

## リチウム空気電池のエネルギー効率と寿命を大幅に改善する電解液を開発

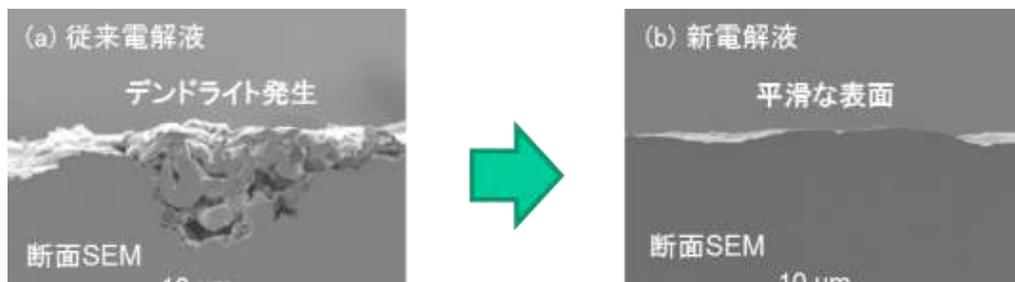
配布日時：平成29年7月31日14時  
国立研究開発法人 物質・材料研究機構

### 概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 ナノ材料科学環境拠点 リチウム空気電池特別推進チームの久保佳実チームリーダー、辛星（XIN Xing）ポスドク研究員、伊藤仁彦主幹研究員らの研究チームは、リチウム空気電池のエネルギー効率と寿命を大幅に改善する新しい電解液を開発しました。

2. 蓄電池（二次電池）は、電気自動車用電源や、太陽電池で発電された電気をためる家庭用電源として、今後急速に需要が拡大することが予測されます。二次電池の中でも、リチウム空気電池は最高の理論エネルギー密度を有する「究極の二次電池」と言われています。現状、二次電池として広く使用されているリチウムイオン電池は、蓄電容量に相当するエネルギー密度がほぼ限界に達しており、リチウム空気電池によって、蓄電容量の劇的な向上と大幅なコストダウンが期待できます。しかしながら、リチウム空気電池は、放電電圧に比べて充電電圧が高いためエネルギー効率が低く、またリチウム金属負極の寿命が短いという大きな課題がありました。

3. 今回、本研究チームでは、リチウム空気電池のエネルギー効率と寿命を大幅に改善する新しい電解液を開発しました。この電解液により、充電時に正極にかかる過剰な電圧（過電圧<sup>(1)</sup>）が、従来の1.6V以上から半分以下の約0.6Vとなり、エネルギー効率が60%程度から77%まで大きく改善しました。さらに、寿命低下の一因とされていたリチウム金属の樹枝状の析出も防止することで、従来20回以下であった充放電サイクルの寿命が50回以上まで大幅に向上しました。



サイクル試験後のリチウム金属負極の断面観察。(a) 従来電解液、(b) 新電解液

4. 今後、この成果を活用し、電気自動車や家庭用蓄電池に向けた大容量、長寿命なリチウム空気電池の早期実用化を目指していきます。

5. 本研究は、文部科学省委託事業「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム（～平成27年度）・統合型材料開発プログラム（平成28年度～）」並びにJST 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）の支援を受けて行われました。

6. 本研究成果は、ACS Applied Materials & Interfaces 誌のオンライン版にて現地時間2017年7月17日に掲載されました。

## 研究の背景

蓄電池は、電気自動車用電源として、あるいは太陽電池と組み合わせた家庭用分散電源として、今後急速に需要が拡大することが予測されます。しかし、現状のリチウムイオン電池 (LIB) は、その優れた特性にもかかわらず、蓄電容量もコストもほぼ限界に達しているという大きな課題があります。そのため、電気自動車の走行距離は限られたものとなり、家庭への普及にも妨げとなっています。この壁を突破する切り札として期待されているのが「リチウム空気電池」です。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 LIB の 5-10 倍に達する「究極の二次電池」です。これが実現できれば、蓄電容量の劇的な向上と大幅なコストダウンが期待できます。しかしながら、リチウム空気電池はまだ基礎研究の段階にあり、エネルギー効率が低く寿命が短いという大きな課題がありました。

