

博士論文（要約）

**Study on control of positive electrode / electrolyte interface in
aprotic Li-air batteries**

（非水系リチウム空気電池における正極-電解質界面制御に関する研究）

松田 翔一

橋本研究室

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻

Study on control of positive electrode / electrolyte interfaces in aprotic Li-air batteries
(非水系リチウム空気電池における正極-電解質界面制御に関する研究)

松田 翔一

1. 緒言

蓄電池は、プラグインハイブリッド自動車や電気自動車を代表とする次世代自動車の開発や、再生可能エネルギーの有効利用やスマートグリッド社会を実現する上で、核となる技術である。そのため、蓄電デバイスの高エネルギー密度化に対する社会的要求は高い。非水系リチウム空気電池は、高い還元力を持つ金属リチウムと大気中の酸素を活性物質として用いることから、既存のリチウムイオン電池の2～5倍以上の理論エネルギー密度を有し、次世代蓄電池の有力候補の一つである¹。しかしながら、特に正極における低い反応特性が原因となり、現状の非水系リチウム空気電池のエネルギー密度およびエネルギー効率は実用的なレベルに達していない²。

非水系リチウム空気電池の正極においては、放電時に酸素還元反応(ORR)を伴って Li_2O_2 が還元的に生成し、多孔質カーボン基板上に堆積する(Fig. 1a)。一方、充電時には、酸素発生反応(OER)に伴い Li_2O_2 が酸化的に分解し、酸素分子が大気中に放出される(Fig. 1b)。このように、充放電反応に伴って正極上で Li_2O_2 結晶の成長と分解が繰り返されるが、これらの反応の活性化エネルギーが高いこと、および生成する Li_2O_2 結晶の電子伝導性が低いことが、上述した低い正極反応特性の主要因となっている。こうした背景を鑑み、本研究では、前者の課題に対しては溶解性触媒の導入、そして後者に対しては異元素ドーピングを介した Li_2O_2 結晶の電子伝導性制御、というアプローチをそれぞれ採用し、リチウム空気電池のエネルギー効率・エネルギー密度の向上を試みた。

2. 溶解性触媒の導入によるエネルギー効率向上に関する研究

ORR および OER の反応過電圧の低減はリチウム空気電池のエネルギー効率向上のために必須であり、従来から、触媒材料が担持された電極を用いた検討がなされてきた。しかしながら、こうした担持型電極触媒においては、放電反応進行に伴って生成する Li_2O_2 によりその表面が次第に覆われ、それ故、触媒能が失活するという本質的な問題を抱えていた² (Fig. 1)。一方で、溶解性の触媒を利用すると、これらは Li_2O_2 の表面に可逆的に吸着することができ、 Li_2O_2 による被覆の問題を原理的に回避することが可能となる³。本研究では、分子設計の自由度が高いキノン分子、および金属環状錯体分子に着目し、その ORR および OER に対する触媒活性を 3 電極・電気化学反応系により評価した。また、金属環状錯体分子を用いた場合に関しては、コインセル系での効果検証も行った。

[実験]

3 電極系による電気化学測定においては、グラッシーカーボン電極を作用極、金属リチウムを対極および参照極として採用した電気化学セルを用い、0.1 M Li Trifl DME を電解液として用いた。

また、コインセルを用いた実験においては、正極にはカーボンペーパーにケッチェンブラックを 1 mg/cm^2 担持させたものを、負極には金属リチウムを、そして電解液としては $1 \text{ M Li Trifl TEGDME}$ を用いた。

[結果と考察]

キノン分子群の ORR 触媒能を明らかにすることを目的として、モデル分子としてナフトキノンを 1 mM 含んだ電解液中における chronopotentiometry (CP) を実施した。ナフトキノンを含んだ系においてはより高い電位で ORR が進行し、ナフトキノンが ORR に対して触媒効果を有することが示唆された (Fig. 2a)。反応後の電極上生成物を XPS により解析した結果、 Li_2O_2 の生成が確認された (Figs. 2b,c)。この結果をふまえ、酸化還元電位の異なる他のキノン分子群に対して、同様の手法でその ORR 特性を検証したところ、キノンの 1 電子還元体が ORR の触媒活性種であることが明らかとなった。

次に、金属ポルフィリンの OER 触媒能を検証することを目的として、M-TPP (M = Co, Fe, Cu, Mn, Zn, TPP = tetraphenyl porphyrin) を 10 mM 含んだ電解液中における CP 測定を、 Li_2O_2 で予めコーティングされた炭素電極を用いて実施した。その結果、Co-TPP を含んだ系において、より低過電圧での OER の進行と、それに伴う Li_2O_2 の消失が確認され、Co-TPP が非水系 OER 触媒として機能することが明らかとなった。

