

令和 6 年 5 月 17 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01255

研究課題名（和文）リチウム空気電池内電解液濡れ現象のCryo-SEM観察と高性能電極構造の解明

研究課題名（英文）Cryo-SEM observation of electrolyte wetting phenomena in a lithium-air battery and elucidation of high-performance electrode structure

研究代表者

植村 豪（Uemura, Suguru）

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：70515163

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではリチウム空気電池正極における酸素輸送効率の向上を目指し、電極構造と電解液の濡れ形態が放電性能におよぼす影響を調べた。反応面が平滑な電極を用い、反応面に対する電解液の接触角を変化させて放電試験を行った結果、接触角を小さくするほど放電性能が向上し、反応面を覆う電解液厚さが薄い条件になることで反応面への酸素の輸送抵抗が低減され、高い電流密度でも放電ができるようになったと考えられる。また、多孔質電極内の電解液分布を変化させた放電試験では、電解液を電極内の全ての空隙に含浸させて反応面積を拡大するより、部分的に浸透させて気中からの酸素輸送経路を確保する方が放電性能を向上できることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の研究では放電に伴って生じる析出物への対処のため、正極の比表面積を増加させる研究成果が多数見られたが、本研究ではリチウム空気電池の高出力化に向けて、正極の多孔質構造と正極内における電解液の分布（濡れ）が重要な因子であることを示した。また、リチウム空気電池はその理論容量の大きさから、電気自動車用の重要な電源となるだけでなく、再生可能エネルギーの利用・普及に向けた、大容量かつ安全な蓄電デバイスとしても重要な役割が果たせる。さらに本研究で対象とする水系リチウム空気電池では従来の有機電解液を用いたリチウムイオン電池のような、短絡時の火災リスクも大幅に低減できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, the effects of electrode structure and electrolyte wetting behavior on the discharge performance were investigated with the aim of improving oxygen transport efficiency in the cathode of lithium-air batteries. Discharge tests were conducted by changing the contact angle of the electrolyte to the reaction surface of a flat cathode. The results showed that the smaller the contact angle, the better the discharge performance. It is considered that the thinner the electrolyte thickness covering the reaction surface, the lower the oxygen transport resistance to the reaction surface, and the higher the current density. Discharge tests with different distribution of the electrolyte in the porous cathode showed that the discharge performance was improved by partially wetting the electrolyte to keep an oxygen transport path from the air, rather than by expanding the reaction area by saturating all the pore in the cathode.

研究分野：熱工学

キーワード：リチウム空気電池

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、電気自動車の普及が急速に進められる一方、動力源であるリチウムイオン電池の容量は理論限界に近づきつつあり、現状よりも航続距離を長大化させることは困難である。このため、リチウムイオン電池に対して5倍以上の理論容量を有するリチウム空気電池が注目されている。リチウム空気電池は負極にリチウム金属、正極に大気中の酸素を用いるため、単位体積および単位重量あたりの電池容量が極めて大きい。しかし実用化に求められる電流密度  $10 \text{ mA/cm}^2$  に対し、現状のリチウム空気電池は最大でも  $1 \text{ mA/cm}^2$  程度しか得られていない。

リチウム空気電池が高い電流密度で放電できない原因の一つとして、正極内部での酸素輸送現象が電池性能を律速していることが挙げられる。正極は電解液が充填された多孔質構造であり、電解液中の酸素の溶解度と拡散係数が小さいため、電流密度  $10 \text{ mA/cm}^2$  での放電に必要な酸素が十分に供給できない。したがって、電解液中の酸素輸送抵抗を大幅に低減しない限り、実用化に求められる高電流密度での放電は実現できない。

一方、申請者らが研究を進めてきた過程で、正極に特定の炭素多孔質電極を用いた場合に放電性能が大幅に向上する結果が得られた。従来の電極と比較した結果、この多孔質電極の内部には電解液が浸透しておらず、電極端面に限られた領域だけ接触して放電反応が生じていたことが分かった。これは電極表面に三相界面や電解液薄膜領域が形成されることで、大気中の酸素が電極反応面まで効率良く輸送されていたと考えられる。したがって正極の放電特性を向上させるためには、電極反応面へ円滑に酸素を輸送できる電極構造、電解液の分布（濡れ形態）を形成することが重要である。

