

# カーボンナノチューブ空気極による 超高容量なリチウム空気電池

SATテクノロジー・ショーケース2018

## ■ はじめに

自動車のEV化や再生可能エネルギーの普及のため、蓄電池にはこれまでにない圧倒的な高容量化と低コスト化が求められています。現在、比較的エネルギー密度の高い蓄電池として、リチウムイオン電池が普及しています。しかし、ガソリン車と同等かそれ以上の航続距離をもつ電気自動車を作るには、現在のリチウムイオン電池より5-10倍以上大きなエネルギー密度が必要です。また、風力や太陽光発電のような出力不安定な電源を安定に利用するには、大量の電力を貯蔵できる安価な蓄電池が必要です。ところがリチウムイオン電池のエネルギー密度は、原理上現在の2-3倍が限度で、それ以上増やしようがありません。また、リチウムイオン電池は電極材料としてコバルトのような希少金属を大量に必要とするため、さらなる低コスト化も難しいのが現状です。そのため、まったく新しい電気化学に基づいた高容量蓄電池の開発が必要とされています。

リチウム空気電池は、構成しうるあらゆる蓄電池の中でも最高の理論エネルギー密度をもっています。このため従来よりも極めて高容量な蓄電池の開発が期待できます。また、そのセルの構造は、リチウム金属とカーボンを、セパレータを挟んで重ねただけのもので、希少な元素も必要としません(図1)。このため、リチウムイオン電池よりも極めて低いコストでのセル作成が可能です。我々は、高容量かつ低コストで、実用に耐えるリチウム空気電池を実現すべく研究・開発を行っています。

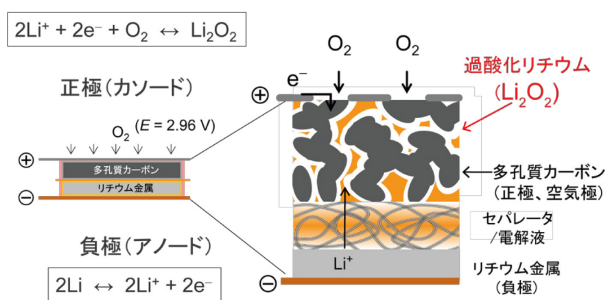


図1 リチウム空気電池の構造と仕組み。

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。

## ■ 活動内容

### 1. リチウム空気電池とは

リチウム空気電池では、リチウム金属が空気酸化する際に放出するエネルギーを電気として取り出します。リチウム金属は全ての金属の中でも最も軽く、かつ、最もイオン化して電子を放出しやすい性質をもっています。また、リチウム金属の酸化に必要な酸素は大気中から取り込んで利用するため、セルに組み込む必要がありません。このためリチウム空気電池は極めて軽く、原理上はリチウムイオン電池の10倍超のエネルギー密度をもっています。すなわち、同じ大きさのセルと比較して、リチウムイオン電池の10倍超の容量をもつセルを作成しうることになります。

ところが実際にリチウム空気電池セルを組み立てても、それほど大きな容量にはなりません。その主な原因はカーボンの空気極にあります。リチウム空気電池では、放電中にリチウム金属から放出されたリチウムイオンが空気極に移動して酸素と反応します。その際に、リチウム酸化物(主に過酸化リチウム)が空気極に堆積していきます(図1)。空気極は、電子がよく流れるように導電性のカーボンから構成され、リチウムイオンと酸素がよく拡散できるようにスカスカな構造をしています。しかし、空気極に堆積する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、スカスカな構造も目詰まりしてしまいます。そのため、リチウム金属から電子を取り出さる前に、空気極において放電反応がストップしてしまいます。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まず開発する必要があります。

### 2. 空気極の開発

空気極を構成する材料の条件は、電極として十分な導電性があり、スカスカな構造を作れること、それらに加え、電極への加工が容易で経済的な見込みがある必要があります。そのような材料としては、ナノスケールの構造をもつカーボン材料、具体的には、多孔質カーボン、グラフェン、カーボンナノチューブ(CNT)にほぼ限られます。

このうち、多様な細孔構造をもち、その調整も容易な多孔質カーボンの空気極からは、比較的小さい容量に限れば非常に大きな放電容量効率、すなわち、より少ないカーボン量でより大きな容量が得られるようになってきています。ところが、多孔質カーボンは粉末材料のため、空気極に積載できるカーボン量には制限があります。そのため、セル全体でリチウムイオン電池を超える放電容量を得るの

代表発表者 野村 晃敬 (のむら あきひろ)

