

水溶液系リチウム/空気電池の現状と課題

Present Status and Issues for Lithium/Air Battery Using Aqueous Electrolyte

武田 保雄* 今西 誠之* 山本 治*

Yasuo Takeda Nobuyuki Imanishi Osamu Yamamoto
Department of Chemistry for Materials, Graduate School of Engineering,
Mie University

Abstract

Lithium/Air battery using aqueous electrolyte is studied for achieving far superior higher energy density to that of lithium-ion battery. To avoid direct contact of metallic lithium with water, water-stable NASICON-type lithium ion conductor of $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$ (LTAP) is placed on the surface of lithium negative electrode. An additional lithium ion conducting polymer electrolyte layer of $\text{PEO}_{18}\text{LiTFSI}$ ($\text{Li}/\text{O} = 1/18$) has been inserted between LTAP and lithium to prevent their reductive reaction. The laminated film case prototype cell based on this configuration using both 10% BaTiO_3 nanofiller conductive additive in that layer and LiOAc saturated HOAc aqueous electrolyte possessed a high energy density of 850 Wh kg^{-1} , twice that of the conventional graphite/ LiCoO_2 cell.

Key words: Lithium/Air battery; LTAP; Lithium negative electrode

1 はじめに—リチウム/空気電池について

近年、自動車用の蓄電池開発が大きな話題となっている。たとえば、NEDOのLi-EADプロジェクトでは2030年に700 Wh/kgという高い要求性能が設定されている。これはエネルギー密度が大きいリチウムイオン電池でも達成することができない数値である。ファラデーの法則が厳然として存在し、周期律表の元素と、それらの組み合わせでおこる反応の自由エネルギー変化を考慮すれば、このエネルギーを得るための可能な電極は元素単体同士の組み合わせしかない。すなわち金属/空気電池がその最有力候補とならざるを

得ないが、その二次電池化には解決すべき課題が山積みしている。

負極に用いられる金属には亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、リチウムなど大きなセル電圧を発生させるものが適用されよう。亜鉛/空気電池は1970年代に電気自動車用電池の用途に国家プロジェクトとして研究開発がおこなわれたが、二次電池としてはそのサイクル特性の悪さ、充電の際の高い過電圧のためのエネルギー変換効率の低さから期待された特性は得られなかった。亜鉛/空気電池は一次電池としては広く用いられているが二次電池の開発は中断している。

リチウム/空気電池は、金属リチウムと気体酸素の組み合わせで、フッ素を正極に使用する場合を除いて理論的に最大のエネルギー密度を有する (Fig. 1)。こ

* 三重大学大学院 工学研究科 分子素材工学専攻

の電池が蓄電池として機能することを最初に報告したのは1996年米国のAbrahamである。リチウム金属が負極に、電解質にゲルポリマーが用いられ、Coフタロシアニンが触媒として使われた¹⁾。その後、現在に至るまで、有機系電解質を用いたリチウム/空気電池が研究開発の主流である。電解液が非水系の場合、充放電反応は $2\text{Li} + \text{O}_2 = \text{Li}_2\text{O}_2$ となり(セル起電力は3.0 V)、生成した Li_2O_2 は難溶性塩として空気極近傍に析出する。非水系電解液のリチウム/空気電池は、電池の構造が単純である、空気極以外はリチウムイオン電池の技術をそのまま利用できる、溶媒が反応に関与しないなどの利点がある。一方、課題として、リチウムデンドライトの問題に明確な対処方法がない、大気中の H_2O 、 CO_2 の侵入による副反応、放電生成物析出による空気拡散路の閉塞、大きな充放電過電圧(触媒の問題)、空気極の炭素集電体の腐食などがあげられる。 Li_2O_2 の析出反応の制御は極めて重要でこの電池の放電容量を決定する。 Li_2O_2 析出に関するもう一つの問題は、充電時の過電圧が大きいことである。これはエネルギー収支の問題だけでなく、 Li_2O_2 の析出担体である炭素材料の酸化という新たな問題を引き起こす。リチウムイオンと酸素ガスの共存下で炭素材料の電位を上げると、炭素が分解し炭酸リチウムが生成するといわれている。また、高い過電圧は電解液そのものの分解を導く可能性がある。そのため、空気極の検討が様々なされており、例えばBruceのグループは $\alpha\text{-MnO}_2$ のナノワイヤーをカーボンと複合化することで、高い可逆性が得られると報告している²⁾。