### 2. 研究の目的

正極において電解液、炭素構造体、空隙の三者が特異的に交わる三相界面が多数形成されれば、大気中の酸素は電解液に溶解せずに気相から反応場へ直接輸送されると考えられる。さらに三相界面の近傍では、電解液の膜厚はナノ～マイクロメートルオーダーと薄いため、電解液中の酸素輸送距離も極めて短くなり、放電反応に有利な条件となる。したがって、電極表面に対する電解液の濡れ方を解明し、適切な多孔質構造の電極を作製できれば、リチウム空気電池を高い電流密度で放電できると考えられる。そこで本研究では、リチウム空気電池の正極における酸素輸送の向上を目指し、電極構造と電解液の濡れ形態が放電性能におよぼす影響を調べた。

### 3. 研究の方法

実験で使用したリチウム空気電池セルを図1に示す。セルの構造を大別すると、複合負極、電解液、正極、参照極によって構成されている。複合負極はリチウム金属と有機電解質保護膜（ $\text{PEO}_{18}\text{LiTFSI}$ 、厚さ  $150 \mu\text{m}$ ）、さらにガラスセラミックス（LATP、Ohara 製、厚さ  $150 \mu\text{m}$ ）を積層した。リチウム金属はセル内に封入して大気中の水、酸素と反応することを防ぐ一方、有機電解質と LATP を介してリチウムイオンのみが伝導する構造となっている。

正極には丸棒のガラス状カーボン（BAS 製、直径  $3 \text{ mm}$ ）、または炭素繊維多孔質（TGP-H-120、東レ製、厚さ  $370 \mu\text{m}$ ）を用いた。ガラス状カーボンは表面が平滑であるため、シンプルな形状の丸棒電極を用いることで電極表面への電解液の濡れが性能に及ぼす影響に着目した。また、ガラス状カーボンを用いた実験結果を踏まえ、炭素繊維多孔質を用いて電極に対する電解液の濡れ方を変化させ、正極性能の向上を試みた。多孔質電極を用いた実験ではセル構造を改良し、シリジポンプによって正極内に電解液を注入して実験を行った。電解液には  $\text{LiCl}$  水溶液（濃度  $1 \text{ mol/L}$ ）または  $\text{LiOH}$  水溶液（濃度  $1 \text{ mol/L}$ ）を用い、放電試験の際は正極電位のみを測定するため、銀/塩化銀電極を参照電極として電解液に挿入した。また、PEO と LATP のリチウムイオン伝導率を高めるため、放電試験中は複合負極部をラバーヒーターで加熱し、 $60 \sim 70^\circ\text{C}$  に維持して実験を行った。加熱に伴って電解液が蒸発してしまうため、正極の周囲は透明のアクリルパイプで囲んで蒸発を抑制した。その際、放電に必要な酸素が供給できるよう、正極周囲は十分な容積を確保して囲んだ。

