

令和元年5月20日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18842

研究課題名(和文) 固相活物質粒子を供給・充填・回収する高性能フロー電池の創出

研究課題名(英文) Development of a semi-solid flow battery for external regeneration of solid active materials

研究代表者

津島 将司 (Tsushima, Shohji)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：30323794

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、リチウムイオン二次電池の有する高エネルギー密度とフロー電池の有する外部からの活物質の供給という特長に着目し、固相活物質粒子の供給・充填・回収が可能でかつ、高エネルギー密度を有する新規なフロー電池(スラリー電池)を構築した。負極にチタン酸リチウム粒子、正極にコバルト酸リチウム粒子を採用し、高い導電性を有する多孔質材料をマトリックス電極として適用したフロー電池を設計し、固相活物質粒子を外部から供給・充填する二次電池系において充放電が可能であることを示し、電気化学計測より過電圧要因を明らかにした上で、サイクル特性と性能向上に関する基礎的知見を獲得した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題では、レドックスフロー電池とリチウムイオン二次電池の特長を最大限に活用・融合した新たな電池系を研究対象とし、固相活物質粒子の供給・充填・回収が可能でかつ、高エネルギー密度を有する新規なフロー電池の構築を目的とした。特に、導電性多孔体を電極に導入し、活物質粒子を供給・充填・回収する点で新しく、固液懸濁液(スラリー)の供給による電極構築と高効率な固相活物質粒子を用いたフロー電池を実証することができた。加えて、電気化学計測により固相活物質粒子を用いるフロー電池の過電圧要因を明らかにし、さらなる性能向上に向けた学術的課題の抽出を行った。

研究成果の概要(英文)：In this study, we focused our attention on semi-solid (slurry) flow batteries (SSFs) as future power source for automobile applications. SSFs have their unique architecture to potentially achieve high energy density. However, SSFs reported so far employed electrode slurry consisting of active materials, conductive additives and liquid electrolyte that flowed through the cell. This cell architecture causes larger internal resistance due to establish less electron conducting path in the slurry electrode. In this project, a batch-type semi-solid flow battery in which electroconductive porous meshes and filters were embedded were developed for further improvement of cell performance. We successfully demonstrated this type of the cell that can be operated without flowing electrode slurry under charge and discharge conditions. Polarization curves were obtained in a full- and/or half-cell experiments and stable cycle performance was achieved.

研究分野：熱工学

キーワード：二次電池 スラリー 多孔質電極 イオン電子輸送

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池に代表される蓄電デバイスは、将来の持続可能な社会を支える基幹技術である。自動車用途などでの利用拡大に向けて、一層の充電時間の短縮が求められているが、過電圧の増大を抑制して高いエネルギー効率を実現し、急速充放電を行うのは容易ではない。一方、レドックスフロー電池は近年の研究により著しい性能向上が図られ、課題であるエネルギー密度と出力密度向上に向けて、固相の活物質粒子と電解液からなる固液のスラリー電解液を循環する半固体フロー電池が提案されている。半固体フロー電池は活物質粒子を電池本体に供給、充填、回収することで充放電を行うことから、オフサイト充電、オンサイト放電サイクルを可能とする。これにより、従来の蓄電池の課題であった充電時間や急速充電によるエネルギー損失の増大を解決できる可能性を有する。しかしながら、従来の半固体フロー電池は、充放電時のセル内における電子輸送を流動下で形成されるカーボン粒子の導電ネットワークに依拠しているため導電抵抗の増大を招いていたと考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、「固相活物質粒子を供給・充填・回収する高性能フロー電池」を提案し、研究開発とコンセプト実証を行う。半固体フロー電池に着目し、内部抵抗の低減を目的として、新たに流路出口に粒子捕集用フィルターを設け、スラリー電解液送液によるセル内への活物質粒子充填および逆方向からの電解液送液による粒子回収を行うバッチ式を導入し、スラリー電解液非流動状態での充放電が可能な電池系を実現する。固相活物質粒子を充填するバッチ式フロー電池を構築し、スラリー条件に加えてセル内部に導電性多孔体を挿入して内部抵抗の低減効果やサイクル特性について評価を行う。

