

令和 2 年 6 月 3 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2019

課題番号：15H02347

研究課題名(和文) In-situ複合計測によるリチウム/酸素の移動・反応の統合的解明と電池高性能化

研究課題名(英文) In-situ multiple measurements for integrated elucidation of lithium/oxygen transport/reaction phenomena and battery performance improvement

研究代表者

平井 秀一郎 (Hirai, Shuichiro)

東京工業大学・工学院・教授

研究者番号：10173204

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,800,000円

研究成果の概要(和文)：リチウム空気電池は理論容量が最も大きい二次電池であるが、実用化に求められる高い電流密度での放電ができない。本研究では、電池性能を律速していると考えられる空気極内の酸素の移動・反応を統合的に解明し、電池を高性能化するため、低エネルギーX線CT計測、XRD計測、微細ファイバ式酸素濃度計測など、電池内部を非破壊かつその場(in-situ)で計測できる手法を駆使した複合計測を実施した。その結果、空気極の深部までは酸素が輸送されておらず、放電反応が表面近傍に集中し、反応生成物も偏析していることを明らかにした。さらに電極構造や電解液の含浸状態を改良することで、高い電流密度でも放電が実現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

本研究で活用したin-situ計測技術は、リチウム空気電池だけでなく、他の二次電池や燃料電池など、多数の電気化学デバイス内で生じる現象の計測に活用でき、理学・工学の広範囲の学術領域で使用される新規性がある。さらに研究対象であるリチウム空気電池については、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を果たせる。本研究で対象とする水系リチウム空気電池では電解液に塩化リチウム水溶液を用いるため、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)：The lithium-air battery is the secondary battery with the largest theoretical capacity. However, high rate discharge required for practical use cannot be realized. Because the low oxygen diffusivity in the electrolyte limits the discharge performance. In this study, low energy X-ray CT, XRD, and microfiber type oxygen sensor are used to elucidate and improve the oxygen transport and reaction phenomena in the cathode. As a result, it was clarified that sufficient oxygen was not transported into the deep part of the cathode. The discharge reaction and precipitation of reaction products occurred near the electrode surface. Furthermore, it was shown that high rate discharge can be realized by improving the electrode structure and the impregnation state of the electrolyte.

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、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

充放電が可能な二次電池は、電気自動車用電源としてだけでなく、出力が不安定な再生可能エネルギーとの組み合わせや、スマートグリッドなど、次世代の持続可能社会を構築する上で欠くことのできない最も重要な技術の1つである。現在はリチウムイオン電池が多用されているが、その容量は理論限界に近づきつつあり、現状よりも大容量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充放電時の反応に最も軽い金属であるリチウム(Li)と空气中的酸素を用いるため、重量当たりおよび体積当たりのエネルギー密度が二次電池の中で最も高く、電気自動車に搭載すれば航続距離が800km以上になる究極の電池である。

リチウム空気電池に関する従来の研究では、サイクル特性や耐久性を向上させるための材料開発が中心であった。しかし、実用化のためには電流密度が10 mA/cm²以上必要とされるにもかかわらず、現状では最大でも1 mA/cm²程度しか得られていなかった。このため、本研究実施者らは、水系リチウム空気電池を対象として、正極(空気極)の内部における酸素輸送現象に着目した先行研究を行った。数値シミュレーションの結果から、水系リチウム空気電池の電解液中では酸素の拡散が遅く、溶解度も低いため、多量の酸素を反応面まで輸送することが難しく、リチウム空気電池では高い電流密度が実現できないことが示唆された。

2. 研究の目的

リチウム空気電池の高電流密度化を実現するためには、空気極内の反応面に対して放電に必要な酸素を効率良く輸送することが不可欠である。しかし空気極は複雑な多孔質構造であり、さらに放電に伴って反応生成物が析出し、空隙が閉塞されて多孔質構造が変化するなど、酸素の輸送を阻害する要因が複数存在している。そこで本研究では、空気極内部で生じる様々な現象をその場(in-situ)で計測する複数の手法を複合的に活用し、実際に放電しているリチウム空気電池の空気極内で生じている酸素輸送現象の解明を目指した。具体的には、多孔質電極内での析出・溶出を非破壊で三次元的に可視化する in-situ 低エネルギーX線CT計測、析出物質の成分を直接同定できる in-situ X線回折(XRD)計測、酸素濃度の検出が可能な蛍光染料の特性を利用した in-situ 酸素濃度計測技術を駆使し、研究を実施した。

3. 研究の方法

低エネルギーX線CT計測、および in-situ XRD計測では低エネルギーX線ではリチウム化合物などの軽い化合物の検出が可能である一方、X線の透過経路上には金属のようなX線の吸収量が多い物質を用いることができない。このため、X線の吸収量が少ない素材を選定し、X線計測に適した電池セル形状を設計することで、空気極内部の明瞭な可視化計測を実現した。また、電池セルでは空気極電位の変化のみ抽出するため、銀塩化銀電極を参照電極として用い、I-V特性(過電圧特性)を調べた。

