

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13881

研究課題名(和文) ナノバブル生成/溶解のスマート計測制御による狭隘空間内物質移動の超高フラックス化

研究課題名(英文) High flux mass transport in a narrow space by smart control of nanobubble generation/dissolution

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：リチウム空気電池は単位重量・単位体積当たりの理論エネルギー密度が最も高い二次電池であるが、現状では本来の電池出力が発揮されていない。これは空気極内への酸素供給量(酸素フラックス)が不足していることに起因しているためであり、本研究では電解液中の溶存酸素濃度を制御し、リチウム空気電池の高出力化を目指した。実験ではナノ・マイクロバブル型酸素溶解装置を用いて電解液内の溶存酸素濃度を6.5～15.0mg/Lの範囲で制御し、電池性能を調べた。その結果、酸素濃度を増加によって電池性能は向上するものの、さらなる高性能化のためには電極内に電解液を流す等、より能動的な酸素供給が必要であることを示した。

研究成果の概要(英文)：To realize a more powerful lithium-air battery, it is necessary to clarify and improve the O₂ transport phenomena in the cathode. In this study, the effect of dissolved O₂ concentration in the electrolyte on the cathode performance of a lithium-air battery was investigated. Using a beaker-type cell and nano/micro-bubble generator to dissolve O₂, O₂ concentration in the electrolyte was varied from 6.5 to 15.0 mg/L. As a result, discharge performance was improved by increasing the dissolved O₂ concentration in the electrolyte. However, concentration overpotential still dominates the discharge at high current density. By using a fine optical oxygen sensor, O₂ concentration in the porous cathode was measured. It was found that O₂ concentration in the cathode reached considerably low value. In order to improve the performance, an electrolyte flow cell was employed, and the concentration overpotential (transport resistance) was lowered.

研究分野：熱工学

キーワード：リチウム空気電池

1. 研究開始当初の背景

充放電が可能な二次電池は、電気自動車用電源や再生可能エネルギーの出力不安定を補完する蓄電デバイスとしての利用など、次世代の持続可能社会を構築する上で極めて重要な根幹技術である。現在はリチウムイオン電池が主流となっているが、大幅な高容量化が実現できるポストリチウムイオン電池として、リチウム空気電池が有力候補と考えられている。リチウム空気電池はリチウム金属と空气中的酸素を放電反応に用いるため、単位重量・単位体積当たりの理論エネルギー密度が最も高く、電気自動車の航続距離を800 km 台まで長大化できる二次電池である。しかし現状では酸素を空気極側の気液界面から受動的に溶解・拡散させる速度が遅く、電極への酸素フラックスが不足しており、本来の電池出力が発揮されていない。

2. 研究の目的

リチウム空気電池において、気液界面から酸素が受動的に溶解・拡散する既存の電池構造では、そもそも放電に必要な酸素が十分に供給されず、本来の性能を引き出すことはできない。そこで本研究では、ナノ・マイクロバブル型酸素溶解装置を用い、リチウム空気電池の電解液内酸素濃度を制御することで、狭隘な構造を有する空気極への酸素フラックスを増大させ、リチウム空気電池を高出力化させることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では図1に示すように、電解液内に負極と正極を設置するピーカーセルを用い、さらに電解液内の酸素濃度を任意に制御できる実験装置を構築した。また、正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た。

負極はリチウム金属と有機電解質保護膜 (PEO₁₈LiTFSI, 厚さ 125 μm), さらにガラスセラミック (LATP, Ohara, 厚さ 150 μm) を積層して作製した。正極には直径 10 μm 程度の炭素ファイバーで構成された炭素多孔質部材 (SIGRACET® GDL10AA, 厚さ 300 μm) を用いた。一般的なリチウム空気電池の構造では正極の一方が大気に暴露され、空气中的酸素が電解液へ溶解することで電極表面上に供給されるが、本研究では電解液中の溶存酸素濃度に対する電池性能を調べるため、正極を電解液内に完全に浸漬させる構成とした。さらに正極は樹脂チューブ内で保持しており、電解液の流路を変更することで正極多孔質中へ強制的に流し、酸素供給を促進させる実験も実施できる構造とした。