3. 研究の方法

本研究では、正極活物質粒子であるコバルト酸リチウム(Lithium cobalt oxide, LCO)、負極活物質粒子であるチタン酸リチウム(Lithium titanate, LTO)と導電助剤のカーボンブラック(Carbon black, CB)をカーボネート系の有機溶媒に懸濁させてスラリー電解液を調合した。実験には自作の半固体フロー電池を用いた。セルは、図1に示すようにSUS筐体、PTFE絶縁シート、アクリル板、集電体、フィルター補強材、粒子捕集フィルター、絶縁フィルター、ガスケット、導電性多孔体、セパレータから構成される。集電体には、正極にアルミ板、負極に銅板を、導電性多孔体(Electroconductive porous media, ECPM)には正極にSUS、負極に銅メッシュを用いた。負極の銅メッシュは電気化学処理を施すことで空隙率を高めて使用した。手動のシリンジによって注入されたスラリー電解液はSUS筐体内の流路を通り、集電域に供給され、流路出口から流出するが、その際に固相粒子は粒子捕集フィルターにより捕集され、集電域に充填される。充放電実験は、最初に電池容量特定のため0.1 mAの電流一定条件で充放電を行い、次に1サイクル目の可逆容量から算出される1/10 Cレートで充電後、可逆容量の25%放電を行い、1時間電位の安定を待った後に電流電圧特性の測定を行い、再度1時間待った後に電気化学インピーダンス測定を行った。その後、1/10 Cレートで放電後、1/10 Cレートで5サイクルの充放電試験を行った。

4. 研究成果

外部からスラリー電解液を供給し、集電域に充填、充放電試験後にセルを分解し、内部に充填された粒子をSEMで観察した結果を図2に示す。本研究で導入した粒子捕集用フィルターによりスラリー電解液を外部からセル内に注入した際に固相粒子が集電域に充填されることがわかる。

電流電圧特性曲線と開回路電圧、電気化学インピーダンス測定においてフィッティングにより求めた直列抵抗から算出したIR-Freeの過電圧特性を図3(a)示す。ここでは、過電圧要因を検討するために、正極材料と負極材料に対して、金属リチウムを対極としたハーフセル(半電池)を構築し、電流電圧特性を調べた(図3(b)、図3(c))。

図3(a)より、導電性多孔体を挿入するのみ(ECPMと表記)では過電圧は低電流密度域から増大するが、導電助剤と組み合わせる(ECPM&CBと表記)ことによって大きく過電圧が低減できる

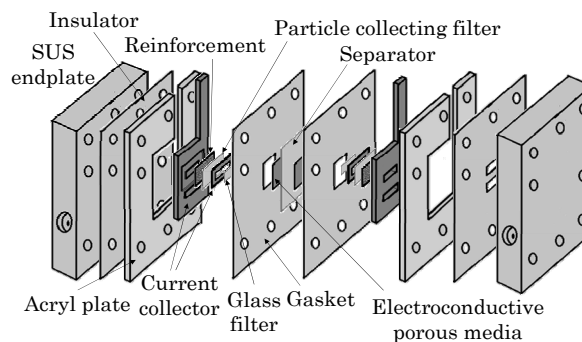


図1 固相活物質粒子を用いるフロー電池

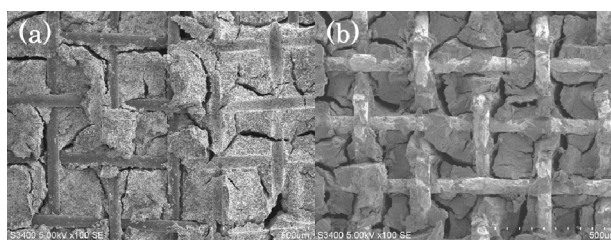


図2 固相活物質充填時の導電性多孔体のSEM像、(a)正極、(b)負極。

ことが分かった。これは、導電性多孔体のみではファイバー表面の粒子しか反応に寄与しないため、有効表面積が小さいが、導電助剤(CBと表記)を添加することでファイバー表面から離れた位置にある粒子も反応に寄与できるようになり、有効表面積が大きくなったためであると考えられる。

