

(別紙1)

事業の実施内容及び成果に関する報告書

1 事業名

2024年度 超高エネ密リチウム空気電池の実現に向けた高性能空気極の開発 補助事業

2 事業の実施経過

(1) 事務手続き関係

令和6年 3月18日 交付通知書受理 (4 / 1 付)
5月17日 交付誓約書・振込依頼届提出・前金払申請書提出
6月 6日 補助金受理 (5, 000, 000円)
10月27日 補助事業の状況報告書提出

(2) 事業関係

【超高エネ密リチウム空気電池の実現に向けた高性能空気極の開発】

令和6年 4月 1日 カーボンナノチューブ (CNT) シートレドックスメディア
ーター (RM) 複合空気極の作製を開始
6月 3日 リチウム空気電池 (LAB) 試験セルの作製と評価を開始
7月 1日 シミュレーションモデルの検討を開始
6月10日 本研究の関連論文 (Electrochim. Acta) を発表
10月 9日 本研究の関連論文 (J. Electrochem. Soc.) を発表
11月21日 第65回電池討論会で発表
12月16日 マルチポテンシヨガルバナスタット導入
令和7年 2月 9日 本研究の関連論文 (J. Power Sources) を発表

3 実施内容および成果

(1) 実施内容

3-1. 実施内容の概要

本補助事業では、LABの実用化へ向けて申請者の研究グループで研究開発し特許出願済のCNTシートRM複合空気極について更なる高活性化・高耐久化を目指し、RMとしてこちらも当研究グループで見出した亜硝酸リチウム (LiNO_2) の塩を応用し、RM効果をより長期放充電サイクルに渡って維持すべく、有機バインダーを用いた固定化技術の検討を行った。すなわち、これまでの簡易ディップ法によるRMのCNTシート表面への被覆処理では、従来の電解液へRM添加する場合に比較して、RMIによる放電生成物 Li_2O_2 の酸化分解がより促進されて充電過電圧も大幅に低減され

(別紙1)

るものの、放充電サイクルと共にその効果は低下していった。本研究では、有機バインダーとしてLIBの塗布電極作製にも使用されるポリフッ化ビニリデン(PVdF)を適用し、その効果を検討した。

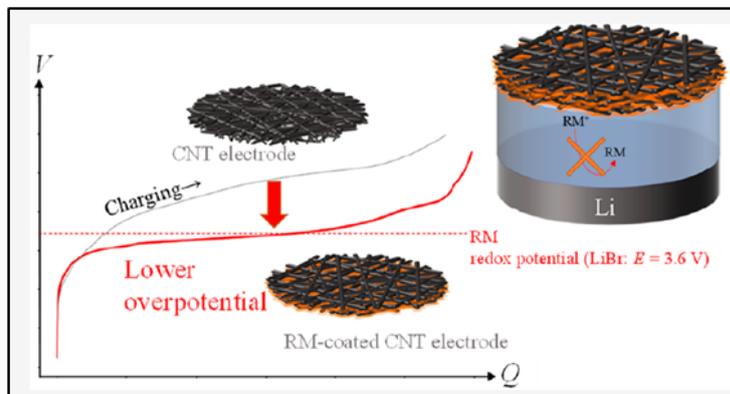


図1. CNTシートRM複合空気極とRM効果の模式図

3-2. 実験方法

(1) CNTシートRM複合空気極の作製

SWCNT(日本ゼオン、SG101)粉末を超純水に0.1wt%になるように加え、超音波ホモジナイザーを用いて30分間超音波分散を行った。得られた懸濁液をカーボンペーパー(東レ、TGP-H-600)をフィルターに用いて吸引ろ過することでCNT堆積層を形成し、60°Cで一晩真空乾燥した。その後、φ16mmの円形に打ち抜いてCNTシート空気極とした。CNTシートRM複合電極については、今回RMとして用いたLiNO₂のみ、またはLiNO₂とPVdFを重量比率1:1でN-メチルピロリドン(NMP)溶媒に加えて混合し、LiNO₂およびLiNO₂-PVdFのNMP溶液を調製した。これらを上記のCNTシート空気極に50 μL滴下し、その後、ホットプレート上で100°Cに加熱しNMP溶媒を乾燥・除去した。これをCNTへのLiNO₂、またはLiNO₂-PVdF混合物の添加量が4 mg cm⁻²に達するまで繰り返し、最後に80°Cで一晩真空乾燥を行い、目的のCNTシートRM複合空気極とした。

