

# リチウム空気電池の開発

## Development of Lithium-Air Battery

野村晃敬\*

### 1. はじめに

持続可能なエネルギー社会を築くために蓄電池が果たすべき役割は大きい。これから電気自動車の本格的に普及するためには、ガソリン車と同じくらいの距離をそれ以下のコストで走らせることができる蓄電池が必要だ。また、太陽光や風力といった再生可能エネルギーを主力電源として活用するには、膨大なエネルギーを低コストで安全に貯蔵できる蓄電池が必要である。これらの背景から蓄電池にはこれまでになく圧倒的な高容量化と低コスト化が求められている。リチウム空気電池はその両方の要求を満たしうる究極の蓄電池である。

現在はリチウムイオン電池が小型電子機器をはじめ電気自動車や再生可能エネルギー向け蓄電池としても広く利用されている。充放電可能な二次電池としては最もエネルギー密度が高く、2019年のノーベル化学賞でも話題となった。ただ正極にコバルトなど高価な材料が必要で、蓄電コストはまだ十分に低いとは言い難い。エネルギー密度や出力を高める改良も限界に近づいている。例えばリチウムイオン電池のエネルギー密度は現状最大 200 Wh/kg くらいだ。しかし理論上の限界は 300 Wh/kg 程度とされており、どうしても今後の伸びしろは少ない。一方でガソリン車に匹敵する航続距離をもつ電気自動車をつくるには 500 Wh/kg を超える蓄電池が必要とされる。従来のリチウムイオン電池の延長では化石燃料とエンジンに匹敵するエネルギーを利用することは不可能なのである。

より高容量で軽量な、高エネルギー密度蓄電池を狙ったポストリチウムイオン電池の研究・開発が盛んにおこなわれている。これらに多く共通するのは、キャリアイオンとなる金属単体を負極に用いる点である。とりわけリチウムは金属の中で最も軽く、電

位も低い点において、電池の高エネルギー密度化に有望視される材料だ。リチウム金属を用いる全固体電池、リチウム硫黄電池、そしてリチウム空気電池が 500 Wh/kg を超える次世代蓄電池の候補とされる。これらの中で最も高いエネルギー密度 (500 - 1000 Wh/kg) と圧倒的な低コスト化を見込むことができるのがリチウム空気電池である。本稿では、リチウム空気電池の原理を解説し、その開発状況を紹介する。

### 2. リチウム空気電池とは

リチウム空気電池は、リチウム金属の空気酸化により電気エネルギーを取り出す充放電可能な電池である。リチウム金属は上記の通り、金属元素の中で最も軽く、最も低い酸化還元電位をもつ。これはつまりリチウム金属を負極に用いることで、重量あたり大きな電池容量が得られると同時に高い電池電圧をもたせることができることを示す。さらに正極活物質に酸素を使うことも重要なポイントだ。酸素は大気から取り込んで利用することを想定するから、材料に組み込んでおく必要がない。つまりその分セルを軽くすることができる。このようなリチウム空気電池の理論上のエネルギー密度は 3,500 Wh/kg と計算され、これは実際に利用可能な正極・負極材料の組み合わせからなる化学電池としては最高のエネルギー密度である。実際の電池セルでは、電解液や集電体などエネルギー密度に寄与しない材料が加わるため、エネルギー密度は理論値からは相当に低くなる。しかしその 15% 超程度でも確保して十分な充放電サイクルを得ることができれば、リチウムイオン電池を超える蓄電池の誕生となる<sup>(1)</sup>。

図 1 はリチウム空気電池のセル構造を示す。セル

\* 国立研究開発法人物質・材料研究機構

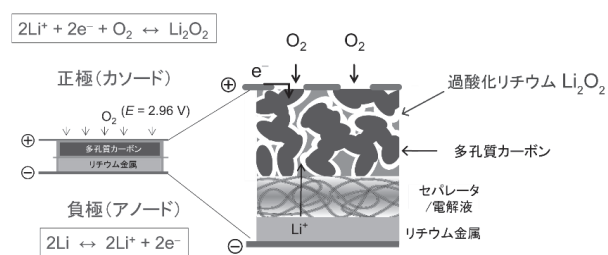


図1 リチウム空気電池とそのセル構造

は負極のリチウム金属箔にセパレータと多孔質カーボンを重ね、電解液をしみ込ませるだけで容易に作成できる。多孔質カーボンは正極としてはたらく。この多孔質カーボン正極は、空気中の酸素を取り込んでリチウム金属負極から溶出してきたリチウムイオンと反応する場を与える電極であり、空気極とも呼ばれる。リチウム空気電池セルはリチウムイオン電池と同じ生産ラインを利用して作成することができる。さらには多孔質カーボンとリチウム金属ともにありふれた元素で構成され、希少な元素は必要としない。圧倒的な低コスト化を見込むことができる点でも有望な電池なのである。

