

令和 6 年 6 月 26 日現在

機関番号：32629

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2023

課題番号：18K05290

研究課題名（和文）酸化マンガンナノシートを活用したリチウム空気電池用空気極触媒の開発

研究課題名（英文）Development of Air Electrode Catalysts Utilizing MnO₂ Nanosheets for Li-air Batteries

研究代表者

齋藤 守弘 (Saito, Morihiro)

成蹊大学・理工学部・教授

研究者番号：20408719

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、非水系Li空気電池（LAB）の実用化へ向けて、MnO₂ナノシート（MnNS）とナノカーボン（主に、ケッチェンブラック（KB））を複合した新規空気極触媒の合成法を検討した。また、これらを用いたLAB試験セルを作製し、放充電特性を評価した。その結果、MnNSコロイド溶液中でKBを混合、更にはKB分散溶液中でMnNSを合成すると、より均一なナノ複合化や合成プロセスの簡略化が可能となり、触媒活性も向上することを見出した。加えて、ナノシート層間に介在するLi⁺が放電時に表面反応によるスムーズな非結晶Li₂O₂の生成を促進し、充電過電圧の低減やサイクル寿命の向上へ寄与することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本触媒は、酸化物由来の固体触媒でありながら200 m² g⁻¹以上の比表面積を有し、全て単層シートであれば理論的には全ての活性サイトが露出し、高効率に酸素還元反応（ORR）や酸素発生反応（OER）を促進するものと考えられる。また、ナノシート層間には電荷補償のため、様々なカチオンやH₂O等の溶媒分子を介在でき、反応場に必要イオンや溶媒分子を保持して触媒反応を促進し、学術的に興味深い。本研究のLAB環境下では高分散化とLi⁺介在で表面反応がより促進され、充電時に分解し易い非結晶Li₂O₂になり易いことも見出している。本触媒は亜鉛空気電池や水電解の空気極にも応用でき、社会的にも極めて有用である。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated the synthesis methods for new MnO₂ nanosheet (MnNS)-based air electrode catalysts composited with nanocarbons, mainly Ketjen Black (KB), for the realization of non-aqueous Li-air battery (LAB). Also, the LAB test cells using the obtained catalysts were assembled and the discharge/charge performances were evaluated. As a result, mixing KB in MnNS colloid solution and MnNS synthesis in KB dispersed solution enabled to obtain more homogeneous nanocomposite catalysts and simplified synthesis process, which led to improve the catalytic activity. In addition, it was elucidated that Li⁺ existing between the nanosheets smoothly promoted to generate amorphous Li₂O₂ by surface reaction and contributed to reduce the charge overvoltage and improve the cycle life.

研究分野：電気化学

キーワード：リチウム空気電池 空気極触媒 酸化マンガンナノシート ナノカーボン 複合触媒 高比表面積 層間カチオンの効果

1. 研究開始当初の背景

(1) LAB は、現行の Li イオン電池(LIB)の 5~10 倍の高エネルギー密度を示す可能性を有しており、Li-硫黄電池、全固体電池など他の革新電池と平行して、現在世界的にも最も研究開発が盛んに行われている充電可能な電池の一つである[1]。

(2) しかしながら、正極の空気極における Li_2O_2 の析出溶解反応の可逆性の向上や、4.0 V vs. Li/Li^+ 以上の大きな充電過電圧による電解液分解やカーボン担体の腐食、Li 金属負極の溶解析出反応における Li デンドライド生成など、2030 年の実用化へ向けて未だ解決すべき課題も多い。

(3) 特に、正極反応は空気極触媒の種類や量、カーボンペーパーやステンレス鋼など正極母材の多孔構造、電解液に添加する Li_2O_2 還元分解メディエータ等にも左右されるが、現状ではその可逆性はフル放充電で約 70%、1000 mAh g^{-1} 程度の容量規制でも十数サイクル程度の容量維持が限界であり、喫緊にはそのような正極反応の可逆性の改善が最重要課題となっている。

