

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15370

研究課題名（和文）非水系リチウム空気電池の二次電池化へ向けた正極充電反応メカニズムの解明

研究課題名（英文）Study of charging process at positive electrode in rechargeable lithium-air battery

研究代表者

松田 翔一（MATSUDA, Shoichi）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：30759717

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,600,000円

研究成果の概要（和文）：リチウム空気電池は既存のリチウムイオン電池の2～5倍のエネルギー密度を可能にすることから、次世代蓄電池の最有力候補である。しかしながら、充電時の正極反応過電圧が高いことや出力密度が低いことが、リチウム空気電池の実用化への最大の課題となっている。本研究の目的では、硝酸イオンレドックスの電気化学反応挙動に着目することで、上記の電池性能の課題解決に対する方策を明らかにした。具体的には、硝酸イオン/アミド溶媒/フッ素溶媒の混合電解液系に着目し、リチウム空気電池の酸素正極・リチウム負極の双方において高い反応可逆性を実現する電解液の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今回開発した硝酸イオン/アミド溶媒/フッ素溶媒の混合電解液系を用いることで、リチウム空気電池の酸素正極・リチウム負極の双方において高い反応可逆性での反応進行が可能となることが明らかとなった。その結果、1mA/cm<sup>2</sup>、2mAh/cm<sup>2</sup>という非常に高い電流密度・面積容量の条件において、リチウム空気電池の充放電反応の作動に成功した。今回提示した電解液開発実施例は、今後の材料開発において、大きな指針となるものであり、リチウム空気電池の早期実用化に大きく寄与するものである。

研究成果の概要（英文）：Lithium-air batteries are the most promising candidates for next-generation storage batteries because they enable energy densities two to five times that of existing lithium-ion batteries. However, the high positive electrode reaction overvoltage during charging and the low output density are the biggest problems in putting lithium-air batteries into practical use. The purpose of this study was to clarify the measures to solve the above battery performance problems by focusing on the electrochemical reaction behavior of nitrate ion redx. Specifically, we focused on a mixed electrolyte system of nitrate ion/amide solvent/fluorine solvent, and succeeded in developing an electrolyte that achieves high reaction reversibility for both the oxygen positive electrode and the lithium negative electrode of lithium-air batteries.

研究分野：電気化学

キーワード：次世代蓄電池 リチウム空気電池 硝酸イオン レドックスメディエーター

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

リチウム空気電池は既存のリチウムイオン電池の2～5倍のエネルギー密度を可能にする次世代蓄電池の最有力候補であり、軽くて容量が大きいことから、ドローンや電気自動車、家庭用蓄電システムまで幅広い分野への応用が期待されている。実際に、現行のリチウムイオン電池の重量エネルギー密度を大きく上回る500 Wh/kg級リチウム空気電池の作動がこれまでに報告されている。しかしながら、充電時の正極反応過電圧が高いことや出力密度が低いことが、リチウム空気電池の実用化への最大の課題となっていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、硝酸イオンをモデルケースとして、その多様な電気化学反応挙動を体系的に理解し、レドックスメディエーターに求められる必要因子を明確にすることを通じて、リチウム空気電池の実用化に不可欠な、可逆的な電気化学反応を可能とする電解液設計に関する知見の獲得を目指す。研究代表者は、これまでに、高濃度な硝酸イオンを含有する電解液系で、酸素正極における反応効率が向上し、充電反応における過電圧が低減することを、これまでに報告している(J. Phys. Chem. C 2020, 124, 47, 25784)。しかしながら、高濃度に硝酸イオンを含有した電解液系においては、粘度の上昇に伴い、リチウムイオン伝導性が低下し、実用的な電流密度において充放電反応を進行することが困難となる。このような課題に対して、高濃度電解液を低極性溶媒で希釈することで、その特異的な溶媒和構造を保ちながら、リチウムイオン伝導性の向上が可能であることが可能となる。そこで、本研究では、酸素正極反応に対して比較的高い安定性を有することが知られているアミド系溶媒を対象として、硝酸イオンの高濃度化、および、低極性溶媒の混合、という戦略に基づき、リチウム空気電池用電解液の検討を行った。

