

令和 3 年 5 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03972

研究課題名（和文）超音波照射によるリチウム空気電池多孔質電極内の酸素輸送促進と高電流密度化

研究課題名（英文）Enhancement of oxygen transport in the porous electrode of the lithium-air battery by ultrasonic irradiation and realization of high current discharge

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） 3,400,000 円

研究成果の概要（和文）：リチウム空気電池は理論容量の最も大きい二次電池であるが、電解液中の酸素拡散が遅く、正極の多孔質構造内で放電反応が偏るため、実用化レベルの電流密度が得られていない。そこで本研究では正極へ超音波を照射し、対流の誘起と拡散性の向上によって正極内の酸素輸送を促進することで、正極性能の向上を図った。実験の結果、超音波によって電極表面に音響流が誘起される様子を捉え、放電時に正極過電圧が低減されることを明らかにした。さらに放電に伴って固体析出物が生じた正極に対して超音波を照射し、析出物の除去を試みたが、多孔質電極の反応面から析出物は容易に剥離しないことが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で活用した超音波照射による酸素輸送の促進は、リチウム空気電池に限らず電解液を用いる多様な電気化学デバイス内で生じる物質輸送現象に活用でき、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, the positive electrode performance was improved by irradiating ultrasonic waves to enhance the oxygen transport in the positive electrode by inducing convection and improving diffusivity. As a result, it was found that ultrasonic waves induce an acoustic flow on the electrode. It was clarified that the positive electrode overvoltage is reduced during discharge. Furthermore, ultrasonic waves were applied to the positive electrode where solid precipitates were generated due to the discharge, and removal of the precipitates was attempted. However, the precipitate did not easily peel off from the reaction surface of the porous electrode.

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

充放電が可能で二次電池は、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の変動抑制用電源としても利用可能であり、次世代の持続可能社会を構築する上で不可欠なデバイスである。現在最も多用されている二次電池はリチウムイオン電池であるが、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 (Li 極) にリチウム金属、正極 (空気極) 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 mA/cm^2 に対して、現状のリチウム空気電池は最大でも 1 mA/cm^2 程度しか得られておらず、今後、電流密度を 10 倍以上に増大させることが重要な課題である。

2. 研究の目的

リチウム空気電池で十分な電流密度が得られない原因について、これまで申請者らが取り組んできた研究の結果、空気極における酸素輸送現象が電池性能を律速していることを明らかにしている。空気極は電解液が充填された多孔質構造であり、電解液中の溶存酸素の拡散が遅いため、電流密度 10 mA/cm^2 での放電に必要な酸素が十分に供給できない。電極の多孔質構造を最適化しても、電解液中の拡散に依存した受動的な輸送現象だけでは酸素の供給不足は容易に解消できないため、酸素輸送を能動的に促進することが不可欠である。そこで本研究ではリチウム空気電池の空気極に超音波を照射することで、電解液中に誘起される対流 (音響流) によってとで酸素輸送を促進し、放電性能の向上を試みた。

3. 研究の方法

リチウム空気電池の正極側に超音波の照射が可能な実験用セルを構築した。リチウム空気電池セルは負極側反応面積が直径 5 mm 、正極側は矩形 5 mm 角とした。負極はリチウム金属に対して高分子保護膜とセラミック保護膜を積層した複合負極を用いた。正極には実験の目的に応じてニッケル平板、ニッケル多孔質、炭素多孔質を使い分けた。電解液には 1 M の塩化リチウム水溶液を用いた。

超音波を発生させる素子として圧電セラミック素子 (本多電子製、公称周波数 2 MHz) を用い、正極に対して絶縁性を保ちながら密着させ、超音波が正極に対して適切に伝わるようにした。ファンクションジェネレータ (岩通製、SG-4321) を用いて任意の周波数と波形で交流信号を発生し、電力増幅器 (NF 回路設計ブロック製、HAS4101) を介して信号を増幅し、超音波素子へ出力を行った。

放電試験においては電気化学測定装置 (東陽テクニカ製、VersaSTAT3) を用い、放電中の電流を一定値に保った際の電圧変動を計測した。この時、リチウム空気電池には参照極 (銀塩化銀電極) を挿入し、負極電位を除外して正極電位だけを計測できるようにした。

4. 研究成果

(1) 音響流の可視化計測

超音波振動によって音響流が誘起されることは既知であるが、多孔質電極の表面や内部に流れ場が生じるかどうかは明らかにされていない。そこで予備実験として、ニッケル平板、ニッケル多孔質電極、炭素多孔質電極それぞれに超音波素子を取り付け、電極上に液滴を滴下した状態で超音波を照射し、液滴内部の対流を観察した。対流の有無を捉えられるよう、液滴には直径約 $7 \mu\text{m}$ の樹脂製微粒子を混合した。

図 1 に超音波照射中の液滴内を光学顕微鏡で観察した結果を示す。この時の超音波照射条件として、ファンクションジェネレータの印加電圧を 0.7 V 、周波数を 2 MHz とし、電力増幅器のゲインは 10 倍に設定した。いずれの電極を用いた場合も液滴内の微粒子が移動する様子が捉えられ、超音波の照射によって音響流が誘起されていることが分かった。ただし多孔質電極の場合は表層で流れ場が観察されたものの、空隙中に流れが生じている様子は観察できなかった。これは超音波素子からの距離が離れるほど強度が減衰するため、音響流が誘起されにくくなることが考えられる。

