

解説

## リチウム酸素二次電池の電極界面化学

(株)豊田中央研究所 Hase Yoko 長谷 陽子\*<sup>1</sup>  
大阪大学 Nishioka Kiho 西岡 季穂\*<sup>2</sup>、Nakanishi Shuji 中西 周次\*<sup>3</sup>

\*<sup>1</sup>フロンティア研究領域 主任研究員  
〒480-1192 愛知県長久手市横道41-1

☎0561-71-7897

\*<sup>2</sup>大学院基礎工学研究科・博士後期課程

\*<sup>3</sup>太陽エネルギー化学研究センター 教授

〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町1-3

☎06-6850-6699

### はじめに

リチウム酸素二次電池(リチウム酸素電池)は、すべての二次電池の中で最も理論エネルギー密度が高い「究極の二次電池」である<sup>1)</sup>。一般的なリチウム酸素電池は、多孔性炭素材料を正極に、リチウム金属を負極に用い、これらを分離するセパレータとリチウムイオン伝導性の有機電解液からなる構造をしている。正極活物質に酸素を用いることで電池の質量が小さくなり高エネルギー密度となるとともに、コストを抑えることができることも特徴の1つである。また、負極活物質であるリチウム金属は、あらゆる金属の中で最も軽く、高いエネルギー密度と最も卑な酸化還元電位を有するため、高容量電池の実現には理想的な負極材料である。このような特徴を有するリチウム酸素電池には、現行のリチウムイオン電池を大きく超える高いエネルギー密度を備えた電池性能が期待される一方で、実用化に至るには多くの課題があるのが現状である。「究極の二次電池」を実現するための課題を本質的に克服するには、電池の構造や、電解液、セパレータ、電極といった電池材料の研究開発と並行して、電極反応素過程の基礎理解を通した原理的ブレークスルーが重要である。現在のリチウム酸素電池の課題の1つとして、期待される高いエネルギー密度に達していないことが挙げられる。本稿ではこの課題に対する最近の研究

動向を解説したのち、放電反応の経路や活性の支配因子である電極表面組成と電極電位に着目した我々の研究について紹介する。

### リチウム酸素電池の放電反応

電池の高エネルギー密度化には、放電時の過電圧の抑制と電池容量(放電容量)の向上が必要である。リチウム酸素電池の場合、過電圧と放電容量の両方の電池特性に正極反応が強く影響する。現在広く受け入れられている放電時の正極反応機構を図1に示した<sup>2)</sup>。まず、正極上で一電子還元された酸素と電解液中のLi<sup>+</sup>イオンが結合して、反応中間体である超酸化リチウム(LiO<sub>2</sub>)が生成する(式1)。その後、「溶液経路」と「表面経路」という2つの異なる反応経路を経て過酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)が生成し、正極表面に析出する。Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は絶縁体の化合物で、電池に用いられる電解液にほとんど溶解しないことから、Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>による電極表面の閉塞をいかに抑制するかが高エネルギー密度化のために重要となる。

ここで鍵となるのは、溶液経路と表面経路の違いがLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の析出状態に及ぼす影響である。図1に示すように、(式1)で生成したLiO<sub>2</sub>は表面吸着種(LiO<sub>2</sub><sup>\*</sup>)と溶存種(LiO<sub>2</sub><sup>s</sup>)との平衡状態にあるとされている(式2)。溶液経路では、溶存種LiO<sub>2</sub><sup>s</sup>の不均化反応(式3)によりLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が電極表面に三次元的に成長するため、電極表面は閉塞されにくい。

