

令和 4 年 5 月 17 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04998

研究課題名（和文）無粒界炭素電極の細孔構造制御と触媒開発によるリチウム空気電池の研究

研究課題名（英文）Studies of Li-Air Batteries Utilizing Seamless Activated Carbon Electrode and Metal/Metal-Oxide Catalyst

研究代表者

畠山 義清（Hatakeyama, Yoshikiyo）

群馬大学・大学院理工学府・助教

研究者番号：90633313

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではカーボンナノチューブやシームレス活性炭を正極とするリチウム空気電池について、炭素電極の特性、電解液への添加物、電極触媒がどのように放充電特性に影響するか明らかとした。研究室の装置とともに放射光を用いることで、小角・広角X線散乱、X線吸収分光のオペランド測定を実施し、放充電状態における電極内の構造変化や電極内での物質の状態変化を時間分解で追跡した。実験結果を元に電極のパラメータと触媒の調製方法を組み合わせることで放充電サイクル特性が向上し、容量500 mAh/gでの放充電100サイクルを達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電気自動車の普及や再生可能エネルギーの効率的な利用に向け、高容量の電池やキャパシタの開発が求められている。本研究では次世代蓄電池の一種であるリチウム空気電池に着目し、電極構造、電解液、触媒の観点から各種パラメータがどのように電池性能に寄与しているか明らかとし、基礎的知見を得ることを目的とした。X線を用いる分析法の適用では、放充電状態におけるオペランド測定システムを構築し、マルチスケールでの構造解析を目指した。その結果、電極内での酸化物結晶の生成や電極の構造変化を確認することができた。また、従来の評価方法における問題点を明らかとし、触媒効果によるサイクル特性も改善した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated how the properties of carbon electrodes, electrolyte additives, and electrocatalysts affect the charge-discharge characteristics of lithium-air batteries with carbon nanotubes and seamless activated carbon as cathode electrodes. Using synchrotron radiation along with laboratory equipment, small-angle and wide-angle X-ray scattering and X-ray absorption spectroscopy were performed to trace the time-resolved structural changes in the electrode and changes in the state of materials within the electrode during the charge discharge state. Based on the experimental results, the electrode parameters and catalyst preparation methods were combined to improve the charge-discharge cycle characteristics, and 100 charge-discharge cycles with a capacity of 500 mAh/g were achieved.

研究分野：ナノ構造科学

キーワード：リチウム空気電池 炭素材料 オペランド測定

## 1. 研究開始当初の背景

リチウム空気電池 (Li-air battery: LAB) の研究は、1996 年に Abraham らが二次電池としての可能性を示し、爆発的に増加した。リチウムイオン電池 (Li ion battery: LIB) 正極上への触媒担持により、電池容量と放充電特性が向上することも報告されている。Li は金属として最も軽く、酸化還元電位の最も低い元素である。すなわち理論上重量当たりのエネルギー密度が最大となるのが、この LAB である。図 1 に典型的な LIB と有機電解液型 LAB の、放電時の様子を模式的に示した。有機電解液を用い、負極から溶出した  $\text{Li}^+$  がセパレーターを通り正極に移動し、電子が回路を移動する。正極上では  $\text{O}_2$  と  $\text{Li}^+$  の反応が起き、Li 酸化物が生成する。空气中の酸素が正極活物質であり、エネルギー密度の高い金属負極を搭載することから、その電池容量は体積当たりで LIB の 3 倍以上となる。しかしながら LAB は、前述のような課題を抱え、放電・充電の繰り返し特性が低い。真の性能を引き出すには、正極炭素材料に最適な細孔構造の解明や、正極に担持する触媒の検討が必要である。特に申請者は LAB に関する既往の研究の多くが、炭素繊維シートに多孔質炭素の粉末を分散させ、正極として用いていることが深刻な問題であると考えている。このような電極を用いた結果、論文間のデータ比較が不可能となり、電極の厚みや細孔のサイズをパラメータとした議論を行うことが困難となっている。触媒の検討を考えても、LAB 研究には、プラットフォームとなる多孔質炭素電極が必要不可欠である。