この結果をふまえ、最も高い OER 触媒特性を示したコバルト環状錯体に着目し、コインセル系での充放電特性の検証を実施した。その結果、触媒として tert butyl cobalt phthalocyanine (tb-CoPc) を系内に添加した場合、コントロール実験に比べ 0.5 V 以上低い電位での充電反応の進行が実現された (Fig. 3a)。また、充放電後の正極表面を XRD、XPS および SEM により解析したところ、充放電反応に伴い Li_2O_2 が可逆的に生成・消失していることが明らかとなった (Fig. 3b)。さらに、充放電サイクルを 30 回以上続けた場合においても、tb-CoPc の触媒効果が持続することが確認された (Fig. 3c)。以上の結果は、キノン分子および金属環状錯体分子などの溶解性触媒の導入が、リチウム空気電池のエネルギー効率向上を図るうえで有望

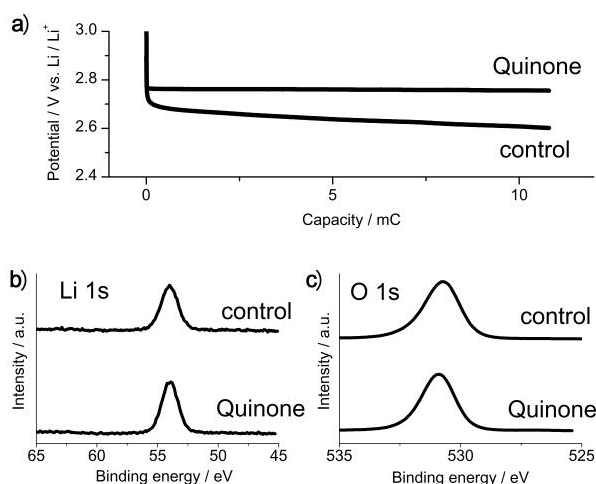


Fig. 2 (a) Cathodic chronopotentiograms obtained with and without 1 mM naphthoquinone. (b, c) XPS spectrum of the GC electrode obtained after cathodic chronopotentiometry.

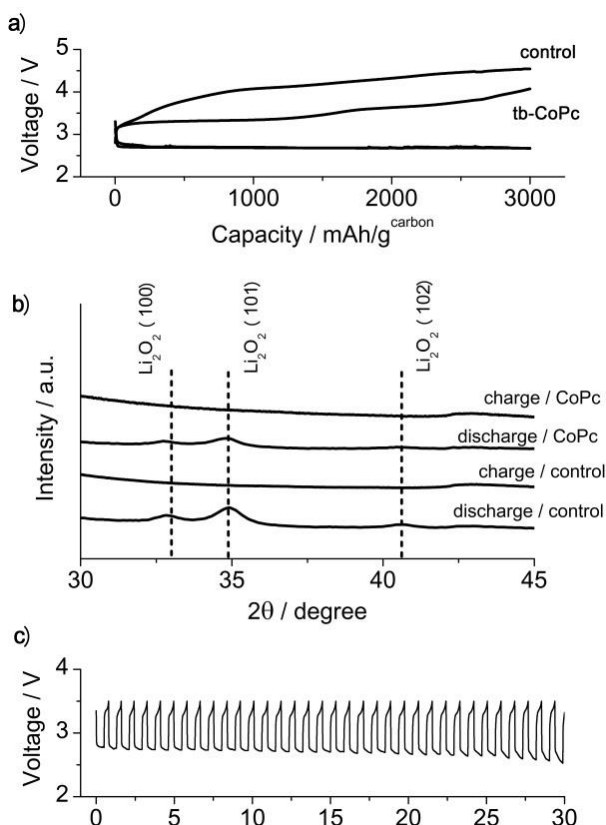


Fig.3 (a) Discharge/charge profiles of $\text{Li}-\text{O}_2$ batteries with 10 mM tb-CoPc, with 1 mM CoPc, and without any catalyst. (b) XRD patterns of the positive electrodes that were subjected to discharging or charging process with or without 10 mM tb-CoPc. (c) Discharge/charge profiles of $\text{Li}-\text{O}_2$ batteries with 10 mM tb-CoPc. The cut-off potential was set at 3.5 V .