(4) そのため、最近では高性能触媒の開発[2]や空気極構造の工夫、高効率メディエータの探索[3]など正極反応の向上に関する研究が精力的に進められている。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、そのような背景を踏まえて固体触媒でありながら、生成する Li_2O_2 に覆われ難い形状である MnNS を利用した空気極触媒を開発することを目的とする。

(2) すなわち、MnNS は金属酸化物でありながら 200 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 以上の比表面積を有し、かつ単層シートであれば理論的には全ての活性サイトが露出していることから、効率的に ORR 及び OER 反応が進行するものと考えられる。

(3) また、ナノシート層間には電荷補償のために、様々なカチオンや H_2O などの溶媒分子を介在させることができ、反応場に必要イオンや溶媒をナノシート界面に保持し触媒反応をスムーズに進行することが可能であると期待される。

3. 研究の方法

(1) MnNS コロイド溶液への KB 分散溶液の混合によるナノ複合化 [4]

室温にて液相法により MnNS コロイド溶液を合成し、これに KB エタノール分散溶液を添加して混合溶液を調製した。次に、負に帯電した MnNS に 0.10 M LiCl を添加することで自己組織化反応を進行してケッチェンブラック (KB) とナノレベルで複合化し、MnNS/KB 触媒とした。得られた触媒は X 線回折 (XRD) 装置にて結晶構造の同定を行ない、透過電子顕微鏡 (TEM) により表面形状を観察した。また、Mn-NS/KB 触媒、Li 負極および 0.20 M $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2/\text{G2}$ 電解液を用いて LAB 試験セルを作製し、30°C にてセル電圧 2.0~4.5 V、0.20 mA cm^{-2} の定電流モードで充放電特性を評価した。比較として、MnNS と KB を物理混合した触媒についても同様の評価を行った。

(2) ナノシート層間に介在する Li^+ による効果

(1) と同様に Mn-NS コロイド溶液を液相法にて合成し、これに KB エタノール分散液を添加して混合溶液を調製した。その後、0.10 M LiCl のほか NaCl および KCl 水溶液を添加して各カチオンをナノシート層間に介在した MnNS/KB 触媒を調製した。これらの触媒のキャラクターゼーションは XRD 分析や TEM 観察等にて行った。また、Mn-NS/KB 触媒を用いた LAB 試験セルを作製し、(1) と同様の条件で定電流放充電試験を行った。放充電後の空気極表面の評価は、SEM 観察および XPS 分析にて評価した。

(3) KB 分散溶液中での MnNS 合成によるナノ複合化

KB に 0.75 M TMAOH 水溶液を添加して超音波処理し分散溶液を調製した。その溶液中にて、(1)と同様にして MnNS コロイドを生成し、その後、0.30 M LiCl を添加して n-MnNS/KB 触媒とした。得られた触媒のキャラクタリゼーションは TEM 観察等にて行なった。また、(1)や(2)と同様に LAB 試験セルを作製し、同様の条件で定電流放充電試験を行なった。放充電後の空気極表面の評価は、SEM-EDS 分析等にて評価した。

4. 研究成果

(1) MnNS コロイド溶液への KB 分散溶液の混合によるナノ複合化

Fig. 1 に、MnNS および MnNS/KB 触媒の XRD パターンを示す。図より、いずれもパーネサイトの結晶構造を示し、目的の MnO_2 ナノシートやそのケッチェンブラックとの複合触媒が得られていることがわかる。実際に、これらの試料について TEM 観察を行なうと (Fig. 2)、ナノシート形状やこれが KB 粒子と均一に複合化していることが確認できた。Fig. 3 は、カーボンペーパーに MnNS/KB 触媒および MnNS と KB を物理混合した触媒を塗工したカーボンペーパーの SEM-EDS 分析の結果である。これより、物理混合の場合は MnNS がカーボンペーパー上に不均一に担持されているのに対し、MnNS/KB 触媒では全体に均一に分布していることがわかる。更に、これらの触媒が担持された空気極を用いた LAB 試験セルの放充電曲線を比較すると (Fig. 4)、KB のみに対して物理混合でも充電過電圧の低減やサイクル寿命の向上が確認できるが、MnNS/KB 触媒では更なる性能向上が達成されている。すなわち、MnNS と KB のナノレベルでの均一・均質な複合化により、高性能空気極触媒が調製できることを見出した。

