

レドックスメディエータを導入した リチウム空気電池用空気極

Redox Mediator Coated Air-Electrodes for Lithium-Air Batteries

野村晃敬^{*1}・齋藤守弘^{*2}

1. はじめに

リチウム空気電池は、リチウム金属と空気中の酸素を使って放電し、充電してくり返し使うことができる二次電池である。基本的に、カーボンとリチウムだけで構成することができる。既存の電池系で用いられるニッケル、マンガン、コバルトといった重たい金属元素が不要であり、低コストでありながら軽量かつ大容量、すなわち重量エネルギー密度が極めて高いことを特徴とする。このため、リチウムイオン電池に代わる次世代電池としてその開発と実用化が期待されている。

しかしながら、リチウム空気電池の実用化において最大の壁となっているのが、十分とはいえない放電のサイクル寿命である。充電してくり返し使用できるとはいえ、実際に使う環境や使用条件を想定すると、現状では数回から～数十回程度が限界である。軽くて大容量な二次電池は、例えば電気自動車や電動飛行機（ドローン）用途の電源として大きく期待されるものの、一方で使える回数が数回～数十回程度ということではあまり現実的な電池とは言えない。放電サイクル寿命を大きく向上させ、くり返し使用できる回数を増やすことが、リチウム空気電池の最大の課題の一つである。

なぜ、リチウム空気電池のサイクル寿命は良くないのか？実際に、リチウム空気電池を作製し、何回か放電をくり返してみると、放電に比べて充電時には大きな過電圧が生じることがわかる。すなわち、充電して元の状態に戻すのに多くの余分なエネルギーを要する。リチウム空気電池は酸素を吸って放電するが、逆に充電時は吸った酸素を100%放出して元の状態に戻るのが理想的である。しかしながら、実際には放電後のリチウム空気電池を充電しても酸素は全量回収できない。代わりに、二酸化炭素や水

といった、セルを構成している有機溶媒電解液やカーボン空気極の酸化分解によって生じるガスを放出する¹⁾。要するに、充電時に何か良くない副反応が起きており、電池材料の酸化劣化が激しいため、なかなか十分なサイクル寿命を引き出すことが難しい。

リチウム空気電池のサイクル特性を改善して使える回数を増やすには、まずはそのような副反応を極限まで減らすことが必須となる。充電過電圧が大きくなると、副反応の量も多くなるから、これをいかに低く抑えることができるかが重要である。本稿では、充電過電圧を抑え、サイクル寿命を向上させる試みとしてレドックスメディエータ (Redox mediator, RM) を導入した空気極を紹介する。

リチウム空気電池における電池反応や、それにもなう副反応は複雑で解析も難しく、セルの中で何が起きているのかよく判っていない点も多い。実際、電池材料の化学的な反応による劣化もあれば、物理的な構造や形状が壊れていくことによる劣化もある。さらに、放電条件やセル構成、電池を使う環境によっても劣化要因は変わってくる。つまり、何か電池材料を一つ置き換えたとしても、それだけでセルのサイクル寿命を劇的に向上させることは難しい。そのなかで、本稿で紹介する手法はリチウム空気電池のサイクル寿命を実質的に向上させる有効な手段の一つであり、ここではその研究成果の一端を紹介する。

2. リチウム空気電池におけるレドックスメディエータ

図1に、リチウム空気電池のセル構造を示す。リチウム空気電池では、放電時にリチウム金属負極か

*1 物質・材料研究機構

*2 成蹊大学

ら Li^+ が溶出する。一方で、空気極（正極）は空気から吸収した酸素に電子を渡し還元させる。還元された酸素は、負極から拡散してきた Li^+ と反応して最終的に過酸化リチウム (Li_2O_2) として空気極に析出していく。充電時は、これとは逆に空気極に析出した Li_2O_2 を酸化分解して、酸素と Li^+ に戻る ($2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$)。

