

公益財団法人 立松財団 御中

様式 2021A1,A2,B

2022年 4月 1日

所属: 三重大学工学研究科

氏名: 田港 聡



## 2019年度 助成 研究終了報告書

※ゴシック文字で記入下さい。

研究テーマ	新規 Li 金属複合負極の創製と高エネルギー密度水溶液系 Li 空気二次電池への応用
研究の結果	<p>本研究では水溶液系 Li 空気二次電池の開発に向けて、高イオン導電性、高密着性の有機・無機複合固体電解質保護層を創製し、Li 金属に積層して Li 金属複合負極を作製する。更に水溶液系 Li 空気二次電池を構築して、その適用性を明らかにすることを旨とした。二年度目は、一年度目に作成した Li 金属複合負極用のポリマー・無機複合固体電解質膜を Cu 箔上に被覆して Li の析出溶解反応挙動を評価した。また、水溶液系 Li 空気二次電池フルセルの構築を旨とした。</p> <p>モノマーとして、二官能性のポリジエチキシロキサン(PDES)を、架橋剤としてポリジメチルシロキサン(PDMS)を用いた、Si-O 結合を有する PDES-PDMS 膜をスピンコート法により Cu 箔に直接被覆した。被覆したポリマー膜の表面、断面 SEM 像より、数 <math>\mu\text{m}</math> の厚みを有し、明確なコントラストが確認されない平滑な表面を有するポリマー膜であることが分かった。ドロップキャスト法で作製した膜は数十 <math>\mu\text{m}</math> の厚みであったことから、スピンコート法で作製した膜は、膜内イオン輸送抵抗に由来するオーム損を低減できる可能性がある。PDES-PDMS 膜を被覆した Cu 電極について、定電流充放電試験から Li の析出溶解反応を評価したところ、可逆的な Li の析出溶解に対応する電位平坦部を観測した。PDES-PDMS 膜が Li 金属複合負極に適用可能な固体電解質膜になり得ると考えられる。</p> <p>水溶液系 Li 空気二次電池フルセルの構築について、まず充電・放電の 2 つの機能を有する Bifunctional 空気極を作製した。放電触媒層用ペーストは、触媒に白金担持カーボン、導電助剤に気相法炭素繊維、結着剤として PTFE を混合して 1 日攪拌して作製した。充電触媒層ペーストは、放電触媒層ペーストに酸化反応の触媒として酸化イリジウムを混合して作製した。親水性カーボンペーパー表面に放電触媒層ペースト、裏面に充電触媒層ペーストを塗布し、充放電触媒層の放電触媒層ペーストを塗布した面をガス拡散層に向けて設置してホットプレスすることで Bifunctional 空気極を作製した。フルセルは、固体電解質層にはオハラ製の LICGC 板を、有機電解液には <math>4 \text{ mol dm}^{-3}</math> の LiFSI/DME を、水系電解液には <math>2.7 \text{ mol dm}^{-3}</math> の LiOH aq. を使用した。</p> <p>作製したフルセルについて、電流密度 <math>0.2 \text{ mA cm}^{-2}</math> で定電流充放電測定を行った。2 サイクル目以降、酸素の酸化還元反応のプラトーが観測され、低電流条件下であれば可逆的に充放電反応が進行することが分かった。5 倍の電流密度 <math>1 \text{ mA cm}^{-2}</math> で定電流充放電測定を行ったところ、放電反応が全く起きなかった。このことから、酸素の還元反応が抑制されていることが考えられる。改善策として、空気極とセル内の抵抗を低下させることが挙げられるため、① 空気極の触媒に使用していた気相法炭素繊維を比表面積の大きなケッチェンブラックに変更、② 有機電解液を <math>4 \text{ mol dm}^{-3}</math> LiFSI / DME から <math>2 \text{ mol dm}^{-3}</math> に変更して、空気極の反応場を増やすこと、電解液の粘度を下げてセル抵抗の低減を試みた。また、③ 水系電解液の pH が高いため固体電解質の LICGC が腐食されていると考え、水系電解液を <math>2.7 \text{ mol dm}^{-3}</math> LiOH aq. から <math>1 \text{ mol dm}^{-3}</math> LiCl aq. に変更した。その結果、1 サイクル目から可逆的に充放電反応が進行した。変更後の条件において、高電流密度の充放電反応が可能であることが分かった。以上 2 年間の助成期間における検討から、空気電池への適用までは到達しなかったものの、新規な Li 金属複合負極用のポリマー・無機複合固体電解質膜を開発することに成功した。また、水溶液系 Li 空気二次電池フルセルについては、高電流密度の充放電でも作動させられる条件を見出すことに成功した。</p>
研究発表 (実績)	特に無し。

提出期限：研究期間終了後、すみやかに助成金の「必要経費使途明細書」「領収書」と合わせて提出下さい。  
年度をまたぐ場合は毎年3月末日までに、途中経過をご記入の上、報告願います。