

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630342

研究課題名(和文) イオン液体ゲルを利用した多機能性バインダーによる空気電池の革新的正極の創製

研究課題名(英文) Development of multifunctional binder using ionic liquid gel on air-electrode

研究代表者

下山 裕介 (Shimoyama, Yusuke)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：30403984

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体とポリマーから構成するイオン液体ゲルを、導電材のカーボンナノ粒子のバインダーとして利用した空気極を作製した。カーボンナノ粒子の薄膜を作製する工程において、超臨界二酸化炭素による乾燥を利用することで、ナノ粒子が均一に分散し、構造破壊を抑制した電極を作製した。カーボンナノ粒子間に、イオン液体ゲルをバインダーとして形成させる工程において、超臨界二酸化炭素による含浸を適用した。その結果、大気圧下でのゲル形成と比較して、高いリチウムイオン伝導度が確認された。以上の空気極を用いて、リチウム-空気電池の性能評価を行った結果、ポリマーバインダーと比較して約2.5倍の電気容量が得られた。

研究成果の概要(英文)：Ionic liquid gel, which is composed of ionic liquid and polymer were applied for the binder of carbon nano-particles on the air electrode. Supercritical carbon dioxide drying was used for the preparation of the film of carbon nano-particles. The film by supercritical carbon dioxide drying has the structure that the carbon nano-particle was dispersed homogeneously on the substrate. Supercritical carbon dioxide was also used for the formation of the ionic liquid gel on the binder of the carbon nano-particle. The ionic liquid binder by supercritical carbon dioxide results in the lithium ionic conductivity higher than those prepared without supercritical carbon dioxide. Also, the lithium – oxygen battery was evaluated by using the air-electrode with the ionic liquid gel binder by supercritical carbon dioxide. The air-electrode with the ionic liquid gel by supercritical carbon dioxide gives the electric capacity 2.5 times as those with polymer binder.

研究分野：超臨界流体工学

キーワード：超臨界流体 ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

電気エネルギーを利用したハイブリッド自動車の普及が進む中、従来のリチウムイオン電池では長距離走行に対して電池容量不足が懸念される。リチウム/空気電池は、従来のリチウムイオン電池と比較して大容量化が可能となるため、電気自動車への搭載が大いに期待される。リチウム/空気電池は、リチウムイオン電池と比較し、約 10 倍程度の理論エネルギー密度を有し、電気自動車のへの搭載等、次世代蓄電池として期待される。電池性能の向上を目指した既往の研究では、正極材料である炭素の形状・構造を改良し、nanofiber, nanotube, graphene nanosheet を利用した研究が報告されている。正極では、空気中からの酸素と、電解質からの Li^+ とが炭素ナノ粒子表面で接触することで反応し、充放電が行われる。正極反応に参与する酸素、 Li^+ 、電子は、空気相/炭素相/電解質相の三相界面で接触し、接触効率の低さが問題となる。

2. 研究の目的

本研究では、リチウム/空気電池の空気極に、導電材として用いられる炭素ナノ粒子のバインダーとしてイオン液体ゲルを適用し、リチウム/空気電池の性能向上を図る。イオン液体ゲルを、正極材料である炭素ナノ粒子のバインダーとして用いることで、バインダー内への「酸素の溶解」と「 Li^+ の移動」により、正極反応に参与する酸素、 Li^+ 、電子は、二相界面での接触が可能となり、接触効率の大幅な向上が期待できる。イオン液体ゲルを炭素ナノ粒子のバインダーとして適用した空気極について、「電気伝導度」、「イオン伝導度」、ならびに「リチウム/空気電池の放電容量」を評価し、革新的な空気極を創製・設計することを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

(1) ゲルバインダーに対する酸素の溶解性・拡散性の評価

イオン液体ゲルを空気極へ適用する場合、正極反応に参与する酸素、 Li^+ 、電子は、二相界面で効率よく接触させるには、イオン液体ゲル中の酸素の溶解性および拡散性を把握することが重要となる。ここでは、イオン液体ゲルに対する酸素の溶解度と拡散係数の積で表される透過係数の測定を行い、イオン液体種が及ぼす影響について検証した。イオン液体として、イミダゾリウム系

のカチオンを有する $[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 、 $[\text{bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 、 $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 、 $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{bmim}][\text{OTf}]$ 、 $[\text{bmim}][\text{dca}]$ を用いた。膜面積 19.6 cm^2 の PVDF 多孔質膜に、イオン液体を 30 分間含浸、静置することでイオン液体ゲル膜を作製した。透過係数の測定では、まず、作製したイオン液体ゲル膜を膜モジュールに設置した。膜モジュールは、温度を一定に保つために、恒温水槽中に設置された。膜モジュールの供給側には、圧力 150 kPa に制御された酸素を流量 100 ml min^{-1} で供給した。イオン液体ゲル膜を透過した酸素の透過量は、膜モジュールの透過側に設置された石鹼膜流量計により測定した。測定された酸素の透過量と、あらかじめ測定した膜厚、イオン液体ゲル膜の膜面積、膜モジュールの供給側と透過側の酸素の分圧差を用いて、イオン液体ゲルに対する酸素の透過係数を決定した。