## 研究内容と成果

リチウム空気電池の構成は、図 1 に示すように、正極 (空気極)、セパレータ、負極 (リチウム金属) を重ねて電解液を入れただけの簡単なものです。放電反応では、負極からリチウムが溶け出し、正極で酸素と反応して過酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) が析出します。充電反応では逆に、正極の過酸化リチウムが酸素とリチウムに分解し、負極にリチウム金属が析出します。

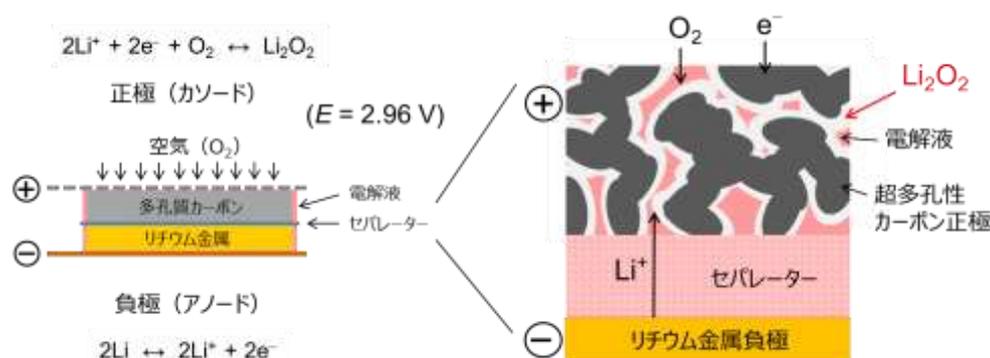


図 1 リチウム空気二次電池の概念図

ここで問題となるのが充電反応です。一つは、過酸化リチウムの分解が起こりにくいために充電電圧が高くなる (正極の過電圧が上昇する) という問題です。図 2(a) に示すように、充電電圧は通常 4.5 V 以上 (正極過電圧が 1.6 V 以上) に達します。そのため、エネルギー効率 (放電電圧 (2.7 V) と充電電圧の比) が 60% 程度と非常に低くなってしまいます。また、高い電圧は様々な好ましくない副反応を引き起こす原因にもなります。もう一つは、リチウム金属が負極に析出する際にデンドライト状 (樹枝状) になるという問題です (図 3(a))。これは、リチウム金属の寿命を著しく低下させるとともに短絡事故の原因にもなる重大な問題ですが、まだ根本的な解決策は見つかっていません。以上二つの課題は、リチウム空気電池の実用化を阻む最大のボトルネックであるといえます。

今回、本研究チームでは、これら二つの課題を同時に解決することができる新たな電解液を開発しました。その電解液は支持塩として臭化リチウム ( $\text{LiBr}$ ) と硝酸リチウム ( $\text{LiNO}_3$ ) を含む混合電解液で、それによって充電電圧が約 3.5 V (正極過電圧としては従来の半分以下の約 0.6 V) まで低下し、エネルギー効率の値も 77% まで大幅に向上しました (図 2(b))。この結果は、臭素イオンの酸化還元反応に基づく「レドックスメディエーター<sup>(2)</sup>」効果によるものと考えられます。

また負極側でも、図 3(b) に示すように、リチウム金属のデンドライト発生が全く起こっていないことが確認されました。リチウム金属の表面は極薄の酸化リチウムの保護膜に覆われており、それを通して一様なリチウム金属の析出が起きているのではないかと推測されます。これは、硝酸リチウムと臭化リチウムの相乗効果であると考えられます。