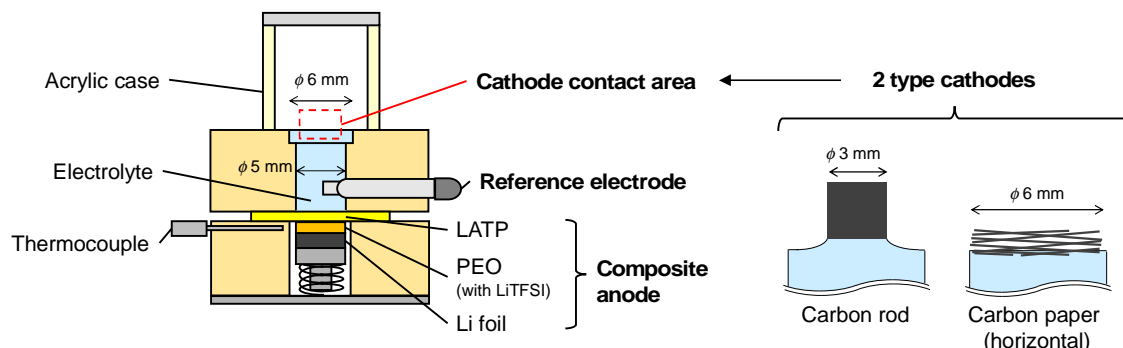


図1 実験用セル

#### 4. 研究成果

(1) 電解液の液面から正極位置までの距離を調整し、丸棒電極の端面に対する電解液の濡れ方を4通りに変化させ、電流-電圧 (I-V) 特性におよぼす影響を調べた。図2に示す結果から、電解液の濡れ方が変化するようにして放電性能が向上し、高い電流密度でも放電できていることが分かる。この性能の差異は、電極端面に対する電解液の接触角に起因すると考えられる。条件1では電極端面に対する気液界面の接触角は約130°であるが、条件2, 3, 4では電解液の接触角は徐々に小さくなり、条件4では30~45°程度まで減少している。接触角が小さいほど電極端面を覆う電解液の厚さが薄い条件となるため、反応面への酸素の輸送抵抗が低減され、高い電流密度でも放電ができるようになったと考えられる。特に三相界面近傍では電解液の厚さが顕著に薄くなるため、放電性能の向上に寄与していると考えられる。

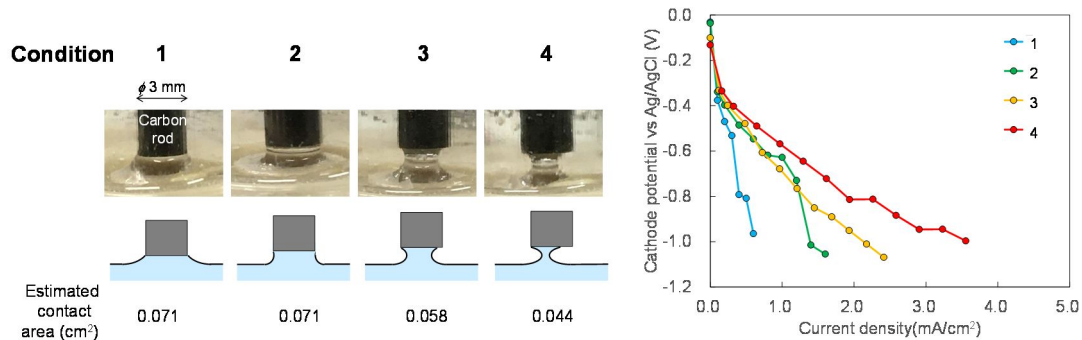


図2 正極への電解液の濡れの観察結果 (左) と I-V 特性 (右)

(2) 本実験では同じカーボンペーパーのシートから切り出した正極を用いて、電解液との接触条件を変化させて放電試験を行った。まず乾燥状態のカーボンペーパーを用いてセルを組み立て、多孔質電極下の端部と電解液を接触させた場合を標準 (Standard) 条件とした。一方、予め真空含浸によってカーボンペーパー内の空隙を全て電解液で満たし、その後にセルを組み立てた場合を Full wet 条件とした。さらに Standard 条件と同様の手順でセルを組み立てた後、シリンジポンプで正極内に電解液を注入した場合を Partial wet 条件とした。電解液は注入速度 2  $\mu\text{L}/\text{min}$  で注入し、注入量を 2  $\mu\text{L}$  および 4  $\mu\text{L}$  に設定して放電試験を行った。本実験では電流値を 0 mA から徐々に増加させ、それぞれの設定電流値において定常に達した際の正極電位を図3に示すようにプロットした。まず Standard 条件を基準に Full wet 条件と比較すると、いずれも電流値の増加と共に正極電位が低下しており、過電圧の増加に伴って放電性能が低下する様子が見られるが、Full wet 条件の方がその傾向はより顕著である。事前の想定では、Full wet 条件では正極と電解液との接触範囲が Standard 条件よりも大きくなるものの、電解液で満たされた正極深部までは酸素が輸送されないため、Full wet 条件と Standard 条件の有効反応領域には大きな差はないと考えていた。しかし得られた放電性能の差異から、実際には図3に示すように Standard 条件では正極端面に電解液がとどまらずに内部まで僅かに浸透し、Full wet 条件と比べて反応領域が増加していたと考えられる。一方、正極内に強制的に電解液を注入した Partial wet 条件では、Standard 条件よりも高い放電性能を示した。電極の空隙体積 5.7  $\mu\text{L}$  (推算値) に対して電解液を 2  $\mu\text{L}$  を注入した場合、等電位における Standard 条件の電流値と比較すると2倍程度の電流が流れてお

