

令和 2 年 7 月 13 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18346

研究課題名(和文) 超高容量なリチウム空気電池セルを実現するカーボンナノチューブシート空気極の研究

研究課題名(英文) Study on CNT Sheet Air Electrode for developing Ultra-high Cell Capacity in Lithium-Air Batteries

研究代表者

野村 晃敬(NOMURA, Akihiro)

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：30746160

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：リチウム空気電池の開発によって蓄電池の圧倒的な小型軽量化と高容量化が可能である。しかし実際のリチウム空気電池セルは充放電が不安定で、セル容量、充放電サイクル数ともに引き出すことが困難である。本研究では、様々なリチウム空気電池正極材料の中でも特に高いセル容量が得られるカーボンナノチューブに着目し、正極開発に取り組んだ。シート状のカーボンナノチューブ正極の空孔率を高めることによって充放電反応が安定化し、セル容量、レート特性、充放電サイクル数を大幅に改善できることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

再生可能エネルギーの本格的な普及には膨大なエネルギーの生産・供給の平準化が必要であり、そのために蓄電池の抜本的な高容量化が求められている。リチウム空気電池はリチウムイオン電池の5-10倍程度のエネルギー密度を見込めることから開発が期待されている。しかしながら実用に耐える充放電特性を発揮するリチウム空気電池セルが存在せず、電池材料あるいはセル設計においてどこが電池特性のボトルネックとなっているのか明確化することが求められている。その中で本研究は正極の空孔度を高め電極内の酸素拡散を容易にする材料設計が電池特性の改善に資することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Lithium-Air Battery (LAB) is expected to significantly increase the energy density of energy storage devices. However, actual LAB cell suffers from unstable discharge/charge and often results in small capacity and poor cycle ability. This study investigated carbon nanotube (CNT) as cathode material of LAB, which is known to selectively increase the cell capacity of LAB among carbonaceous materials. It was revealed that highly porous CNT sheet cathode effectively enhance the cell capacity, rate capability, and cycle performance of LAB cell.

研究分野：電気化学

キーワード：リチウム空気電池 カーボンナノチューブ 空気極 正極

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構成しうる化学電池の中でも最大の理論エネルギー密度を有し、現在のリチウムイオン電池の5-10倍相当のエネルギー密度を実現しうる唯一の二次電池として、蓄電池の圧倒的な小型軽量化と高容量化が期待されている。リチウム空気電池セルはリチウム金属負極とポーラスカーボン(正極)を重ねて電解液をしみ込ませるだけで簡単に作成できる。しかしながら放電に際して絶縁性のリチウム酸化物が正極に析出し、これによって正極が目詰まり、不働態化してしまうことから、実際のセルでは安定な放電の継続や充放電サイクルが困難だった。このためリチウム空気電池セルを安定かつ高容量に放電させることができ、かつ良好な充放電サイクル特性を発揮するポーラスカーボン正極の開発が望まれていた。

2. 研究の目的

研究開始当初、申請者は不織布状のカーボンナノチューブ(CNT)シートをリチウム空気電池正極に用いることでリチウム空気電池セルの放電容量を飛躍的に上昇させることができることを見出した。CNTシート正極を用いることでリチウムイオン電池と比較して電極面積当たり15倍程度大きいセル容量(リチウムイオン電池~2 mAh/cm²に対して30 mAh/cm²程度)を得ることができていた。しかし放電電圧は不安定で得られる容量のバラつきも大きく、安定な充放電が困難だった。そこで本研究では、空孔構造の異なるCNTシートを作成し、得られたCNTシートを正極に用いたリチウム空気電池セルの充放電試験を行い、CNTシート正極への放電生成物の析出・分解過程を解析した。これによって高いセル容量と充放電サイクル特性を実現するリチウム空気電池セルを実現する基盤を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

各種CNTを溶媒分散させ、得られたスラリーをろ過することでCNTシートを作成した。得られたCNTシートに対して窒素吸着測定および水銀圧入測定を行い、シートの空孔構造を評価した。またCNTシートを正極として、リチウム金属箔、セパレータ、CNTシート、ガス拡散層を重ねることでリチウム空気電池セルを作成し、純酸素フロー下、セル容量と充放電サイクル特性を評価した。充放電試験後、セルを解体してCNTシートを取り出し、走査型電子顕微鏡(SEM)、X線回折(XRD)により放電生成物の析出状態を調べた。