ここで、放電生成物である Li_2O_2 は電子伝導性の低い固体の析出物であり、酸化分解するには大きな充電過電圧が生じる。リチウム空気電池の平衡電圧 2.96 V に対して、充電電圧は充電の初期で 3.2 ~ 3.3 V 以上必要な場合が多い。充電が進んでいくと、 Li_2O_2 と空気極の接触が少なくなり、 Li_2O_2 の分解に必要な電子伝導パスが減っていくため、さらに充電過電圧は大きくなっていく。充電後半では 4.2 V 以上の高過電圧となる場合が多い。このような大きな充電過電圧がかかると、必ずしも Li_2O_2 の酸化分解だけでなく、電解液や空気極など分解して欲しくない電池材料の酸化分解も促進される。このため、放電・充電をくり返す毎にセルは劣化していつてしまう。

この際、レドックスメディエータ (RM) をセルに入れておくと、充電過電圧の上昇を抑え、より小さな過電圧で充電できるようになることが知られている。つまり、リチウム空気電池の平衡電位 (2.96 V) より少し高い酸化還元電位 (E_{redox}) をもつ RM をセル内に入れておくと、充電中に E_{redox} に達したところで Li_2O_2 の酸化分解に先立って RM が酸化され RM^+ が発生する ($\text{RM} \rightarrow \text{RM}^+ + \text{e}^-$)。さらに、 RM^+ は Li_2O_2 を化学的に酸化して Li^+ と O_2 に分解し、反対に RM^+ は RM に還元されて元に戻る ($\text{Li}_2\text{O}_2 + 2\text{RM}^+ \rightarrow 2\text{Li}^+ + \text{O}_2 + 2\text{RM}$)。したがって、RM をセルに入れておくことで、 Li_2O_2 を直接電気化学的に酸化分解 (通常の充電反応) することに加えて、RM の酸化還元 ($\text{RM} \leftrightarrow \text{RM}^+ + \text{e}^-$) を介して Li_2O_2

を酸化分解し、充電反応を促進することができる。これにより、充電過電圧が無制限に増大していくのを防ぎ、 E_{redox} 付近に充電電圧を抑制して充電することができるようになる。

リチウム空気電池で用いられる RM としては、Tetrathiafulvalene (TTF) や 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinyloxy (TEMPO) といった有機物や、ヨウ化リチウム (LiI)、臭化リチウム (LiBr) といった無機塩が検討されている。当初は、有機 RM を中心に検討されてきたが、無機塩の RM のほうが活性酸素に対する安定性が比較的高く効果が長続きし易い²⁾。また、RM の導入の仕方も電池特性や RM 効果の持続性に影響することが知られている³⁾。通常、RM は単純に電解液に溶解させて電極間に均一に分布するように導入される場合が多い。しかし、これでは充電時に空気極で発生した一部の RM^+ が負極へ拡散移動し Li 金属表面上で還元されて RM に戻ってしまうこと (シャトル効果) がある。この場合、 RM^+ によって酸化分解されるはずだった Li_2O_2 が酸化分解されることなく見かけ上は充電が進んでしまうため、空気極を元の状態に戻すことができない。それを回避する方法として RM を空気極近傍に留めておく手法が提案されている³⁾。RM はあくまで空気極において機能することが望ましく、RM を空気極に閉じ込めておくことでシャトル効果を抑制し、より長期の充電過電圧の低減の効果を得ることが期待できる。

以上のように、RM の活用はリチウム空気電池の充電過電圧を抑制し、充放電サイクル寿命を向上させる有効な手段であることが広く認識されるようになってきた。しかし、このような RM の効果は実用で想定されるような放充電容量の作動環境におけるものではなく、あくまで小さく限定された放充電容量の範囲での確認に留まっている。リチウム空気電池で期待されている高エネルギー密度、すなわち、