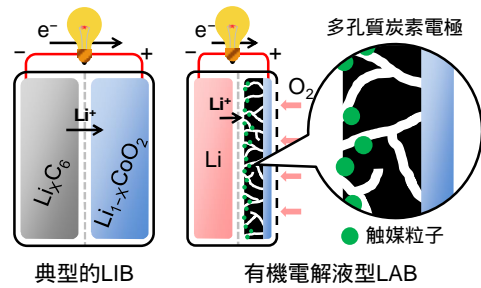


図 1 LIB と LAB の構造

## 2. 研究の目的

上記の課題解決に向け、炭素材料と触媒、電解液添加物を軸として研究を行った。

LAB の放電時には電解液中の  $\text{Li}^+$  が Li 酸化物となり、電極外表面や細孔に析出する。正極に必要な機能は、酸素の輸送と Li 酸化物の貯蔵である。つまり物質輸送特性と大きな細孔容積が必要となる。多くの先行研究では、前述のような炭素繊維シート電極や導電補助剤とバインダーを加えた成形電極を用いている。そのため、細孔構造の影響や、担持触媒の評価が困難となっている。そこで本課題ではまず、不織布状・一枚板状の無粒界な構造を持ち、物質輸送特性に優れ、抵抗を無視しうる炭素材料、カーボンナノチューブ (CNT) とシームレス活性炭を用いた。さらに一枚板状で十分に放電させることができなかったカーボンエアロゲルを粉末とし、その成形電極を実験に用いた。CNT 電極については様々な厚みのものを調製した。これらの炭素電極を用いることで、放充電に対する構造の影響解明を目的とした。

また、触媒の効果について検討を行った。LAB の触媒は貴金属 NP 系と酸化物系に大別される。貴金属 NP は放電容量、酸化物は充電容量を増加させる傾向にある。本研究ではまず貴金属ナノ粒子を触媒として用いたが、放電容量を増大させる一方で充電に対する効果は小さいことが分かった。そこで、酸化物触媒として LAB に用いられる  $\text{MnO}_2$  を種々の方法で CNT 電極に担持させ、その効果の評価を目的とした。単純な  $\text{MnO}_2$  のみではなく、他の元素をドーブした  $\text{MnO}_2$  も調製し性能をより向上させることができるかという観点からも検討した。

さらに電解液へ充電電圧低減効果のあるレドックスメディエータを加え、その効果の程度や放充電中の価数変化を明らかとすることを目的とした。レドックスメディエータとしては LiBr を選定し、充電容量の小さいシームレス活性炭電極を正極として実験を行った。

## 3. 研究の方法

本研究で用いた炭素材料の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察像を図 2 に示した。CNT 電極ではバンドルが折り重なった不織布状の構造をとっていることがわかる。また、シームレス活性炭とカーボンエアロゲルではスポンジ状の構造が見て取れる。シームレス活性炭はマクロ孔性、カーボンエアロゲルはメソ孔性であり、どちらの炭素材料も高温  $\text{CO}_2$  処理により、比表面積を  $600\text{--}2200\text{ m}^2/\text{g}$  に制御した。

このようにして様々な細孔特性をもつ炭素材料を調製し、窒素吸脱着等温線により細孔特性を明らかにした。その後調製した電極を用いて LAB を組み、放充電特性を評価した。電解液は LiTFSA を含むテトラエチレングリコールジメチルエーテルを用いた。また、放電後の電池を分解し正極の SEM 観察と X 線回折 (XRD) 測定、窒素吸脱着測定を行い、Li 酸化物による細孔の閉塞状態を解析した。さらに、放充電測定下における小角・広角 X 線散乱 (SWAXS) 測定を行い、Li 酸化物の析出とそれともなう電極構造の変化を時間分解測定によりリアルタイムで捉えた。

触媒についても同時に研究を進めた。 $\text{MnO}_2$  は水熱合成により炭素上に析出させ、SEM やエネルギー分散型 X 線分析 (EDX)、XRD による分析を行った。担持量は十分に乾燥させた電極の重量測定により決定した。X 線吸収分光 (XAFS) を用い、酸化物触媒の合成確認を行った。その後放電下における  $\text{MnO}_2$  の XAFS 測定を行った。