4. 研究成果

表1に単層および多層CNTから作成した3種類(CNT1、CNT2、CNT3)のCNTシートの特性を示す。これらのCNTシートはいずれもバインダーを含まずCNT100%からなる柔軟なシートであり、容易に電極形状に切り出すことができる。図1はそれらCNTシートのSEM像を示す。いずれのシートもCNTどうしが凝集したCNT束(バンドル)からなる不織布状の構造をしている。CNT1はeDIPS法による直径2nmの単層CNTから作成した50-200nm程度のCNTバンドルからなる。CNT2は直径50nm程度の多層CNT(CVD法)を重量比60%混合させてシート化した。これによりシート密度が低下し空孔率を高めることができる。CNT3はスーパーグロス法による直径3-5nm程度の単層CNTから作成した。CNTバンドルの太さと空隙がCNT1やCNT2と比べて10倍程度大きくなり、85%程度の高い空孔率を有する。

図2(a)は窒素吸着測定により評価したCNTシートの空孔サイズ分布を示す。CNT1は10-200nmの領域に空孔分布が見られ、これはCNTバンドル間の空隙に相当する空孔と考えられる。CNT2はCNT1と比べて空孔体積が大きくなり、かつ孔径が500nm程度まで広がる。剛直な多層CNTを導入することで空孔分布と空孔体積を拡大することができる。CNT3は10nm程度以下の小さな孔が見られるが、これはCNTバンドル内部に形成されていると考えられる。図2(b)は水銀圧入法により評価した空孔分布を示す。CNT1、CNT2は1μm以上の空孔がほとんど分布していないのに対して、CNT3は1μm以上の領域に大きな空孔が構成されており、これはCNTバンドル間の空隙に相当する。

表1 CNTシート

	CNT	BET表面積 / m ² g ⁻¹	シート密度 / gm ⁻³
CNT1	eDIPS法 単層CNT40%	300	0.46
CNT2	CVD法 多層CNT60% eDIPS法 単層CNT40%混合	200	0.18
CNT3	SuperGrowth法 単層CNT	800	0.16

