

## 究極の蓄電池： リチウム空気電池の研究開発

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 特命研究員  
ナノ材料科学環境拠点 運営総括室長  
リチウム空気電池特別推進チームリーダー

久保 佳実 (くぼ よしみ)



電気自動車や太陽光発電の広がりとともに蓄電池への注目が高まっています。現在主流のリチウムイオン電池は生産量が急増しコストダウンも進んでいますが、その限界もまた明らかになってきました。物質・材料研究機構では、次世代蓄電池として期待されるリチウム空気電池の研究開発を進めています。リチウム空気電池は、空気中の酸素を使うことによって格段に大きなエネルギーを蓄積することができる「究極の蓄電池」ですが、まだ多くの技術課題が残されています。本稿では、リチウム空気電池の原理を説明するとともに、これらの課題への取り組みと最近のいくつかの成果について紹介します。

### 1. はじめに

最近、世界中で電気自動車 (EV) への急速なシフトが話題になっている。100年に一度といわれる大変革は、自動運転とカーシェアリングを軸として、それと親和性の高いEVを急速に普及させることになると思われる。10年後の自動車は、今とは全く違う姿をしているであろう。運転席のないEVが買い物客を送迎する風景が当たり前になるかもしれない。その時、EVの中心を占めているのは電池とモーターであり、特に電池が全体の重量、コストそして走行距離に大きな影響を与える。

電池がEV用として脚光を浴びるようになったのはつい最近のことである。PCや携帯電話用に使われてきたリチウムイオン電池 (LIB) では、大きなEVを動かすのは至難の業だと思われていた。大きなLIBを作ることも自体が難しく、コストも数十分の一にしなければならなかったからである。2010年に発売された日産リーフは本格的なEV時代の先駆けであり、それ以来、大型LIBの市場も急速に立ち上がってきたが、走行距離とコストの点ではまだ大きな課題が残されている。ガソリン車並みの走行距離を確保するには100kWh程度のエネルギーが必要であるが、LIBの重量を計算すると現状で700 kg程度、将来的にも500 kg程度になってしまう。コストも電池だけで数百万円になる。資源的にもLIBに使われるNi、Co等のレアメタルが逼迫する可能性が指摘されている。

そこで、LIBの限界を突破する次世代蓄電池が待望されているが、その中でも「究極の蓄電池」として期

待されているのが、ここで紹介するリチウム空気電池である。リチウム空気電池は、正極活物質に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最高となる究極の蓄電池である。リチウムは最も軽い金属であるとともに最も卑な元素でもあるため、負極活物質としては理想的である。また、正極活物質である酸素は空気中から取り込めるため、この両者を組合せることによって最軽量の電池が得られることになる。その場合、電池内部の活物質はリチウム金属だけであるため、活物質に対する電池容量は3860 mAh/g、電圧 (約2.7 V) を掛けたエネルギー密度は10000 Wh/kg以上にもなる。実際の電池構成においては、他の部材の重量も加わるためこの値より小さくなるが、仮に1/10としても1000 Wh/kgとなり、現行のリチウムイオン電池 (LIB) の理論限界 (~ 250 Wh/kg) よりまだ数倍大きい。リチウム空気電池は、圧倒的に軽量で大容量な電池だといえる。図1に同容量の電池を作った場合の両者の比

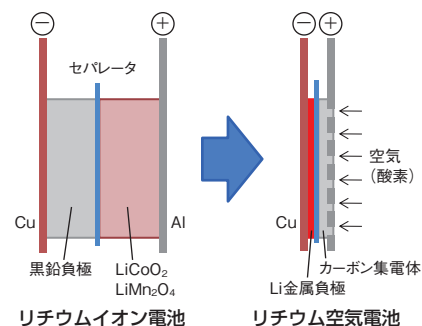


図1 リチウムイオン電池とリチウム空気電池の比較

較を概念的に示す。また、**図2**にはエネルギー密度に関する開発ロードマップを示す。

リチウム空気電池は1996年に提唱されたが、空気極（正極）反応の不安定性が大きな課題であった<sup>1, 2)</sup>。しかし最近になって、電解液の改良などによりかなり安定化したことから<sup>3, 4)</sup>、世界中で研究が活発になっている。本稿では、リチウム空気電池の動作原理を説明するとともに、研究開発の現状と今後の展望について述べる。