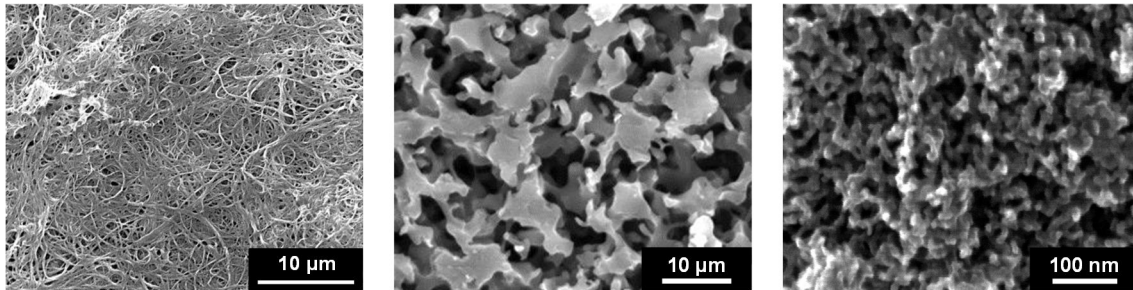


図2 本研究に用いた炭素材料の構造、左から CNT、シームレス活性炭、カーボンエアロゲル

#### 4. 研究成果

以下に本研究の成果をまとめた。

##### 電極の厚みと酸素圧の影響

様々な厚みの CNT 電極を用いて純酸素フロー下での放電容量測定を行った結果から、100  $\mu\text{m}$  以上の厚い電極に比べて、30  $\mu\text{m}$  程度の薄い電極ではその重量比容量が3倍以上となることが明らかとなった。理論研究では80  $\mu\text{m}$  付近で最大容量となることが示されていたが、実験的には異なる結果となった。これについては想定している電極構造の違いによるものと考えられる。また酸素の導入圧を3気圧とすることにより、電極表面の利用効率が変化することも明らかとなった。電解液内の酸素濃度が高くなると厚い電極が放電容量で勝り、薄い電極では不利となる結果が得られている。より具体的な描像を得るためには、理論研究による電解液内の酸素分布を明らかとし、さらに電極の厚み変化についても考察する必要がある。

##### 電極の細孔構造

シームレス活性炭とカーボンエアロゲルを用いて細孔構造の影響を検討した。まずシームレス活性炭では一枚板状の構造、制御されたマクロ孔の存在が比表面積の有効利用を可能にすることがわかった。これは粉碎したシームレス活性炭から調製した成形電極の放電容量が半分程度となることから確認された。また、カーボンエアロゲル成形電極を用いて、放電においてメソ孔が重要な役割を果たしていることが明らかとなった。メソ孔の重要性はこれまでも議論されているが、本研究ではメソ孔のサイズに最適値が存在することを解明した。これについては賦活により生成するマイクロ孔の効果を追加で検証中であり、論文として報告する計画を立てている。

##### レドックスメディエータの効果

シームレス活性炭を電極とする LAB に、レドックスメディエータを含む電解液を使用し、その効果を検証した。一般的に活性炭は LAB に利用されない炭素材料であるが、シームレス活性炭は大きな放電容量を示す。一方で充電容量は低く、その改善は安価な活性炭の利用につながるため重要と考えられる。実際に100 mAh/g の制限容量で測定を行った結果では0.2 M 以上の濃度で100サイクルの放充電を行うことが可能であった。また、その過程において  $\text{Br}^-$  から  $\text{Br}_3^-$  への変化を捉え、変化する割合が最大20%程度であることも明らかとなった。

##### LAB のサイクル特性

冒頭炭素繊維シートへ電極材料を分散させたような電極には問題があると述べたが、これを確認するために搭載重量による放電容量の変化を確認した。データから少量しか搭載しない状態では、放電容量を大きく見積もる危険性があることがわかった。一方で十分な量を搭載することで触媒の評価に便利な電極として用いることができる。そこで単純な CNT 電極、 $\text{MnO}_2$  搭載電極、異元素ドーブ  $\text{MnO}_2$  搭載電極を調製し、放充電サイクルを比較した結果を図3に示した。CNT 重量で規格化した制限容量を500 mAh/gとしている。触媒搭載によりサイクル特性が向上し、異元素ドーブによりさらに改善されていることがわかる。図中異元素ドーブ触媒を用いた系については100サイクルを達成し、より長期の試験を実施中である。また、ドーブによる触媒効果への影響については XAFS 測定を計画中であり、引き続き検討を行う。