数は少ないが、水溶液系電解質を用いたリチウム/空気電池も検討されている。2004年にViscoらがIMLB-12で報告をおこなったのが最初である³⁾。金

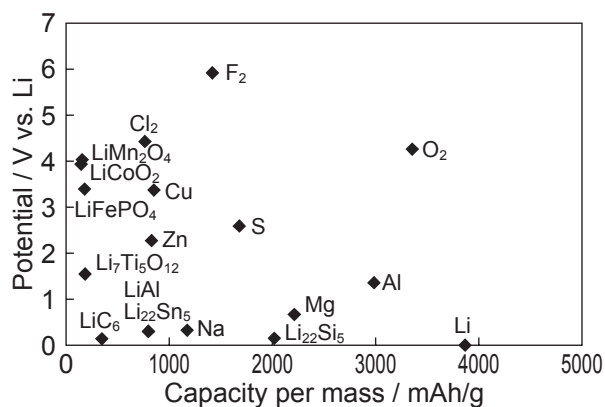


Fig. 1 Relation between the potential and the capacity for electrode materials.

属リチウムを水溶液から保護するため、リチウム表面を緻密なリチウムイオン導電性固体被膜で保護するのが大きな特徴である。水溶液系電解質を使用するので、電圧が約3.45 V (pH = 14)を示し、より高い理論エネルギー密度をもつ。電解液が安価で不燃性、大気からの H_2O の侵入の問題がない、放電生成物は LiOH であるから水に対してある程度の可溶性を持ち、放電容量が小さい間は空気極に堆積することはない。しかしリチウム金属の保護が必要で、リチウムデンドライト生成と CO_2 の侵入の問題が有機系電解質の電池同様に存在するなどの欠点がある。特にリチウム金属の保護は負極側の過電圧増大をもたらす構成も複雑となって問題であるが、有機系電解質を用いたリチウム/空気電池でも、空気極の供給ガスが純粋な酸素ではなく水分等を含む場合、早い段階で劣化することが報告されている⁴⁾。したがって、いずれのタイプをとるにせよリチウム金属の保護は重要なポイントとなろう。

我々は、上記の観点から水溶液系リチウム/空気電池の多くの利点に注目し、まずは大きな課題である負極について様々検討をおこなった。特にリチウム金属に保護皮膜を積層した複合負極を検討してきたのでその概要を述べる。

2 複合負極の材料と構成

金属リチウム負極の保護皮膜としての条件は、水や二酸化炭素を通さずリチウムイオンのみが行き来するリチウムイオン導電性を有すること、および、金属リチウムと水溶液の両方と接触して長期間安定であることが必要である。そのためセラミックス電解質のような原子の充填が高い結晶構造をもつものが適している。しかし、室温近傍で高いリチウムイオン導電性を示すセラミックスは多くはない。そのうち、NASICON型の結晶構造を有する $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($x = 0.3$, $y = 0.2$)の組成で知られているリチウムイオン導電体は、室温の粒内導電率が 10^{-3} Scm^{-1} と十分に実用的な高さを示す^{5,6)}上に、例外的に水に対して安定である。この物質は $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ と $\text{Li}_4\text{Ti}_2(\text{SiO}_4)_3$ の固溶体のチタン位置にアルミニウムを一部置換した形式の物質で、通常LTAPと略記される。OHARA社が開発しているこの材料のガラスセラミックスは、粒界にガラス相が存在し、焼結状態で室温において約 10^{-4} Scm^{-1} と高い総合導電率を示す。セラミックス材料を保護被膜として適用するには膜に切れ目のない高い焼結度を達成しなければならないが、LTAPガラ

セラミックスはガラス相が粒界を埋めており、リチウムイオンのみを選択的に通過させるという意味においてすぐれた材料である。今回の研究では、同社の焼結体と粉末を使用している。