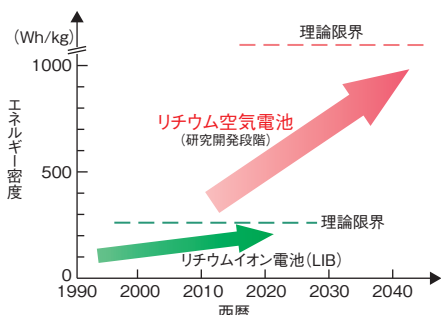
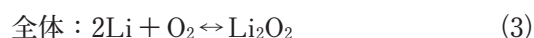
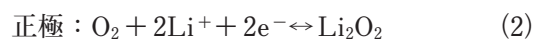


図2 リチウム空気電池のエネルギー密度

## 2. リチウム空気電池の構成と動作原理

**図3**にリチウム空気電池の概念図を示す。電池の構成はLIBと同様であり、正極と負極の間にセパレータを挟んだだけの単純な積層構造である。ただし、正極側には空気（酸素）を取り入れるための穴が開いている。また、正極には集電体として多孔質カーボンなどを用いる。放電反応では負極のリチウム金属が溶解し、それが正極側で酸素と反応して固体の過酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) を析出する。充電はこの逆反応であり、正極の  $\text{Li}_2\text{O}_2$  が分解して酸素を放出し、負極にはLi金属が析出する。正負極および全体の反応式は以下のようになる。(右向きが放電、左向きが充電)



この反応式から分かるように、リチウム空気電池はLiの酸化による自由エネルギー変化を電気エネルギーとして取り出すものである。放電生成物  $\text{Li}_2\text{O}_2$  は正極集電体の表面に析出する。そのため、電流密度を上げるには正極集電体は比表面積の大きな多孔体が望まし

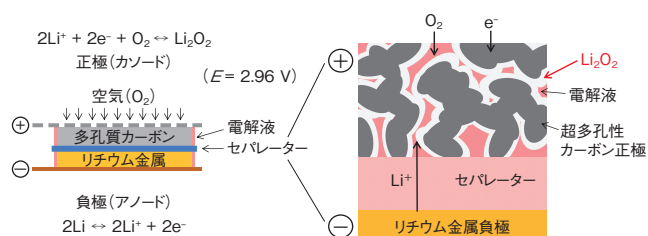


図3 リチウム空気電池の概念図

## INTRO

空気電池と聞いて何のことかと思う人は多いだろう。普通、「空気」と「電池」はなかなか結び付かないからだ。電池というのは電気を溜めるものであるが、空気の中に電気の素があるのだろうか？しかし、実は空気電池は何十年も前から存在しており、今でもコンビニに行けば補聴器用の小さな空気電池が売られている。これは亜鉛空気電池というもので、小電力で何週間も使えるのが売りであるが、充電はできない一次電池である。空気電池は空気中の酸素を使って発電するもので、エネルギー密度が非常に大きいことが特長である。これが充電できる二次電池（蓄電池）になれば、モバイル機器はもちろんのこと、今後巨大市場に発展すると思われる電気自動車（EV）や太陽電池の蓄電にも使うことができる。

そこで、二次電池化が可能なりチウム空気電池の研究が世界中で盛んになってきた。リチウムと酸素の組み合わせは電池としては最も理想的であり、重量エネルギー密度が圧倒的に大きな「究極の蓄電池」になると期待されている。また、現在主流のリチウムイオン電池と違って、ニッケルやコバルトといったレアメタルを含まないため、資源的にも安心である。日本では、数年前に立ち上がったJSTの国家プロジェクトにも取り上げられ研究開発が強化されている。その中心機関である物質・材料研究機構では、電池反応の解明や電池特性の向上を目指した基礎研究から、応用に不可欠なスタック開発まで広範な研究開発が行われている。まだ課題は多いようであるが、一日も早い実用化を期待したい。