また、図 3(b)および図 3(c)のハーフセルでの実験結果から導電性多孔体の挿入効果は、正極で得られていることが分かる。これは、正極活物質の LCO が負極の LTO に比べて電気伝導性が乏しいことに起因していると考えられる。一方、負極では粒子径が小さいため、粒子間での接触抵抗が大きく、より微細なスケールを有する導電ネットワークの形成が必要となり、導電性多孔体よりも導電助剤のほうが効果的に作用したものと考えられる。

導電性多孔体と導電助剤が過電圧に及ぼす影響については、電気化学インピーダンス(EIS)測定結果(図 4)からも示されている。すなわち、活性化抵抗の大きさは導電性多孔体のみ条件(ECPM)のときが最も大きく、導電性多孔体と導電助剤を組み合わせた条件(ECPM&CB)のときが最も小さい結果となっている(図 4(a))。正極ハーフセルにおいても、フルセルと同様、活性化抵抗の大きさは導電性多孔体のみ条件のときが最も大きく、導電性多孔体と導電助剤を組み合わせた条件のときが最も小さい結果となっている(図 4(b))。一方、負極ハーフセルにおいては、活性化抵抗の大きさは導電性多孔体のみ条件のときが最も大きい、導電助剤のみ及び導電性多孔体と導電助剤を組み合わせた条件のとき活性化抵抗が低減されていることが分かるが、フルセル及び正極ハーフセルで見られたような導電性多孔体と導電助剤を組み合わせることによる過電圧の低減がここでは見られていない。このことは、図 3 で示した過電圧特性と一致している。すなわち、負極においては、導電助剤の添加が導電ネットワークの形成に有効であり、反応に有効な固相活物質粒子が増えることで、活性化抵抗の低減につながったものと考えられる。

