

整理番号	H28-J-096	報告者氏名	野村 晃敬
------	-----------	-------	-------

研究課題名：超高容量なリチウム空気電池セルの大気運転を実現する空気精製膜の開発

<代表研究者> 機関名：物質・材料研究機構 職名：研究員 氏名：野村 晃敬

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

自動車のEV化や再生可能エネルギーの普及には莫大な量のエネルギーを極めて低コストに貯蔵し、安定かつ安全に利用できる蓄電池が必要である。そのためには現在比較的高容量とされるリチウムイオン電池を凌駕するエネルギー密度を有する電池が必要とされている。リチウム空気電池は、リチウム金属の空気酸化によるエネルギーを電気として取り出すものであり、理論上はリチウムイオン電池の半分以上のコストで10倍超のエネルギー密度をもった蓄電池セルを開発しうる。しかし、現状のリチウム空気電池セルからはリチウムイオン電池を上回るセル容量を実現することは困難である。これに対して研究代表者は、シート状のカーボンナノチューブ (CNT) をリチウム空気電池正極(空気極)に用いることで、リチウムイオン電池の7-8倍相当の放電量を引き出した。本研究では、CNTシート空気極の適用によりなぜセル容量が伸びるのか明らかにすると同時に、現状で乾燥した純酸素下における充放電に限られているリチウム空気電池セルの使用を大気環境下でも使用できるようにするため、セルの充放電運転に障害となる大気中の水分と二酸化炭素を遮断しつつ空気のセルへの供給が可能なガス分離膜の作成を検討した。

その結果、CNTシート空気極では放電中にシート自体が膨張し、放電反応によって生成するリチウム酸化物の大量析出が可能になることで放電量を伸ばしていることが判明し、放電量としてはほぼ際限なく増やすことが可能で、リチウム金属負極が枯渇するまで放電することが分かった。大気中の充放電運転を可能とするガス分離膜は、リチウム空気電池セルの吸湿性が極めて高く、充放電試験に耐えうる水/酸素ガスの分離膜を設計することは現状で困難であることが分かった。大気環境下での充放電運転の実現に向けては、まず低露点における湿度がどのようにリチウム空気電池セルを腐食し充放電特性に影響を与えるかを明らかにすることが先であると考え、低露点加湿システムを立ち上げ、低露点の酸素ガスを供給した状態でリチウム空気電池セルの充放電試験を行った。その結果、-40℃ d.p.では乾燥環境下 (~70℃ d.p.) とほぼ変わらず放電量を引き出せることが分かった。今後、低露点環境における放電生成物の解析や他露点での充放電特性についても検討を行い、充放電運転における湿度の影響を明確にした上でガス分離膜の開発を進める予定である。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

論文発表

- (1) **Akihiro Nomura**, Kimihiko Ito, Yoshimi Kubo “CNT Sheet Air Electrode for the Development of Ultra-High Cell Capacity in Lithium-Air Batteries” *Scientific Reports* (Springer Nature) 7, 45596, 2017 (10.1038/srep45596)

寄稿

- (2) **野村晃敬**、久保佳実 「リチウム空気電池用のカーボンナノチューブ空気極の開発」『次世代二次電池部材の研究開発最前線』第9章第8節 2018年1月発行予定（株式会社エヌ・ティー・エス）監修 境哲男
- (3) **野村晃敬**、久保佳実 「カーボンナノチューブ空気極による超高容量リチウム空気電池の開発」 クリーンエネルギー 2017年9月号 テクニカルレポート E1706-05（日本工業出版）