実験において電解液中の溶存酸素濃度を制御するため、ナノ・マイクロバブル型酸素溶解装置を用いた。バッファータンク内には溶存酸素濃度計を挿入し、電解液中の酸素濃度を計測した。

実験では大気中に静置した通常の溶存酸

素濃度(6.5 mg/L)の O_{2, normal} 電解液と、ナノ・マイクロバブル型酸素溶解装置で調製した高酸素濃度(15.0 mg/L)の O_{2, high} 電解液を用いた。電解液は1 mol/L の LiCl 水溶液を用い、有機電解質保護膜のイオン伝導性を高めるため、セル内の電解液が 60°C になるよう温度制御を行った。放電試験および EIS 計測には VersaSTAT 3 (Princeton Applied Research) を用いた。

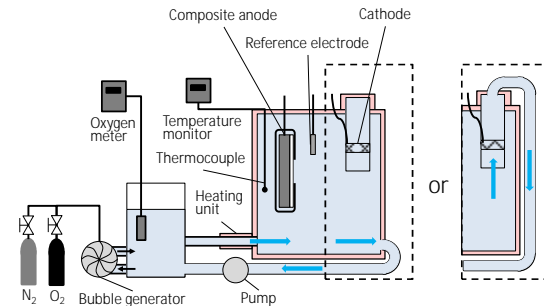


図1 ナノ・マイクロバブル型酸素溶解装置と一体化したリチウム空気電池ピーカーセル

4. 研究成果

(1) 溶存酸素濃度が正極過電圧に及ぼす影響を調べた。実験から得られた正極の分極曲線 (I-V 曲線) を図2に示す。O_{2, high} 電解液を用いた方が O_{2, normal} 電解液よりも性能が良く、電池出力が向上できることが分かった。ただし電解液中の酸素濃度が高くて、電流密度の増加に伴って過電圧が生じており、高電流密度における大幅な電位低下を防ぐことはできていない。これは、微細ファイバー型の酸素センサーを作製し、正極内部の酸素濃度を計測した結果、放電中は厚さ 300 μm の多孔質電極内の酸素濃度は著しく低下しており、十分な酸素が拡散によって供給されていないことが分かった。また、電位が -1.0 V 程度まで低下すると、溶存酸素濃度によらず I-V 曲線の勾配が変化しており、通常のリチウム空気電池の放電反応とは異なる反応に遷移している様子が示唆された。

