



リチウム空気電池の種々の電解液から生成させた 正極生成物の同定

近藤 敏啓, 前田 和乃, 寄田 明日美
お茶の水女子大学

キーワード：リチウム空気電池, リチウム酸素電池, 正極反応, 正極生成物

1. 背景と研究目的

リチウム空気電池（LAB）は理論エネルギー密度が最も高く、その開発・実用化が期待されている次世代の蓄電池であるが、実用化に至るにはまだまだ課題が多い。特に正極反応は、副生成物が多く、反応メカニズムも完全にはわかっていない^[1]。そこで本研究では、LAB の正極における放電反応生成物を特定するために、お茶の水女子大学にて一定の電気量充電させた LAB セルを BL8S1 ビームラインに持ち込み、セルを解体することなく非破壊的に放射光利用 X 線回折測定を実施して、正極生成物の同定を試みた。今回は、電解液として 0.5 M LiTFSI + 0.5 M LiNO₃ を含むテトラグライム溶液（550）と 1.0 M LiNO₃ を含む *N,N*-dimethylacetamide（DMA）溶液^[2]の 2 種類を用いて、正極生成物を決定した。

2. 実験内容

アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で、BL8S1 ビームラインの回折計への設置用に新たに作成した電解セルに、ガス拡散層としてカーボンペーパー、正極にケッチェンブラック自立膜、セパレータとしてポリオレフィン膜、電解液支持用としてガラスフィルター、負極としてリチウム箔をセットし、550 および DMA 電解液を加えた。グローブボックスから取り出した電解セルに、酸素ガスを 5 分通気した後に通気を止めた状態で、0.5 mA/cm² の定電流で 20 時間（8 mAh/cm²）放電させた。セルを密閉した状態で、BL8S1 ビームラインに輸送し、回折計にセットした。ビームサイズを 0.5 mm × 0.2 mm に絞った入射光（14.37 keV、 $\lambda = 0.863$ Å）を試料に照射し、17°～33°の回折角の範囲の回折光強度を測定した。

3. 結果および考察

550、DMA、両電解液中で放電させた試料の回折パターンを Fig. 1 に示す。両方の試料において、回折角が 18.3°、19.4°、31.9°にピーク（ピーク*）が観測され、主生成物は Li₂O₂ であることがわかった^[1]。また、550 電解液では、LiOH 一水和物（LiOH・H₂O）および LiOH 無水物に帰属されるピークが、それぞれ 18.5°（ピーク a）および 18.0°（ピーク b）に観測されたのに対し、DMA 電解液中では LiOH・H₂O のピークはほとんど観測されず、無水物のピークも相対的に小さくなった。また、両電解液中における Li₂O₂ のピーク強度を比較すると、DMA 電解液中の方が 2 倍程度大きく観測された。現在、これらの原因について検討中である。

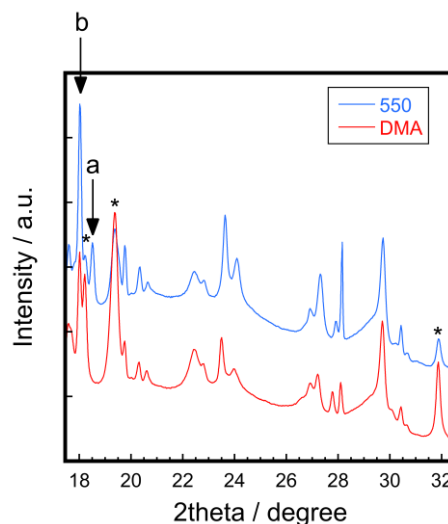


Fig. 1 XRD patterns of the samples discharged in 550 and DMA electrolytes under O₂ stop.

4. 参考文献

1. M. Aoki, D. Dilixiati, M. Ushijima, S. Yamada, and T. Kondo, *J. Phys. Chem. C* **2023**, 127, 15051 – 15061.
2. K. Nishioka, M. Tanaka, H. Fujimoto, T. Amaya, S. Ogoshi, M. Tobisu, and S. Nakanishi, *Angew. Chem.* **2022**, 134, e202112769.