学会発表

- (4) ○**Akihiro Nomura**, Kimihiko Ito, Yoshimi Kubo “CNT Sheet Air Electrode for Developing Ultra-High Cell Capacity in Lithium-Air Batteries” EIC2017 (2017 International Workshop on Electrified Interfaces for Energy Conversions), P-25, Kanagawa, Japan (湘南国際村センター), May, 2017 (ポスター).
- (5) ○**野村晃敬**、伊藤仁彦、久保佳実「カーボンナノチューブ空気極による超高容量リチウム空気電池セルの開発」第57回電池討論会、1I23、幕張メッセ、2016年11月（口頭）
- (6) ○**野村晃敬**、伊藤仁彦、久保佳実「CNTシート空気極によるリチウム空気電池セルの超高容量化メカニズムの検討」2017年電気化学秋季大会、2J09、長崎大学文教キャンパス、2017年9月（口頭）
- (7) ○**野村晃敬**、伊藤仁彦、久保佳実「CNTシート空気極を用いた超高容量リチウム空気電池セルの開発」第58回電池討論会、1H08、福岡国際会議場、2017年11月（口頭）

雑誌記事掲載

- (8) 月刊ビジネスアイ エネコ 地球環境とエネルギー 2017年9月号「第42回未来の扉 Li空気電池、蓄電容量はLiイオン電池の15倍！ カーボンナノチューブ・シートを使い高容量化」(日本工業新聞社 馬場 隆)
- (9) NIMS プレスリリース 2017年4月 「カーボンナノチューブ空気極により超高容量リチウム空気電池を開発 ～リチウムイオン電池の15倍！ 電気自動車でガソリン車並の走行距離実現へ前進～」(物質・材料研究機構 広報室)
- (10) ニュートン 2017年7月号 「リチウムイオン電池の約15倍長持ちする電池を開発 ～カーボンナノチューブとリチウムだけの単純な構造で、格段に長持ちする電池ができるかもしれない～」(ニュートンプレス 三ツ村崇志)
- (11) 日経エレクトロニクス 2017年2月号 「ポストLiイオン電池、急加速 原稿技術の寿命は、あと5年 第二部:技術動向」(日経BP社 野澤 哲生)

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

研究の目的とこれまでの経過

自動車の電動化や再生可能エネルギーの積極的な利用に向けた社会的要請から、巨大なエネルギーを低コストで、安定かつ安全に貯蔵できる蓄電池が期待されている。電気自動車が圧倒的に普及するには、ガソリン駆動車に匹敵する航続距離が要求されるが、それには500 Wh/kg程度以上のエネルギー密度をもつ蓄電池が必要とされる。ところが現在、比較的高容量な電池として普及しているリチウムイオン電池のエネルギー密度は100 Wh/kg程度、理論上の限界も200-300 Wh/kg程度である。そのため、リチウムイオン電池をいくら改良してもガソリン車の航続距離を上回る電気自動車を開発することは不可能とされている。また、コバルト等の希少金属を電極材料として必要とするリチウムイオン電池はコスト的にも不利であり、太陽光や風力発電といった再生可能エネルギーを貯蔵しておくための蓄電池としては活用しにくい。これらの理由から、リチウムイオン電池とは異なるまったく新しい電気化学に基づいた蓄電池が必要である。

リチウム空気電池は、リチウム金属の空気酸化により放出されるエネルギーを電力として取り出す電池である。そのエネルギー密度は、理論上は構成しうるあらゆる蓄電池の中でも最大であり（～3,600 Wh/kg）、リチウムイオン電池よりも極めて高容量な蓄電池の開発が期待できる。また、そのセル構造は、リチウム金属と多孔質カーボンを、セパレータをはさんで重ねただけのもので、稀少元素も必要としないことから、蓄電池の圧倒的な低コスト化も期待できる（図1）。ところが実際に作成されたリチウム空気電池セルからは、理論上期待できるほどの大きな容量を取り出すことは困難である。その主な原因が、放電中における多孔質カーボン正極（空気極）の「目詰まり」である。すなわち、リチウム空気電池では放電中にリチウム酸化物（通常は過酸化リチウム）が生成し、空気極に析出・堆積していくが、このリチウム酸化物が絶縁性の固体のため、放電が進むにつれて空気極の導電性は失われ、酸素の供給と拡散ができなくなる。そのため、リチウム金属から電子を取り出しきる前に、空気極において放電反応が停止してしまうためである。実際に高容量なリチウム空気電池セルを作成するには、目詰まりなく大量のリチウム酸化物の析出を可能にする空気極を開発する必要がある。