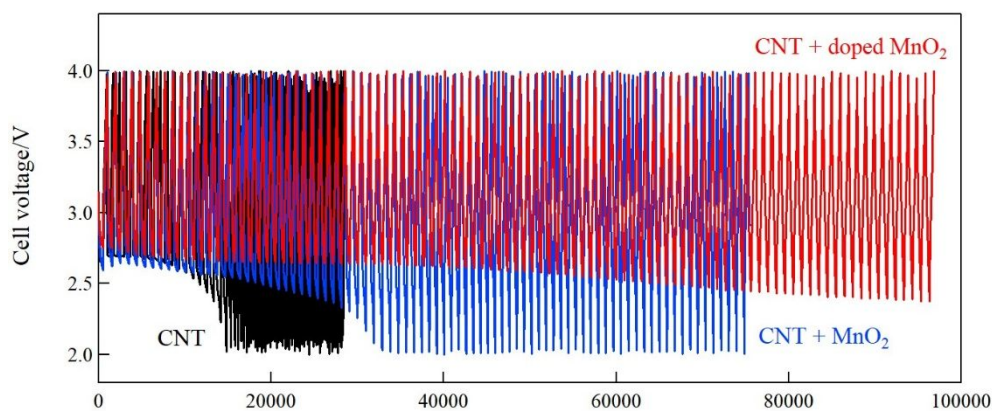


図3 触媒搭載の有無による放充電サイクル曲線の変化

また、別に記載した論文、学会発表のほか、本研究と関連して採択された研究助成と学生の受賞を以下に示す。

- ・2020年1月、近藤記念財団の研究助成に採択され、贈呈式において代表挨拶
- ・2020年12月、第47回炭素材料学会年会にて大学院生が学生優秀発表賞を受賞  
受賞題目: シームレス活性炭電極を用いたEDLCの小角X線散乱による劣化過程追跡
- ・2021年12月、第48回炭素材料学会年会にて大学院生が学生優秀発表賞を受賞  
受賞題目: シームレス活性炭を用いたリチウム空気電池における電解液添加物効果の分析
- ・2022年3月、リチウム空気電池を研究していた大学院生が学業優秀者として学長より表彰

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hatakeyama Yoshikiyo, Suga Akifumi, Shimabukuro Izuru, Sugimoto Shuntaro, Shiraishi Soshi	4. 巻 878
2. 論文標題 Effect of the thickness of single-walled carbon nanotube electrodes on the discharge properties of Li <sup>+</sup> air batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Electroanalytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 114603 ~ 114603
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jelechem.2020.114603	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 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 畠山義清、須賀亮文、杉本俊太郎、白石壮志、塚田豪彦
2. 発表標題 小角X線散乱によるリチウム空気電池正極のオペランド構造解析
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 須賀亮文、畠山義清、白石壮志
2. 発表標題 リチウム空気電池の炭素正極における担持触媒の効果と化学状態の追跡
3. 学会等名 第47回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 花里謙、畠山義清、白石壮志、塚田豪彦
2. 発表標題 シームレス活性炭電極を用いたEDLCの小角X線散乱による劣化過程追跡
3. 学会等名 第47回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉本俊太郎、白石壮志、畠山義清、塚田豪彦
2. 発表標題 シームレス活性炭電極を用いたリチウム空気電池の反応挙動解析
3. 学会等名 第47回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 畠山義清
2. 発表標題 炭素材料の小角X線散乱と電気化学デバイス研究への利用
3. 学会等名 CPC研究会第6回研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 畠山義清
2. 発表標題 オペランド測定を駆使したリチウム空気電池正極の構造解析
3. 学会等名 第47回炭素材料学会年会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshikiyo Hatakeyama, Ken Hanazato, Soshi Shiraishi, and Hidehiko Tsukada
2. 発表標題 Pore Structure Analysis of Seamless Activated Carbon Electrode Using Small-angle X-ray Scattering
3. 学会等名 6th International Conference on Advanced Capacitors (ICAC2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 畠山義清、須賀亮文、白石壮志
2. 発表標題 カーボンナノチューブ電極を用いたリチウム空気電池における電極厚さの影響
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 掛川将、畠山義清、白石壮志、塚田豪彦
2. 発表標題 階層的な細孔構造を有するシームレス活性炭電極を用いたリチウム空気電池の特性評価
3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 富澤貴広、畠山義清、白石壮志
2. 発表標題 窒素配位子を用いた新規Fe単一原子触媒の開発と触媒特性評価
3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 蓄電デバイスの電極およびその製造方法	発明者 塚田豪彦、冨田夏美、畠山義清、白石壮志、掛川将	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-213814	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
研究 分 担 者	白石 壮志  (Shiraishi Soshi)  (40292627)	群馬大学・大学院理工学府・教授    (12301)	

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