LTAPの問題点は構造内に含まれる遷移金属の Ti^{4+} が Ti^{3+} に還元されるので、還元力の強い金属リチウムと直接接触させられないことである。そこで金属リチウムから直接電子を受け取ることができないようにLTAPとリチウムとの間にもう一つリチウムイオン導電体をはさむ必要がある。この中間層は、金属リチウムに対して安定であればよく、水に対する安定性は問われない。こうした条件を満足する中間層候補になる材料は色々考えられるが、我々はポリエチレンオキシド(PEO)系のドライポリマー電解質を用いた。ドライポリマー電解質は室温での導電性が低いのが難点ではあるが、対リチウムで比較的安定であり成型性にもすぐれている。塗布による大面積化への対応が可能であるので工業的展開に有利である。Fig. 2は水溶液系リチウム/空気電池の模式図である。Fig. 2の写真に示したように複合負極全体はガスバリア性のラミネートフィルムに封入し、LTAPの表面のみフィルムに窓を開けることで電解液と接触するようになっている。

3 中間層としてのポリマー電解質^{8,9)}

ポリマー電解質は扱いやすいが、それなりに問題点がある。一般的なポリエチレンオキシド(PEO)は、

無溶媒では室温でのイオン導電性が低い。PEOにリチウム塩 $Li(CF_3SO_2)_2N(LiTFSI)$ をドープしたポリマー電解質(PEO₁₈LiTFSI:Li/O = 1/18に相当する塩濃度)を用いた場合の複合負極、Li/PEO₁₈LiTFSI/LTAPの全抵抗値は、25℃で約17000Ωcm²、50℃で約1000Ωcm²、80℃で約90Ωcm²であった。低温での抵抗が特に大きいのは、60℃以下でPEOの結晶化によりイオン移動が遅くなるためである。

その解決法として、BaTiO₃微粒子をPEOに添加することを試みた。セラミックス微小粒子の添加が導電率向上に効果があるとの報告はCroceらによっておこなわれた¹⁰⁾。リチウムイオンの輸率を増大させる効果があるとされている。我々はBaTiO₃を添加することによって同様の効果があることを過去に明らかにしているが、界面抵抗の低減にも粒子添加の効果が明確に表れる。Fig. 3はBaTiO₃添加の効果をインピーダンススペクトルで検討したものである。添加後は界面抵抗値が約半分に低減する。イオン移動の活性化エネルギーは、Li/PEO₁₈LiTFSIで86kJmol⁻¹、Li/PEO₁₈LiTFSI-BaTiO₃で81kJmol⁻¹とBaTiO₃添加の前後でほとんど差がない。界面抵抗の低減はリチウムイオン活量の増大や頻度因子の増大によるもので、リチウムイオンの輸率向上がこれらと関係していると推察される。

4 LTAPの耐水溶液安定性¹¹⁾

水中では安定とされるLTAPであるが、水溶液系

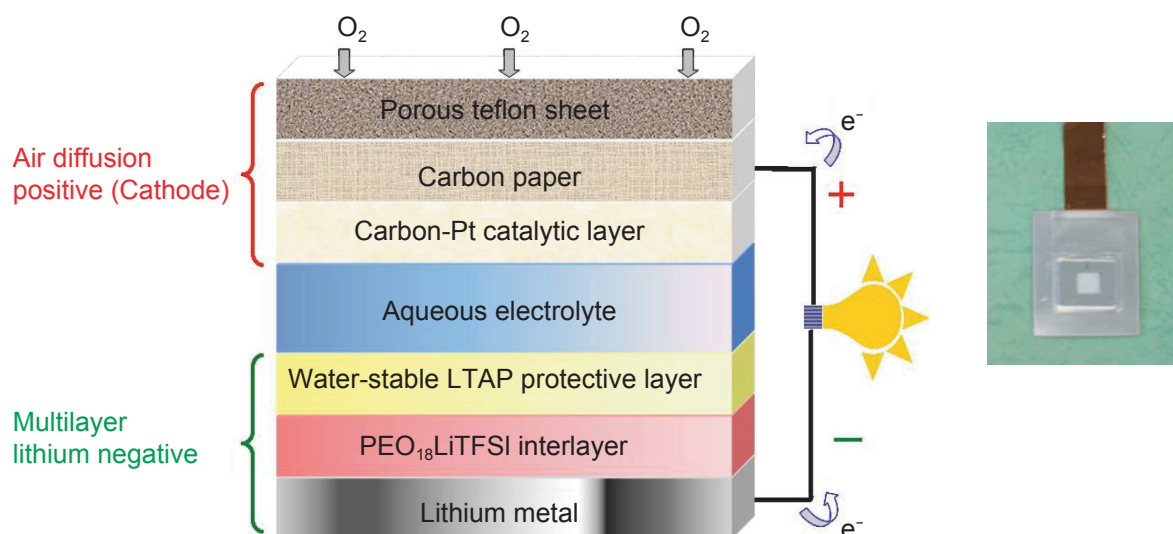


Fig. 2 Construction of the proposed lithium-air system (left) and the multilayer lithium negative (right).