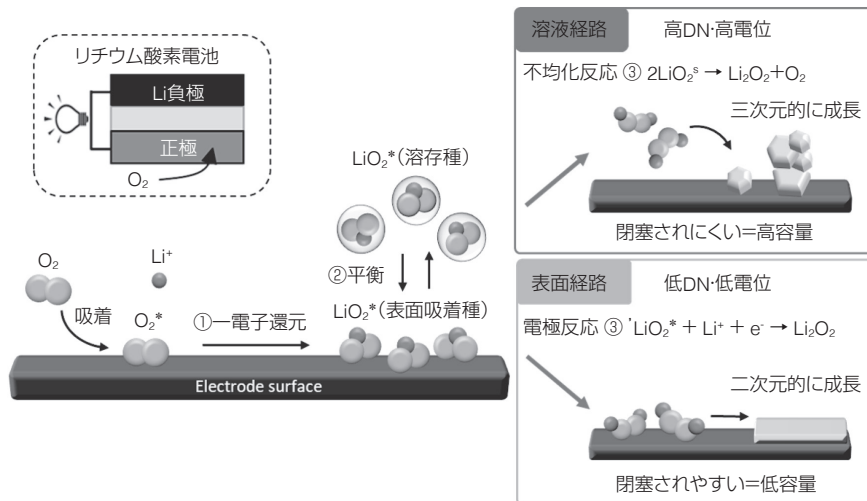
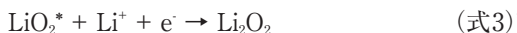
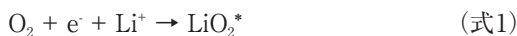


図1 リチウム酸素電池の放電時の正極反応

一方、表面経路では、表面吸着種 ( $\text{LiO}_2^*$ ) が正極上で  $\text{Li}_2\text{O}_2$  へと還元される(式3')。したがって、 $\text{Li}_2\text{O}_2$  は正極表面を覆うように二次元的に成長する。すなわち、放電容量の向上の観点からは、溶液経路が誘起されることが好ましい。



より高い放電容量を得るため、これまでに溶存種  $\text{LiO}_2^s$  の安定性に影響する電解液の検討が進められてきた<sup>3)</sup>。溶媒のルイス塩基性度を示すドナーナンバー (DN) が吸着脱離平衡の指標となることが知られているが、これは、DNが高い溶媒ほど  $\text{Li}^+$  イオンに対して溶媒和しやすく、溶存種 ( $\text{LiO}_2^s$ ) の安定性が高くなるためである。電解液に加える添加剤についても広く検討されており、例えば、電解液に微量の水を添加することで  $\text{LiO}_2^s$  が優位となり放電容量が向上することが報告されている<sup>4)</sup>。また、溶液中で  $\text{LiO}_2$  を生成させる添加剤によっても溶液経路が誘起される<sup>5), 6)</sup>。

ここで我々が注目したのは、電気化学反応において重要な役割を持つ、反応物質と電極表面との相互作用である。図1に示したように、リチウ

ム酸素電池の放電反応は電極/溶液界面における①  $\text{O}_2$  への電荷移動、②  $\text{LiO}_2$  の吸脱着、③  $\text{Li}_2\text{O}_2$  生成の反応過程を経て進行する。これらの反応においては、以下に示す事実に基づいて電極表面の状態が重要な影響を及ぼし得る。

① 酸素一電子還元反応(式1)は電極表面への酸素分子の吸着を経て進行する

②  $\text{LiO}_2$  の吸脱着平衡(式2)には表面吸着種 ( $\text{LiO}_2^*$ ) の安定性も影響する

③ 電極表面上での  $\text{Li}_2\text{O}_2$  結晶の核生成過程は電極材料や電極表面の影響を受ける

以下では、酸素還元反応(①)と  $\text{LiO}_2$  の吸脱着平衡(②)における電極表面の状態、特に、表面組成および電極電位に注目した我々の研究を主に紹介しながら、その重要性を読者と共有したい。

## ●●● 酸素還元反応

酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction, ORR)の反応活性化エネルギーは、放電過電圧を決める1つの重要な因子である。したがって、放電過電圧を低減する上で、ORRを促進する触媒の正極上への担持は有効である。これまでに、水系のORRで効果的とされる電極触媒(白金やパラジウムなど)が、非水系であるリチウム酸素電池においても効果的であろうという期待のもと、ORR開始電位に及ぼす触媒の効果が検討されてい