### 3. リチウム空気電池の開発

以上のようなリチウム空気電池は研究段階であって、実用化には大きな壁を乗り越えなければならない。課題はいろいろあるが、まず大きな問題として実用十分なセル容量を得ることが難しい点が挙げられる。リチウム空気電池では理屈上は大きなセル容量が得られるものの、実際のセルでは少ししか放電できない問題がある。リチウム空気電池では放電すると過酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) が発生するが、これは絶縁固体であって図1のように多孔質カーボンの表面に析出する。これによって空気極が目詰まりしてしまい、放電を止めてしまうためである。充放電できる回数もまだ少ない。現状のリチウム空気電池では充電時の過電圧が高く、これによって電解液や電極の分解・劣化が促進されてしまう。またリチウム金属の樹状析出(デンドライト)によってマイクロショートしてしまう問題もある。しかしその一方で、セルの積層による高容量化や<sup>(2)</sup>、充電過電圧の低減によるサイクル特性の改善もできるようになってきている<sup>(3)</sup>。以下にリチウム空気電池の電池特性を大きく左右する空気極を中心にその開発状況を述べる。

#### 3.1 リチウム空気電池における空気極の設計

リチウム空気電池における電池活物質はリチウム

金属と大気酸素であって、空気極自体は活物質をもたない。しかし空気極は、吸収した酸素の還元反応 ( $2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$ ) が起こる場を与え、この反応をコントロールすることで電池特性に大きな影響を与える重要な電池材料である。空気極を構成する材料に要求される特性としては、十分な導電性があり、電気化学的に活性な表面をたくさんもっている必要がある。すなわち導電性が高くて大きな比表面積をもつ材料でなければならない。安価で大量生産できる材料であることも重要だ。これらは他の電池電極でも要求される点である。それに加えてリチウム空気電池の空気極では酸素ガスを吸収し固体の放電生成物(おもには過酸化リチウム,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) が析出する現象を加味した材料設計が必要である。つまり放電が進むにつれて蓄積していく放電生成物を内包できる空間があって、かつ酸素拡散とイオン輸送を妨げない構造をもつことが望まれる。以上のような要求をまとめると、高表面積であって高空孔な、導電性のスポンジのような構造が求められる。空気極にはこのような空孔構造を要求される点が他の電池電極設計と大きく異なる。

#### 3.2 空気極を構成するナノカーボン材料

そのような空気極を構成する材料として検討されているのがナノ構造をもつカーボン材料である。これまでに様々なナノカーボン材料、具体的には、カーボンプラック、グラフェン、カーボングェル、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ(CNT)などが空気極材料として検討されてきている。これらは量産性もあって、それぞれのナノ構造を反映した高い比表面積と空孔構造をもっている。これらナノカーボン材料を用いることで、カーボン重量当たりではかなり大きな放電容量、例えば  $10,000\text{ mAh/g}_{\text{carbon}}$  を超える容量が得られる空気極を作ることができている。ところが、こうしたカーボンを電極として有効に固定できるのはせいぜい  $1\text{ mg/cm}^2$  ぐらいが限度だ。すなわち電極面積当たりで見たとときに得られる放電容量は  $10\text{ mAh/cm}^2$  程度が限度となる。カーボン重量当たりの容量 ( $\text{mAh/g}_{\text{carbon}}$ ) はカーボン材料本来の容量特性を評価する指標として有効だが、しかしセルを組んで実際に使えるセル容量を比べるには電極面積当たりの容量 ( $\text{mAh/cm}^2$ ) をもって電極評価しなければならない。

上記ナノカーボン材料は固体の粉末材料であるから、電極として利用するにはこれらをシート化する必要がある。通常は結着材(バインダー)とカーボン粉末を混練させて支持体(導電性のガス拡散層