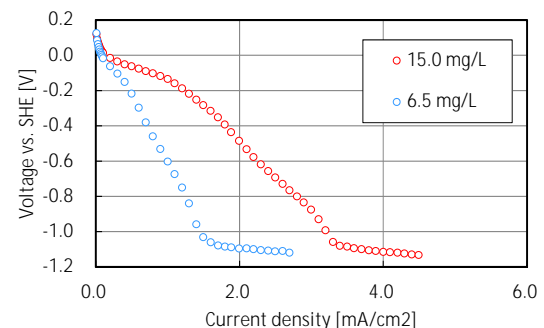


図2 電流密度に対する空気極電位の変化

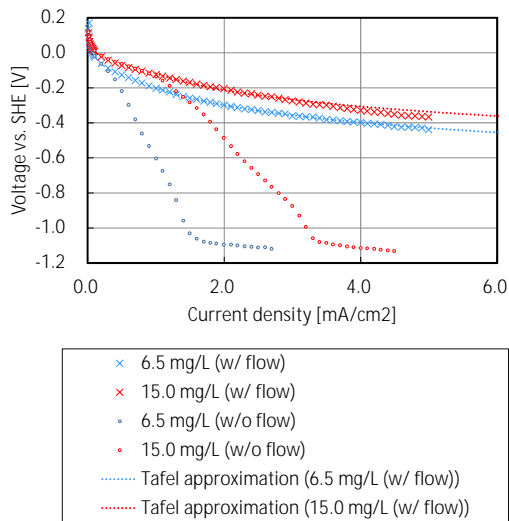


図 3 電解液フロー型セルにおける電流密度に対する空気極電位の変化

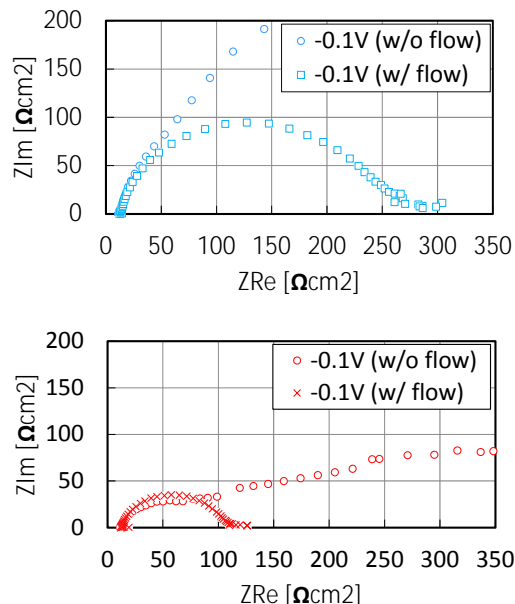


図 4 通常酸素濃度電解液（上）および高酸素濃度電解液を用いた場合のインピーダンス計測結果

(2) 高電流密度でも安定した放電を実現する手法として、電解液フロー型のリチウム空気電池を構成し、正極への酸素輸送効率を向上させた際の分極現象への影響を調べた。図 3 に、フロー型セルを用いた実験結果と共に、図 2 に示したフロー無しの結果も併記して示す。電解液を正極多孔質構造に強制的に流すことで、溶存酸素濃度によらず高電流密度においても電位の低下が抑制できていることが分かる。Tafel 曲線を近似したところ、高電流密度領域まで良い一致を示していることから、電流密度の増大に伴う過電圧の成分は、

ほぼ反応抵抗に起因すると考えられる。図 4 に示す Cole-cole プロットにおいても、フロー無しの場合は実軸方向へのプロットの伸びが存在し、酸素輸送抵抗が生じていることが分かるが、フロー有りの場合は実軸方向へのプロットの伸びが無くなって明瞭な円弧が描かれ、輸送抵抗が抑制されて反応抵抗のみが残っていることが分かる。また、フロー無しの実験では I-V 曲線において放電反応の遷移を示唆する結果が得られたが、図 3 および図 4 の結果から、電解液フロー型ではリチウム空気電池の放電反応が安定して生じていると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 5 件)

鳥飼孝介, 植村豪, 笹部崇, 平井秀一郎: 溶解酸素濃度がリチウム空気電池の分極現象に及ぼす影響, 熱工学コンファレンス 2015, 2015 年 10 月 24~25 日, 大阪大学吹田キャンパス(大阪府)。

植村豪, 古山知諒, 鳥飼孝介, 笹部崇, 今西誠之, 平井秀一郎: 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, 第 53 回日本伝熱シンポジウム, 2016 年 5 月 24~26 日, グランキューブ大阪(大阪府)。

Suguru Uemura, Kousuke Torikai, Tomoaki Furuyama, Takashi Sasabe, Masayuki Imanishi, Shuichiro Hirai: Effects of O₂ Concentration and Precipitates on the Lithium Air Battery, 230th ECS meeting, Oct. 2-7, 2016, Hawaii Convention Center (Honolulu, Hawaii)。

Shogo Fujimoto, Suguru Uemura, Nobuyuki Imanishi, Shuichiro Hirai: Optical Measurement of Oxygen Concentration in the Porous Cathode of Lithium-Air Battery, Ninth JSME-KSME Thermal and Fluid Engineering Conference, Oct 28-30, 2017, Okinawa Convention Center (Okinawa, Japan)。

Shogo Fujimoto, Suguru Uemura, Nobuyuki Imanishi, Shuichiro Hirai: Oxygen Concentration Measurement in the Porous Cathode of Aqueous Lithium-Air Battery By Fine Optical Fiber Lithium Oxygen, 232th ECS Meeting, Oct. 1-5, 2017, National Harbor, MD (greater Washington, DC area)。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況（計0件）

取得状況（計0件）

〔その他〕

なし

6．研究組織

(1)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

(2)研究分担者

植村 豪 (UEMURA, Suguru)

東京工業大学・工学院・特任准教授

研究者番号：70515163

(3)連携研究者

該当なし

(4)研究協力者

該当なし