

令和元年6月2日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H06055

研究課題名(和文)酸素/過酸化水素のredox対を利用した新しいリチウム空気二次電池

研究課題名(英文)A novel rechargeable lithium air battery based on oxygen/peroxide redox couple

研究代表者

松井 雅樹(Matsui, Masaki)

神戸大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70639210

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、カーボン電極上における酸素・過酸化水素のredox対を利用した水系リチウム空気電池の空気極の反応メカニズムの検証と、可逆性を特徴づける因子の調査を行った。反応メカニズム解析においては、同位体酸素 $^{18}O_2$ ガスを用いて、放電反応生成物が酸素由来であることを確認した。また、回転リングディスク電極を用いた、反応電子数の算出により、酸素の二電子還元による過酸化水素の生成が主たる反応であることを確認した。また、コンポジット電極に含まれるバインダーの量を増加し、膨潤させることで反応生成物である Li_2O_2 の析出が促進され、可逆性が向上することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、既存のリチウムイオン電池に対して、飛躍的なエネルギー密度の向上が期待されているリチウム空気二次電池の充放電特性を向上するための新たな系として、酸素・過酸化水素のredox対の積極的な利用を提案するものである。本研究により、従来は理論エネルギー密度は高くても、それを活かしていなかったリチウム空気二次電池のエネルギー効率が大きく向上できる可能性が示唆された。また、可逆性を高める電極構造を提案することで、空気電池実用化への道筋を示すものである。

研究成果の概要(英文)：In the present study, we conducted mechanistic analyses of aqueous Li-air battery using oxygen-peroxide redox couple. The reaction product Li_2O_2 was obtained using $^{18}O_2$ labeled gas. The hydrolysis process of the formed Li_2O_2 proved that the peroxide is originally formed by the $^{18}O_2$ labeled gas. The rotating ring-disk electrode study proved two electron-transfer process of the aqueous lithium-air system. In addition, the binder materials (such as Nafion) content is crucial for the improvement of the reversibility, because the electrolyte solution confined in the composite electrode initiates an effective precipitation of the Li_2O_2 to maintain the reversible reaction.

研究分野：無機物質および無機材料化学関連

キーワード：酸素還元 蓄電池 過酸化水素 触媒フリー

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池を超える高エネルギー密度を目指した革新的な新規二次電池の研究開発が盛んに行われている。中でもリチウム空気二次電池は、リチウムイオン電池の約10~20倍にもおよぶ極めて高い理論エネルギー密度を有するため注目を集めている。リチウム空気二次電池は、使用する電解液によって、有機系リチウム空気二次電池と、水系リチウム空気二次電池の二種類に分類され、その基本的な構成および反応式は Fig. 1 に示す通りである。

有機系リチウム空気二次電池は、充放電時の過電圧が極めて大きいことから、「高出力化が困難」、「低エネルギー効率」といった、実用化に向けての本質的な課題を抱えている。また、電解質溶液に溶解した酸素によって、負極のリチウム金属が酸化され、長期のサイクル性にも課題が残る。

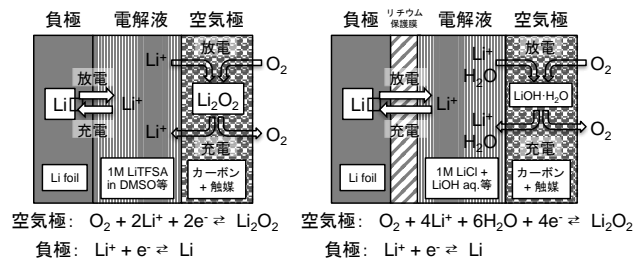


Fig.1 従来のリチウム空気二次電池の構成と反応式

左：有機系、右：水系

一方、水系リチウム空気二次電池は、反応生成物である $LiOH \cdot H_2O$ が電解質溶液に溶解することから、空気極の細孔が閉塞することがないので、高容量を維持しながら高出力化が期待できる。しかしながら、リチウム金属負極の保護層として使用する固体電解質の抵抗の高さや、水系電解質溶液に対する安定性から、十分な出力、サイクル性が得られていない。また、放電反応時に水が消費されることから、有機系と比較して2倍~3倍程度の過剰な電解液をセルに注入する必要がある、エネルギー密度の点で不利である。

