



リチウム空気電池の正極生成物の同定

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, 正極反応, 正極生成物, 電解液

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]。これまで、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流量放電させた 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行ってきたが、電解液の溶媒によって放電条件が異なっていた。すなわち、沸点の高いテトラグライム（G4）系電解液では放電中ずっと酸素を通気させていたが、沸点の低いジメチルアセトアミド（DMA）系電解液では放電前に 10 分ほど酸素を通気させたのちに密閉状態で放電していた。今回は、その酸素の流し方の違いによる放電生成物を特定するために、電解液として 0.5 M LiTFSI + 0.5 M LiNO₃ + 0.2 M LiBr を含む G4 溶液（552）において、酸素通気放電（O₂ flow）と酸素密閉放電（O₂ stop）とで、正極生成物を決定し、その違いについて考察することにした。

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、552 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 10 分通気した後に通気しながら（O₂ flow）と通気を止めた状態（O₂ stop）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、 $\lambda = 0.863 \text{ \AA}$ ）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

Fig. 1 に示したように、O₂ stop では、O₂ flow に見られなかった LiOH が生成していることがわかった。Fig. 1 の黒字で示した LiOH は、ガス拡散層に生成した LiOH であり、放電中に水が混入したためと思われる。その他のピークはガス拡散層やセパレータからのものである。現在、これらの O₂ stop と O₂ flow の違いについて検討中である。

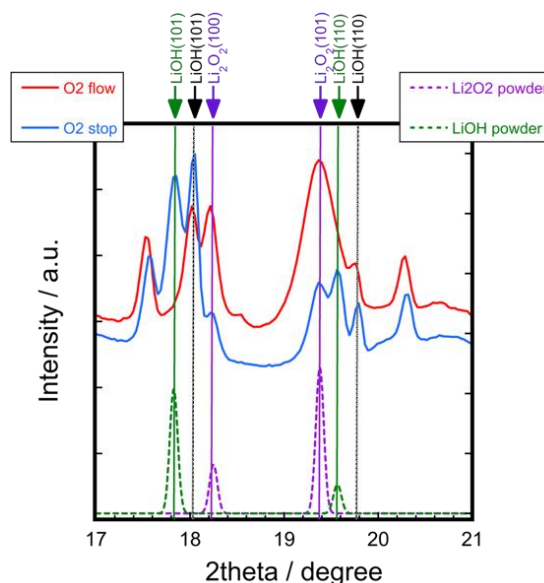


Fig. 1 XRD patterns of the samples prepared under O₂ flow, O₂ stop, Li₂O₂ powder, and LiOH powder.