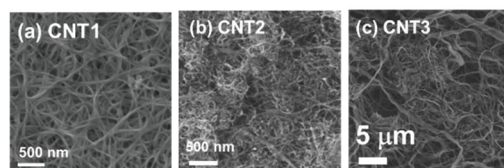


図1 (a)CNT1、(b)CNT2、(c)CNT3のSEM像

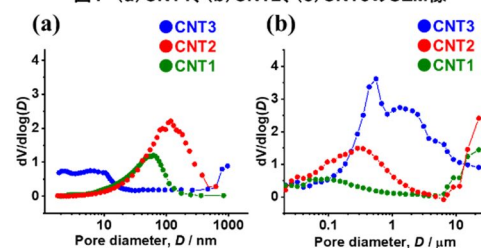


図2 (a)窒素吸着および(b)水銀圧入測定によるCNTシートの空孔分布

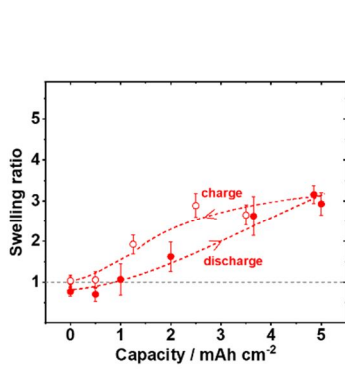


図3 放電充電にともなうCNTシートの膨張率

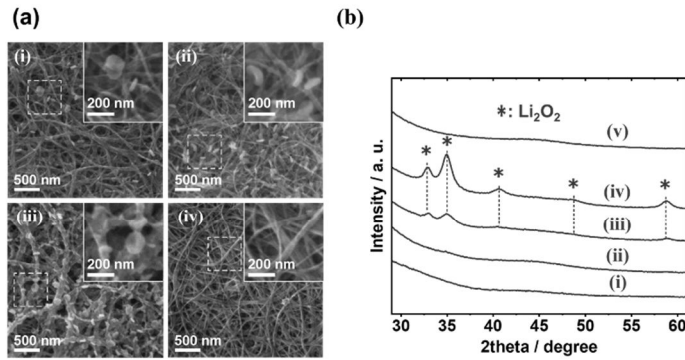


図4 (a)放電後(i)1,(ii)2,(iii)5 mAh/cm²および充電後(iv)のCNT1シート正極のSEM像、(b)X線回折スペクトル

以上のようにして得られたCNTシートを正極に用いて空気電池セルを作成し、放電試験を行ったところ、放電量に応じてCNTシートが膨張する様子が観察された。図3はCNT1シートが初期のシート厚さに対して何倍になったかを放電量・充電量に対してプロットした。CNT1シート空気極は5 mAh/cm²放電後に3倍くらいまで膨れるが、これを充電するともとの厚さに戻る。このように大きく膨張しても電極機能を損なわずに充放電できる点は不織布状のCNTバンドルネットワークによるものと考えられる。図4(a)はそれぞれ(i)1,(ii)2,(iii)5 mAh/cm²放電後、および(iv)5 mAh/cm²放電後から同じく5 mAh/cm²だけ充電した後のCNT1シート正極のSEM像を示す。CNTバンドルの上に直径50-100 nmくらいの結晶粒が発生し、放電に従って数が増えるが、充電すると消失する。図4(b)は同じく(i)1,(ii)2,(iii)5 mAh/cm²放電後、および(iv)5 mAh/cm²放電後から5 mAh/cm²充電したCNT1シート正極のX線回折(XRD)スペクトルを示す。これらのスペクトルは放電に従って過酸化リチウム(Li₂O₂)結晶に由来するピークが増大し、充電すると消える。以上からCNTシート正極では電池反応式(2Li⁺+2e⁻+O₂↔Li₂O₂)の通りに過酸化リチウムが生成・分解して充放電が進行しており、それに合わせて膨張・収縮することが分かった。

このようにCNTシートが過酸化リチウムの析出に合わせて膨張する特徴を利用すると、リチウム空気電池セルの放電容量をほぼ無制限に増やせることが分かった。図5(a)はCNT1シート両面をガス拡散層ではさんだ正極を用いたセルの放電挙動(放電レート0.1 mA/cm²)を示す。より厚いガス拡散層を導入しCNTシートが膨張できる空間をセル内部に設けることで容量は上昇する。図5(b)にその放電容量をCNT目付量に対してプロットした。(i)の正極ではCNT目付量を変えても放電容量は20-40 mAh/cm²程度で変わらなかった。単純に目付量を増やしてCNTシートを厚くしても、シート内部まで電極利用することは難しく、放電容量は伸びないことを示している。より分厚いガス拡散層ではさんだ(ii)や積層させた(iii)の正極を用いると、放電容量はそれぞれ40-60 mAh/cm²、60-80 mAh/cm²程度まで増える。これら放電後のセルを解体すると、ガス拡散層内部にCNTが入り込んで過酸

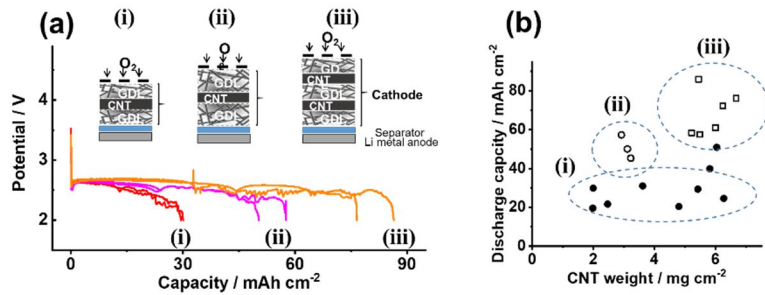


図5 (a)ガス拡散層を積層したCNTシート正極を用いたセルの放電挙動、(b)CNT目付量と放電容量の関係

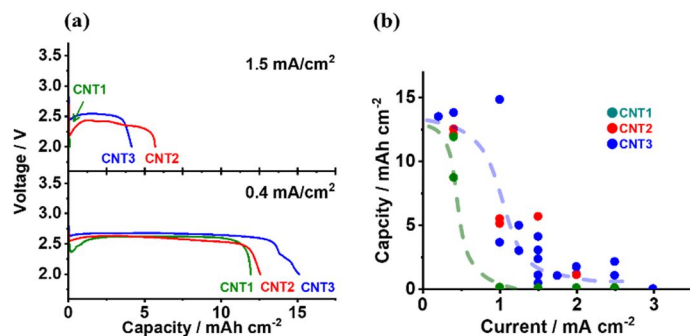


図6 (a)CNT1,2,3シート正極を用いたリチウム空気電池セルの放電挙動、(b)放電レートと容量の関係

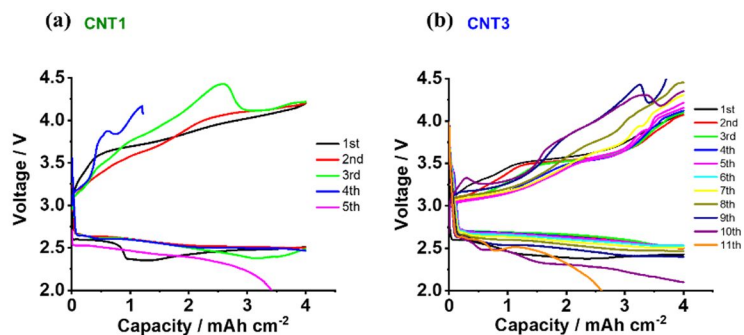


図7 (a)CNT1シートおよび(b)CNT3シート正極を用いたリチウム空気電池セルの充放電挙動

化リチウムを析出させている様子が確認できた。ガス拡散層の厚みおよび積層数を増やすことで酸素拡散と放電生成物の析出が容易な電極構造となり、セル容量を引き出すことができる。