2. 研究の目的

本研究は有機系、水溶液系それぞれのリチウム空気二次電池の欠点を補完する新たなリチウム空気二次電池として、水溶液系電解質溶液中における、酸素/過酸化水素の redox 対を利用した、新たな二次電池を提案し、その反応メカニズムの検証を目的としている。特に、空気極に高価な触媒を使用しない炭素材料のみを使用することで、酸素還元反応を二電子反応で停止させることで、本質的には不可逆反応である四電子反応と比較して優れた可逆性を維持し、二次電池として利用可能な可逆性が得られるかどうかを検証する。

さらに、二次電池としての応用に向けて、反応の可逆性を決定づけるパラメータを把握することで、理想的な電極構造の提案を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、各種電解質溶液および各種炭素材料を用いた酸素還元反応について、反応生成物の同定と、回転リングディスク電極を用いた反応電子数の見積りを行った。反応生成物の同定には、Fig. 2 に示す三極セルを使用した。作用極はケッチェンブラックもしくはアセチレンブラックを PTFE バインダーと混練してシート状に成形したものを、チタンメッシュに貼り付けて使用し、背面から酸素を取

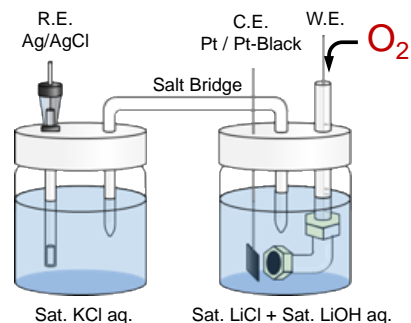


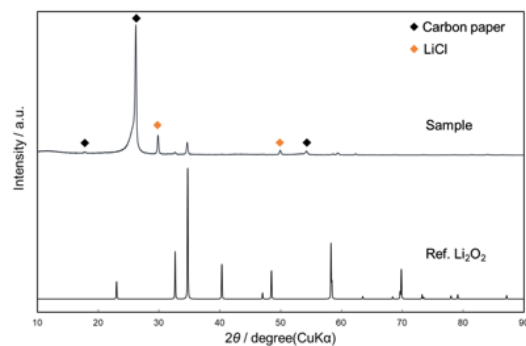
Fig.2 三極セルの模式図

り込むことができる構造とした。対極には白金、参照極には銀-塩化銀電極を使用した。セルは大気中の CO_2 の影響を低減するために、 N_2 を満たしたグローブバッグ中で作製し、密閉チャンバー内に封入した後に、チャンバー内の N_2 を O_2 に置換して測定を行った。定電流放電後の電極を、乾燥エタノールで洗浄し SEM-EDX による表面形態観察と、X 線回折により反応生成物の同定を行った。また、放電反応生成物の Li_2O_2 が O_2 ガス起源であることを確認するために、同位体の $^{18}\text{O}_2$ ガスを充填して放電を実施した。得られた生成物の加水分解によって発生するガスの質量分析を行い、反応メカニズムの検証を行った。

酸素還元反応における反応電子数の見積りには、回転リングディスク電極 (RRDE) を使用した。ディスク電極にはグラッシカーボン、リング電極には白金を使用した。触媒の影響を調査する際は DC スパッタリングによりディスク電極上に Pt 薄膜を成膜して使用した。また、カーボン種の影響の調査は各種カーボン材料をナフィオンと混合して得たスラリーをディスク電極にスピコートして使用した。対極および参照電極は通常の三極セルと同様に Pt および銀-塩化銀電極を使用した。セル作製後は、電解質溶液に O_2 ガスのバブリングを 30 分間行い、溶存酸素濃度を飽和させて測定を実施した。

4. 研究成果

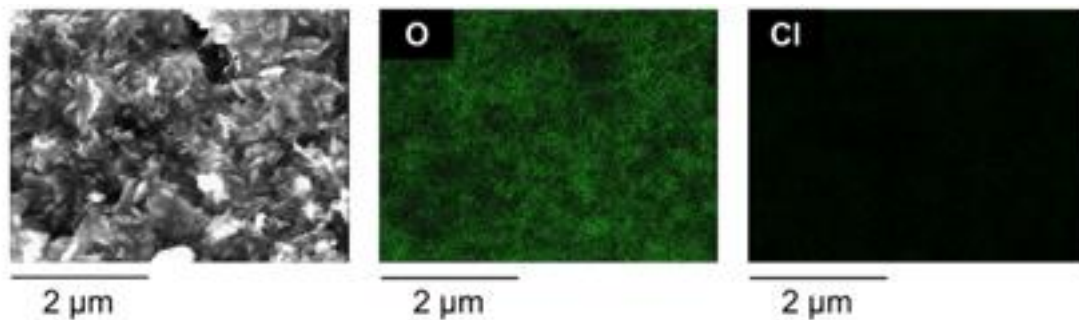
電解質溶液に飽和 LiCl 溶液にさらに LiOH を添加して得られた濃厚電解液を使用し、Fig. 3 に電流密度 15 mA g^{-1} で 50 時間の定電流放電を行った後の電極の X 線回折図形を示す。我々のグループによる過去の報告と同様に、 LiOH ではなく Li_2O_2 の生成を確認した。これは、酸素還元反応が二電子反応で完了して過酸化水素イオン (HO_2^-) を形成