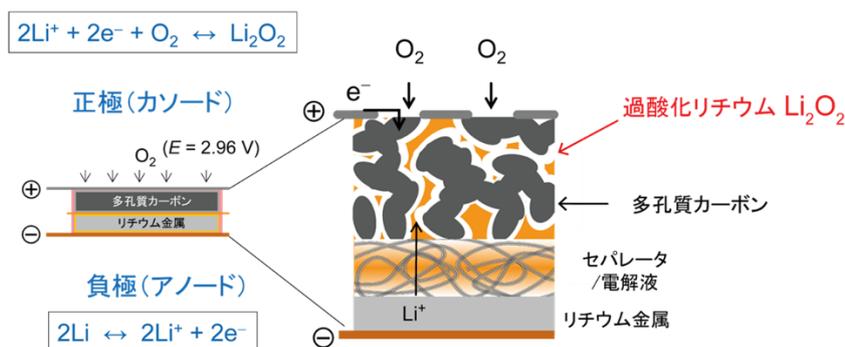


図1 リチウム空気電池とそのセル構造

現行のリチウムイオン電池を超える放充電容量でRMがどれほど効果的に機能するのかについては未だ十分な検討は行われていない。本稿では、リチウム空気電池の実用化を想定した大容量の放充電サイクル条件においてRM導入を検討した例を紹介する。

3. RM導入されたカーボンナノチューブ空気極のリチウム空気電池

3.1 カーボンナノチューブ空気極へのRM導入

実用化に必要な大容量の放充電におけるサイクル寿命を検討するため、カーボンナノチューブ(CNT)からなる空気極を用いた。CNTは繊維状のカーボン材料であり、紙すきの要領でCNT分散液をろ過することで不織布状の自立膜シートを容易に作製することができる。不織布状CNTシートはそのまま空気極として用いることが可能であり、柔軟かつ強靱な性質を有するため、 Li_2O_2 析出に伴う機械的な応力に耐えることができる。CNTシート空気極を用いたリチウム空気電池では、リチウムイオン電池における電極面積当たりの放充電容量(約2 mAh/

cm^2)の10~15倍もの超大容量(約30 mAh/ cm^2)で作動可能なことが実証されている⁴⁾。

このようなCNTシート空気極へのRM導入はRMを溶解した溶媒をCNTシートに浸み込ませ、溶媒を乾燥除去することで行うことができる(図2a)。CNTへの浸透性や乾燥(溶媒除去)をうまく調整することで、RMをCNTシート内部に均一に導入することが可能である。図2b, cに、RMとしてLiBrを導入したCNTシート空気極のSEM像とそのBr元素分布像を示す。CNT自体は直径5 nm程度の単層CNTを用いているが、その不織布シートはCNTどうしが凝集して直径1~10 μm くらいの束(CNTバンドル)となり、それがランダムに重なってシートを構成している。Br分布の様子からCNTバンドルの周りにBrが均一に存在していることがわかる。

図2d, eは、元のCNTシート空気極(CNT00)とLiBrを導入したCNT空気極の(CNT04, CNT29)の細孔分布を示す。LiBrは電解液中でその一部が解離して Li^+ と Br^- となるが、このうち Br^- は3.5 V付近で酸化還元($3\text{Br}^- \leftrightarrow \text{Br}_3^- + 2\text{e}^-$)す