(2) LAB試験セルの作製と評価方法

(1)で得られたCNTシートRM複合空気極を正極、リチウム箔(本城金属、厚さ0.5mm)を負極、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム(LiTFSI)の支持塩をテトラエチレングリコールジメチルエーテル(TEGDME: G4、日本乳化剤株式会社、98%)溶媒に1.0 Mになるよう溶解した1.0 M LiTFSI/G4電解液を用い、露点-90°C以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内にてLAB試験セルを作製した。放充電試験は、純酸素ガスを1.0 mL min⁻¹で供給しつつ、0.2 mA cm⁻²の定電流密度にて500 mAh cm⁻²の容量規制で、電圧範囲2.0~4.5 V、30°Cにて行った。

(別紙1)

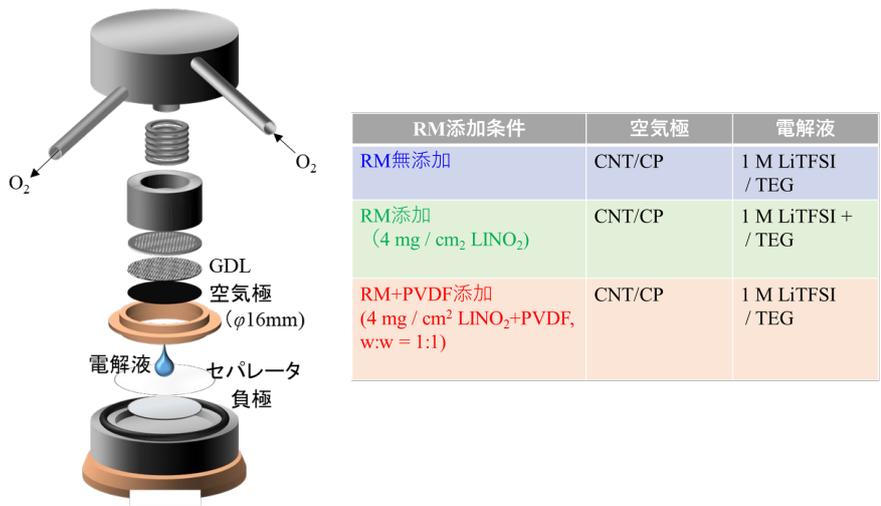


図2. LAB試験セルの模式図と測定条件

3-3. 結果および考察

図3に、放充電曲線の結果を示す。図より、未処理のCNTシート空気極では最大で26サイクルの放充電であるのに対し、CNTシートRM複合空気極ではいずれも50サイクル以上の放充電が可能になっていることがわかる。これは、放電時に空気極上で生成し析出する過酸化リチウム (Li_2O_2) が空気極上に被覆されたRMにてより効果的に働き、 Li_2O_2 による空気極の目詰まりを抑制していることに起因する。特に、PVdFバインダーを用いてRMをより強固に固定化した場合では、充電過電圧の低減がより長期サイクルまで持続されている。すなわち、RM被覆処理の際に同時に添加したPVdFのポリマー鎖の成分がRMを効果的に固定化していることが示唆された。