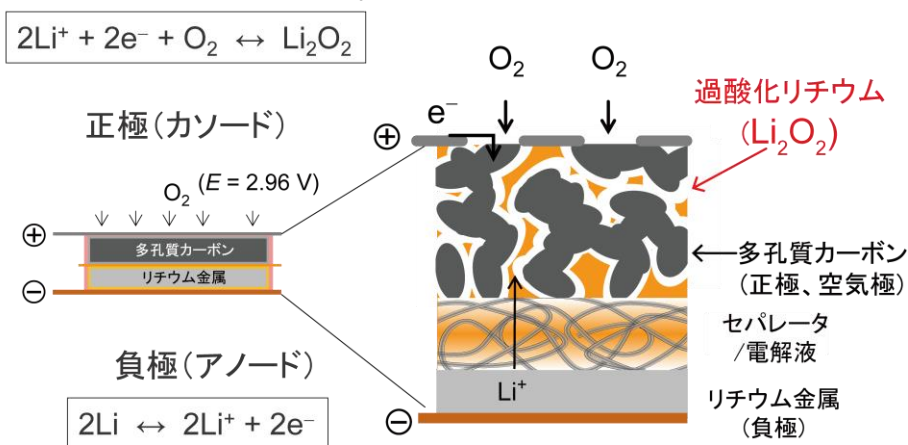


図1 リチウム空気電池の構造と仕組み。リチウム金属が負極となり、放電中はリチウムイオンと電子を放出する。正極では、リチウムイオン、酸素、電子が反応してリチウム酸化物（過酸化リチウム）が析出する。この正極は、空気中の酸素を取り込んで利用するため、空気極とも呼ばれる。

その中で研究代表者は、多孔質カーボン空気極にカーボンナノチューブ（CNT）を用いることで、リチウムイオン電池よりも7-8倍、従来のリチウム空気電池よりも2-3倍大きい容量をもったリチウム空気電池セルの作成に成功した。本研究では、まず①CNTシート空気極の適用によりなぜ容量が増加するのか検討し、次に実用に耐える電池開発に向けてリチウム空気電池の大気中での使用を想定し②大気環境下における充放電運転に必要なセル設計（空気精製膜）を検討した。

研究の結果と考察

①CNT シート空気極によるリチウム空気電池セルの高容量化

CNT は繊維状のナノカーボンで、一般的にチューブ径が細く、長いものほど、柔軟かつ強靱で扱いやすいシート状電極に加工できる。CNT シートは CNT が凝集した束(バンドル)が不織布状に重なっており、そのすき間にリチウムイオンと酸素が拡散し、リチウム酸化物が堆積する。本研究においては、単層 CNT(直径 2 nm)から CNT シートを作成し、これを空気極に用いてリチウム空気電池セルを組み立てた。作成したリチウム空気電池セルは、現行のリチウムイオン電池($\sim 2 \text{ mAh/cm}^2$)の 15 倍大きな、極めて高い放電容量($\sim 30 \text{ mAh/cm}^2$)を達成し、また充電も可能なことが分かった(図 2)。その容量はこれまでに報告されている高容量リチウム空気電池セル($< \sim 10 \text{ mAh/cm}^2$)と比較しても、3 倍ほど大きな値であり、セルのスタック設計によって 1500 Wh/kg 程度のエネルギー密度をもつ蓄電池が見込めるものである。このような大容量放電の結果、CNT シートには大量のリチウム酸化物(過酸化リチウム)が析出したが、これらは充電によって分解し、CNT シートは元の状態に戻ることも分かった(図 3)。つまりこのセルが二次電池として充放電可能であることを意味している。