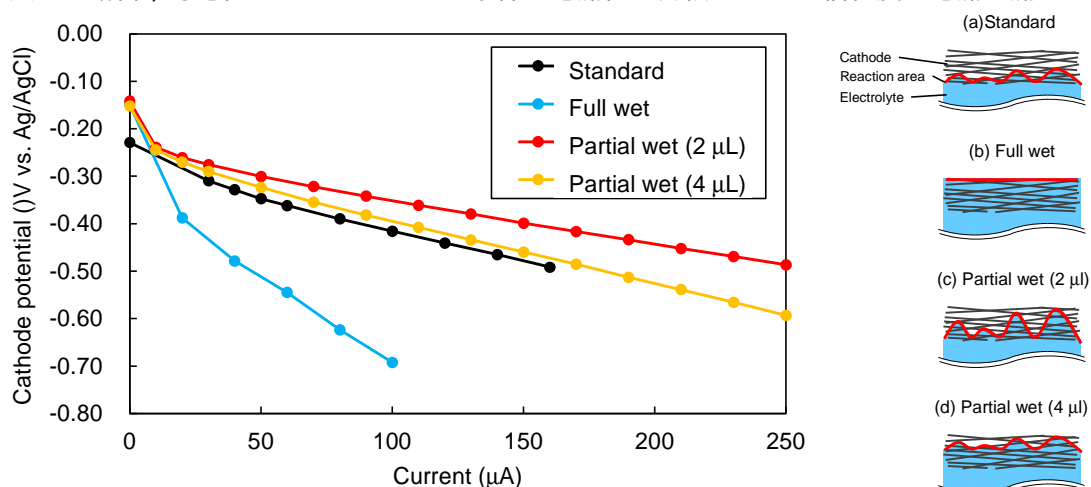


図3 I-V 特性の測定結果 (左), および想定される正極内の電解液分布 (右)

り、この Partial wet 条件では反応領域が Standard 条件よりも 2 倍近く拡大して形成されていたことを示唆している。一方、注入量を 4  $\mu\text{L}$  まで増加させた場合は注入量 2  $\mu\text{L}$  の場合よりも性能は向上せず、Standard 条件との差は小さくなっている。これは図 3 に示すように、電解液の注入量が 2  $\mu\text{L}$  の場合は反応領域が Standard 条件より広く形成されていたが、注入量が 4  $\mu\text{L}$  まで増えたことで空隙が埋没して反応領域が減少してしまい、放電性能が Standard 条件と同程度になったと考えられる。このように同じ多孔質電極を用いた場合でも、電極内の電解液分布が放電特性に著しく影響を及ぼすことが分かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 植村豪, 宮前涼介, 塚本将弘, 田部豊
2. 発表標題 リチウム空気電池の酸素輸送を向上させる電極構造と電解液形成
3. 学会等名 第59回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Suguru Uemura, Ryosuke Miyamae, Shuntaro Ikegami, Masahiro Tsukamoto, Yutaka Tabe
2. 発表標題 Effective positive electrode structure and electrolyte wetting for high-rate discharge of lithium-air battery
3. 学会等名 Asian Conference on Thermal Sciences 2020
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮前涼介, 植村豪, 田部豊
2. 発表標題 酸素輸送を向上させるリチウム空気電池正極構造の研究
3. 学会等名 日本機械学会 熱工学コンファレンス2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 廣瀬陽大, 植村豪, 田部豊
2. 発表標題 リチウム空気電池放電特性に及ぼす正極構造と濡れ性の影響
3. 学会等名 日本機械学会 熱工学コンファレンス2023
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究 分担 者	田部 豊  (Tabe Yutaka)  (80374578)	北海道大学・工学研究院・教授    (10101)	

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