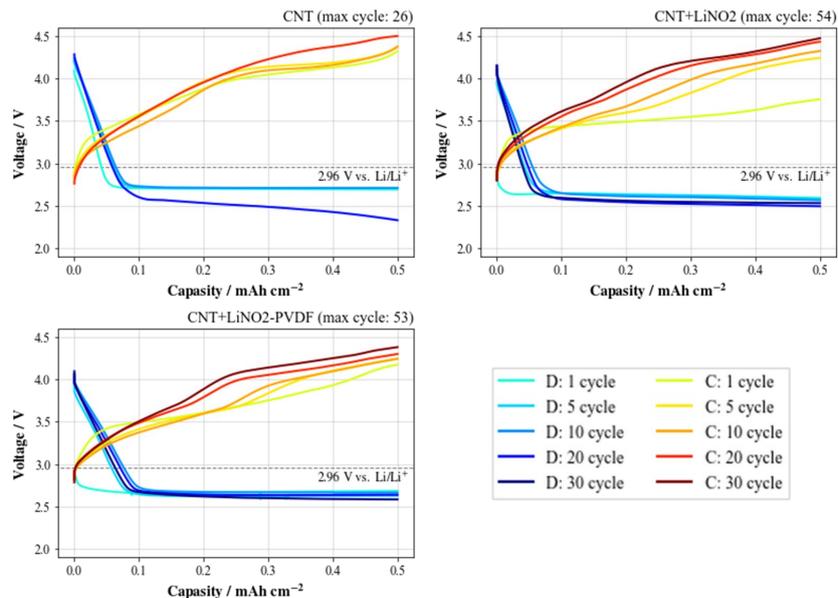


図3. 各CNTシート空気極を用いたLAB試験セルの放充電曲線(30°C)

(別紙1)

このことは、以下の各サイクルにおける放充電曲線を比較すると明確である。PVdFバインダーを用いた場合、5サイクル目以降もより持続的に充電過電圧の低減が維持されており、空気極上へ被覆したRMの電解液への溶出が抑制できているものと考えられる。一方、期待していた充電過電圧の低減を維持するだけでなく、放電過電圧についてもRMの電解液添加や単にCNTシート空気極に被覆処理した場合よりもその増大が抑制されており、放電反応に対しても改善の効果があることが見いだされた。これは、 LiNO_2 以外の他のリチウム塩のRMの際にも確認される効果であるが、リチウム塩のアニオンによるRM効果のほかに、 Li^+ のカチオンの効果として空気極表面に放電時の反応種である Li^+ が多く存在することで放電反応が進行し易くなっているものと唆される。PVdFバインダーを用いた場合には、この Li^+ の空気極表面からの溶出も抑制されるため、RM効果による充電過電圧だけでなく、 Li^+ による放電過電圧の方も放充電サイクルによる増大を抑制できることが明らかになった。

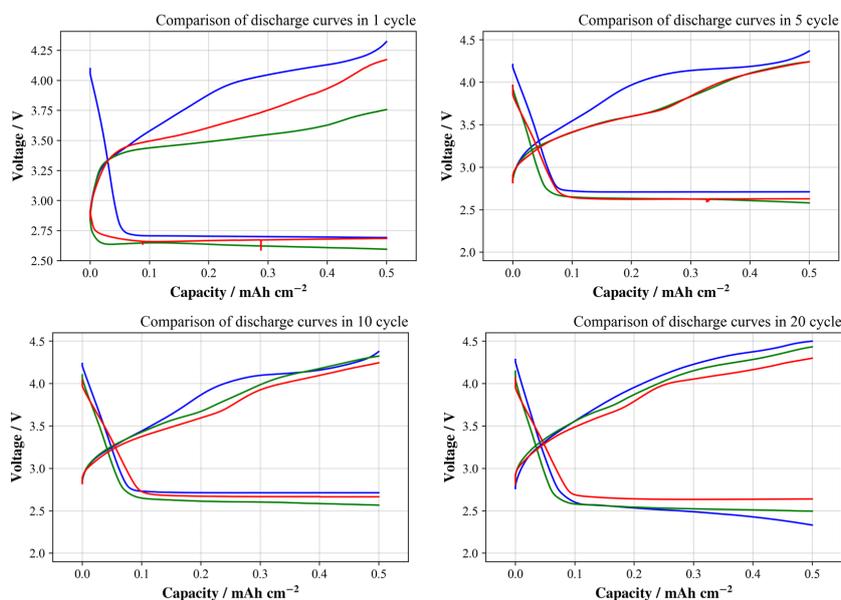


図4. 各サイクルにおけるLAB試験セルの放充電曲線の比較(30°C)