(Gas diffusion layer, GDL) が主に用いられる) に塗り固めてシート状の電極とする。しかしこの工程はナノカーボンが持っていたナノ構造をつぶしてしまい、本来の材料特性を引き出すことが難しくなる欠点がある。ところがナノカーボン材料の中でもCNTは繊維状材料であるという特色を生かした電極設計ができる。CNTはそれ自体の太さや長さにもよるが、バインダー不要でCNTのみでシート化することができてそのまま空気極として用いることができる。つまりCNTのナノ構造を有効に利用しやすい。CNTシートは不織布状のCNT束(バンドル)から成り、これがそのまま電極全体で電氣的に連結したネットワーク構造をつくる。このような構造は放電生成物の溶解析出にともなう力学的なストレスに対して強い耐性を発揮する。以下にそのような特徴もったCNTシート空気極によるリチウム空気電池の開発について説明する。

### 3.2.1 カーボンナノチューブ空気極によるセル高容量化の実証

カーボンナノチューブ(CNT)は溶媒中に分散させ、これをろ過することでシート状に加工できる。CNTには単層CNTと多層CNTがあり、その種類によって長さや太さは様々であるが、一般的には細く長いものほどバインダーを用いずに安定したCNTシートを得ることができる。表1にCNTのみで作成した3種類のCNTシートの特性を記す。これらのCNTシートはいずれも柔軟な不織布状シートであり、加工が容易でそのまま空気極として用いることができる。図2にはそれらCNTシートのSEM像を載せる。CNT1シートは直径 $\sim 2$  nm程度の単層CNT(eDIPS法)から作成しものであるが、CNTどうしの凝集により50 - 200 nm程度

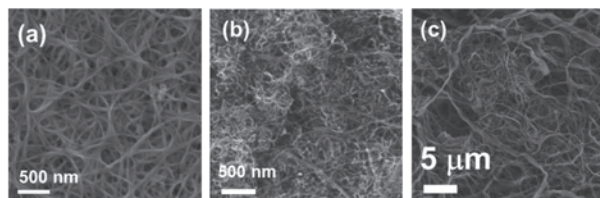


図2 (a) CNT1, (b) CNT2, (c) CNT3のSEM像

の束(バンドル)からなる不織布状の構造をとっている。CNT2は直径50 nm程度の多層CNTを用いたCNTシートだが、この多層CNTのみではシート化できないためCNT1と同じ単層CNT(eDIPS法)を40%混合させてシート化させた。表面積が少し低下するもののシート密度が低下し、このため空孔率が上昇している。CNT3はスーパーグロス法による単層CNTをシート化したものである。CNTバンドルが太く、バンドル間隔もCNT1やCNT2と比べて10倍程度大きい。いずれのCNTシートも、厚さはシートのCNT目付量に比例していかようにも調節できるが、電池設計を考えると200  $\mu\text{m}$ 程度以下が望ましい。厚すぎると電極全体への酸素拡散が難しくなり、空気極全体を有効に使うことが難しくなる<sup>(4)</sup>。

図3はCNT1を空気極に用いて作成したリチウム空気電池セルの充放電特性を示す。このセルは2.6Vで放電し、最大4.5Vまで緩やかに上昇しながら充電される。このような充放電挙動はリチウム空気電池セルでごく一般的にみられるものである。しかしこのセルの充放電容量は極めて高いことに着目してほしい。放電後半では電圧が不安定になるものの2Vのカットオフ電圧で区切ると $\sim 30$   $\text{mAh}/\text{cm}^2$ の放電容量を示している。これは現在普及しているリチウムイオン電池(LiB)のセル容量( $\sim 2$   $\text{mAh}/\text{cm}^2$ )と比べて15倍程も高い容量だ。また従来のリチウム空気電池セル( $\sim 10$   $\text{mAh}/\text{cm}^2$ )と比較し

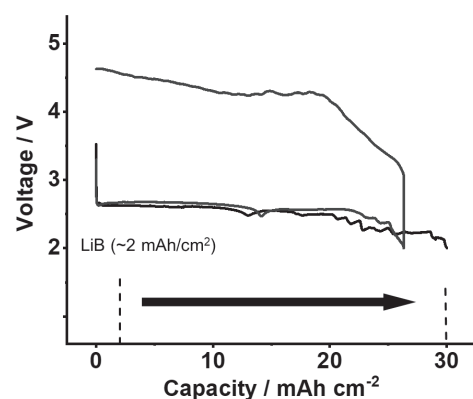


図3 CNTシート空気極を用いたリチウム空気電池セルの充放電カーブ(文献(5)より)