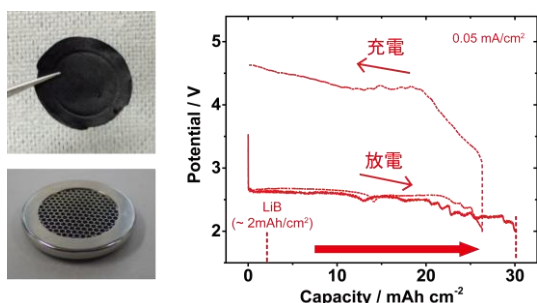


図 2 CNT シート(左上)と、それを空気極に用いて組み立てたコイン型リチウム空気電池セル(左下)。セル上面に空気を取り込む孔があけてある。組み立てたセルの充放電カーブ(右)。リチウムイオン電池(LiB)セルは電極面積あたり 2 mAh/cm^2 程度の放電量が限界だが、CNT シート空気極のリチウム空気電池セルは 30 mAh/cm^2 まで放電できる。

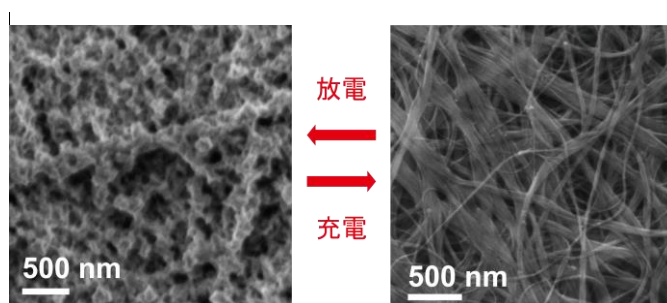


図 3 充放電後の CNT シート空気極。放電後は CNT バンドルにリチウム酸化物が付着し(左)、充電により分解され消失する(右)。

このような大容量の充放電は、放電・充電反応による空気極上のリチウム酸化物の堆積・分解に合わせて、CNT シートが膨張・収縮することによって可能となったものである。リチウム空気電池では空気極におけるリチウム酸化物の析出量・分解量が、そのままセルの放電量・充電量といえることができる。このため、電極として膨張しない従来の多孔質カーボン空気極では、空気極内のすき間の体積によって析出しうるリチウム酸化物の最大量が規定されてしまう。ところが、空気極自体がリチウム酸化物の析出によって膨張するならば、そのような制限はなく、リチウム金属が残っている限りいつまでも放電できることになる。実際に CNT シート空気極がセルの放電・充電によって膨張・収縮の様子も確認し、また、リチウム金属負極がほぼなくなるまで放電が続くことが分かった。リチウム空気電池セルの巨大容量充放電は、柔軟かつ強靱な CNT シート空気極ならではの特徴と考えることができ、その成果について投稿論文(A. Nomura, et al *Scientific Reports* 7, 45596, 2017)において報告した。

②大気環境下における充放電運転に必要なリチウム空気電池セルの設計

①の成果から、従来より極めて高容量なリチウム空気電池セルを作成できることが分かった。しかしその充放電は乾燥した純酸素下(露点 $-70\text{ }^{\circ}\text{C d.p.}$)における試験に限ったものである。実用に耐えるリチウム空気電池を開発していくためには、大気環境下において充放電可能である必要がある。大気中における充放電については、大気に含まれる水分と二酸化炭素によるリチウム金属負極と放電生成物である過酸化リチウムの腐食が問題となるが、実際に大気環境下における充放電試験の検討は現段階でほとんど行われていない。そこで①により開発した CNT シート空気極を用いた高容量セルを実験室の大気環境下(相対湿度 50%、露点 $\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C d.p.}$)で放電させて見たところ、電圧は急速に低下し、ほとんど放電量は得られなかった。また放電試験後のセルを解体したところ、リチウム金属負極は灰白色化し、ほとんど全てが水酸化リチウムに変質していることが確認された。すなわち、リチウム空気電池セル自体の吸湿性が極めて強く、セルに取り込む空気に含まれる水分をコントロールしない限り大気環境での充放電運転は不可能であることが分かった。リチウム空気電池セルに取り込まれる水分をカットすべく、疎水性の PVDF(ポリフッ化ビニリデン)とガス透過性のある多孔性シリカを混合したガス透過膜(図 4)を作成し、リチウム空気電池セルの空気孔部分に貼り付けて充放電試験を試みたが、セルの吸湿性が極めて強く、リチウム金属負極の灰白色化(水酸化リチウムへの変質)を抑えることができず、通常の疎水ガス分離膜を取り付けただけでは大気環境下での充放電運転は困難であることが分かった。