電解質の場合には pH が変動するので、安定性評価は様々な pH 環境でおこなわねばならない。正負電極の放電反応は以下の通りである。

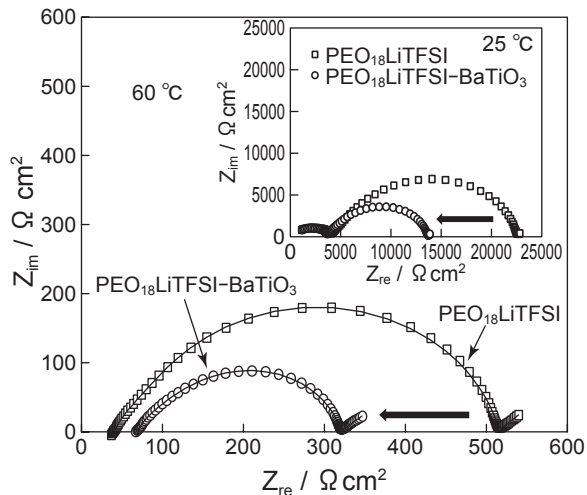
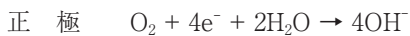


Fig. 3 Impedance spectra of Li / PEO₁₈LiTFSI / LTAP / PEO₁₈LiTFSI / Li cells with and without 10% BaTiO₃ nanofiller at 25 and 60 °C.

放電が進行するにつれて正極から生成する水酸化物イオンの濃度が增大するので、電解液の pH は大きくなる。また、電解液に酸性溶液を使用する可能性もあることから、中性だけでなく広い範囲の pH で安定であることが保護被膜材料に求められる。pH に対する LTAP の安定性を SEM 観察で評価した結果を Fig. 4 に示す。強い酸性 (pH = 1) や強い塩基性 (pH = 14) においては 1 週間程度の比較的短期間で LTAP 表面が溶解し導電率も大きく低下する。酸浸漬時の劣化についてはプロトンとリチウムのイオン交換反応が直接の原因と考えられる。他方、塩基に対する反応は酸処理時には観測されなかった Li₃PO₄ が析出するので、異なる機構で進むと考えられる。純水に浸漬した場合でも導電率はわずかに低下する。これに対してリチウム塩として LiCl や LiNO₃ を高濃度に溶解させた中性水溶液の場合は、長期間の浸漬においても表面の形状変化はなく導電率も変化しない。つまり、LTAP を保護被膜として用いる場合には、十分な量のリチウム塩を電解液側に溶解させて中性近傍で使用することで劣化反応を抑制できる。

