

リチウム空気電池の実用化を阻む、充電電圧上昇の原因を特定

2020年8月12日

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 (NIMS)
国立研究開発法人 科学技術振興機構 (JST)

概要

1. NIMS は、リチウム空気電池⁽¹⁾の充電電圧が、放電時に生成される過酸化リチウム (Li_2O_2) の「結晶性」に強く依存し、過酸化リチウムの結晶性が高いほど充電電圧も高くなることを初めて明らかにしました。充電電圧の上昇はリチウム空気電池の実用化を阻んでいる大きな課題ですが、今回の成果は充電電圧を抑えるための重要な指針となるものです。
2. リチウム空気電池は、圧倒的に大きな理論エネルギー密度を有することから、ドローンや IoT 機器、さらには電気自動車や家庭用蓄電システムなど、様々な応用が期待されています。リチウム空気電池の最大の課題は、充電電圧 (過電圧⁽²⁾) が上昇することによって副反応が誘発されサイクル寿命が劣化することです。しかし、充電電圧上昇の原因についてはほとんど分かっていませんでした。
3. 今回、研究チームは、放電生成物である過酸化リチウム (Li_2O_2) の結晶性に着目し、結晶構造の乱れが大きい (結晶性が低い) 方がより低い電圧で充電 (分解) できるということを初めて明らかにしました。従来、過酸化リチウムの生成 (放電反応) には、①カーボン電極上での反応と、②電解液を介した反応 (不均化反応⁽³⁾) の2種類の経路があることが知られています。今回の研究によって、①による Li_2O_2 は 3.5 V 以下で充電 (分解) できるのに対し、②の場合は 4 V 以上の電圧が必要であること、さらには①で生成された Li_2O_2 の方が、結晶性が低いことが判明しました (図 1)。この結果は、充電電圧の上昇が反応経路②による高結晶性の Li_2O_2 に由来しており、その生成を抑えることで充電電圧を下げる事が出来ることを示しています。

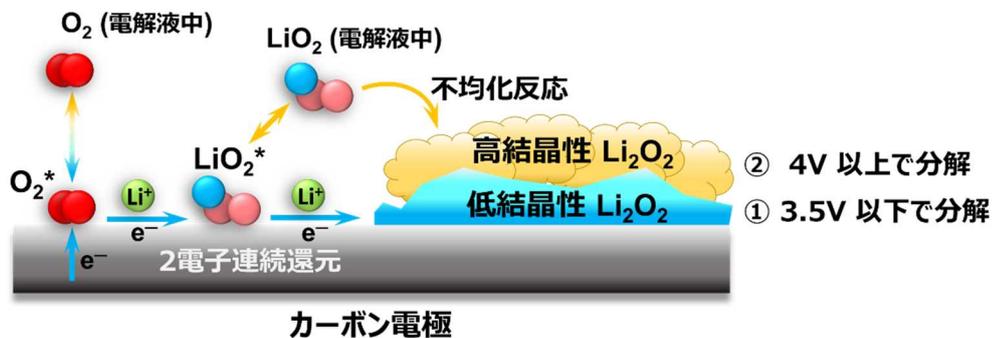


図 1 リチウム空気電池の放電過程 (Li_2O_2 生成) の模式図

4. 今後はこの成果をもとに、低結晶性の過酸化リチウム (Li_2O_2) を優先的に生成する手段を確立することで、リチウム空気電池のサイクル寿命の大幅増加を図り、NIMS-SoftBank 先端技術開発センターにおけるリチウム空気電池の実用化研究の加速につなげます。
5. 本研究は、主に JST 戦略的創造研究推進事業先端的低炭素化技術開発特別重点技術領域「次世代蓄電池」(ALCA-SPRING)の一環として、NIMS エネルギー・環境材料研究拠点 Arghya DUTTA (オルコ・ドット) ポスドク研究員、NIMS-SoftBank 先端技術開発センター久保佳実アドバイザー (ALCA-SPRING 次々世代電池チーム 金属-空気電池サブチームリーダー (2020年3月まで))、野村晃敬主任研究員、先端材料解析研究拠点伊藤仁彦主幹研究員らの研究チームによって行われました。本研究成果は中央ヨーロッパ時間 2020年8月11日に、Advanced Science 誌にオンライン掲載されます。

研究の背景

リチウム空気電池は、重量エネルギー密度が圧倒的に大きいことから、軽量性が重視されるドローンやIoT 機器、さらには電気自動車や家庭用蓄電システムなど、幅広い分野への応用が期待されています。リチウム空気電池は、正極活物質として空気中の酸素を用い、負極にはリチウム金属を用いることによって、理論エネルギー密度が現状のリチウムイオン電池の数倍に達する「究極の二次電池」です。しかしながら、リチウム空気電池にはまだ多くの課題が残されており、特にサイクル回数が数十回レベルにとどまっていることが実用化への大きな壁となっています。サイクル寿命の低下は、充電電圧（過電圧）の上昇によって副反応が誘発されることが大きな要因であると考えられています。しかしながら、充電電圧がなぜ上がるのかという本質的な点（充電電圧の決定因子）については、これまでほとんど分かっていませんでした。

研究内容と成果

本研究は、リチウム空気電池の充電電圧が電池の部材や測定条件によって微妙に変化することに気づいたことをきっかけに始まりました。そこで、様々な手法を駆使して、充電電圧とその他の因子との関係を系統的に調べたところ、図1に示すように、放電生成物である過酸化リチウム (Li_2O_2) の「結晶性」に明確な差があることが判明しました。すなわち、充電電圧の低いものには①の膜状成長した低結晶性の Li_2O_2 が多く含まれているということです。