表1 CNTシート

	CNT	BET 表面積 / $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	シート密度 / $\text{gcm}^{-3}$
CNT1	単層CNT(eDIPS法)	300	0.46
CNT2	多層CNT(CVD法)60% 単層CNT(eDIPS法)40%混合	200	0.18
CNT3	単層CNT(スーパーグロス法)	800	0.16

でも3倍程度大きい。このようにCNTシートの空気極を用いることで極めて大きなセル容量を得ることができるのである。

このような大セル容量の発現は、CNTシートが柔軟でありながら強靱なネットワーク構造をもっていることに由来すると考えられる。空気極には固体の放電生成物が析出するため、通常は放電が進むにつれて空孔が塞がれてしまい、酸素やイオンの拡散が困難となる。柔軟で不織布状のCNTバンドルのネットワーク構造をもつCNTシート空気極では、放電生成物が析出してもCNTバンドルに空間的な自由度がある。このため拡散経路が失われることなく放電が継続する電極設計が可能である。図4 (a) は5 mAh/cm<sup>2</sup> 放電後のCNT1シート空気極の写真だ。放電後のCNTシート空気極には正極ケースに開けた空気孔(直径0.6 mm)につき出るようにポツポツと膨れた様子が見られる。図4 (b) はCNTシートの膨張した部分が最初のシート厚さに対して何倍になったかを放電量・充電量に対してプロットした。CNT1シート空気極は5 mAh/cm<sup>2</sup> 放電後に3倍くらいまで膨れるが、これは充電すると元の厚さに戻る。通常の電極ではこれほど膨張するとカーボン間の電気接触が失われて機能しなくなるが、

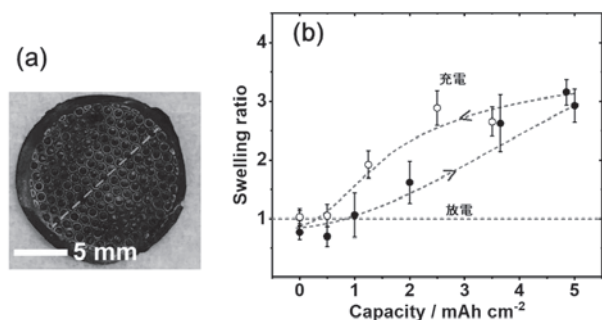


図4 (a) 放電後のCNTシート空気極 (b) CNTシート空気極の膨張率 (文献(5)より)

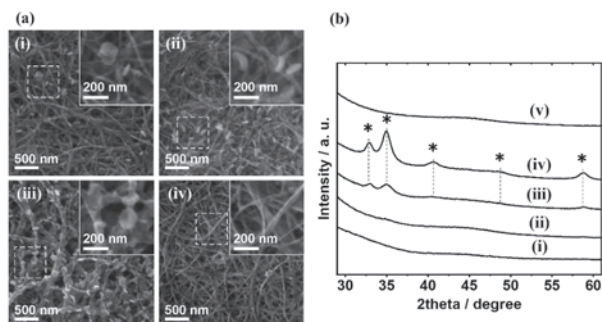


図5 (a) それぞれ1 mAh/cm<sup>2</sup> (i), 2 mAh/cm<sup>2</sup> (ii), 5 mAh/cm<sup>2</sup> (iii) 放電後、および5 mAh/cm<sup>2</sup> 放電後からフル充電後 (iv) のCNT1空気極のSEM像、(b) それらのX線回折スペクトル (文献(5)より)

CNTシート空気極は膨張しても電極機能を失わず放電・充電できる。空気極自体が膨れることで酸素やイオンの拡散を維持したまま多量の放電生成物を析出させることが可能となり、大きなセル容量が得られると考えられる。

CNTシート空気極の膨張・収縮は、過酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)が放電生成物として析出・分解することによる。図5 (a) はそれぞれ (i) 1, (ii) 2, (iii) 5 mAh/cm<sup>2</sup> 放電後、および (iv) 5 mAh/cm<sup>2</sup> 放電後から同じく5 mAh/cm<sup>2</sup> だけ充電した後のCNT1シート空気極のSEM像である。これらの写真はまず直径50 - 100 nmくらいの結晶粒が発生し、放電に従って数が増えていく様子が見られる。これらの結晶粒は充電によってきれいに消えてなくなる。図5 (b) は同じく (i) 1, (ii) 2, (iii) 5 mAh/cm<sup>2</sup> 放電後、および (iv) 5 mAh/cm<sup>2</sup> 放電後に5 mAh/cm<sup>2</sup> 充電した後のCNT1シート空気極のX線回折(XRD)スペクトルを示す。これらのスペクトルは放電に従ってLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>結晶のピークが増大し、充電すると消失する。Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>以外のピークは現れないことから、おかしな副反応は起きていないことが示唆される。