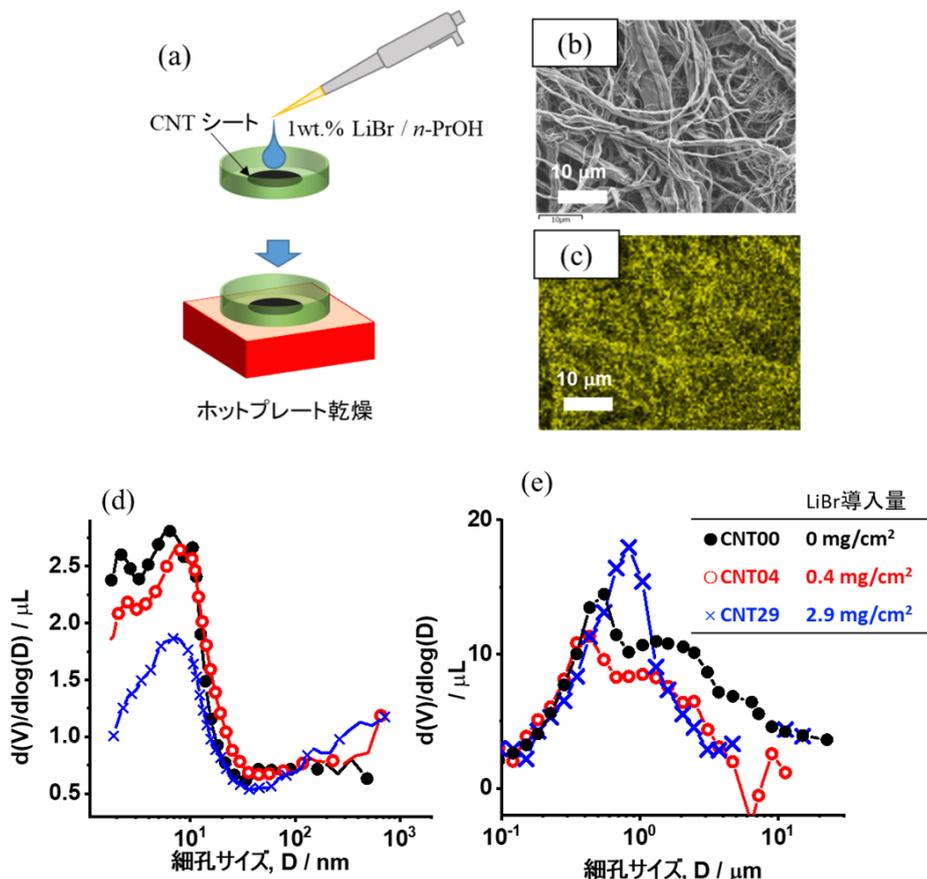


図2 (a)CNTシートへLiBr導入 (b)LiBrを導入したCNTシートのSEM像と (c)Br元素分布像、および (d)窒素吸着測定BJH法による細孔分布と (e)水銀圧入法による細孔分布

ることでRMとして機能する。ナノスケールの細孔分布を測定できる窒素吸着測定(図2d)では、LiBr導入量が増えると、サイズ10 nm以下の細孔容積が減少していくことがわかる。一方で、より大きなスケールの細孔分布を見積もることができる水銀圧入法(図2e)では、0.1~10 μm のサイズ領域に細孔分布が見られるものの、この領域の細孔はLiBr導入にかかわらず維持されている。すなわち、導入されたLiBrはCNTバンドル内部のナノスケールの微細孔の内部に入り込んでおり、酸素の取り込みに必要な空隙(CNTバンドル間のすき間)を潰すことなく導入されていることがわかる。

3.2 RM導入カーボンナノチューブ空気極の放電サイクル寿命

上記のCNTシート空気極をLi金属箔とセパレー

表1 リチウム空気電池セル

セル	LiBr	空気極	電解液
K1	なし	KB00	1MLiTFSI/TEGDME
K2	あり	KB05	1MLiTFSI/TEGDME
C1	なし	CNT00	1MLiTFSI/TEGDME
C2	あり	CNT00	0.8MLiTFSI+0.2MLiBr/TEGDME
C3	あり	CNT04	1MLiTFSI/TEGDME

LiTFSI: Lithium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide,
TEGDME: Tetraethylene glycol dimethyl ether

タと重ね合わせてリチウム空気電池セルを作製し、その放電性能を評価する。表1に、用いた空気極と電解液の組み合わせを示す。CNTシート空気極を用いたセル(C1, C2, C3)に加え、ケッチェンブラック(Ketjen Black, KB)をカーボンペーパーに塗工した一般的な空気極を用いたセル(K1, K2)も同様に作製し評価した。KB塗工空気極はリチウム空気電池向け空気極として最も多く検討されてきている標準的な空気極である。LiBrの導入の仕方によるサイクル寿命の違いを比較するため、LiBrを導入したCNT空気極を用いるセル(C3)とLiBrを含まないセル(C1)、およびLiBrを電解液に溶かして導入したセル(C2)の3通りを用意した。LiBrありの場合、いずれのセルもLiBr導入量は電極面積当たり約0.4 mg/cm^2 になるように調整した。このLiBr導入量はセルを構成するのに必要な材料(負極や電解液など)の合計重量のおおむね1%程度以下である。

これらのリチウム空気電池セルの放電サイクルを比較する(図3a)。リチウムイオン電池の電極面積当たりの標準的なサイクル容量(約2 mA/cm^2)の2倍の4 mA/cm^2 で作動すると、標準的なKB空気極のセル(K1, K2)では3回程度の放電しかくり返せないのに対し、CNT空気極のセル(C1,