図5に、 0.2 mAh cm^{-2} の放充電容量における各過電圧の値をサイクルに対してプロットした結果を示す。PVdFバインダーを用いることで、RMや Li^+ の効果にて放充電双方の過電圧の低減が30サイクルまで持続し、その結果、放充電のエネルギー効率も大幅に向上することも明らかになった。しかし、一方で今回の実験結果においてもまだサイクル毎に徐々にRM効果が低下していくことも見てとれる。今回の検討ではPVdFバインダーを主に用いたが、今後このような有機バインダーを含む様々なバインダーを応用し、RMのCNTシート空気極への固定化技術を最適化することで、LABのエネルギー効率とサイクル寿命の更なる向上が達成され、実用化へ向けた大きな技術の一つになるものと期待される。

(別紙1)

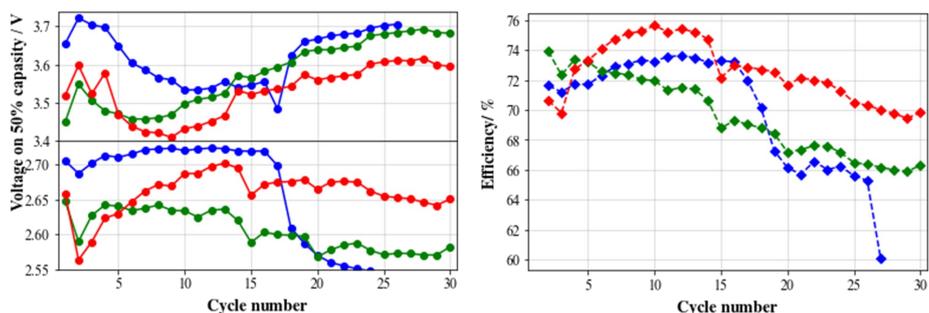


図5. 0.2 mAh cm⁻²における過電圧(左)と充放電効率の(右)のサイクル毎の変化

(2) 成 果

本補助事業で開発したCNTシートRM複合空気極は、研究協力者の物質・材料研究機構(NIMS)野村晃敬主任研究員に開発されたCNTシート空気極を基盤技術にしており、世界でも最大の放充電容量かつ高速放充電が可能な空気極の一つ(<https://www.nims.go.jp/press/2025/03/202503110.html>)を用いて検討している。本研究では、これに成蹊大学の申請者らのRMを空気極へ複合化する技術を組合せて充電過電圧の低減に成功し、更なる高性能化を果たしたものである。これまでの簡易ディップ法においても、他の空気極に比較して優位性を実証していたが、今回新たに有機バインダーを用いたRM複合手法の改善により更なる性能向上に成功した。今後、有機系以外も含むバインダーの種類や量の検討など更に本手法を最適化していくことで、LABの実用化へ繋がる要素技術の一つとしていきたい。

(3) 成果を公表している研究室ホームページ上のURL

(<https://acserv.st.seikei.ac.jp/saitolab/index.html>)

(4) JKA補助事業バナーを表示している研究室ホームページ上のURL

(<https://acserv.st.seikei.ac.jp/saitolab/index.html>)

4 事業実施に関して特許権、実用新案権等を申請又は取得したときはその内容

本補助事業による研究の成果は明確に実証できており、今後の研究の継続により詳細な実験データを取得し次第、特許権の申請を行う予定である。

5 今後予想される効果

現在、CNTシート空気極について、別途、組合せて使用する電解液による高出力化を検討し、ドローン用LABの開発を進めているが、こちらの検討についても本技術を応用していく予定である。また、本技術は燃料電池や水電解セル等にも応用でき、幅広い事業への展開が期待できる。

(別紙1)

6 本事業により作成した印刷物（研究報告等）

論文発表は本補助事業に関連する論文として4件((1)~(4))行った。また、研究発表は国内学会で1件((5))行った。そのうち関連するLABの研究発表は国際学会で4件((6)~(9))、国内学会で6件((10)~(15))である。それぞれ予稿原稿が各学会から発行されている。また、本補助事業にて実施した内容について纏めた論文についても今後追加データを取得して執筆し、投稿する予定である。