リチウム塩を電解液に溶解させるのは実際の電池系では常に満足される条件である。一方、中性近傍で使

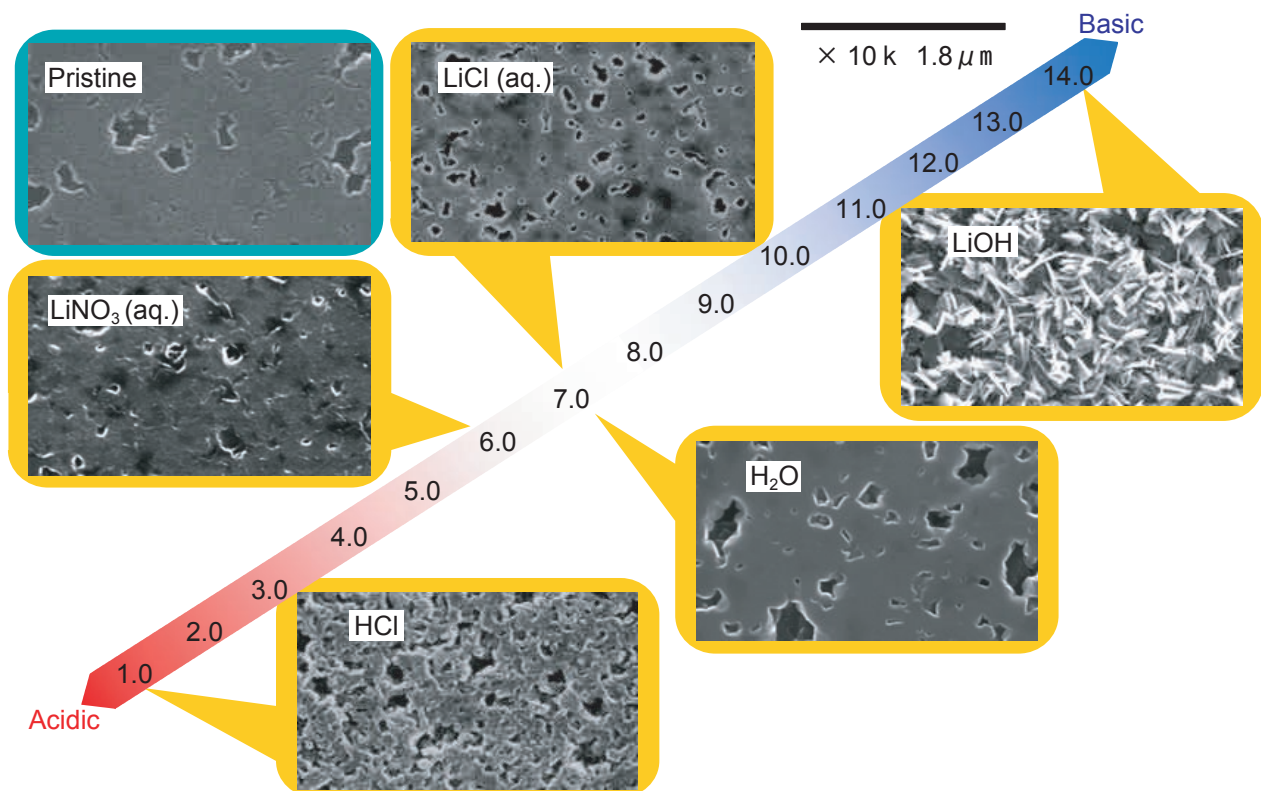


Fig. 4 SEM images of the LTAP plates immersed in various aqueous solutions.

用することは難しい。放電生成物のLiOHの溶解度は12.8 g/100 mL (20 °C)であるが、2.4 g/100 mLでpH = 14になる。実際の放電は容量を得るためLiOHの飽和溶解度をはるかに超える領域まで継続されるので電解液は強い塩基性になる。したがって耐塩基性の向上はLTAPのみならず、保護被膜として適用されるセラミックス材料の共通課題である。pHの増大に対処する方法としては、塩基性に耐える新しい保護皮膜材料を開発することが一番望ましい。最近、Weppnerのグループからガーネット型構造をもつ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ が室温で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 台の総合導電率を示すことが報告された¹²⁾。リチウム金属に対して安定なので多くの研究者が盛んに研究しだしているが、リン酸塩を含まないので塩基性でも少しは安定ではないかと期待される。今後の研究が待たれる。

一方、LTAPを使っても、電解液そのものを工夫することや電池のシステムとしてpHの増大を抑制するような措置を講ずることなど様々な方針が考えられる。後ほどリチウム/空気電池の電気化学挙動を紹介するが、酢酸/酢酸リチウム水溶液を電解液に使用することで、pHの問題からある程度逃れることができる。

5 複合負極の電気化学的特性^{13,14)}

リチウム複合負極を用いたリチウム/空気電池の電気化学挙動を紹介する。セルは研究用のビーカーセルで、以下の構成からなる。

Li/PEO₁₈LiTFSI-BaTiO₃/LTAP/aqueous 1 M LiCl/Pt, air

複合負極の中間層にはBaTiO₃を添加したポリマー電解質を用いている。Fig. 2右の写真に示したように複合負極全体はガスバリア性のラミネートフィルムに封入し、LTAPの表面のみフィルムに窓を開けることで電解液と接触するようになっている。電解液には塩化リチウム水溶液を使用し空気極には白金黒電極を用いている。Fig. 5に60 °Cでの充放電の曲線を示す。この曲線はリチウム金属負極の充放電を表している。起電力は約3.8 Vを示し、通常のリチウムイオン電池と同等である。起電力は一月間変動がなく複合負極が水溶液に接触しても安定であることを示す。電流密度を 0.5 mA cm^{-2} まで大きくしても可逆性を損なうことはない。 0.1 mA cm^{-2} での放電過電圧は50 mV、充電過電圧は20 mVで分極は実用的な大きさの範囲である。同じビーカーセルを長時間(24時間)放電と充電を 0.5 mA cm^{-2} で試験した結果をFig. 6に示す。リチウム負極の容量は 1124 mAh g^{-1} と計算されるが、 3860 mAh g^{-1} をリチウム金属の理論容量とした場合の約30%に相当する。この電池は長時間の充放電においても分極の大きさが一定で安定した電気化学特性を示すことがわかる。