### 3.2.2 カーボンナノチューブ空気極を用いたセルの出力特性、サイクル特性

以上のようにCNTシート空気極の柔軟かつ強靱な導電ネットワーク構造を利用することで大きなセル容量を得られることが分かった。一方でセルの出力は充放電反応が起こる場と反応物の拡散に支配される。リチウム空気電池においては、CNTシート空気極の表面積および空孔率を高めることでセルの出力特性を向上させることが可能である。

図6 (a) は表1のCNTシートを空気極に用いて作成したセルの放電カーブを示す。ここでCNTシートはCNT目付量をすべて2 mg/cm<sup>2</sup>程度に合わせて調節した。低めの放電電流(0.4 mA/cm<sup>2</sup>)では得られる放電容量はいずれの空気極でも10-15

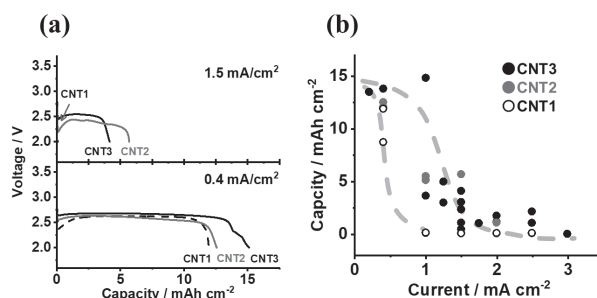


図6 (a) CNT1,2,3シート空気極を用いたリチウム空気電池セルの放電カーブ (b) 電流と放電容量の関係

mAh/cm<sup>2</sup> 程度であり、それほど大差はない。しかし電流を上げると (15 mA/cm<sup>2</sup>), CNT1 シート空気極ではほとんど放電容量が得られなくなってしまうのに対して, CNT2 や CNT3 のシート空気極では 5 mAh/cm<sup>2</sup> 程度の容量が得られる。様々な放電レートにおける放電容量を図 6(b) にまとめた。シート密度が高い CNT1 のセルは 1 mA/cm<sup>2</sup> を超えるとほとんど放電できなくなってしまうのに対し, シート密度の低い CNT2 や CNT3 のセルではレートが 1 mA/cm<sup>2</sup> を超えても 5 mAh/cm<sup>2</sup> 以上の放電容量を得ることができる。図 1 では CNT1 シート空気極は非常に高い容量 (~30 mAh/cm<sup>2</sup>) を得られることを示したが, これは 0.05 mA/cm<sup>2</sup> というかなり低め電流で厚めの空気極を用いて得られる容量である。これらの結果をみるとシート密度が低い CNT2 や CNT3 のシートが高い出力特性を発揮することがわかる。

このような高い出力特性は空孔率の増大による空気極内での酸素およびリチウムイオンの拡散改善によるものと考えられる。図 7 (a) は窒素吸着測定により評価した CNT シートの空孔サイズ分布を示す。CNT1 は 10–200 nm くらいの空孔で構成されていることが分かるが, これは図 2 の SEM 像でも確認できる CNT バンドル間のすき間に対応していると考えられる。CNT2 は CNT1 と比べて空孔体積が大きく, かつ >200 nm の領域まで空孔サイズ分布が広がっている。CNT3 は <10nm の微細な空孔が構成されており, これは CNT シートに大きな比表面積を与える。図 7 (b) は水銀ポロシメータで調べた空孔サイズ分布を示す。これを見ると CNT1, CNT2 は 1 μm 以上の領域で空孔がほとんど分布していないのに対して, CNT3 は 1 μm 以上の領域に大きな空孔が構成されている。以上のように CNT2 や CNT3 は, それぞれ空孔体積ないし比表面積が高くなったことで電池反応速度が改善さ