であることを示すものである。

3. 放電生成物 Li_2O_2 の電子伝導性制御によるエネルギー密度向上に関する研究

リチウム空気電池の正極上では、充放電反応に伴い Li_2O_2 薄膜の生成と消滅が繰り返される。電池の体積エネルギー密度向上の観点からは、より多くの Li_2O_2 をカーボン上に堆積することが求められるが、 Li_2O_2 の低い電子伝導性がこれを実現する上での大きな障壁となっている⁴。そこで、本研究では、異元素ドーピングを介した Li_2O_2 結晶の電子伝導性の制御と、それによる体積エネルギー密度の向上を試みた。

[実験]

3電極系による電気化学測定においては、グラッシーカーボン電極を作用極、金属リチウムを対極、参照極、0.1 M LiClO_4 DME を電解液として採用した電気化学セルを用いた。また、正極として graphene を $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 担持させたカーボンペーパー、負極として金属リチウム、そして電解液として 0.1 M LiClO_4 DME を用いたコインセルを組み、その電池特性を評価した。

[結果と考察]

まず初めに、ドーピング元素として種々のハロゲン元素の放電容量に対する効果を検証した結果、塩化物イオンを含んだ電解液を使用した場合に、放電容量が大きく向上することが確認された (Fig. 4a, 4b)。Fig. 4a には、20 mM の塩化物イオン存在下および非存在下で得られた CP 測定の結果を対比して示す (このとき、ORR に伴い Li_2O_2 が電極上に生成・堆積する)。塩化物イオンを添加していない系においては、100 mC 付近で正極電位が大きく低下していることが分かる。一方、塩化物イオンを添加した系においては、700 mC 付近まで正極電位が低下しなかった。CP 測定後の電極表面の生成物の XPS 測定の結果から、塩化物イオンを添加した系においては、 Li_2O_2 中に塩化物イオンが含まれていることが明らかとなった。さらに、反応後の電極生成物を含んだ電気化学セルにおいて、インピーダンス測定を行った結果、塩化物イオンを添加した系において電子伝導性のより高い放電生成物が正極上に堆積していることが分かった (Fig. 4c, 4d)。以上の結果は、塩素の Li_2O_2 結晶へのドー

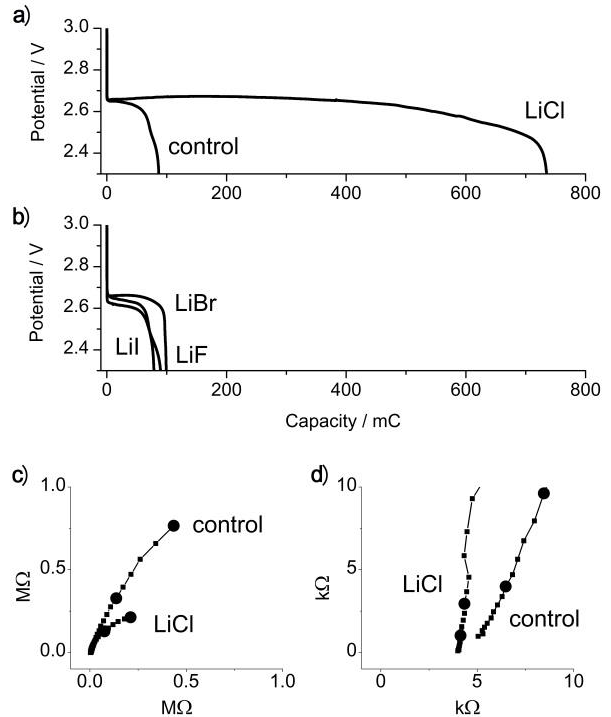


Fig. 4 (a, b) Discharge profiles of Li-O₂ cell with and without 20 mM LiCl. (c, d) Nyquist plots obtained with GC electrode discharged for 70 mC with and without 20 mM LiCl.

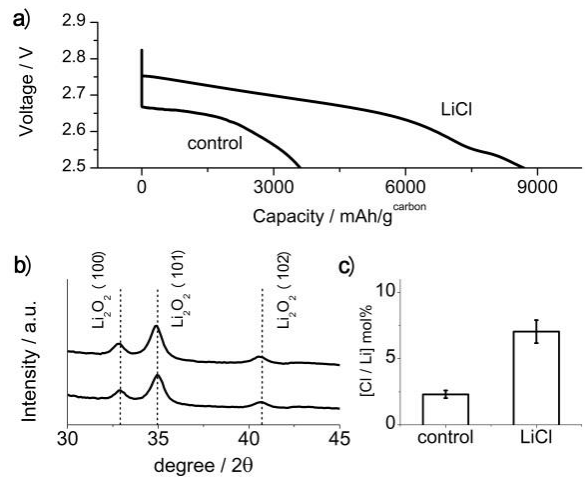


Fig. 5 (a) Discharge profiles of Li-O₂ batteries with and without 20 mM LiCl at cut-off voltage of 2.5 V. (b) XRD patterns of the positive electrodes that were subjected to discharging or charging process with and without 20 mM LiCl. (c) ICP-MS analysis of the elemental contents in discharged products.