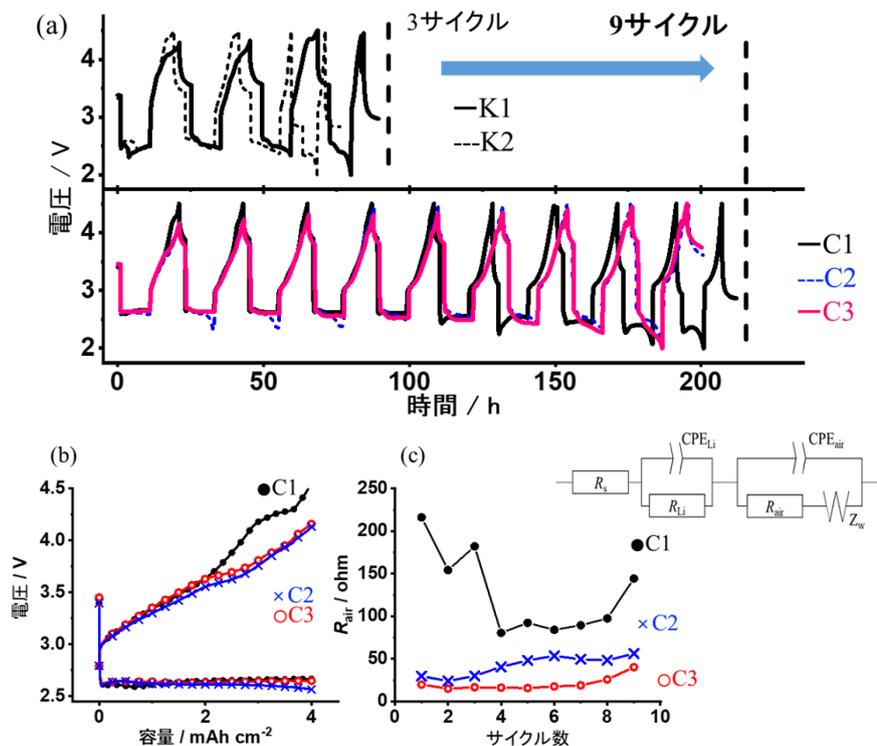


図3 (a)KBおよびCNT空気極リチウム空気電池セルの放電電圧プロファイル (b) CNT空気極リチウム空気電池セルの初回放電・充電曲線 (c)インピーダンススペクトルの等価回路フィッティングにより得られた空気極抵抗 (R_{air})

C2, C3) では9回程度と約3倍のサイクル数を示した。すなわち, CNT 空気極が機械的に丈夫なため, より多くの Li_2O_2 を安定的に析出分解でき, また CNT バンドルが酸素の出入りし易いネットワーク構造を形成しているためと考えられる。さらに, いずれの空気極においても LiBr 導入したセルのほうが充電過電圧 (平衡電位 2.96 V からの差) が小さく, LiBr 導入しないセルよりも長期間放充電サイクルできることが実証された。

図 3b は, CNT 空気極のセル (C1, C2, C3) の初回の放充電曲線を示したものである。LiBr が導入されている C2, C3 は 3.6 V 付近に電圧プラトーを示し, LiBr を含まない C1 セルよりも効果的に充電過電圧を抑制できていることがわかる。さらに, C2, C3 セルを比べると, CNT 空気極に LiBr を導入した C3 セルは充電時だけでなく放電時も過電圧が抑制されていることがわかる。放充電サイクル毎に交流インピーダンス測定を行い, 空気極で生じる反応抵抗 (R_{air}) の大きさを等価回路モデルにより調べたところ (図 3c), CNT 空気極に LiBr を導入した C3 セルが最も効果的に R_{air} を抑制しており, 充電時に加えて放電時においても効果的に過電圧を抑制できていることがわかった。

一方でこのような大容量の放充電条件では, LiBr を導入して充電過電圧を抑えたとしてもサイクル回数を増やすことは困難であった。リチウム空気電池では, 充電過電圧を要因とする電池材料の酸化劣化に加えて, セル内に発生する活性酸素種による劣化も知られている⁵⁾。RM として LiBr を導入することで充電過電圧を要因とする酸化劣化は抑制できたと考えられるが, 活性酸素種による劣化は無防備なままである。大容量の放充電条件では多量の酸素が吸収・放出されており, それに応じて多量の活性酸素種も発生している。今後は, このような活性酸素種に対する耐性を向上させていくことが, リチウム空気電池のサイクル寿命を向上する鍵になると考えられる。