### 3. 研究の方法

硝酸リチウム( $\text{LiNO}_3$ )は120度で3日間以上乾燥した後、電解液を調整に用いた。各種溶媒はmolecular sievesで3日間以上脱水した後に利用した。作成した電解液の水分含有濃度が100 ppm以下であることを確認した。カーボン電極シートを正極、glass fiberをセパレータ、金属リチウム箔を負極とするリチウム空気電池を作成し、cutoff voltage: 2.0 V/4.5 Vの条件で充放電特性を評価した。

### 4. 研究成果

本研究では、代表的なアミド溶媒であるN-methylpyrrolidone (NMP)をモデル材料として選定した。低極性溶媒として、1H,1H,5H-octafluoropentyl 1,1,2,2-tetrafluoroethyl ether (OTE), toluene, and bis(2,2,2-trifluoroethyl)-ether (BTFE)を用いた。第一に、硝酸イオンの高濃度化に関する検討を行った。NMP溶媒への $\text{LiNO}_3$ の最大溶解度は4Mであることが確認された。しかしながら、これら高濃度に $\text{LiNO}_3$ を含有した電解液を用いて、その充放電特性を評価したところ、充放電反応において大きな過電圧が生じることが明らかとなった。そこで、低極性溶媒の混合の検討を行った。OTEを用いた場合には、50vol%で結晶が析出してしまった(図1a)。また、tolueneを用いた場合には、50vol%では均一に混合したが、67vol%で電解液が2層に分離してしまった(図1b, 1c)。一方で、BTFEを用いた場合には、75vol%においても安定な1層として存在することが確認された(図1d-1f)。

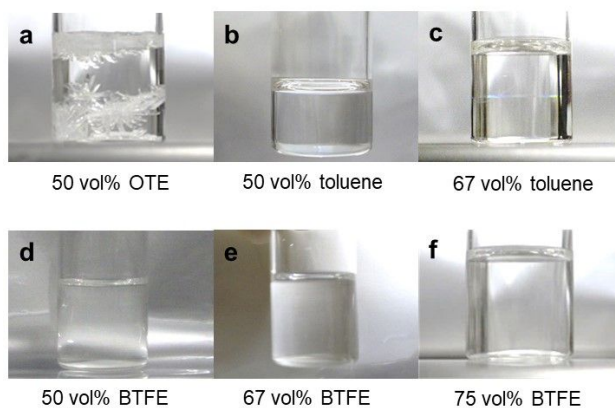


図1. 各種低極性溶媒混合電解液の様子

次に、良好な混合性が確認された BTFE 含有電解液に着目し、リチウム空気電池セルの充放電特性評価を実施した。実験は、 $0.1 \text{ mA/cm}^2$ ,  $1 \text{ mAh/cm}^2$  という  $4\text{M LiNO}_3$  in NMP with 50vol% は、 $1\text{M LiNO}_3$  in NMP に比べて、 $3.8 \text{ V}$  以下の充電領域が拡張していることが確認された。また、充放電測定後の、正極の SEM 観察を実施した。充電後の電極においては、 $1\text{M LiNO}_3$  in NMP のセルにおいては、CNT 電極表面に均一な固体状副生成物が形成されているのに対して、 $4\text{M LiNO}_3$  in NMP with 50vol% のセルの場合には、 $1\mu\text{m}$  サイズの大きな粒子が生成していることが確認された。以上の結果は、 $4\text{M LiNO}_3$  in NMP with 50vol% のセルにおいては、 $\text{Li}_2\text{O}_2$  生成反応が、表面経路ではなく溶液経路において主として進行していることを示している。また、充電後の電極においては、どちらのセルにおいても  $\text{Li}_2\text{O}_2$  が分解し消失している様子が確認された。さらに、 $1 \text{ mA/cm}^2$ ,  $2 \text{ mAh/cm}^2$  という非常に高い電流密度・面積容量の条件において、リチウム空気電池の充放電反応の作動に成功した(図 2)。これは、フッ素溶媒含有に伴い電解液への酸素溶解度が向上したことに加えて、金属リチウム負極側において硝酸イオンに由来する安定な界面被膜が形成したことによると考えられる。