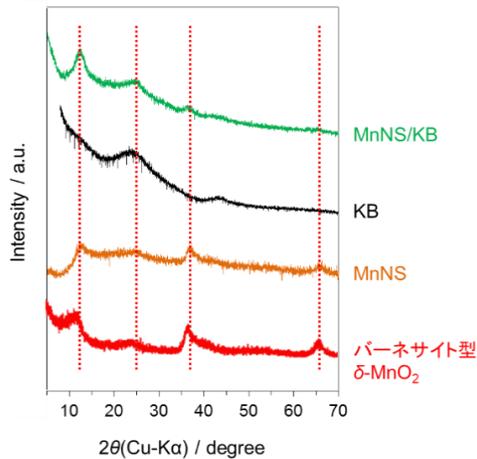


Fig. 1. MnNS 及び NS/KB 触媒の XRD パターン

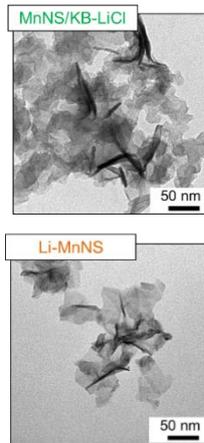


Fig. 2. MnNS 及び NS/KB 触媒の TEM 像

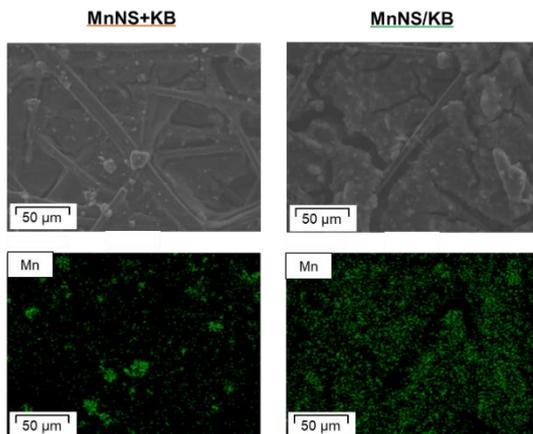


Fig. 3. MnNS+KB 及び NS/KB 触媒の SEM 像と Mn の EDS マッピング

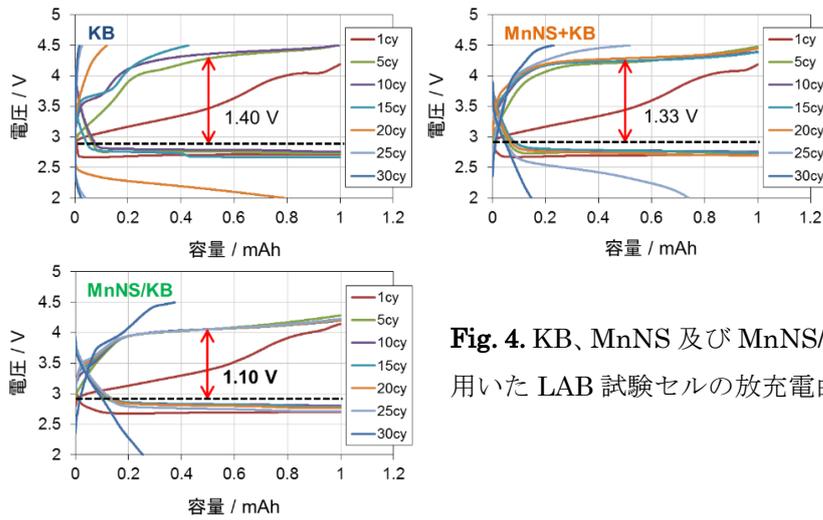


Fig. 4. KB、MnNS 及び MnNS/KB 触媒を空気極に用いた LAB 試験セルの放電電曲線 (30°C)