3.3 LiBr 導入カーボンナノチューブ空気極における酸素還元反応

RM として LiBr を導入した CNT シート空気極は充電時だけでなく放電時も過電圧を抑制でき, セルのサイクル寿命を向上する有望な空気極であることがわかった。これは単に LiBr の RM 効果, すなわち Li_2O_2 の酸化分解を媒介・促進しているだけでなく, LiBr が空気極近傍に高濃度に偏在していることによる相乗的な効果である。具体的には, LiBr

導入した CNT シート空気極を用いたセルとそうでないセルとでは, 放電時の酸素還元反応のプロセスが変化する。LiBr 導入 CNT シート空気極では低結晶性の Li_2O_2 析出を促進する酸素還元反応プロセスに片寄ることで, 放電時の双方の過電圧をより効果的に抑制することがわかってきた。

図 4 は, 放電後の CNT 空気極セル (C1, C2, C3) を解体し, 空気極を取り出して電子顕微鏡で観察した結果である。通常, 放電後はトロイダルと呼ばれるドーナツ状の Li_2O_2 が放電生成物として空気極表面に析出することが知られている。実際, C1 セルの CNT 空気極 (図 4a) では, CNT バンドル上に直径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子が多数析出している様子が確認できる。しかし, LiBr を含む C2, C3 セル (図 4b, c) では, そのような明確な形状の析出物を観察することができない。EDS 分析にて酸素 (O) の元素分布を調べると, C2, C3 セルでは C1 セルと同程度かむしろより多くの O 成分が検出され, 結晶性の低い Li_2O_2 の生成が示唆された。このことは, X 線回折 (XRD) 分析の結果からも支持され (図 5), 特に C3 セルでは Li_2O_2 由来の回折ピークの強度低下が顕著であった。一般に, 放電生成物の Li_2O_2 の結晶性が低いと充電時に酸化分解し易く, より低い過電圧で充電反応が進行する⁶⁾。すなわち, 高結晶性の Li_2O_2 は絶縁性も高く, 電気化学的に酸化分解し難いが, 低結晶の Li_2O_2 は必ずしも絶縁性が高くなく, 表面に電子導電性パスを形成するため酸化分解し易い。また, 放電時も電極抵抗が小さいことから, 酸素還元や Li_2O_2 生成の反応も進行し易くなる。このように, LiBr 導入した CNT 空気極では低結晶性 Li_2O_2 の析出・分解反応が促進され, より効率的な放充電サイクルが可能になっている。

さらに言えば, 通常, リチウム空気電池の空気極における酸素還元や Li_2O_2 生成の反応は, 以下の (1)