所属 物質・材料研究機構

エネルギー・環境材料研究拠点

問合せ先 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

TEL: 029-860-4977 FAX: 029-860-4984

e-mail: NOMURA.Akihiro@nims.go.jp

■キーワード: (1)リチウム空気電池  
(2)超高容量蓄電池  
(3)カーボンナノチューブ

■共同研究者: 伊藤 仁彦(物質・材料研究機構)  
久保 佳実(物質・材料研究機構)

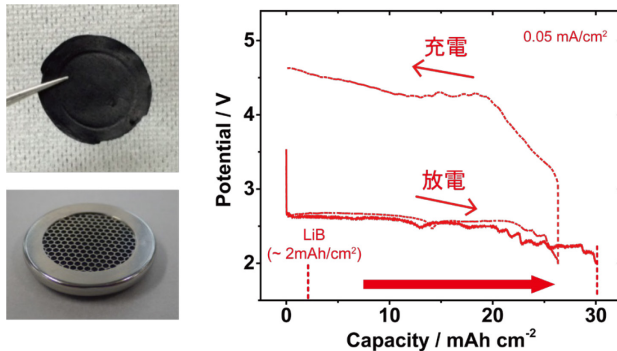


図2 CNTシート(左上)と、それを空気極に用いて組み立てたコイン型リチウム空気電池セル(左下)。セル上面に空気を取り込む孔があげてある。組み立てたセルの充放電カーブ(右)。リチウムイオン電池(LiB)セルは電極面積あたり2 mAh/cm<sup>2</sup>程度の放電量が限界だが、CNTシート空気極のリチウム空気電池セルは30 mAh/cm<sup>2</sup>まで放電できる。

は容易ではありません。一方でCNTは、そのみで電極に加工できるため、積載できるカーボン量にはほぼ制限はありません。しかし非常に凝集しやすい性質をもつため、CNTをうまく分散させて空気極として機能する電極を調整することは困難です。

我々は、どちらのカーボンについても、いかに高性能なリチウム空気電池空気極とするか研究しています。今回その中でも、CNTを用いた空気極がリチウム空気電池セルの高容量化にとりわけ有効にはたらくことが分かりました。

## 2. カーボンナノチューブ空気極による高容量化

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ます。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ことになります。このようなCNTシートを空気極に用いてリチウム空気電池セルを組み立てると、現行のリチウムイオン電池の15倍ほど大きな、極めて高い放電容量を達成できることが分かりました(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と比較しても、3倍ほど大きな値です。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)が析出しますが、これらは充電によって分解し、元の状態に戻すことも可能でした(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ます。

このような大容量放電は、放電・充電による空気極への

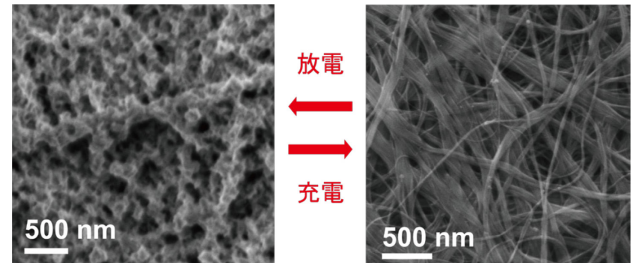


図3 充放電後のCNTシート空気極。放電後はCNTバンドルにリチウム酸化物が付着し(左)、充電により分解され消失する(右)。

リチウム酸化物の堆積・分解に合わせて、CNTシートが膨張・収縮できることが主な要因になっています。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・充電量ということができません。このため膨張しえない通常の空気極では、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います。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となります。実際にCNTシート空気極がセルの放電・充電によって膨張・収縮する様子も確認しています。これは柔軟かつ強靱なCNTシート空気極ならではの特徴と考えることができます。

## 3. 実用に耐えるリチウム空気電池の開発に向けて

柔軟で強靱なCNTシートを空気極に用いることで、リチウム空気電池を大幅に高容量化させることができました。しかし充電電圧と放電電圧の差が大きく、充放電効率の点では十分とはいえません。また、充放電できるサイクル数にも制限があり、実用的な蓄電池というにはまだ難があります。その一方で、リチウム金属や電解液にある工夫をすることで、充放電効率や充放電サイクル数を飛躍的に向上させることも可能になりつつあります。我々は、空気極に加え、リチウム空気電池を構成する部材を複合的に検討していくことで、実用に耐える高容量・低コストなリチウム空気電池を開発できると考えています。

### ■ 関連情報等(特許関係、施設)

**文献** A. Nomura, K. Ito, Y. Kubo *Scientific Reports* 7, 45595, (2017).

**雑誌記事** 日経エレクトロニクス 2017年2月号、ニュートン 2017年7月号、月刊ビジネスアイ エネコ 2017年9月号