具体例として、正極用カーボン材料であるケッチェンブラック (KB) の処理条件による充電電圧と結晶性の変化を図2(a) および (b) に示します。未処理品に比べて、酸化処理品では充電電圧が下がり、還元処理品では上がっています。一方、放電後の Li_2O_2 の X 線回折強度には顕著な差があり、酸化処理品の結晶性は非常に低く、還元処理品では高くなっていることが分かります。すなわち、充電電圧が低いものほど Li_2O_2 の結晶性が低いという結果です。この結果は、酸化処理によってカーボンの表面官能基が増加したことにより、図1①の表面反応過程が増加したからであると考えられます。還元処理品では逆に、表面官能基が除去されたことにより表面反応が減少し、図1②の不均化反応の割合が増えたものと考えられます。

同様の結果は、放電電流密度や電解液中の水分量の違いについても観察されており、普遍的な傾向であると考えられます。

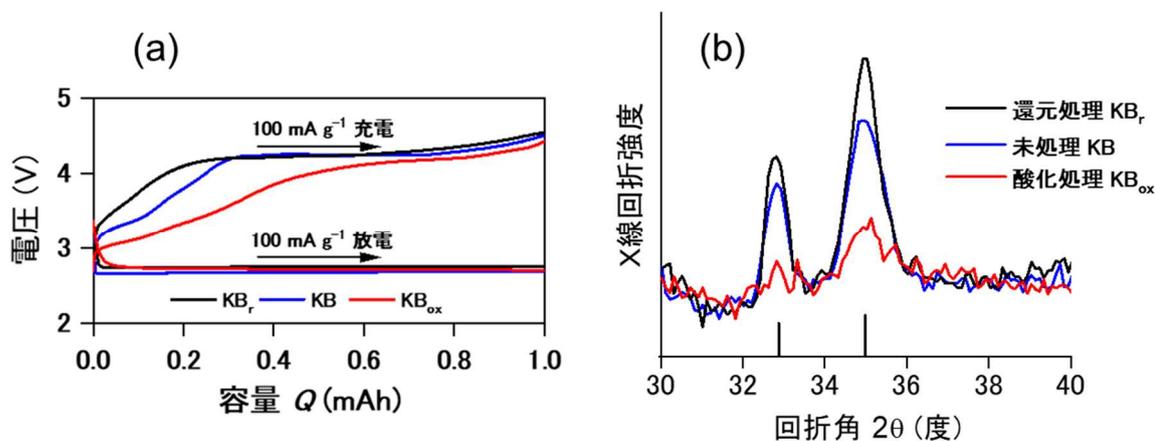


図2 カーボン正極の処理条件による (a) 充放電特性と (b) 放電後の X 線回折強度の違い
還元処理 (KB_r)、未処理 (KB)、酸化処理 (KB_{ox})

今後の展開

本研究は、リチウム空気電池の充電電圧（過電圧）が、放電時に生成される過酸化リチウム (Li_2O_2) の結晶性に強く依存することを初めて明らかにしたものであり、リチウム空気電池の今後の開発に重要な指針を与えるものと期待されます。今後はこの成果をもとに、低結晶性の過酸化リチウム (Li_2O_2) を優先的に生成する手段を確立することで、リチウム空気電池のサイクル寿命の大幅増加を図り、NIMS-SoftBank 先端技術開発センターにおけるリチウム空気電池の実用化研究の加速につなげます。

掲載論文

題目：Quantitative Delineation of the Low Energy Decomposition Pathway for Lithium Peroxide in Lithium-Oxygen Battery

著者：Arghya Dutta, Kimihiko Ito, Akihiro Nomura and Yoshimi Kubo

雑誌：Advanced Science

掲載日時：中央ヨーロッパ時間 2020 年 8 月 11 日

DOI：10.1002/advs.202001660

用語解説

(1) リチウム空気電池

空気中の酸素を正極活物質とし、リチウム金属負極と非水系電解液からなる二次電池。理論エネルギー密度が現状のリチウムイオン電池の数倍に達する「究極の二次電池」として知られる。重量エネルギー密度が圧倒的に大きいことから、軽量性が重視されるドローンや IoT 機器、さらには電気自動車や家庭用蓄電など、幅広い分野への応用が期待される。

(2) 過電圧

電池の充放電反応は理想的には活物質によって決まる理論電圧で起こるが実際には様々な障壁があるため、放電は理論電圧より低い電圧で、充電は高い電圧で起こる。この理論電圧からのズレを過電圧という。リチウム空気電池（理論電圧は約 2.9 V）の場合、放電の過電圧は 0.2 V 程度と比較的小さいが充電の過電圧が 1 V 以上に達することが大きな課題である。

(3) 不均化反応

不均化（ふきんか）とは、一つの化学種が 2 個以上反応して 2 種類以上の異なる生成物を与える化学反応のこと。この場合は、1 電子還元後の LiO_2 が電解液中に溶解し、 $2\text{LiO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ の反応によって Li_2O_2 が生成することをいう。因みに、電極表面での 2 電子連続還元反応の場合は、 $\text{O}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{LiO}_2$, $\text{LiO}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$ となる。

本件に関するお問い合わせ先

（研究内容に関すること）

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 NIMS-SoftBank 先端技術開発センター

アドバイザー 久保 佳実（くぼ よしみ）

E-mail: KUBO.Yoshimi[at]nims.go.jp

（報道・広報に関すること）

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease[at]ml.nims.go.jp

（JST 事業に関すること）

大矢 克（オオヤ マサル）

科学技術振興機構 未来創造研究開発推進部

Tel : 03-3512-3543

E-mail : alca[at]jst.go.jp