導電性多孔体と導電助剤を組み合わせた条件での 5 サイクルの充放電試験の結果を図 5 及び

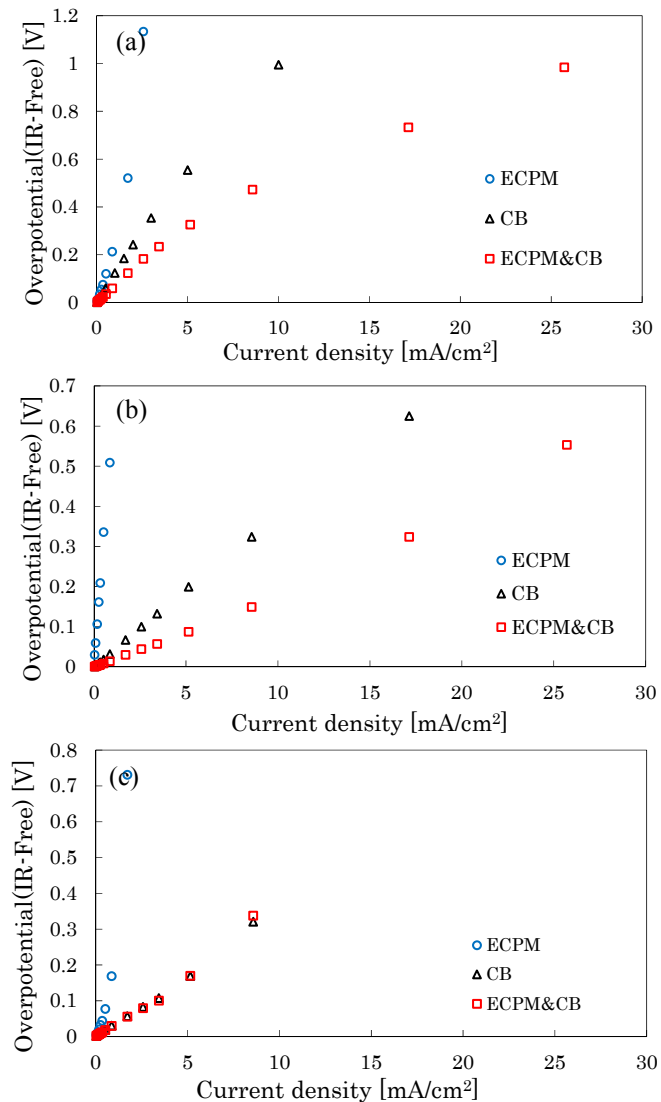


図 3 固相活物質粒子を用いるフロー電池の過電圧特性, (a)フルセル, (b)正極ハーフセル, (c)負極ハーフセル.

表 1 に示す. 表には充電に対する放電容量の割合を表すクーロン効率, 1 サイクル目の可逆容量である放電容量に対する 5 サイクル目の放電容量の容量維持率を示している.

図 5 より, 本研究で提案する固相活物質粒子を用いるフロー電池(全電池)において, 5 サイクルでの電流効率 92.9%, 容量維持率 92.6%を獲得し, 良好な充放電が可能であることが示された. ハーフセル(半電池)の結果を見ると, 充電後期に正極では徐々に, 負極では急激に電位が

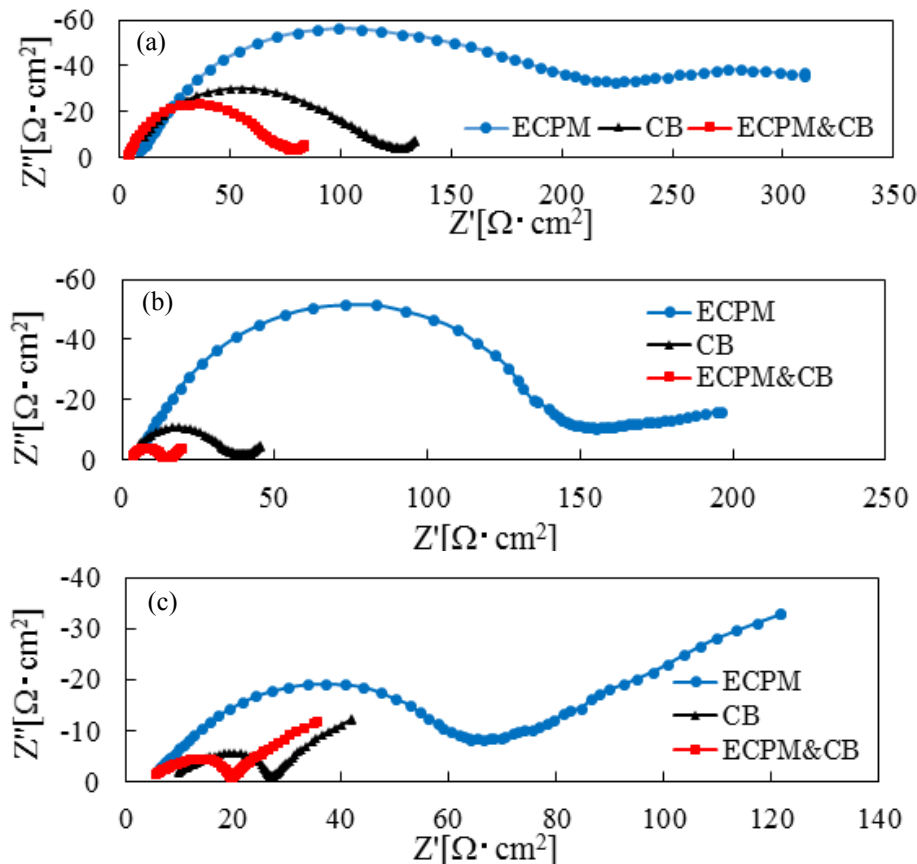


図 4 固相活物質粒子を用いるフロー電池の電気化学インピーダンス計測結果, (a)フルセル, (b)正極ハーフセル, (c)負極ハーフセル.