することを示唆している。生成した HO_2^- は電解質溶液中に大量に存在する Li^+ と反応して Li_2O_2 として、析出したものと考えられる。また、 LiCl の回折ピークも確認されたが、これは電極洗浄の際に貧溶媒 (エタノール) を使用したために、電解質溶液中の LiCl が析出したものである。

Fig. 4 に放電反応後の電極の SEM 像と EDX による元素マッピングの結果を示す。電極表面には、鱗片状の析出物 (Fig. 4(a)) と粒状の析出物 (Fig. 4(b)) の 2 種類の析出物が確認された。EDX による元素マッピングの結果から、鱗片状の析出物は酸素を多く含んでいるのに対して、粒状の析出物には塩素が多く含まれていることを確認した。したがって、鱗片状の析出物が放電反応生成物の Li_2O_2 であると考えられる。これは、 Li_2O_2 の持つ層状構造 (Fig. 5) を反映しているものと推定される。

(a)



(b)

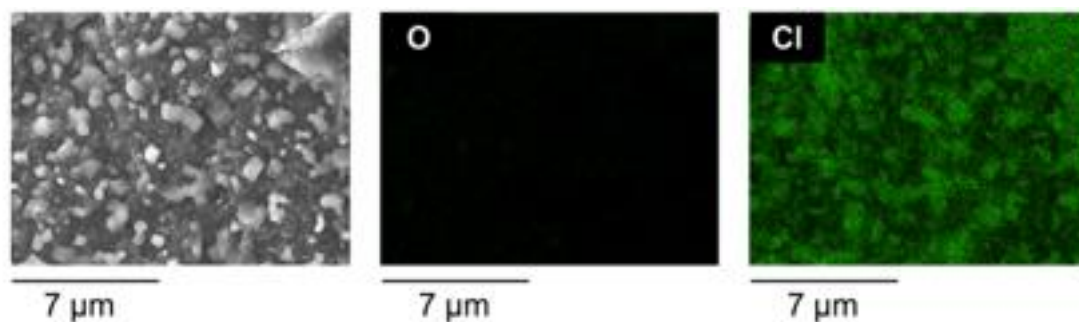


Fig.4 定電流放電後の空気極の SEM-EDX mapping

ここまでの検討で得られた、 Li_2O_2 が酸素還元反応由来であることを確認するために、同位体酸素ガスの $^{18}\text{O}_2$ を使用して、放電反応を行った電極をアルゴン雰囲気下でガラス管に封入した。さらに、ガラス管内の電極に純水を滴下して加水分解によって生成するガスを、GC-MS を用いて質量分析を行った。予想通り、反応生成物が $\text{Li}_2^{18}\text{O}_2$ であるとするれば、この加水分解反応は、下式のように進行するため、質量 36 の $^{18}\text{O}_2$ が検出されるはずである。

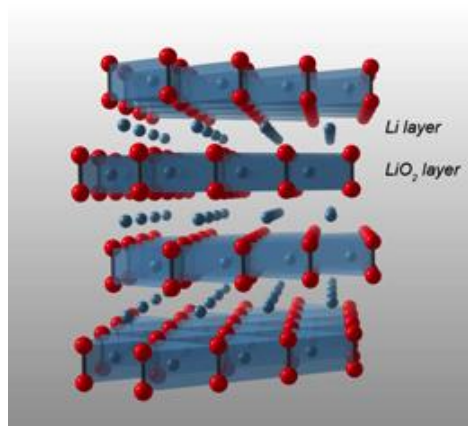


Fig.5 Li_2O_2 の結晶構造

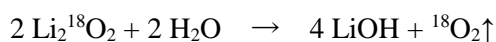


Fig. 6 に加水分解反応後のガスの質量分析結果を示す。加水分解後のサンプルからは新たに質量 20 のガスおよび質量 36 のガスが検出された。質量 36 のガスが検出されたことから、析出した Li_2O_2 が、 $^{18}\text{O}_2$ ガス由来のものであることを確認した。この結果から、酸素の二電子還元によって生成した、過酸化水素由来の Li_2O_2 が主な反応生成物であることが確認された。また、一部検出された質量 20 のガスの生成は H_2^{18}O 由来であると推定され、放電反応の際に四電子反応がわずかに進行し、 $^{18}\text{OH}^-$ が生成したことを示唆するものであると考えられる。