In-situ 酸素濃度計測では、微細ファイバを用いた光誘起燐光法により、放電時の空気極多孔質内の酸素濃度を計測した。直径110 μmの微細ファイバの一端に白金ポルフィリン錯体(PtTFPP)を混入した塗料を塗布し、他方から励起光(405 nm)の照射と燐光(650 nm)強度の計測ができる光学系を構築した。燐光強度は酸素濃度に依存して変化するため、分光器を用いることで、微細ファイバ先端近傍の酸素濃度の計測が可能である。

4. 研究成果

(1) 反応生成物可視化

低エネルギーX線CT計測を用い、リチウム空気電池を高電流密度で放電させた際の析出挙動について、空気極近傍を可視化した結果を図1に示す。可視化セルは密閉系で、電解液中に予め溶存している酸素で放電反応が進行する。また、放電が進行した状態を模擬するため、電解液は10M LiCl水溶液にLiOHを飽和(3M程度)になるまで溶解させた。

実験の結果、正極下方に多量の析出物が生成される様子を捉えることに成功した。またXRD計測の結果から、析出物はLi₂O₂である可能性が示唆された。さらに空気極上部では放電反応に伴って気体が生成されており、四重極型微量ガス分析器による分析の結果、水素が発生していることが分かった。これは想定されるリチウム空気電池の放電反応とは異なり、電解液中の酸素が不足しているため、水の電気分解によって水素が発生していることが明らかになった。これらの結果から、高電流密度になると電極内部での酸素供給に差異が生じ、Li₂O₂が生成される通常の放電反応と水素気泡を生成する水の電気分解が共存した状態になっていることが示唆された。

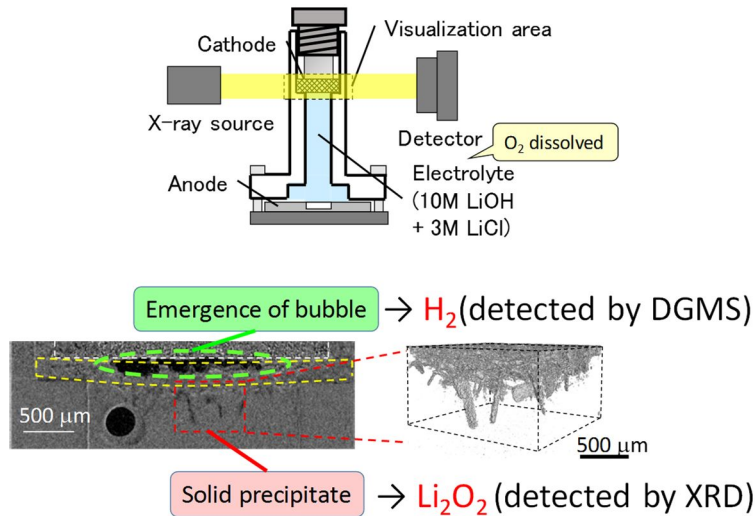


図1 低エネルギーX線CTによるリチウム空気電池正極内の可視化計測

(2) 空気極内酸素濃度分布と多孔質構造の最適化試行

空気極内部の酸素輸送現象を捉えるため、図2に示すように in-situ 酸素濃度計測によって放電時における空気極多孔質内の酸素濃度を計測する実験系を構築した。その結果、厚み 340 μm の空気極多孔質内における酸素濃度分布の空間的・時間的な変化を明瞭に捉えることに成功した。電流密度が非常に小さい条件 (0.10 mA/cm²) であっても、空気極多孔質内の酸素濃度が大幅に低下し、放電に対して十分な酸素供給が実現できていないことを示唆する結果が得られた。

さらに空気極内の比表面積が放電特性と反応生成物の析出におよぼす影響を調べるため、ミクロスケールの空隙を有するカーボンペーパーを基準として、反応面積を増大できるよう、ナノカーボン材料を用いた空気極を製作し、放電試験を行った。試験結果を図3に示す。実験では、比表面積の大きいカーボンブラック、及びCVD法で合成された高結晶性カーボンナノチューブVGCFを用い、それぞれをバインダーのPTFEと混合させることで高比表面積をもつナノ構造電極を作成した。実験の結果、従来のカーボンペーパー空気極と比べて、ナノ構造空気極では放電特性が向上することが分かった。しかし電極内に生じた放電析出物の分布を調べたところ、析出物が電極表面に偏在しており、電極深部まで酸素が到達していないため、高比表面積の電極構造が有効に活用できていないことが明らかになった。そこでカーボンペーパー上にカーボンブラックを塗布した、複合的な構造を有する空気極を作製したところ、高電流密度条件において、カーボンブラックのみで作製したナノ構造電極よりも高い性能を示すことが明らかになった。これはカーボンブラックにミクロスケールのクラックが存在しており、ミクロ・ナノスケールの空隙が混在した多孔質構造が形成されている結果、電極の深部まで酸素が効率良く供給されたためであると考えられる。