(2) ゲルバインダー空気極の作製

炭素ナノ粒子として、Carbon Black を用い、イオン液体ゲルをバインダーとして利用した空気極を作製した。酸素の溶解・拡散性、ならびにイオン液体の粘性を考慮し、イオン液体として $[\text{bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ を選択した。まず、溶媒として N-methylpyrrolidone (NMP) を用い、炭素微粒子の分散溶液を調製する。この分散溶液に、既知量の PVDF を導入した。炭素微粒子 + PVDF の分散溶液を十分に攪拌しペースト状にした後に、多孔質性の carbon sheet 膜に塗布した。炭素ペーストを塗布した carbon sheet 膜について、超臨界二酸化炭素中での乾燥を行った。超臨界二酸化炭素による乾燥では、高压セル中に、調製した炭素ペーストを塗布した carbon sheet 膜を設置した。ポンプから供給される二酸化炭素を冷却し液体状態とした後に、供給ポンプにより系内へ供給した。加圧された二酸化炭素を、高压セル内へ供給し、加熱することで超臨界状態とした。超臨界二酸化炭素を、高压セル内で炭素ペーストを塗布した carbon sheet 膜に接触させ、一定時間の経過後、系内を減圧し carbon sheet 膜膜を高压セルから取り出した。炭素微粒子 + PVDF を塗布した carbon sheet 膜について、走査型電子顕微鏡 (SEM) により、微小構造を観察した。

超臨界乾燥により作製した、炭素ナノ粒子 + PVDF 膜に対して、超臨界二酸化炭素中でイオン液体により含浸を行い、イオン液体ゲルをバインダーとした正極を作製し

た。超臨界二酸化炭素による含浸操作では、あらかじめ高圧セル内に、炭素ナノ粒子 + PVDF 膜と、イオン液体として用いる [bmim][Tf₂N] を導入し、温度 40 °C、圧力 2–20 MPa において含浸を行った。このように作製したイオン液体ゲルバインダーを有する空気極について、電気伝導度、リチウムイオン伝導度、リチウム / 酸素電池の放電容量について評価を行った。

(3) ゲルバインダー空気極の評価

3.2. で作製したイオン液体ゲルバインダー空気極に対して、電気伝導度、リチウムイオン伝導度、リチウム / 酸素電池の放電容量について評価を行った。

この評価では、測定試料となるイオン液体ゲルと、電極との密着性を均一に保つため、配管ジョイントを利用した測定セルを作製した。このリチウム / 酸素電池の放電容量の測定では、3.2. で作製したゲルバインダー空気極と、セパレーターとして Whatman 社製の Whatman glass fiber G/A を用い、電解質としてイオン液体を含浸させた。負極としてリチウム金属を用い、材質 SUS316、外径 20 mm の酸素取り込みメッシュ φ 12 mm × 1.0 mm を有するコインセルを作製した。これにより、イオン液体ゲルバインダー空気極を有するリチウム / 酸素電池の放電容量の評価を行った。

4. 研究成果

(1) ゲルバインダーに対する酸素の溶解性・拡散性

イミダゾリウム系のカチオンを有する [emim][Tf₂N]、[bmim][Tf₂N]、[hmim][Tf₂N]、[bmim][BF₄]、[bmim][OTf]、[bmim][dca] をイオン液体として用いたイオン液体ゲル膜に対する酸素の透過係数を測定した結果、イオン液体として、[hmim][Tf₂N] を選択した場合、酸素の透過係数はそれぞれ最も高くなることが分かった。また、最も低い酸素の透過係数は、[bmim][dca] を選択した場合に得られた。以上の結果より、イオン液体含浸膜に対する酸素の透過係数は、イオン液体種を変えることで、大きく変化することが確認された。