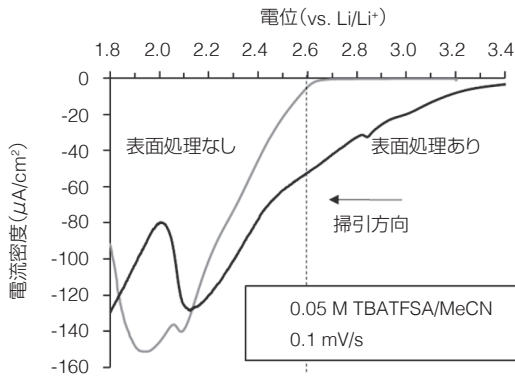
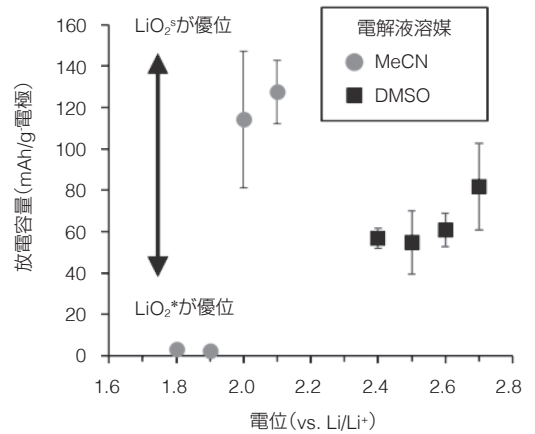


図2 ORR電位領域のLinear Sweep Voltammogram (電解液: 0.05 M TBATFSA\*/MeCN、正極: カーボンペーパー)\*TBATFSA: tetrabutylammonium bis (trifluoromethane) sulfonamide

る<sup>7)</sup>。実際、これらの検討では触媒の効果が確認されており、上記の期待は正しいと考えられる。通常、リチウム酸素電池の正極としては炭素材料が使用される。グラファイトやグラフェンなどの炭素材料のエッジサイトや酸素含有サイトが、水系におけるORRの活性点になることを勘案すると、正極上に貴金属等の触媒を担持せずとも、炭素正極の表面化学修飾によりORR活性の向上、ひいては放電過電圧の低減が導かれると期待される。

実際、Qianらは、80℃の混酸(硫酸:硝酸 = 1:3)に2時間浸漬することにより-COOH、-O-COのような酸素含有官能基を導入した正極を調整し、リチウム酸素電池の特性を評価している<sup>8)</sup>。その結果、この方法で表面化学修飾した正極を用いた場合において充放電特性が向上することが認められている。我々も、同様の正極表面処理がORR反応活性に及ぼす影響に焦点を当てた検討を進めてきた<sup>9)</sup>。正極表面処理のORR活性への効果を検証する目的で行ったLinear Sweep Voltammetry測定の結果を図2に示す。なお、Li<sup>+</sup>イオンを含まない電解液を用いることで、Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の析出に伴う電極の実効面積の変化の影響を排除している。未処理の正極を用いた場合には、2.6 Vにおいてほとんど電流が流れないが、表面処理を施した正極を用いた際には開回路電位である3.2 V付近から

(a) 正極: 表面処理なし



(b) 電解液溶媒: MeCN

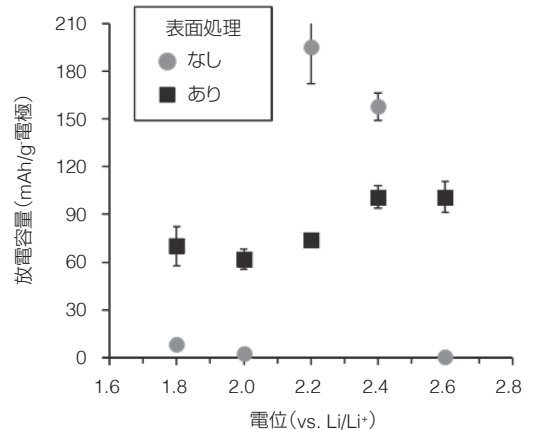


図3 電位規制条件下で得られたリチウム酸素電池の放電容量(正極重量あたり、電解液: 0.05 M LiTFSA\*/MeCNまたは0.05 M LiTFSA/DMSO、正極: カーボンペーパー)

\*LiTFSA: lithium bis (trifluoromethane) sulfonamide

電流が流れ始め、2.6 Vでは表面未処理の場合と比して約10倍の電流値が得られた。このことは、正極表面処理によって高い電位領域におけるORR活性が向上し、ORR開始電位が正側にシフトしたことで、未処理の正極を用いた場合にはORRが起こらない2.6 Vにおいてもリチウム酸素電池の放電反応が進行する、すなわち、放電過電圧の低減が導かれることを示している。