次に、酸素還元反応の反応電子数を確認するために、RRDE 測定を行った結果を示す。まず、ディスク電極にグラッシーカーボンを用いて RRDE 測定を行った際の LSV の結果と、反応電子数を Fig. 7 に示す。

当初の予想通り、グラッシーカーボン上では酸素の二電子還元が確認された。さらに、ディスク電極にアセチレンブラック (Vulcan XC72) を塗工した電極を用いて、RRDE 測定を行った結果を、Fig. 8 に示す。バインダーとして使用した Nafion の添加量が 5 wt.% の場合 (Fig. 8 (a))、グラッシーカーボンと同様に二電子還元が確認されたのに対し、Nafion を 30 wt.% 含む電極の場合は、四電子反応を示唆する結果を得た (Fig. 8(b))。しかしながら、実際にバイン

ダー組成を変化させただけで、電荷移動過程が変化したとは考えられないことから、Nafion 含有量 30 wt.% の場合は、別の理由で見かけの反応電子数が変化したものと推定した。

Fig. 9 に一般的な三極式セルを用いて、Nafion 5 wt. % の電極と Nafion 30 wt. % の電極の CV 測定結果を示す。

Nafion 5 wt. % の電極では、酸素還元電流のみが観測され、過酸化物の酸化に帰属される電流が確認されないのに対し、Nafion 30 wt.% の電極では、過酸化物の酸化によるものと推定される酸化電流のピークが確認された。これは、Nafion の増加によってアセチレンブラック電極近傍において、生成した過酸化物が Li_2O_2 として析出していることを示唆するものである。そこで、 Li_2O_2 の析出のない比較的低濃度の電解液を用いて RRDE 測定を実施したところ、Nafion 30 wt. % の電極でも二電子還元が進行することを確認した (Fig. 10)。

以上の結果から、酸素-過酸化水素の redox 対をリチウム空気二次電池の反応として利用するには、生成した過酸化水素が速やかに Li_2O_2 として析出する高濃度電解液と、空気極が