最後に空気極もラミネートフィルムに封入したプロトタイプのフルセルの構造と充放電曲線をFig. 7に示す。電流密度は 0.5 mA cm^{-2} で作動温度は60 °Cである。Fig. 2の模式図に示したように実際のリチウム/空気電池は電極や電解質をシート状にして積層した

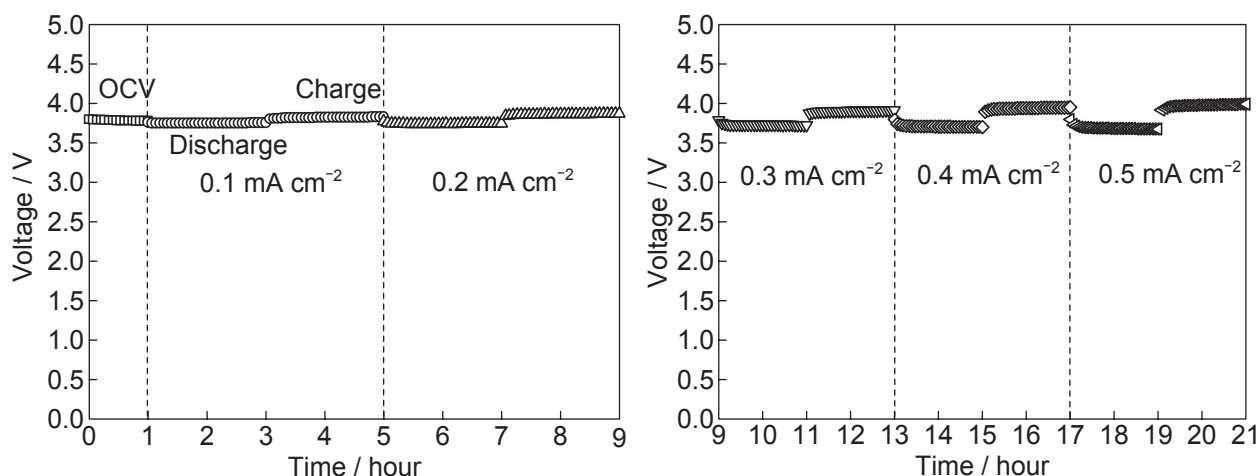


Fig. 5 Lithium electrode potential change with time for the Li / PEO₁₈LiTFSI-BaTiO₃ / LTAP / aqueous 1 M LiCl / Pt air cells at 60 °C and at various current densities. The potentials were measured with the platinum black electrode.

形式になると予想される。空気極はカーボンシートに微小な白金粒子を担持させたものを用いた。セル構成が少し異なり下記のようなものである。

Li / PEO₁₈LiTFSI-BaTiO₃ / LTAP/HOAc-H₂O-LiOAc (sat) / Pt, carbon, air

ここで電解液には酢酸 (HOAc) と酢酸リチウム (LiOAc) の混合水溶液を用いている。この水溶液を採用した理由は LTAP の安定性が向上することと、放

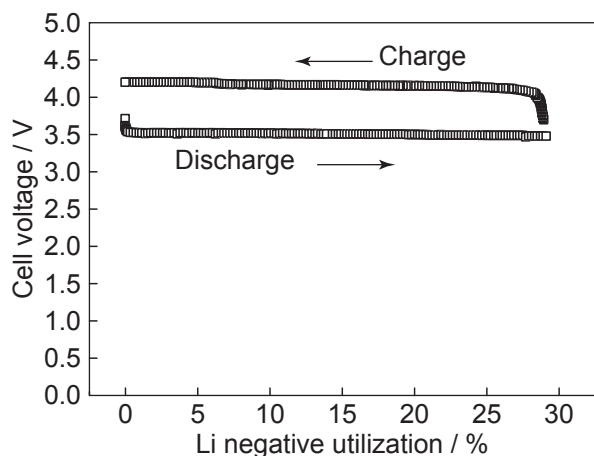


Fig. 6 Charge and discharge curves for the Li / PEO₁₈LiTFSI-BaTiO₃ / LTAP / aqueous 1 M LiCl / Pt air cell at 60 °C and 0.5 mA cm⁻², where the counter electrode was the platinum electrode with platinum black.