(2) イオン液体ゲルバインダー空気極の構造評価

超臨界二酸化炭素による乾燥と、イオン液体の含浸を利用し作製した、イオン液体ゲルバインダー空気極について、走査型電

子顕微鏡 (SEM) により、微小構造を観察した。図 1 に、(a) 蒸発乾燥、ならびに (b) 超臨界乾燥により作成した炭素ナノ粒子 + PVDF 膜の SEM 画像を示す。図 1 に示すように、蒸発乾燥により作製した炭素ナノ粒子 + PVDF 膜では、炭素ナノ粒子の凝集がみられるが、超臨界乾燥では、炭素ナノ粒子の凝集が抑制されていることが確認できる。超臨界乾燥により、carbon sheet 膜における炭素ナノ粒子が均一に分散されることが確認された。また、超臨界二酸化炭素による含浸を利用したイオン液体ゲルバインダー空気極の SEM 画像を、図 2 に示す。図 2 のように、イオン液体により、炭素ナノ粒子が覆われていることが観察される。

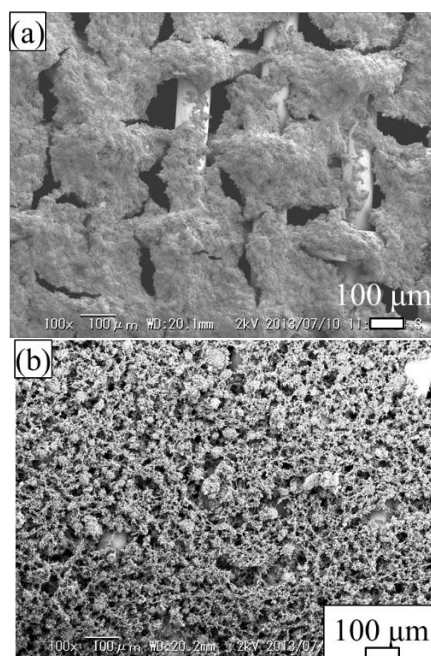


図 1 炭素ナノ粒子薄膜の構造

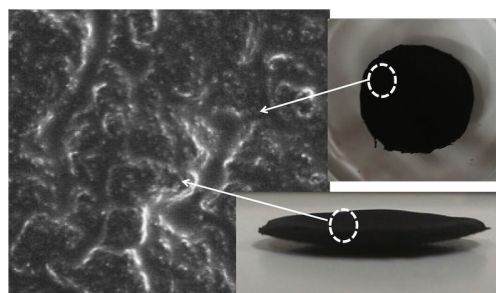


図 2 イオン液体ゲルバインダー正極

(3) イオン液体ゲルバインダーの電気伝導度とリチウムイオン伝導度

高圧下の超臨界二酸化炭素は、圧力増大に伴い、イオン液体への溶解量が増大し、粘性を低下させることで、イオン液体バインダーの均一な分散を促進することが期待できる。そこで本研究では、超臨界二酸化炭素中での含浸において、含浸操作にお

ける圧力条件に対して、イオン液体に溶解している二酸化炭素量（モル分率）に着目し、イオン液体ゲルバインダー正極の電気伝導性との関連性について検討を行った。イオン液体ゲルバインダー空気極に関する電気伝導度の測定結果を、図3に示す。

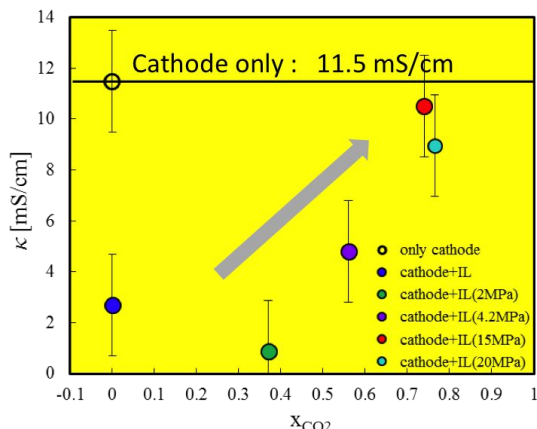


図3 イオン液体ゲルバインダー空気極の電気伝導度の測定結果

図3に示すように、炭素微粒子+PVDF (cathode only) に対して、イオン液体が含浸することにより、電気伝導性は約1/5に低下するが、超臨界二酸化炭素により含浸を施すことで、電気伝導性は増大し、圧力15、20 MPaにおけるイオン液体に対する二酸化炭素の溶解量が、モル分率0.75程度において、イオン液体が存在しない場合の電気伝導度と同程度の値を示すことが確認された。これは、イオン液体への超臨界二酸化炭素の溶解により、イオン液体の粘性が低下し、炭素微粒子同士が構成する微小空間への浸透が可能となり、イオン液体ゲルバインダーが均一に分散されたことで、バインダーの電気抵抗が低減したためと考えられる。