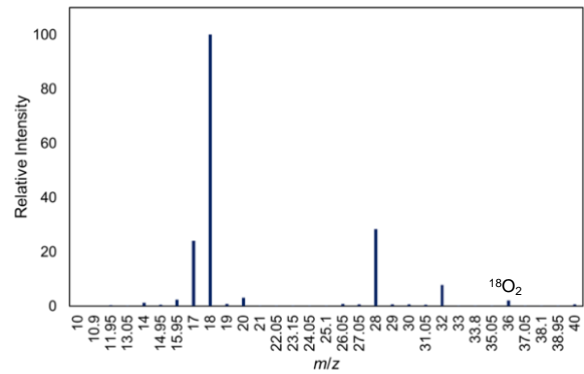


Fig.6 $^{18}\text{O}_2$ 同位体ガスを用いて得た反応生成物の質量分析結果

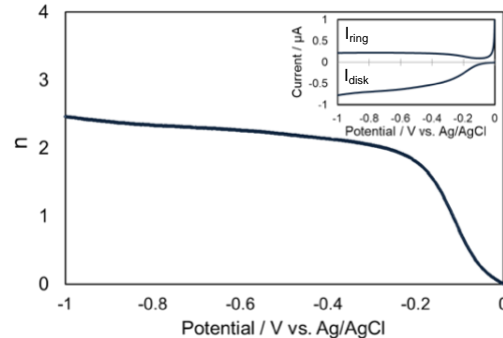


Fig.7 グラッシーカーボン電極による RRDE 測定結果

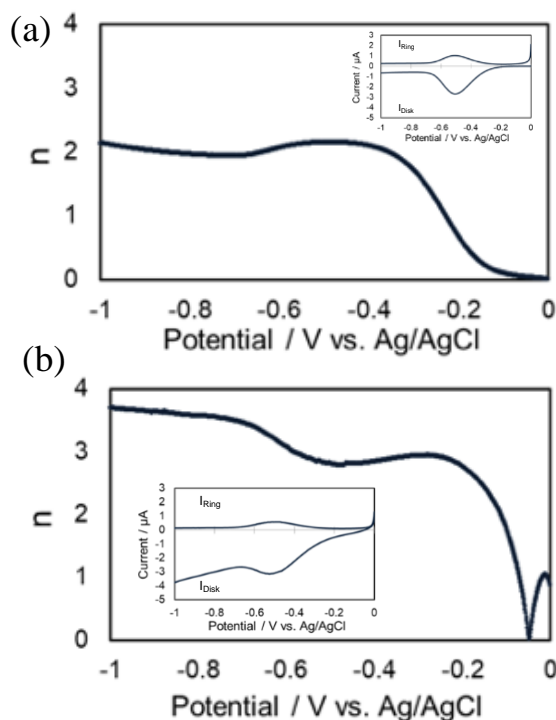


Fig.8 Vulcan XC 72 を塗工した電極の RRDE 測定結果。Nafion 5 wt.% (a), Nafion 30 wt.% (b)

析出した Li_2O_2 を安定に保持できるような構造を有することが必要があることを見出した。

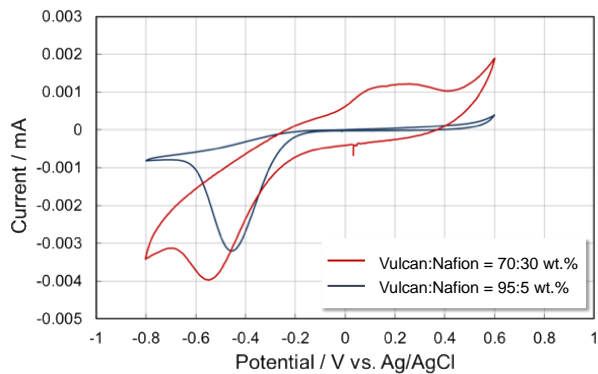


Fig.9 Nafion 組成の異なる電極を用いて測定した CV の比較

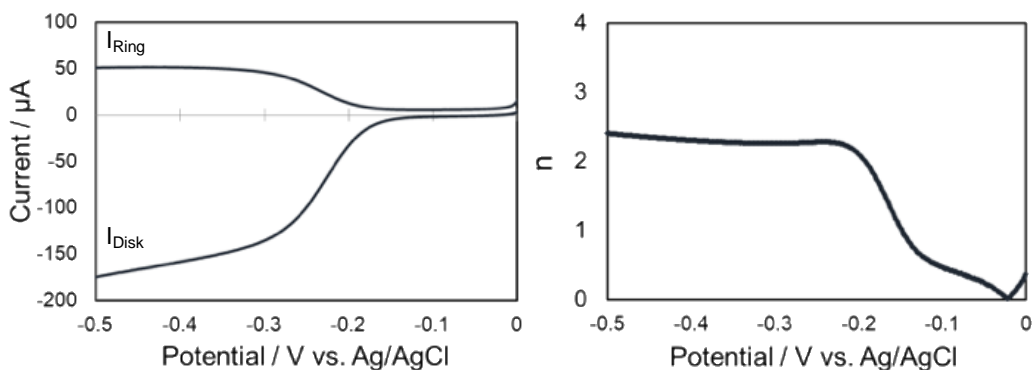


Fig.10 低濃度電解液中における、Nafion 30 wt.%電極の RRDE 測定結果

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件、うち 5 件を示す)

1. **Masaki Matsui***, Hiroko Kuwata, Daisuke Mori, Nobuyuki Imanishi and Minoru Mizuhata, *Frontiers in Chemistry*, **7**, Article 7 (2019)
2. Hiroko Kuwata, **Masaki Matsui***, Hidetoshi Sonoki, Yusuke Manabe, Nobuyuki Imanishi and Minoru Mizuhata,
3. Hui Wang, **Masaki Matsui**, Hiroko Kuwata, Hidetoshi Sonoki, Yasuaki Matsuda, Xuefu Shang, Yasuo Takeda, Osamu Yamamoto and Nobuyuki Imanishi, *Nature Communications*, **8**, 15106 (2017)
4. Hiroko Kuwata, **Masaki Matsui*** and Nobuyuki Imanishi, *Journal of The Electrochemical Society*, 164, A3229 (2017)
5. Hiroko Kuwata, Hidetoshi Sonoki, **Masaki Matsui***, Yasuaki Matsuda and Nobuyuki Imanishi, *Electrochemistry*, 84 854-860 (2016)
6. Yasuaki Matsuda, Yuya Itami, Kikuko Hayamizu, Toru Ishigaki, **Masaki Matsui**, Yasuo Takeda, Osamu Yamamoto and Nobuyuki Imanishi, *Electrochemistry*, 6, 78210-78218 (2016)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。