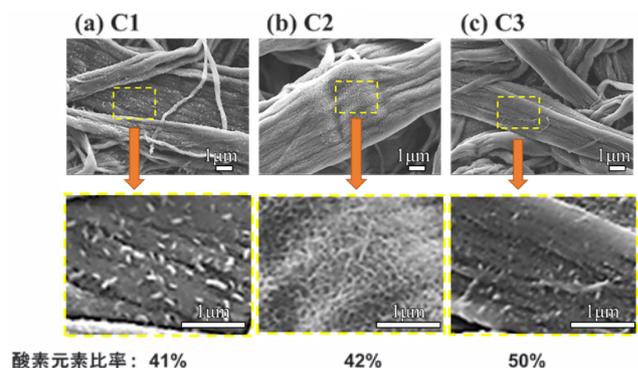


図 4 4 mAh/cm² 放電後の CNT 空気極の SEM 像 (a)C1, (b)C2, (c)C3

～ (4) のプロセスで考えられている。



ここで、* は空気極に吸着している化学種を示し、(sol.) は電解液中に遊離した状態を示している。Li₂O₂ の生成と空気極上への析出には、中間生成物である LiO₂* が電解液中に遊離する (LiO₂(sol.)) ことなく、空気極表面でそのまま Li₂O₂ まで還元される経路 (表面還元経路, 図 6a) と、電解液中に一旦遊離した LiO₂(sol.) が不均化して Li₂O₂ として析出する経路 (不均化経路, 図 6b) がある。表面還元経路は、Li₂O₂ が空気極表面を覆うように生成するため明確な形状を持ちづらく、低結晶性の Li₂O₂ として析出する。一方、不均化経路では Li₂O₂ が再結晶化して空気極上に堆積していくため Li₂O₂ の結晶性が高くなる。表面還元と不均化経路のどちらが主体となって放電反応が進行するかは、セル構成や放電条件によって異なる。例えば、LiO₂* を溶解し

易い電解液を使用したセルでは不均化経路が促進され⁷⁾、電流密度を大きくして急速放電すると表面還元経路の割合が多くなる⁶⁾。LiBr を導入した CNT 空気極はその周囲に多量の Li⁺ が存在するため、(3) の表面還元経路による反応が促進され、低結晶性の Li₂O₂ が析出しているものと推測される。

実際、回転リングディスク電極法により表面還元経路と不均化経路の割合を測定すると、LiBr 導入した CNT 空気極では導入しない場合に比べてリング電極の電流量が小さく、すなわち LiO₂* が遊離しづらく表面還元経路に片寄って酸素還元反応が進行することがわかった (図 7)。したがって、CNT 空気極へ LiBr 導入すると、LiBr のアニオン種の Br⁻ による RM 効果だけでなく、カチオン種の Li⁺ も同様に空気極表面に高濃度に存在することで低結晶性の Li₂O₂ の生成を促進し、これらのシナジー効果によって、より可逆性の高い放電反応を維持していることが示唆された。

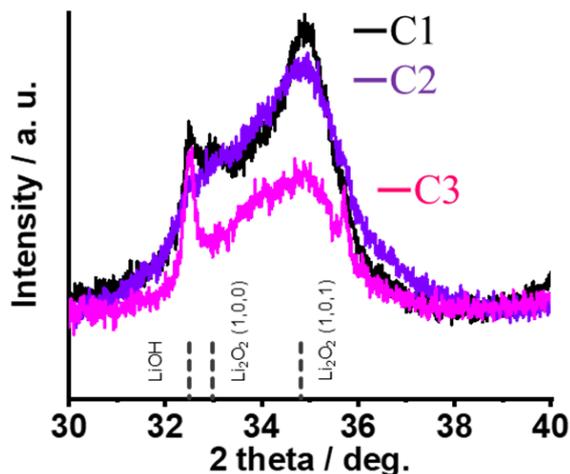


図 5 4 mAh/cm² 放電後の CNT 空気極の XRD スペクトル

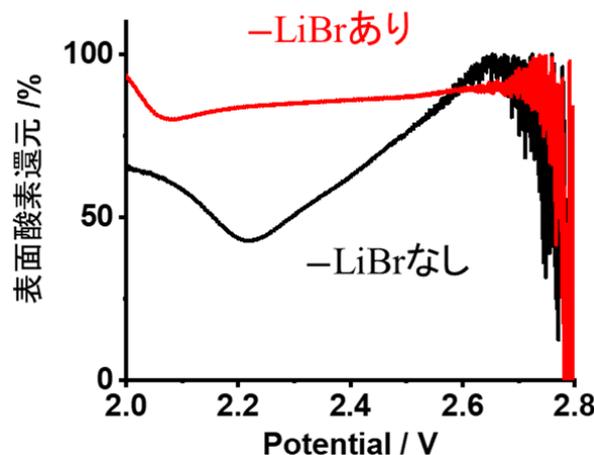


図 7 回転リング電極により評価した表面還元経路の比率

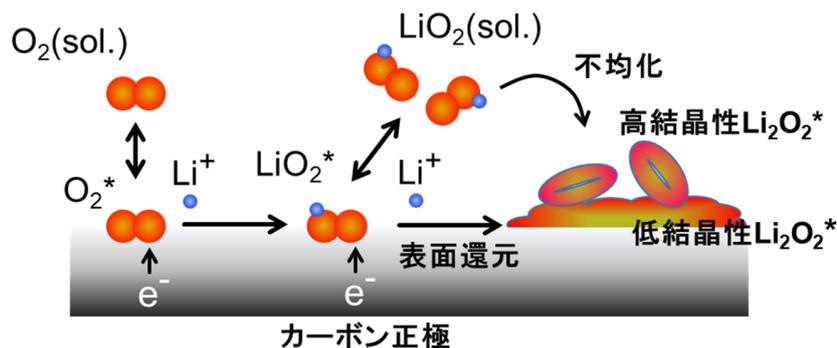


図 6 リチウム空気電池の放電反応における表面還元経路(a)と不均化経路(b)