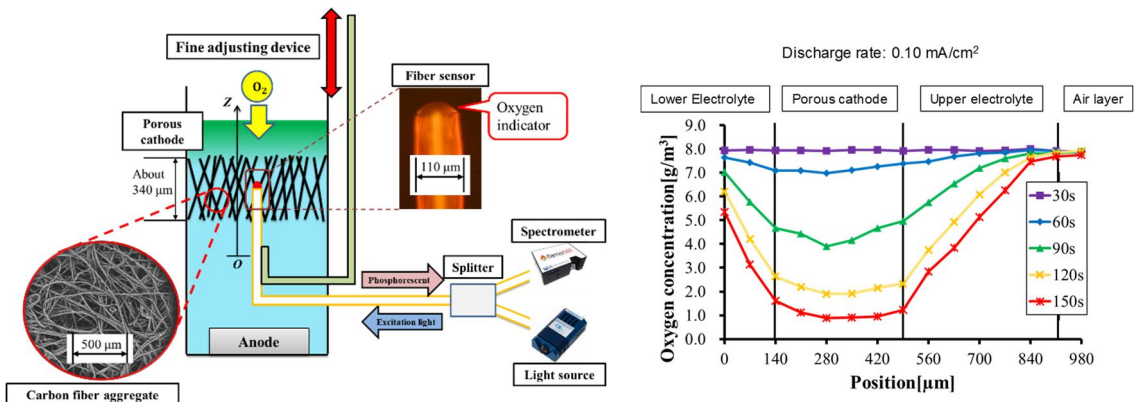


図2 微細ファイバ型酸素濃度計測システムと、多孔質正極内酸素濃度分布の経時変化

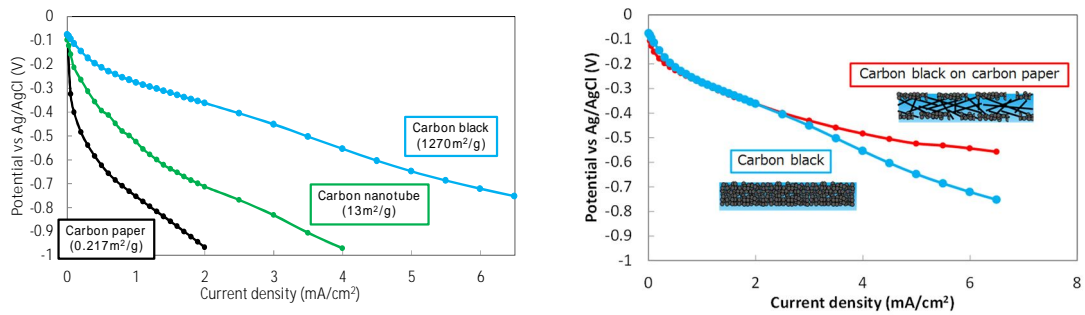


図3 空気極比表面積に対する放電特性（左）と、複合構造を有する空気極の放電特性（右）

(3) 酸素分圧増大および三相界面形成による空気極性能向上

酸素分圧の増加や空気極内部の電解液含浸状態の改良により、空気極性能の向上を試みた。実験結果を図4に示す通り、空気中（酸素分圧 0.2 atm）では電流密度を増加させるほど過電圧が著しく増大するが、酸素分圧を増加させると過電圧が低減され、酸素分圧 3 atm では空気中の場合よりも過電圧が 50-60% 程度抑制されることが分かった。過電圧の抑制は空気極内の反応領域の変化に起因すると考えられるため、放電後の空気極を電子顕微鏡で観察し、放電生成物の析出形態を調べた。その結果、酸素分圧が低い場合は大気側の電極表面のみに析出が生じている一方、酸素分圧が増加すると電極の深部でも析出が生じていることが分かった。これは酸素分圧が低い場合は電極深部まで酸素が輸送されておらず、反応領域が電極表面近傍に限定されてしまうが、酸素分圧が増加すると電解液への酸素の溶存と拡散が促進され、反応領域が電極深部まで拡大され、過電圧が減少したと考えられる。

さらに、空気極多孔質構造と電解液の接触状態が過電圧抑制におよぼす影響を調べるため、従来は空気極を電解液に完全に含浸させていたが、空気極の端部のみを電解液に接触させ、多数の三相界面を形成した状態で放電試験を行った。その結果、図4に示すように、空気中での放電でありながら、酸素分圧 2 atm の高酸素分圧条件で行った放電試験と同等の性能を示すことが分かった。これは三相界面では気相中の酸素が反応領域へほぼ直接輸送されるため、電解液中の酸素濃度や拡散速度が律速せず、放電時の過電圧が大幅に抑制されたと考えられる。