交流インピーダンス法により測定した、イオン液体ゲルバインダー空気極に対するリチウムイオン伝導度の測定結果を図4に示す。ここで、電解質にはリチウム塩として、ゲルバインダーに用いたイオン液体のアニオン種と同様の $\text{Li}[\text{Tf}_2\text{N}]$ を 1 mol L^{-1} 導入した。超臨界二酸化炭素による含浸を行うことで、電解質/正極間における界面抵抗が約1/13に低下することが確認された。さらに、超臨界二酸化炭素中における含浸操作の圧力を増大させることで、電解質/正極間における界面抵抗が約1/3に低下することが確認された。これは、電気伝導性の場合と同様に、イオン液体への超臨界二酸化炭素の溶解により、イオン液体の粘性が低下し、炭素微粒子同士が構成する微小

空間への浸透が可能となり、バインダーであるイオン液体ゲルが、炭素微粒子表面に均一に分散されたためであると考えられる。

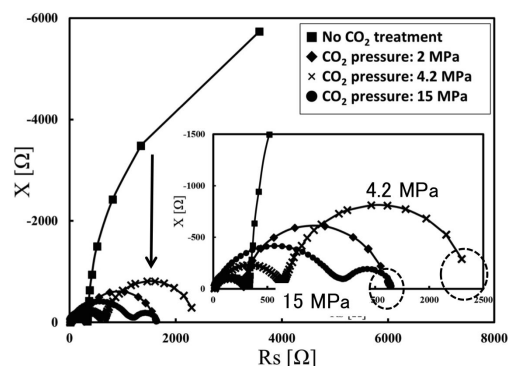


図4 交流インピーダンス法によるイオン液体ゲルバインダー空気極に対するリチウムイオン伝導度の測定結果

(4) リチウム/酸素電池の放電容量

作製したリチウム/酸素電池コインセルについて、放電容量の測定を行った。測定は、1 atm、酸素気流 $30 - 50 \text{ cc min}^{-1}$ にて行った。放電容量は、ポテンシヨ/カルバノスタットにより、クロノポテンシヨメトリ測定を行った。印加電流は0.1 mA、測定電圧は1.5 V以上とした。図5に放電容量の測定結果を示す。

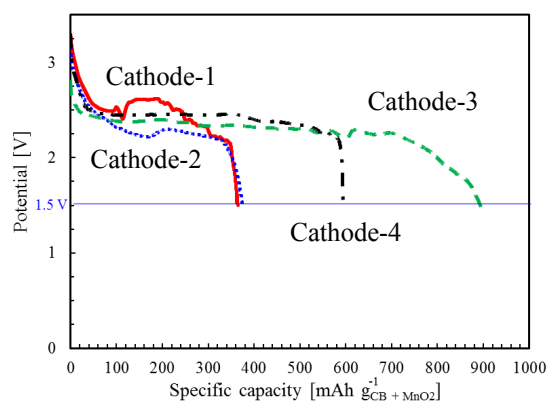


図5 リチウム/酸素電池の放電容量

Cathode-3は、ゲルバインダーに用いるイオン液体を高圧二酸化炭素中において含浸させた結果であり、最も高い放電容量を示している。これは、高機能製イオノマーとして用いられている Nafion を用いた Cathode-4 よりも高い放電容量を示している。また、Cathode-1は、ポリマーバインダー空気極、Cathode-2は大気圧含浸によるイオン液体ゲルバインダー空気極の結果である。両者の放電容量は、ほぼ同程度の値を示していることから、イオン液体ゲルバインダーを有する空気極の作製においては、

高圧二酸化炭素による含浸操作が，リチウム / 酸素電池の性能に大きく影響することが確認された．

5．主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 4 件)

- [1] 菅村太希, 下山裕介, “超臨界二酸化炭素を利用したイオン液体ゲルバインダー炭素電極の創製と電極特性の評価”, 化学工学会新潟大会, 新潟大学, 新潟市, 2014 年 11 月 22 日.
- [2] 菅村太希, 下山裕介, “超臨界含浸法を利用したイオン液体 / 炭素電極の作製”, 化学工学会第 79 年会, 岐阜大学, 岐阜市, 2014 年 3 月 18 – 20 日.
- [3] Taiki Sugamura, Hironobu Morizaki, Yusuke Shimoyama, “Development of cathode for air-battery with functional ionic liquid binder using supercritical carbon dioxide drying”, International Symposium for the 70th anniversary of the Tohoku branch of the Chemical Society of Japan, Tohoku University, Sendai, 2013 年 9 月 28 – 30 日.
- [4] 菅村太希, 森崎宏伸, 下山裕介, “超臨界乾燥を利用したイオン液体ゲルバインダーによる空気電池正極の創製”, 化学工学会盛岡大会, 岩手大学, 盛岡市 2013 年 8 月 8 日.

6．研究組織

(1) 研究代表者

下山 裕介 (Shimoyama, Yusuke)
東京工業大学・大学院理工学研究科・
准教授
研究者番号 (30403984)