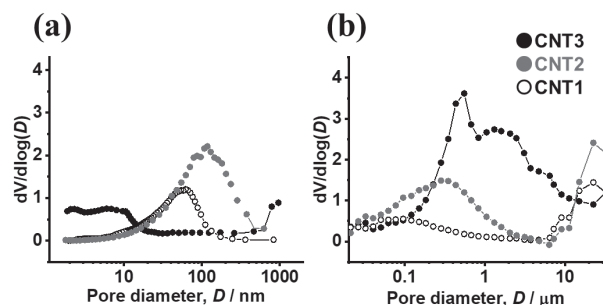


図 7 (a) 窒素吸着測定および (b) 水銀圧入測定により評価した CNT1,2,3 シートの空孔分布

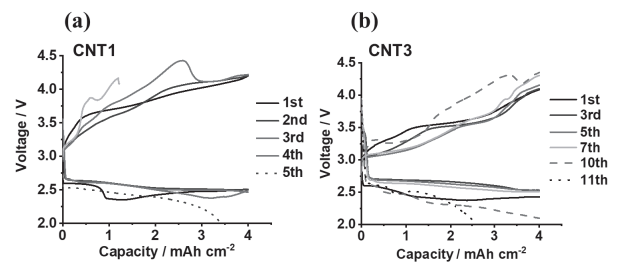


図 8 (a) CNT1 および (b) CNT3 シート空気極を用いたセルの充放電挙動 (0.4 mA/cm<sup>2</sup> × 10 h cycle)

れ, 高い出力特性を与えているものと考えられる。

CNT シートの高空孔化は出力特性に加えてサイクル特性の向上にも有効だ。図 8 (a), (b) は CNT1 および CNT3 シートを空気極に用いたりチウム空気電池セルの充放電カーブを示す。CNT1 のセルは初回サイクルから充放電電圧が不安定で, わずか 4 回の充放電しかできない。一方で CNT3 のセルは比較的充放電が安定しており, 最大 10 回まで充放電できている。この原因ははっきりしないが, 空孔度が高まることによって副反応による劣化蓄積の影響を遅らせることができるからではないかと考えられる。このように CNT シートの空孔率の増大は出力特性に加えてサイクル特性の向上も可能であり, さらなる電池特性の向上を狙って CNT シート空気極の開発を進めている。

#### 4. おわりに

リチウム空気電池はエネルギー密度が高いことを特徴とする電池であるが, まだ充放電できる回数が少ないことが大きな課題である。充放電サイクル特性の向上にはセル劣化の原因を正しく把握し電池材料を開発していく必要がある。このような電池反応理解の研究と電池材料開発は世界中で活発に行われるようになってきている。再生可能エネルギーの活用のためにも, 今後も精力的に研究開発を展開していくつもりである。

#### 5. 謝辞

本稿で紹介した研究の一部は, JST 先端的低炭素化技術・特別重点領域「次世代蓄電池」(ALCA-SPRING), および文部科学省委託事業ナノ材料科学環境拠点 (GREEN) の支援により行われた。共同研究者並びに関係各位に感謝する。

#### 6. 参考文献

- 1) Girishkumar, G.; McCloskey, B.; Luntz, A. C.; Swanson, S.; Wilcke, W., Lithium-Air Battery :

- Promise and Challenges, *Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 2193-2203 (2010).
- 2) Kubo Y, Ito K, Multicell Stack of Nonaqueous Lithium-Air Batteries. *ECS Transactions*, **62** (1), 129-135 (2014).
- 3) Xin X., Ito K., Kubo Y., Highly Efficient Br-/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> Dual-Anion Electrolyte for Suppressing Charging Instabilities of Li-O<sub>2</sub> Batteries *ACS Applied Materials & Interfaces* **9**, 25976-25984, 2017.
- 4) Dutta A, Ito K, Kubo Y, Establishing the criteria and strategies to achieve high power during discharge of a Li-air battery. *J. Mater. Chem. A*, **7** (40), 23199-23207 (2019).
- 5) Nomura A, Ito K, Kubo Y, CNT Sheet Air Electrode for the Development of Ultra-High Cell Capacity in Lithium-Air Batteries. *Scientific reports*, **7**, 45596 (2017).

#### 著者略歴



野村 晃敬 (のむら あきひろ)  
物質・材料研究機構 主任研究員

2011年京都大学大学院工学研究科博士課程修了, 博士(工学)。同年京都大学化学研究所研究員, 2012年米ジョージア工科大学博士研究員。2014年7月より物質・材料研究機構にてリチウム空気電池の基盤技術開発に携わる。