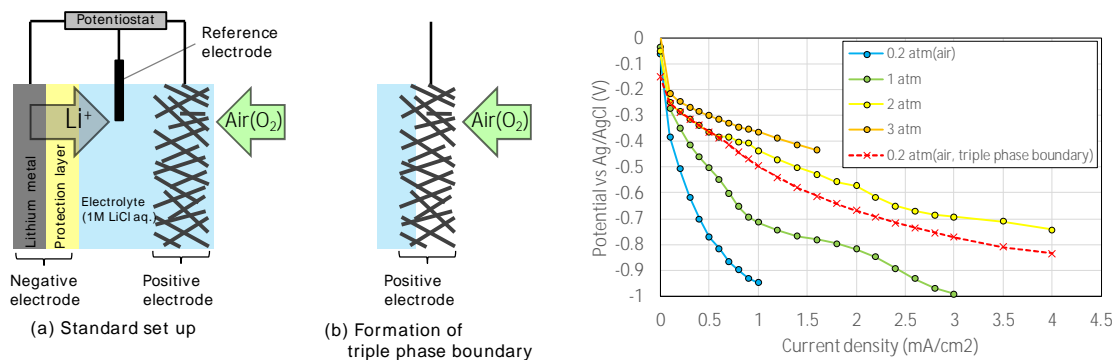


図4 空気極内の電解液接触状態の改良（左）と、酸素分圧および電解液接触状態に対する放電特性の変化（右）

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1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 0件）

1. 著者名 FUJIMOTO Shogo, UEMURA Suguru, IMANISHI Nobuyuki, HIRAI Shuichiro	4. 巻 5
2. 論文標題 Oxygen concentration measurement in the porous cathode of a lithium-air battery using a fine optical fiber sensor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Mechanical Engineering Letters	6. 最初と最後の頁 19-00095
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1299/mel.19-00095	査読の有無 有
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9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 植村 豪, 山下雄大, 平井秀一郎
2. 発表標題 水系リチウム空気電池正極構造が性能に及ぼす影響に関する研究
3. 学会等名 2018年度日本機械学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤本 翔悟, 植村 豪, 今西 誠之, 平井 秀一郎
2. 発表標題 微細ファイバーセンサーを用いたリチウム空気電池正極多孔質内の酸素濃度計測
3. 学会等名 日本機械学会2017年度年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 S. Fujimoto, S. Uemura, N. Imanishi, S. Hirai
2. 発表標題 OPTICAL MEASUREMENT OF OXYGEN CONCENTRATION
3. 学会等名 The 9th JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference (TFEC9) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shogo Fujimoto, Suguru Uemura, Nobuyuki Imanishi and Shuichiro Hirai
2. 発表標題 Oxygen Concentration Measurement in the Porous Cathode of Aqueous Lithium-Air Battery By Fine Optical Fiber
3. 学会等名 232nd ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 植村豪, 古山知諒, 鳥飼孝介, 笹部崇, 今西誠之, 平井秀一郎
2. 発表標題 リチウム空気電池性能特性に及ぼす酸素濃度・析出物の影響
3. 学会等名 第53回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Suguru Uemura, Kosuke Torikai, Tomoaki Furuyama, Takashi Sasabe, Nobuyuki Imanishi, Shuichiro Hirai
2. 発表標題 Effects of O ₂ Concentration and Precipitates on the Lithium Air Battery
3. 学会等名 ECS meeting, PRIME2016 (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 古山知諒, 植村豪, 笹部崇, 今西誠之, 平井秀一郎
2. 発表標題 低エネルギー-X線CT計測による水系リチウム空気電池電極内析出挙動の可視化
3. 学会等名 日本機械学会 熱工学コンファレンス2015
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 榊田哲太郎, 植村豪, 平井秀一郎
2. 発表標題 フロー型リチウム空気電池における物質移動・反応の数値シミュレーション
3. 学会等名 日本機械学会 熱工学コンファレンス2015
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 植村豪, 長尾賢斗, 山下雄大, 藤本翔悟, 榊田哲太郎, 兒玉学, 今西誠之, 平井秀一郎
2. 発表標題 リチウム空気電池正極性能に及ぼす電極構造と酸素輸送現象
3. 学会等名 第57回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2019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	植村 豪 (Uemura Suguru) (70515163)	東京工業大学・工学院・特任准教授 (12608)	
研究 分担者	河村 雄行 (Kawamura Katsuyuki) (00126038)	岡山大学・環境生命科学研究所・教授 (15301)	