### ナビゲーター

つくばサイエンス・アカデミー  
コーディネータ 伊ヶ崎 文和

い。また、固体の $\text{Li}_2\text{O}_2$ を十分収納するためには多孔体の空孔率は大きいほどよい。このような大表面積かつ大空孔率の超多孔体を形成できる導電材料としては、カーボンブラックやカーボンナノチューブなどのナノカーボン材料が有望である<sup>5)</sup>。

この放充電過程を放射光X線回折でその場観察すると、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 結晶相が放充電容量にほぼ比例して増大、減少しており、それ以外の副生物 ( $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ など)の回折ピークは全く観察されない<sup>6)</sup>。また、このときのカーボン正極を電子顕微鏡で観察すると、放電によって多孔体の微細空孔が析出物で埋まり、充電によって析出物が分解消滅していることがわかる。これらの結果は、リチウム空気電池の放充電反応がもたらす固体 $\text{Li}_2\text{O}_2$ の生成と分解によるものであることを明確に示している。

### 3. 充放電反応の課題と対策

とはいえ、充放電反応が完璧だというわけではない。特に充電過程では電圧が4V以上まで上がり、正極での副反応 ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ 以外のものが生成する)が顕著になるという大きな課題がある。また、リチウム金属負極では、リチウム金属が樹枝状に析出 (デンドライト成長)して劣化するという古くから知られている現象がある。この二つの課題、すなわち充電電圧 (過電圧)の上昇とリチウムデンドライトの発生が、リチウム空気電池の最大の課題であり、充放電サイクル回数が伸びない原因となっている。

充電過電圧の低減策としては、レドックスメディエーター (RM)を電解液に添加する方式が注目されている<sup>7)</sup>。RMは、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ の平衡電位より少し高い酸化還元 (レドックス) 電位 (例えば3.5 V)を有する分子あるいはイオンである。充電時にはまずRMが電気化学的に酸化されて $\text{RM}^+$ になり、次に $\text{RM}^+$ が $\text{Li}_2\text{O}_2$ を化学的に酸化分解する ( $2\text{RM}^+ + \text{Li}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{RM} + 2\text{Li}^+ + \text{O}_2$ )。これによって、充電電圧をRMのレドックス電位付近まで下げることができる。この過程で $\text{RM}^+$ は最初のRMに戻るため、RMは一種の触媒 (均一触媒)として繰り返し働くことができる。RMとしてはTTF ( $E_{\text{redox}} \sim 3.6$  V)、TEMPO ( $\sim 3.74$  V)などの有機分子系が検討されてきたが、最近ではより安定なLiI (2.9 ~ 3.55 V)やLiBr (3.5 ~ 3.9 V)も提案されている<sup>8)</sup>。われわれは最近、RMとしてLiBrを用い $\text{LiNO}_3$ と組み合わせることによって、充電電圧の低減とリチウムデンドライトの抑制の両方に効果があることを見出した<sup>9)</sup>。図4に従来電解液と新規電解液を用いた場合の比較を示す。LiBrは $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ のレドックス反応が約3.5 Vで起こるため、RMとして機能し充電電圧を3.5 V付近まで下げる。一方、 $\text{LiNO}_3$ はLi

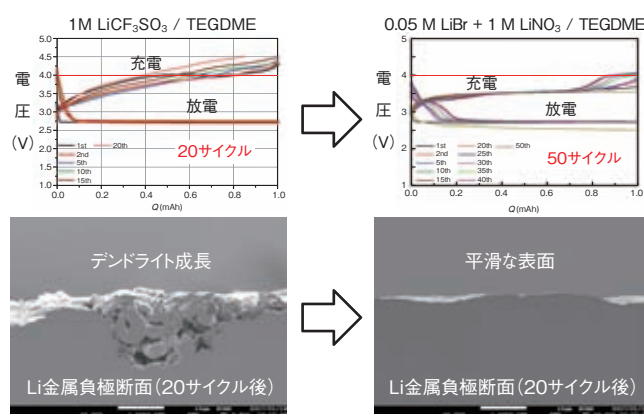


図4 電解液による充放電特性 (上) とデンドライト成長 (下) の違い。

左: 従来電解液 (1 M  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  / TEGDME), 右: 新規電解液 (0.05 M  $\text{LiBr}$  - 1 M  $\text{LiNO}_3$  / TEGDME)。