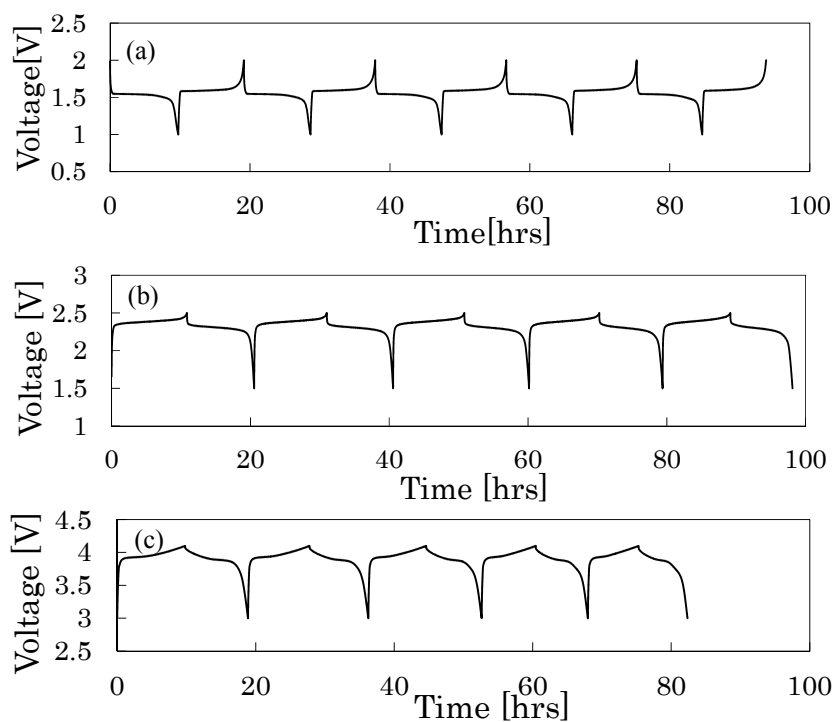


図 5 固相活物質粒子を用いるフロー電池のサイクル特性, (a)フルセル, (b)正極ハーフセル, (c)負極ハーフセル.

変化し制限電圧に達していることが分かる。フルセルにおいてはどちらかが容量律速要因となっていることが考えられ、正極が容量律速となる場合では、容量維持率の低下が起こりやすいことがわかる。これは充放電時に LCO からコバルトイオンが溶解している可能性が考えられ、今後、溶解防止のため、正極では粒子径の大きなものを用いるなどの対策が必要である。導電性多孔体と導電助剤を組み合わせた条件では、負極が容量律速となっているため、比較良好なサイクル特性を得られたものと考えられる。これらは、各極の充填量とそれに伴う過電圧特性により決定されるため、容量維持率の低下を防止するには負極が容量律速となるようにセル設計を行う必要があることが明らかになった。

表 1 固相活物質粒子を用いるフロー電池のサイクル特性

| | 全電池 | 正極半電池 | 負極半電池 |
|----------|------|-------|-------|
| 電流効率[%] | 92.9 | 96.7 | 99.8 |
| 容量維持率[%] | 92.6 | 77.9 | 97.5 |

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

① S. Tsushima, Y. Furuta, T. Suzuki, Development of Batch-type Semi-solid Flow Battery with Electroconductive Porous Meshes, 2019 Annual Meeting-International Coalition for Energy Storage and Innovation(ICESI), 2019.

② 古田洋平, 鈴木崇弘, 津島将司, 固相活物質粒子を充填するバッチ式フロー電池の構築と充放電特性, 第 58 回電池討論会, (2017), p.309.

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：鈴木 崇弘

ローマ字氏名：(SUZUKI Takahiro)

所属研究機関名：大阪大学

部局名：大学院工学研究科

職名：助教

研究者番号 (8 桁)：90711630