以上の正負極両面での効果により、従来 20 回以下であった充放電サイクルの寿命が 50 回以上まで大幅

に向上しました。また、充放電サイクル中に起こる副反応の量も、従来に比べて 1/10 以下に減少していることが確認されました。

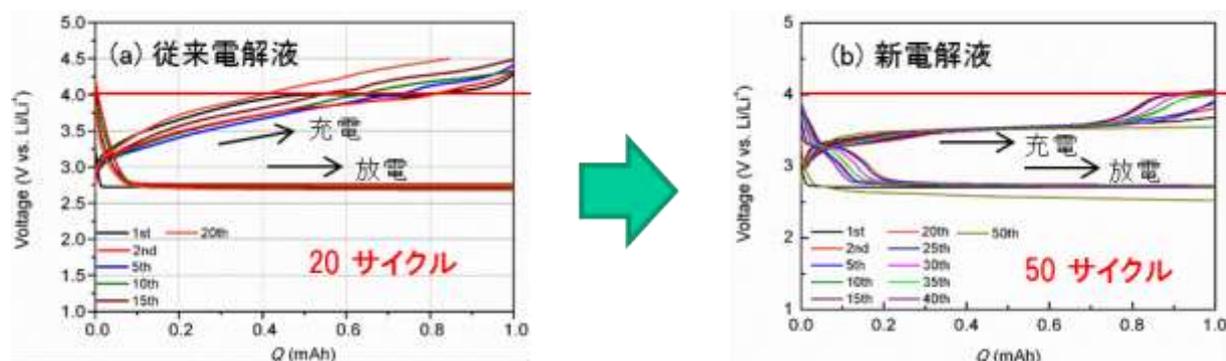


図2 リチウム空気電池の充放電サイクル特性。(a) 従来電解液、(b) 新電解液

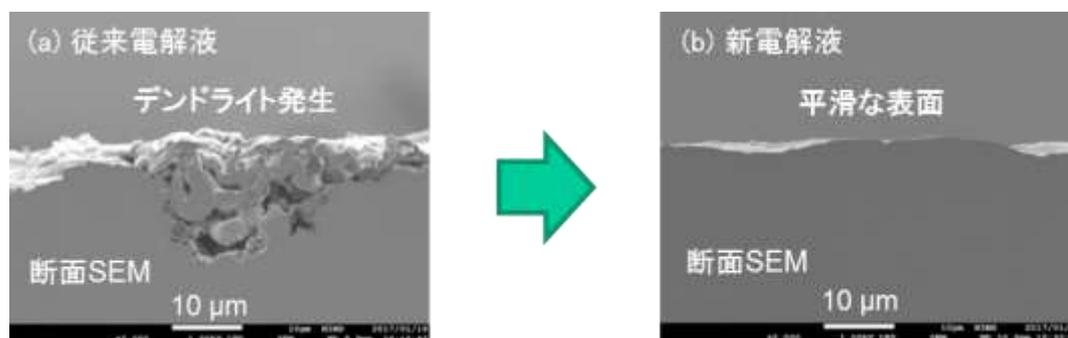


図3 リチウム金属負極のサイクル試験後の断面SEM観察。(a) 従来電解液、(b) 新電解液

### 今後の展開

今回の成果により、リチウム空気電池の最大の課題である「高い充電電圧」(正極過電圧)とリチウム金属負極の「デンドライト発生」の問題が、いずれも解決できるという見通しが得られました。今後、メカニズムの詳細な理解を進めるとともに、電解液組成を含めた各種条件の最適化を図り、電気自動車や家庭用蓄電池に向けた大容量、長寿命なリチウム空気電池の早期実用化を目指していきます。

### 掲載論文

題目：Highly efficient  $\text{Br}^-/\text{NO}_3^-$  dual-anion electrolyte for suppressing charging instabilities of  $\text{Li-O}_2$  batteries

著者：Xing Xin, Kimihiko Ito, Yoshimi Kubo

雑誌：ACS Applied Materials & Interfaces

掲載日時：2017年7月17日

## 用語解説

(1) 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、実際には様々な障害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。リチウム空気電池の理論電圧は約 2.9V であるため、放電の過電圧は 0.2V と比較的小さいが充電の過電圧が大きいことが課題である。

(2) レドックスメディエーター：電解液中に酸化還元種が存在すると、充電反応を媒介する可能性がある。リチウム空気電池の充電反応は過酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) の電気化学的な酸化分解であるが、 $\text{Br}^-$ が存在すると 3.5 V 付近で  $\text{Br}^-$ が  $\text{Br}_3^-$ に電気化学的に酸化され、それが  $\text{Li}_2\text{O}_2$ を化学的に酸化分解する（自身は還元されて  $\text{Br}^-$ に戻る）という反応が起こる。結果として、充電電圧は 3.5 V まで低下したことになる。このように、自身の酸化還元（レドックス）反応によって他の反応を媒介する化学種をレドックスメディエーターという。

## 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 エネルギー・環境材料研究拠点 ナノ材料科学環境拠点 リチウム空気電池特別推進チーム

チームリーダー 久保 佳実（くぼ よしみ）

E-mail: KUBO.Yoshimi@nims.go.jp

TEL: 029-860-4773

URL: <http://www.nims.go.jp/GREEN/research/lithiumairbattery.html>

（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@ml.nims.go.jp](mailto:pressrelease@ml.nims.go.jp)