表面に薄い酸化被膜を形成 (不動態化) することによって、Li金属負極を保護する。この酸化被膜 ( $\text{Li}_2\text{O}$ )はLiイオン導電性を有するため、電池反応を阻害することなく優れたSEI (Solid Electrolyte Interphase)として機能しているのではないかと考えられる。それによって充電時のLiの析出が均一となりデンドライト発生が抑制されている可能性がある。詳細な反応機構の解明は今後の課題であるが、このLiBr- $\text{LiNO}_3$ 系電解液の効果は、充電過電圧の低減とリチウムデンドライトの抑制という当面の最大の課題を解決するための大きな手掛かりとなるものである。

### 4. セル設計とスタック開発

リチウム空気電池は構成が単純であり (図3)、容易にコインセルやラミネートセルを作ることができる。ただし、正極側には空気 (酸素)を取り入れるための穴が必要である。まさにこの点が空気電池の特徴であるが、そのために従来型のスタックを作ることができないという問題が生ずる。現行LIBは正負極を何十層も交互に積層してエネルギー密度をぎりぎりまで高めているが、この方式では正極に空気を送ることはできない。燃料電池の場合には流路を形成したバイポーラプレートが用いられるが、この方式ではエネルギー密度が低下しコスト高になってしまう。そもそも燃料電池に流路が必要となるのは、水素と酸素を分離して供給し生成水を排出するという燃料電池に特有の事情によるものであって、リチウム空気電池の場合には必ずしも必要ではない。また、蓄電池の電流密度は燃料電池に比べて2桁程度小さく、そもそも大量の空気を強制循環する必要はないのである。以上の考察から、われわれは図5に示すような「パッシブ型並列スタック」を提案した<sup>10)</sup>。その構造はLIBと同様に集電体の両面に電極を形成し、正負極を並列型に積層したものであ

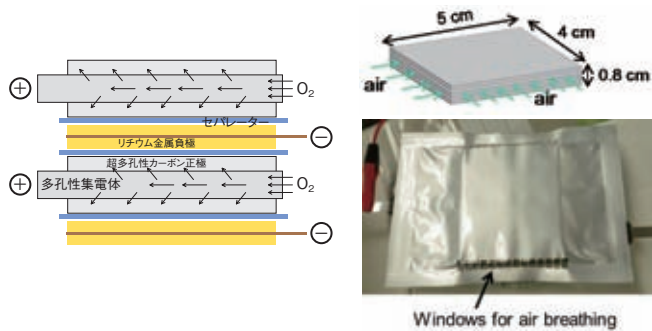


図5 パッシブ型並列スタックの概念図（左）、試作した10セルスタックの模式図と外観写真（右）

る。大きな違いは正極の集電体に通気性があるということであり、そこから空気が吸入、排出される。空気はポンプやファンによって強制的（アクティブ）に供給されるのではなく、電気化学反応のみを駆動力としてあたかも呼吸のように（air-breathing）吸排気されるのである。この方式は量産性もあり、低コスト化が可能である。

図5に開発したスタックの模式図と外観写真を示す。電極面積4 cm×5 cmのセルが8 mm厚の中に10枚積層されており（全セル面積200 cm<sup>2</sup>）、スタック自体の重量は約16 gである。このスタックをドライルーム中で測定した充放電試験の結果を図6(a)に示す。図6(b)には比較としてコインセル（セル面積2 cm<sup>2</sup>）の結果を示す。両者を比べると、スタックのセル面積はコインセルの100倍であるが、同じ電流密度で測定するとほぼ同じ充放電曲線が得られ、10数回のサイクルも可能であることが分かる。この結果は、パッシブ型並列スタックへの空気供給が十分機能していることを実証している。このサイズのスタックが駆動できれば、それを基本単位としてスケールアップすることは比較的容易である。図6のサイクル試験は小容量（0.5 mAh/cm<sup>2</sup>）で行っているが、長時間放電によって18 mAh/cm<sup>2</sup>程度の放電容量があることを確認している。その場合、スタックのエネルギー密度は600 Wh/kgに達しており、高エネルギー密度というリチウム空気電池の特徴が実用的なスタックにおいても実証されたことになる。