(2) ナノシート層間に介在する Li⁺による効果

Fig. 5 に、ナノシート層間のカチオンが Li⁺、Na⁺、K⁺と異なる MnNS/KB 触媒が担持された空気極を用いた LAB 試験セルの放電過電圧をサイクル毎にプロットした結果を示す。図より、層間カチオンが Li⁺のときに放電・充電ともに最も過電圧が低下する。すなわち、放電時に反応場であるナノシート界面に反応種となる Li⁺が介在することでよりスムーズに Li₂O₂ が生成し、その結果、充電時にも分解し易いものと示唆される。実際に、各空気極の 20 サイクル目の SEM 観察をしてみると (**Fig. 6**)、Na⁺や K⁺の場合では充電後に空気極の空隙が少なく目詰まりが生じているのに対し、Li⁺では 20 サイクル後も比較的放電生成物が分解し、空隙が残存していることが確認できる。これは、XPS 分析の結果でも同様の傾向であった。また、第一原理計算にて MO₂や M₂O₂ (M = Li⁺, Na⁺, K⁺) の生成し易さをエネルギー的にシミュレーションすると、LiO₂ や Li₂O₂ が最も生成し易く Li⁺では放電反応がよりスムーズに進行することが示唆され、ナノシート界面の Li⁺が放電反応の促進に有用であることが支持された。

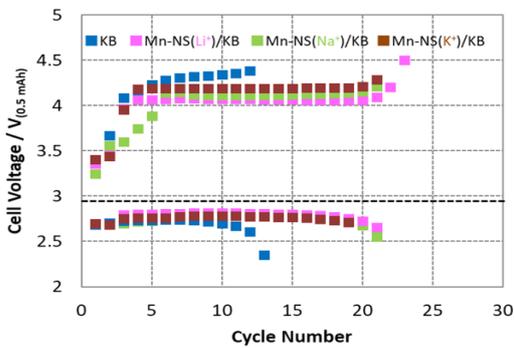


Fig. 5. 層間カチオンの異なる MnNS/KB 触媒を空気極に用いた LAB 試験セルの放電過電圧の推移 (30°C)

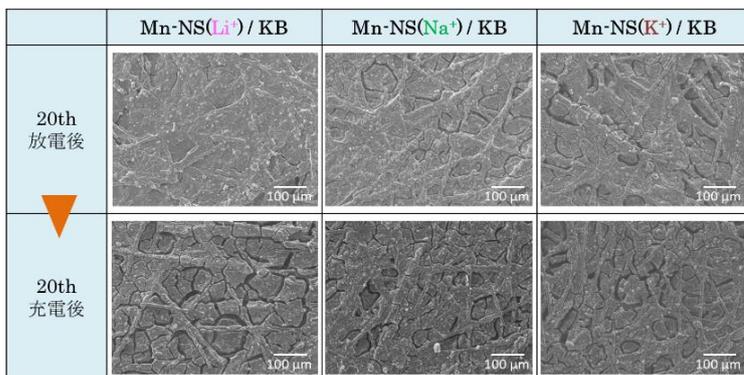


Fig. 6. 層間カチオンの異なる MnNS/KB 触媒を空気極に用いた LAB 試験セルの空気極の 20 サイクル放電後の SEM 像

(3) KB 分散溶液中での MnNS 合成によるナノ複合化

(1) の検討より、本触媒では MnNS と KB との均一なナノ複合化が触媒活性の向上に有効であることが示唆された。そこで、更なる複合化の改善法として、KB 分散溶液中にて MnNS を合成する One-Pot 合成法を考案した。この手法では、MnNS コロイド溶液と KB 分散溶液を別々に調製することが必要なく、合成プロセスの簡略化も期待できる。その結果、XRD パターンでは特に問題なく、n-MnNS/KB 触媒が合成できており、TEM 観察 (Fig. 7) からは MnNS と KB が更に均一に分散混合されていることが確認された。現状では、放充電特性としてはさほど大きな変化はないが、20 サイクル後の空気極を SEM-EDS 分析してみると (Fig. 8)、One-Pot 合成法により合成した n-MnNS/KB 触媒の方が充電時により効果的に Li_2O_2 を分解できていた。すなわち、One-Pot 合成法の条件を改善することで、更なる触媒活性の向上やこれによる LAB の充電過電圧の更なる低減やサイクル寿命の延伸も可能であると期待される。