ピングにより電子伝導性が変化したことを示唆するものである。

次に、上記の 3 電極系で得られた知見を元に、塩化物イオン添加の充放電特性に対する効果を、コインセル系を用いて検証した。その結果、塩化物イオンを添加した場合には、添加しない場合と比べて放電容量が 2 倍以上向上することが確認された(Fig. 5a)。また、放電反応後の正極の XRD 測定および XAFS 測定の結果から、放電反応の主生成物が Li_2O_2 であることが明らかとなった(Fig. 5b)。放電生成物中の塩素量を ICP-MS により測定したところ、リチウム元素に対して約 5%の塩素が含まれていることが分かった(Fig. 5c)。以上の結果は、塩素のドーピングにより Li_2O_2 の電子伝導性が向上し、より高厚な Li_2O_2 の堆積、ひいては放電容量の向上が導かれたことを意味している。

4. 総括および今後の展望

本研究では、次世代蓄電池として期待されている非水系リチウム空気電池の特性向上を見据え、現状ボトルネックとなっている正極反応に焦点を当てた研究を実施した。その結果、溶解性のキノン分子群および金属環状錯体分子群が正極反応 (ORR および OER) の触媒として機能し、これにより電池のエネルギー効率が向上することを明らかにした。さらに、放電生成物である Li_2O_2 結晶の電子伝導性が低いことが低い放電容量の主要因になっている事実に着目し、塩素ドーピングにより Li_2O_2 結晶の電子伝導性を向上させ、従来比 2 倍の高い放電容量を実現した。重要なことに、本研究を通して、系内に添加された溶解性触媒やドーパントが、リチウム空気電池の基本的な反応スキームを変えることなく機能することが示された。このことは、電極基材の 3 次元構造化やより適切な電解液の選択など、従来から試みられてきた他の正極特性向上策と、本研究のアプローチとが両立することを意味しており、極めて重要な知見である。今後、こうした複数のアプローチを組み合わせることによる非水系リチウム空気電池のさらなる特性向上が期待される。

5. 発表状況

[1] H. Liu, **S. Matsuda**, S. Kato, K. Hashimoto, and S. Nakanishi, *Chem. Sus. Chem.*, **2010**, *3*, 1253. [2] H. Liu, **S. Matsuda**, T. Kawai, K. Hashimoto, and S. Nakanishi, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 3870. [3] **S. Matsuda**, H. Liu, S. Kato, K. Hashimoto, and S. Nakanishi, *Environ. Sci. Tech.*, **2011**, *45*, 10163. [4] H. Liu, **S. Matsuda**, K. Hashimoto, and S. Nakanishi, *Chem. Sus. Chem.*, **2012**, *5*, 1054. [5] **S. Matsuda**, H. Liu, S. Kato, K. Hashimoto, and S. Nakanishi, *Electrochemistry*, **2012**, *80*, 330. [6] H. Liu, M. Ishikawa, **S. Matsuda**, Y. Kimoto, K. Hori, K. Hashimoto, and S. Nakanishi, *Chem. Phys. Chem.*, **2013**, *14*, 2407. [7] **S. Matsuda**, H. Liu, A. Kouzuma, K. Watanabe, K. Hashimoto, and S. Nakanishi, *PLoS ONE*, **2013**, *8*, e72901. [8] Y. Lu, K. Nishio, **S. Matsuda**, Y. Toshima, H. Ito, T. Konno, K. Ishihara, S. Kato, K. Hashimoto, and S. Nakanishi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 1. [9] **S. Matsuda**, K. Hashimoto, S. Nakanishi, *J. Phys. Chem. C.*, **2014**, *118*, 18397. [10] **S. Matsuda**, S. Mori, K. Hashimoto, S. Nakanishi, *J. Phys. Chem. C.*, **2014**, *118*, 28435. [11] **S. Matsuda**, S. Mori, Y. Kubo, K. Uosaki, K. Hashimoto, S. Nakanishi, *Chem. Phys. Lett.*, **2015**, *620*, 78. [12] **S. Matsuda**, Y. Kubo, K. Uosaki, K. Hashimoto, S. Nakanishi, *in preparation*.

6. 参考文献

[1] 例えば、Y. C. Lu et al. *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 750. [2] (a) J. L. Shui, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 16654; (b) B. G. Kim, et al. *Sci. Rep.*, **2014**, *4*, 4225; [3](a) Y. Chen et al. *Nat. Chem.*, **2013**, *5*, 489; (b) D. H. Lim, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 3926; (c) D. Sun, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 8941. [4] V. Viswanathan et al. *J. Chem. Phys.*, **2011**, *135*, 214704.