## 5. まとめと今後の展望

リチウム空気電池は圧倒的な重量エネルギー密度の高さが魅力であるが、実用化のためにはサイクル特性やパワー特性の向上が必要である。最大の技術課題は、充電過電圧の低減とリチウムデンドライトの抑制である。この点については、電解液の改良が効果的であることが明らかとなり、今後の研究開発の方向性が見えてきたところである。また、実用電池としては高密度なスタックが不可欠であるが、それについても基本技術は実証できたと考えている。リチウム空気電池の応

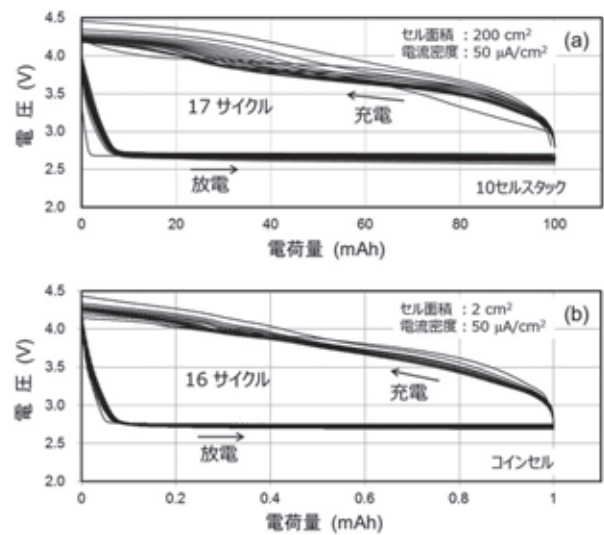


図6 10セルスタック (a) およびコインセル (b) の充放電特性

用分野としては、EVや家庭用蓄電池の他にも色々なものが考えられる。特に、軽量大容量という特徴を生かすならば、ドローンのような飛翔体は魅力的である。現在ドローンの飛行時間は15分程度であるが、リチウム空気電池が適用できれば1時間以上の連続飛行が可能になる。また、ヘッドセットのようなウェアラブルな用途も軽量性が生かせる分野である。リチウム空気電池の実用化に向けては、このような空気電池ならではの応用分野への早期適用を進めることが重要ではないかと思われる。

本研究は文部科学省委託事業ナノ材料科学環境拠点 (GREEN)、およびJST先端的低炭素化技術・特別重点領域「次世代蓄電池」(ALCA-SPRING)の支援を受けて行われた。

## 参考文献

- 1) K. M. Abraham and Z. Jiang: *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1 (1996).
- 2) G. Girishkumar, B. D. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson and W. Wilcke: *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2193 (2010).
- 3) H.-G. Jung, J. Hassoun, J.-B. Park, Y.-K. Sun and B. Scrosati: *Nature Chem.*, **4**, 579 (2012).
- 4) B. D. McCloskey, R. Scheffler, A. Speidel, G. Girishkumar and A. C. Luntz: *J. Phys. Chem. C*, **116**, 23897 (2012).
- 5) A. Nomura, K. Ito and Y. Kubo, *Sci. Rep.*, **7**, 45596 (2017).
- 6) C. Song, K. Ito, O. Sakata and Y. Kubo: *RSC Adv.*, **8**, 26293-26299 (2018).
- 7) Y. Chen, S. A. Freunberger, Z. Peng, O. Fontaine and P. G. Bruce: *Nature Chem.*, **5**, 489-494 (2013).
- 8) Z. Liang and Y.-C. Lu: *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 7574 (2016).
- 9) X. Xin, K. Ito and Y. Kubo: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 25976-25984 (2017).
- 10) Y. Kubo and K. Ito: *ECS Transactions*, **62**, 129-135 (2014).

## ご照会先

KUBO.Yoshimi@nims.go.jp