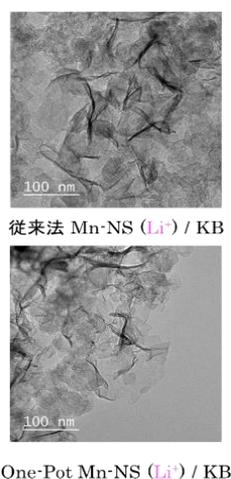


Fig. 7. 従来法及び One-Pot 法による MnNS/KB 触媒の TEM 像

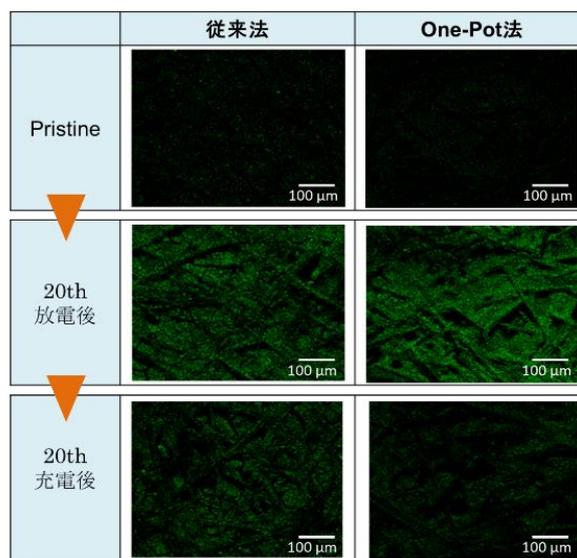


Fig. 8. 従来法及び One-Pot 法による MnNS/KB 触媒の SEM 像と Mn の EDS マッピング

<引用文献>

- [1] 例えば、K.M. Abraham, Z. Jiang: “A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable lithium/Oxygen Battery”, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1-5 (1996).
- [2] 例えば、C. Francia, J. Amici, E. Tasarkuyu, A. Coşkun, Ö.F. Gül, T. Şener, What do we need for the lithium-air batteries: A promoter or a catalyst?, *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 20583-20591 (2016).
- [3] 例えば、C.M. Burke, R. Black, I.R. Kochetkov, V. Giordani, D. Addison, L.F. Nazar, B. D. McCloskey, “Implications of 4 e⁻ Oxygen Reduction via Iodide Redox Mediation in Li-O₂ Batteries”, *ACS Energy Lett.*, **1**, 747-756 (2016).
- [4] 例えば、M. Saito, S. Kosaka, T. Fujinami, Y. Tachikawa, H. Shiroishi, D. Streich, E. J. Berg, P. Novák, S. Seki, “A New Concept of an Air-Electrode Catalyst for Li₂O₂ Decomposition Using MnO₂ Nanosheets on Rechargeable Li-O₂ Batteries”, *Electrochim. Acta*, **252**, 192-199 (2017).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 齋藤守弘	4. 巻 44
2. 論文標題 次世代蓄電池開発の現状について「非水系Li空気電池を中心に」	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 水素エネルギーシステム	6. 最初と最後の頁 249-255
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 M. Saito, Y. Tachikawa, T. Fujinami, K. Mikami, Y. Hayashi, H. Shiroishi, D. Streich, E. J. Berg, P. Novak	4. 巻 86
2. 論文標題 Lanthanum Manganite-based Air Electrode Catalysts and Their Application to Lithium-air Batteries: Effects of Carbon Support Oxidation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 265 ~ 271
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5796/electrochemistry.18-00034	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 該当する