CNT シート正極を用いたセルのレート特性の検討を行った。図 6(a)は放電レート 0.4 mA/cm^2 および 1.5 mA/cm^2 で比較した放電カーブを示す。いずれの正極も CNT 目付量を 2 mg/cm^2 程度に合わせて調節して比較した。低めの放電レート (0.4 mA/cm^2) では得られる放電容量はいずれの空気極でも $10\text{-}15 \text{ mAh/cm}^2$ 程度で、大差なかった。しかし高レート (1.5 mA/cm^2) では CNT1 シート空気極ではほとんど放電容量が得られないのに対して、CNT2、CNT3 では $\sim 5 \text{ mA/cm}^2$ 程度の容量が得られる。様々な放電レートにおいて得られた放電容量を図 6(b)にまとめる。シート密度が高く空孔率の低い CNT1 のセルは 1.0 mA/cm^2 を超えるとほとんど放電できなくなるのに対し、シート密度が低く空孔率の高い CNT2、CNT3 のセルでは 5 mAh/cm^2 以上の放電容量を得ることができ、高いレート特性を有していることが分かる。空孔率が増大することで正極内での酸素拡散が向上することで高いレート特性が得られたと考えられる。

CNT シートの高空孔化はサイクル特性の向上にも有効だった。図 7(a)、(b)は CNT1 および CNT3 シート空気極を用いたセルの充放電挙動を示す。充放電レートおよび容量はそれぞれ 0.4 mA/cm^2 と 4 mAh/cm^2 にて測定した。CNT1 のセルは初回サイクルから充放電電圧が不安定で、わずか 5 回目の放電で 2 V カットオフに到達した。一方、空孔率の高い CNT3 のセルは充放電挙動が比較的安定しており、最大 10 回まで充放電できた。これは正極空孔度が高まることで副反応生成物の正極蓄積による酸素拡散の障害を遅らせることができるからではないかと考えられる。以上のように CNT シートの空孔率の増大はレート特性に加えてサイクル特性の向上も可能であることが分かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3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 1件）

1. 著者名 野村晃敬、久保佳実	4. 巻 48
2. 論文標題 究極の蓄電池 - リチウム空気電池の開発	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 分離技術	6. 最初と最後の頁 230-235
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 Nomura Akihiro, Ito Kimihiko, Kubo Yoshimi	4. 巻 7
2. 論文標題 CNT Sheet Air Electrode for the Development of Ultra-High Cell Capacity in Lithium-Air Batteries	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 45596 ~ 45596
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/srep45596	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 野村晃敬、久保佳実	4. 巻 26
2. 論文標題 カーボンナノチューブ空気極による超高容量なリチウム空気電池の開発	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 クリーンエネルギー	6. 最初と最後の頁 24-29
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 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 野村晃敬、伊藤仁彦、久保佳実
2. 発表標題 カーボンナノチューブ空気極による 超高容量なリチウム空気電池
3. 学会等名 テクノロジー・ショーケース2018（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Akihiro Nomura, Kimihiko Ito, Yoshimi Kubo
2. 発表標題 CNT Sheet Air Electrode for the development of Lithium-Air Battery Cells with Ultra-High Capacities
3. 学会等名 The 19th International Meeting on Lithium Batteries (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野村 晃敬, 伊藤 仁彦, 久保 佳実
2. 発表標題 CNTシート空気極を用いた高容量リチウム空気電池セルの充放電特性
3. 学会等名 第59 回電池討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Akihiro Nomura, Kimihiko Ito, Yoshimi Kubo
2. 発表標題 CNT Sheet Air Electrode for Developing Ultra-High Cell Capacity in Lithium-Air Batteries
3. 学会等名 2017 International Workshop on Electrified Interfaces for Energy Conversions (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 野村晃敬、伊藤仁彦、久保佳実
2. 発表標題 CNTシート空気極によるリチウム空気電池セルの超高容量化メカニズムの検討
3. 学会等名 2017年電気化学秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 野村晃敬、伊藤仁彦、久保佳実
2. 発表標題 CNTシート空気極を用いた超高容量リチウム空気電池セルの開発
3. 学会等名 第58回電池討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 野村晃敬、久保佳実	4. 発行年 2018年
2. 出版社 株式会社エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 8
3. 書名 ポストリチウムに向けた革新的二次電池の材料開発	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 金属二次電池用カーボンナノチューブ正極およびその製造方法	発明者 野村晃敬、久保佳実、藤井恵美子、伊藤仁彦、大塚裕実	権利者 物質・材料研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、2019-114217	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

<p>カーボンナノチューブ空気極により超高容量なリチウム空気電池を開発 https://www.nims.go.jp/news/press/2017/04/201704050.html</p>
--

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