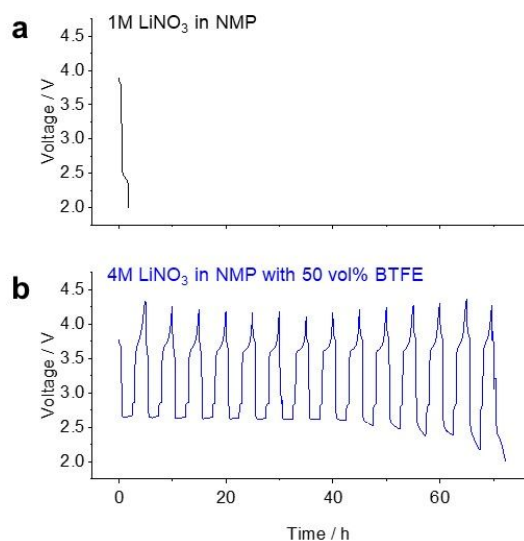


図 2. リチウム空気電池の充放電特性

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Ono Manai, Matsuda Shoichi	4. 巻 127
2. 論文標題 Positive Electrode Reaction of Lithium-Oxygen Batteries with NO <sub>3</sub> -/Br- Redox Mediator under High Areal Capacity and Lean Electrolyte Conditions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 6117 ~ 6124
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c07847	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ono Manai, Matsuda Shoichi	4. 巻 6
2. 論文標題 Lithium Nitrate/Amide-Based Localized High Concentration Electrolyte for Rechargeable Lithium-Oxygen Batteries under High Current Density and High Areal Capacity Conditions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 3357 ~ 3365
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.2c04067	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsuda Shoichi, Ono Manai, Asahina Hitoshi, Kimura Shin, Mizuki Emiko, Yasukawa Eiki, Yamaguchi Shoji, Kubo Yoshimi, Uosaki Kohei	4. 巻 13
2. 論文標題 Chemical Crossover Accelerates Degradation of Lithium Electrode in High Energy Density Rechargeable Lithium-Oxygen Batteries	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advanced Energy Materials	6. 最初と最後の頁 2203062 ~ 2203062
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/aenm.202203062	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nishioka Kiho, Saito Morihito, Ono Manai, Matsuda Shoichi, Nakanishi Shuji	4. 巻 5
2. 論文標題 Dimethylethanesulfonamide as an Electrolyte Solvent Stable for the Positive Electrode Reaction of Aprotic Li-O <sub>2</sub> Batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 4404 ~ 4412
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.1c03999	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsuda Shoichi, Yamaguchi Shoji, Yasukawa Eiki, Asahina Hitoshi, Kakuta Hirofumi, Otani Haruhiko, Kimura Shin, Kameda Takashi, Takayanagi Yoshiki, Tajika Akihiko, Kubo Yoshimi, Uosaki Kohei	4. 巻 4
2. 論文標題 Effect of Electrolyte Filling Technology on the Performance of Porous Carbon Electrode-Based Lithium-Oxygen Batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 2563 ~ 2569
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.xcrp.2021.100506	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Dutta Arghya, Matsuda Shoichi	4. 巻 4
2. 論文標題 Identifying the Performance Limiters in High Areal-Capacity Li-Oxygen Battery at Subzero Temperatures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 4277 ~ 4283
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1mh01546j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsuda Shoichi, Yasukawa Eiki, Kameda Takashi, Kimura Shin, Yamaguchi Shoji, Kubo Yoshimi, Uosaki Kohei	4. 巻 2
2. 論文標題 Carbon-black-based self-standing porous electrode for 500 Wh/kg rechargeable lithium-oxygen batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Cell Reports Physical Science	6. 最初と最後の頁 100506 ~ 100506
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.xcrp.2021.100506	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Matsuda Shoichi, Ono Manai, Yamaguchi Shoji, Uosaki Kohei	4. 巻 9
2. 論文標題 Criteria for evaluating lithium-air batteries in academia to correctly predict their practical performance in industry	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Horizons	6. 最初と最後の頁 856 ~ 863
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1mh01546j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------