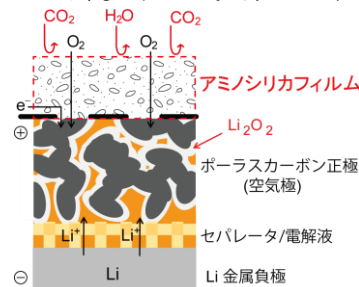


図4 多孔性シリカを含有させたPVDF膜の空気孔貼り付けイメージ。疎水性PVDF膜により空気中の水分吸収を抑制すると同時に、膜内に分散させたアミノシリカのメソポアを通じて酸素を透過させ、二酸化炭素はアミノシリカ表面に吸着される。

以上の経緯から、ガス分離膜の開発とセルへの貼り付けによる大気中充放電へのアプローチを一旦中断し、まず湿潤環境においてリチウム空気電池セル内部でどのような変化がおり、それによってセルの充放電挙動がどのように影響されるのか調べることにした。リチウム空気電池セルの充放電運転にはどの程度まで湿度を抑える必要があるのか確認するためである。リチウム空気電池セルに供給する酸素ガスについて、低露点で湿度をコントロール可能なシステム(低露点加湿システム、図 5)を独自に設計し、充放電環境における湿度の制御を行った。このシステムにより露点 $-40\text{ }^{\circ}\text{C d.p.}$ の加湿酸素ガスを供給しリチウム空気電池セルの放電試験を行ったところ、乾燥した純酸素下($-70\text{ }^{\circ}\text{C d.p.}$)と同様の放電電圧(2.65 V)を示し、放電の継続が可能であることが示された。今後、セルに供給する酸素ガスの露点(湿度)を制御し充放電試験を行うことで、リチウム空気電池の充放電運転にはどの程度の露点制御が必要であるのか確認し、それに向けたガス分離システムの開発につなげていく予定である。

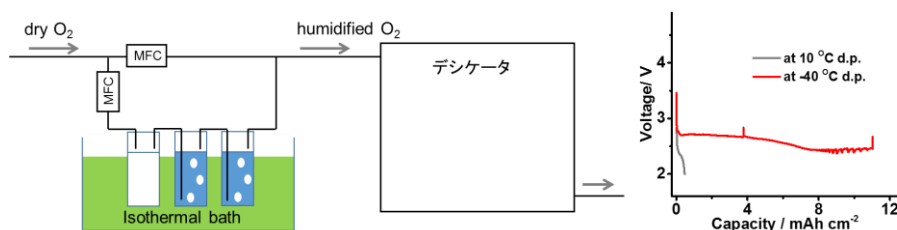


図 5 (左) 低露点加湿システム。乾燥酸素と水槽バブリングで加湿した酸素を任意に割合で混合し、露点を調節した酸素ガスをセルの充放電試験を行うチャンバー(デンケーター)に供給する。(右) 大気中($10\text{ }^{\circ}\text{C d.p.}$)で放電させたセルは急速に電圧低下しほとんど放電量が得られないのに対して(灰線、 0.5 mAh/cm^2)、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C d.p.}$ では 10 mAh/cm^2 以上放電する。