1. 著者名 S. Azuma, M. Saito, I. Moro, F. Ozawa, M. Saito, A. Nomura	4. 巻 489
2. 論文標題 Improving the cycling performance of lithium-air batteries using a nitrite salt electrolyte	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Electrochim. Acta	6. 最初と最後の頁 144261-144269
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.electacta.2024.144261	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 該当する

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 2件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 佐川俊輔、川染 南、三上拳斗、堀場達雄、齋藤守弘
2. 発表標題 MnO ₂ ナノシート/カーボンブラック 複合触媒の調製とLi-空気電池用 空気極触媒への適用
3. 学会等名 2021年電気化学会秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐川俊輔、川染 南、三上拳斗、堀場達雄、齋藤守弘
2. 発表標題 One-pot法によるMnO ₂ ナノシート/C複合触媒のLi-O ₂ 電池の空気極への適用
3. 学会等名 電気化学会関東支部 第39回夏の学校 優秀ポスター賞受賞
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Morihiro Saito
2. 発表標題 A New Concept of Air-Electrode Catalysts by Using MnO ₂ Nanosheets and Solid Redox Mediator for Rechargeable Li-Air Batteries
3. 学会等名 Asia Pacific Society for Materials Research (APSMR 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三上拳斗、坪井智大、林義哉、宗宮穰、齋藤守弘
2. 発表標題 Mn酸化物ナノシート及びその界面Li ⁺ カチオンを利用したLi空気二次電池のための新概念空気極触媒の開発
3. 学会等名 日本化学会化学電池材料研究会 第44回講演会・夏の学校
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三上拳斗、坪井智大、林義哉、宗宮穰、齋藤守弘
2. 発表標題 Mn酸化物ナノシートとその界面カチオンを利用したLi空気二次電池のための空気極触媒の開発
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林義哉、三上拳斗、石川太郎、刀川祐亮、城石英伸、齋藤守弘
2. 発表標題 酸化マンガンナノシートを活用したリチウム空気電池用正極触媒の開発
3. 学会等名 第20回化学電池材料研究会ミーティング
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 林義哉、三上拳斗、石井駿也、石川太郎、城石英伸、齋藤守弘
2. 発表標題 MnO ₂ ナノシートを基質とする Li 空気電池正極触媒の高活性化に向けた取り組み
3. 学会等名 2018年電気化学秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kento Mikami, Yusuke Tachikawa, Taro Ishikawa, Taichi Fujinami, Morihiro Saito
2. 発表標題 Effect of Interfacial Cations of MnO ₂ Nanosheet-based Catalysts on Air-electrode Reaction for Rechargeable Li-air Batteries
3. 学会等名 AIMES 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Morihiro Saito
2. 発表標題 A New Concept of an Air-electrode Catalyst Utilizing MnO ₂ Nanosheets for Rechargeable Li-air Batteries
3. 学会等名 Nano S&T-2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大浦仁人、齋藤守弘
2. 発表標題 Li空気電池用MnO ₂ ナノシート/Ru/C複合触媒の開発へ向けた取り組み
3. 学会等名 電気化学会関東支部第41回夏の学校
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 齋藤守弘	4. 発行年 2020年
2. 出版社 日本化学会コロイドおよび界面化学部会	5. 総ページ数 3
3. 書名 会報誌「Colloid & Interface Communication」	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 電解液およびリチウム空気電池	発明者 齋藤守弘、小沢文 智、東翔太、野村晃 敬ら	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-142752	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

研究室 電気化学研究室ホームページ http://www.ml.seikei.ac.jp/saitolab/
成蹊大学研究者データベース https://cv01.ufinity.jp/seikei/index.php?action=pages_view_main&active_action=cvclient_view_main_init&cvid=mosaito&display_type=cv&block_id=9#_9
成蹊大学ホームページ News & Topics https://www.seikei.ac.jp/university/news_topics/2021/11335.html 本研究の成果について、電気化学会 関東支部 第39回夏の学校でポスター発表を行い「優秀ポスター賞」を受賞

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
---------	---------