電生成物である水酸化リチウムを中和によって溶解させて析出を防ぐためである。セルの理論容量は約 400 mAh g⁻¹ で、実容量は約 60% の 250 mAh g⁻¹ が得られる。このセルにおける分極は LiCl 水溶液の場合よりも 100 mV ほど大きくなり、放電が 3.4 V、充電が 4.2 V で進行する。これは空気極における酸素の酸化還元過電圧が大きくなったためと推測される。しかし質量エネルギー密度は 850 Wh kg⁻¹ で十分に高い。加圧下で酢酸の蒸発を押さえた試験では、Fig. 8 に示すようにサイクル効率もすぐれており 10 回のサイクルを繰り返しても全く容量の減少は観測されない。これは水溶液系リチウム/空気電池が実用容量で可逆充放電をおこなえることを示すデータである。

6 おわりに

本稿では複合負極の話題を中心に述べたが、リチウム/空気電池の開発には他の構成部材に関する課題も山積している。たとえばセルの大型化を可能にする LTAP 膜の製造法の確立である。LTAP はセラミックスなので破損しやすく、セルの実用化に伴ってその形態を衝撃に耐えるものに変えねばならない。また、空気極の材料開発が別の重要課題としてあげられる。触媒の開発や放電生成物である LiOH の収容をどのようにおこなうか、空気電池にとって根本的な問題だが

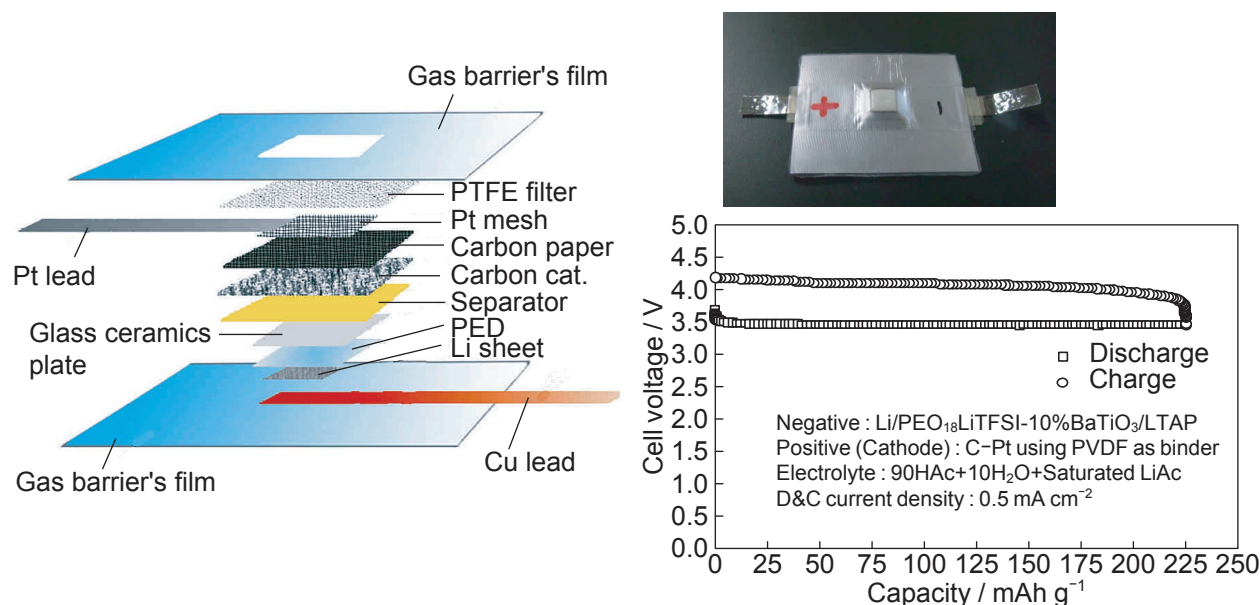


Fig. 7 Schematic diagram and prototype cell (LTAP size : 10- x 10-mm) of the proposed lithium/air system. The charge-discharge performance of the prototype cell is shown.

