合には、pa1に対応するピーク強度は徐々に減少し、代わってpa2に対応する酸化ピークが顕著に増大した。

上述の遷移が負方向掃引によって生じる掃引時間の増加(時間依存効果)によるものかを調べるために、負端の折り返し電位(-0.75 V vs. RE)で一定時間電位を保持することで、pa1とpa2までに達する時間を変えたサイクリックボルタメトリー測定を実施した。その結果、-0.75 Vでの保持時間が長くなるほど、pa1のピークは小さくなる一方、pa2は大きくなる傾向が確認された。この結果は、酸化ピークの変化が時間に依存することを示す。Li⁺イオン存在下における以上の結果は、pa1のピークはO₂あるいはLiO₂の酸化、pa2はLi₂O₂の酸化とすると合理的に説明できる。この説明は、DMSOにおいて電位反転は起きず、不均化を介したLi₂O₂形成が進行することを意味する。

4. まとめと今後の展望

本研究では、LOBの放電反応機構の理解を深めるために、DMSO中における酸化還元反応の反応電子数を実験的に区別し、電位反転の有無を検証することを目指した。その結果、従来理解の通りDMSO中ではLi⁺イオン存在の有無にかかわらず、酸素還元は主に1電子反応であること、Li⁺イオン存在下では電位反転は起きず、不均化を介したLi₂O₂形成が進行することが示唆された。今後は本検証を他の電解液類にも展開し、電位反転の発現条件とLi₂O₂形成経路の相関を明らかにする。

REFERENCES

- 1) 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.
- 2) D. H. Chin, G. Chiericato, E. J. Nanni and D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 1296-1299.
- 3) I. Gunasekara, S. Mukerjee, E. J. Plichta, M. A. Hendrickson and K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.*, **161** (2014) A381-A392.

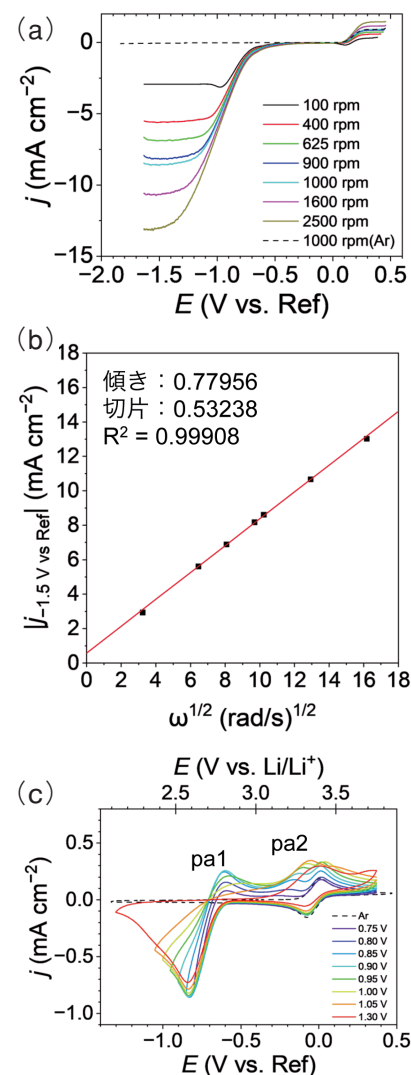


図1 0.1 M TBAClO₄/DMSO中O₂バブリング下での(a) カソード分極曲線、(b) それに対応するLevich plot、(c) 0.1 M LiClO₄/DMSO中でのサイクリックボルタモグラム。掃引速度は100 mV s⁻¹に設定した。