4. おわりに

リチウム空気電池は、エネルギー密度が極めて高く二次電池の圧倒的な軽量・大容量化が実現できる。一方で、放充電サイクル寿命に課題があり、特に、充電してくり返し使える回数を増やすことが実用化に向けて解決すべき最大のポイントになっている。本稿では、LiBr を CNT シート空気極に導入することで放電・充電双方の過電圧を抑制し、リチウムイオン電池に比較して約 2 倍の電気容量の作動条件でも効果的に放充電をくり返せることを示した。今後、これを 100 回程度までくり返し使えるように改良できれば、実用化に向けた現実味が大きく増してくると言える。将来の電気自動車やロボット開発、カーボンニュートラル技術への展開など大容量二次電池への期待は今後さらに高まるものと考えられ、そのような未来に適合すべくリチウム空気電池においても研究開発を精力的に進めていくことが望まれる。本稿で紹介した内容がそのような発展のための一助となれば幸いである。

5. 謝辞

本稿で紹介したデータは、JST 先端的低炭素化技術・特別重点領域「次世代蓄電池」(ALCA-SPRING, JPMJAL1301) および NIMS 連携拠点推進制度の助成を受けて実施された研究成果の一部である。共同研究者ならびに関係各位に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) McCloskey BD.; Bethune DS.; Shelby RM.; Mori T.; Scheffler R.; Speidel A.; Sherwood M.; Luntz AC., Limitations in Rechargeability of Li-O₂ Batteries and Possible Origins, *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 3043-3047 (2012)
- 2) Park JB.; Lee SH.; Jung HG.; Aurbach D.; Sun YK., Redox Mediators for Li-O₂ Batteries : Status and Perspectives. *Adv. Mater.* 30 201704162 (2018)
- 3) Hayashi Y.; Honda R.; Moro I.; Fukunishi M.; Otsuka H.; Kubo Y.; Horiba T.; Saito M., LiBr coated Air Electrodes for Li-air Batteries *Electrochemistry* 89 (2021)

- 4) Nomura A.; Ito K.; Kubo Y., CNT Sheet Air Electrode for the Development of Ultra-High Cell Capacity in Lithium-Air Batteries *Sci. Rep.* 7 45596 (2017)
- 5) Freunberger SA.; Chen YH.; Drewett NE.; Hardwick LJ.; Barde F.; Bruce PG., The Lithium-Oxygen Battery with Ether-Based Electrolytes. *Angew. Chem. Int. Edit.* 50 8609-8613 (2011)
- 6) Dutta A.; Ito K.; Nomura A.; Kubo Y., Quantitative Delineation of the Low Energy Decomposition Pathway for Lithium Peroxide in Lithium-Oxygen Battery. *Adv Sci.* 7 19 (2020)
- 7) Aetukuri NB.; McCloskey BD.; Garcia JM.; Krupp LE.; Viswanathan V.; Luntz AC., Solvating additives drive solution mediated electrochemistry and enhance toroid growth in non-aqueous Li-O₂ batteries. *Nat. Chem.* 7 50-56 (2015)

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。



齋藤 守弘 (さいとう もりひろ)
成蹊大学 教授

2003 年東京工業大学大学院理工学研究科博士後期課程修了, 博士 (工学)。同年産業技術総合研究所特別研究員, 2005 年東京理科大学嘱託助教, 2009 年同志社大学特任准教授, 2013 年東京農工大学准教授, 2019 年成蹊大学准教授を経て, 2022 年 4 月より現職。一貫して, 二次電池・燃料電池などの電気化学デバイスの電極・電解質材料の開発に携わる。