【論文発表】

- (1) A. Nomura, S. Azuma, F. Ozawa, M. Saito: "Highly Porous Carbon Nanotube Air-electrode Combined with Low-viscosity Amide-based Electrolyte Enabling High-power, High-energy Lithium-air Batteries", J. Power Sources (2025. 2).
- (2) S. Azuma, I. Moro, M. Sano, F. Ozawa, M. Saito, A. Nomura: "Mechanistic Analysis of Lithium-air Battery with Organic Redox Mediator-coated Air-electrode", J. Electrochem. Soc., 171, 100511 (2024. 10).
- (3) S. Azuma, M. Sano, I. Moro, F. Ozawa, M. Saito, A. Nomura: "Improving the Cycling Performance of Lithium-air Batteries Using a Nitrite Salt Electrode", Electrochim. Acta, 489, 144261 (2024. 4).
- (4) F. Ozawa, K. Koyama, D. Iwasaki, S. Azuma, A. Nomura, M. Saito: "The Effect of Supply Rate of Li Ion and Anion on Li Dissolution/deposition Behavior in LiNO₃ Electrolyte Solutions for Li-air Batteries", Electrochemistry (2024. 4).

【学会発表】

- (5) 齋藤守弘, 東 翔太, 佐野美月, 茂呂 樹, 平井美濤, 小沢文智, 野村晃敬: "Li-空気二次電池の高性能化を目指したレドックスメディエータ複合空気極の開発", 電気化学会第65回電池討論会(2024年11月20日~22日、国立京都国際会館).
- (6) D. Iwasaki, K. Fukuchi, A. Nomura, F. Ozawa, and M. Saito: "Li Dendrite Suppression by Li-Mg Alloy Anode for Li-air Batteries", The 12th Asian Conference on Electrochemical Power Sources (May 19-22, 2024, Osaka International Convention Center).
- (7) M. Saito, S. Nakamura, M. Sano, S. Azuma, F. Ozawa, A. Nomura: "Importance of Oxygen Supply Rate on Discharge/charge Performance for Li-air Batteries", The 22nd International Meeting on Lithium Batteries (June 16-21, 2024 Hong Kong).
- (8) D. Iwasaki, K. Fukuchi, S. Azuma, A. Nomura, F. Ozawa, M. Saito: "Effect of Li-Mg Alloy Anode on Li Dendrite Suppression for Li-air Secondary Batteries", PRiME 2024 (October

(別紙1)

6-11,2024 Hawaii).

(9) F. Ozawa, S. Nakamura, M. Sano, S. Azuma, A. Nomura, M. Saito: "Effect of O₂ Supply on Discharge/Charge Performance of Li-air Secondary Batteries", PRiME 2024 (October 6-11,2024 Hawaii).

(10) 岩崎大樹, 齋藤守弘: "Li-空気電池におけるLi-Mg合金負極によるLiデンドライト生成の抑制効果", 電気化学会関東支部夏の学校(2024年9月2日 神奈川大学).

(11) 岩崎大樹, 福地康平, 東 翔太, 野村晃敬, 小沢文智, 齋藤守弘: "Li-空気電池におけるLi-Mg合金負極によるLiデンドライト生成の抑制効果", 電気化学会第65回電池討論会(2024年11月20日~22日、国立京都国際会館).

(12) 大浦仁人, 鷹野昭栄, 東 翔太, 野村晃敬, 小沢文智, 齋藤守弘: "非水系 Li-空気電池用 MnO₂ ナノシート/RuO₂/C 複合触媒の創製", 電気化学会第 65 回電池討論会(2024年11月20日~22日、国立京都国際会館).

(13) 小沢文智, 石田 聖, 東浦芽以, 万代俊彦, 齋藤守弘: "リチウム空気電池における高フッ素含有 Li 塩のバイファンクショナル効果", 電気化学会第 92 回大会(2025年3月18日~20日、東京農工大学).

(14) 大浦仁人, 東 翔太, 城石英伸, 野村晃敬, 小沢文智, 齋藤守弘: "リチウム空気二次電池用 MnO₂ ナノシート/RuO₂/C 複合空気極触媒の開発", 電気化学会第 92 回大会(2025年3月18日~20日、東京農工大学).

(15) 東 翔太, 佐野美月, 佐藤遥菜, 小沢文智, 齋藤守弘, 野村晃敬: "亜硝酸リチウム支持塩電解質による非水系リチウム空気電池の性能向上", 電気化学会第 92 回大会(2025年3月18日~20日、東京農工大学).

7 その他

無し

以上