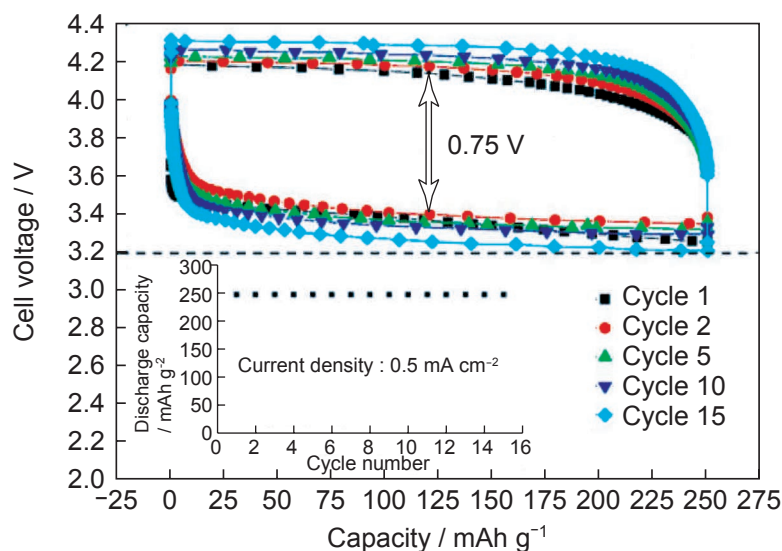


Fig. 8 Charge-discharge performance of Li/PEO₁₈LiTFSI-BaTiO₃/LTAP/HOAc-H₂O-LiOAc (sat)/carbon air cell at 0.5 mA cm⁻² and 60 °C. The amount of HOAc in the electrolyte was defined as 1 mg. The cell was sealed in a high pressure vessel with 3 atm of air to suppress evaporation of the electrolyte.

解決の方向性はまだ明確ではない。空気電池の研究において各課題は互いに独立ではなく密接に関連し相互に材料選択上の制約を課している。この点で通常のリチウムイオン電池の研究とかなり異なっている。こうした事情からリチウム/空気電池の実現には、電池システムとして成立するか否かを検討した上で研究を進めることが肝要である。

謝 辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)から委託されたLi-EADプロジェクトにおいておこわれたものであり、関係各位に感謝いたします。また、LTAP試料のご提供をいただいたOHARA社に感謝いたします。

文 献

- 1) K.M.Abraham and Z.Jiang, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1 (1996).
- 2) T. Ogasawara, A. Débart, M. Holzapfel, P. Novák, and P.G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1390 (2006).
- 3) S.J.Visco, E.Nimon, B.Katz, L.C.De Jonghe, and M.-Y.Chu, *IMLB-12*, Abstract#53, Nara (2004).
- 4) S.R.Younesi, K.Ciosek, and K.Edström, *PRiME 2008 Meeting*, Abstract#465, Honolulu (2008).
- 5) J.Fu, *J. Materials Science*, **33**, 1549 (1998).
- 6) J.S.Thokchom and B.Kumar, *Solid State Ionics*, **177**, 727 (2006).
- 7) K.Hoshina, K.Dokko, and K.Kanamura, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A2138 (2005).
- 8) N.Imanishi, S.Hasegawa, T.Zhang, A.Hirano, Y.Takeda, and O.Yamamoto, *J. Power Sources*, **185**, 1392 (2008).
- 9) T.Zhang, N.Imanishi, S.Hasegawa, A.Hirano, J. Xie, Y.Takeda, O.Yamamoto, and N.Sammes, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12**, A132 (2009).
- 10) F.Croce, G.B.Appetecchi, L.Persi, and B.Scrosati, *Nature*, **394**, 456 (1998).
- 11) T.Zhang, N.Imanishi, S.Hasegawa, A.Hirano, J.Xie, Y.Takeda, O.Yamamoto, and N.Sammes, *Electrochem. Solid-State Chem.*, **12**, A132 (2009)
- 12) R.Murugan, V.Thangadurai, and W.Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7778 (2007).
- 13) T.Zhang, N.Imanishi, Y.Shimonishi, A.Hirano, Y.Takeda, O.Yamamoto, and N.Sammes, *Chem. Commun*, **46**, 1661 (2010).
- 14) Y.Shimonishi, T.Zhang, P.Johnson, N.Imanishi, A.Hirano, Y.Takeda, O.Yamamoto, and N.Sammes, *J.Power Sources*, in press.