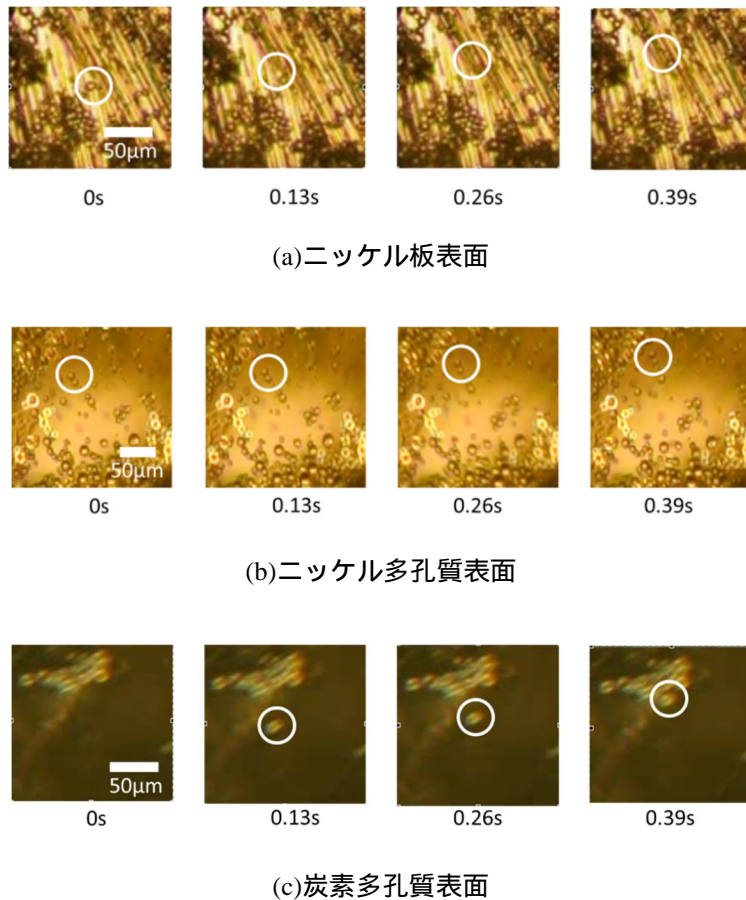


図1 液中に誘起される音響流の観察結果

(2) ニッケル多孔質電極を用いた放電試験結果

音響インピーダンスを解析した結果、超音波素子から電極に対する超音波の伝播性は硬度のあるニッケル多孔質電極の方が有利であったため、まずニッケル多孔質を用いた放電試験を行った。この時の超音波照射条件はファンクションジェネレータの印加電圧を 1.5 V、周波数を 2 MHz とし、電力増幅器のゲインを 10 倍に設定した。図 2 は電流電圧特性を示しており、縦軸は塩化銀電極を基準とした際の正極電位である。超音波を照射せずに放電した際は電流密度の増大に伴って正極電位が低下するが、超音波を照射することで電位低下が抑制されていることが分かる。正極の過電圧が抑制された要因として、当初の狙い通り超音波の照射によってニッケル多孔質電極に音響流が誘起され、電極内部への酸素輸送が促進されたと考えられる。

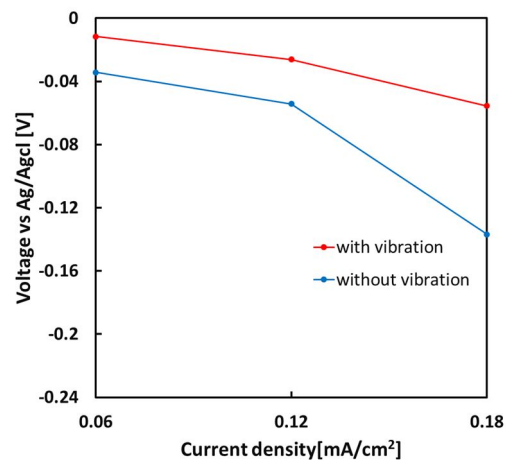


図2 ニッケル多孔質電極を用いた場合の電流電圧特性

(3) 炭素多孔質電極を用いた放電試験結果

ニッケル多孔質電極と炭素多孔質電極では相反する特徴を有しており、超音波の伝播性ではニッケル多孔質電極が有利である一方、比表面積については炭素多孔質電極の方が圧倒的に大きい。このため、炭素多孔質電極を用いた場合についても放電試験を行い、超音波照射の効果を調べた。図3に炭素多孔質電極の電流電圧特性を示す。当初、音響インピーダンスの解析結果から超音波照射の効果が十分に得られないことが懸念されたが、実験の結果、ニッケル多孔質電極の場合と同様に超音波照射によって過電圧が抑制できることが分かった。特に高電流密度領域ほど過電圧の低減効果が得られており、過電圧の要因となる酸素濃度の低下が超音波照射によって抑制されていると考えられる。

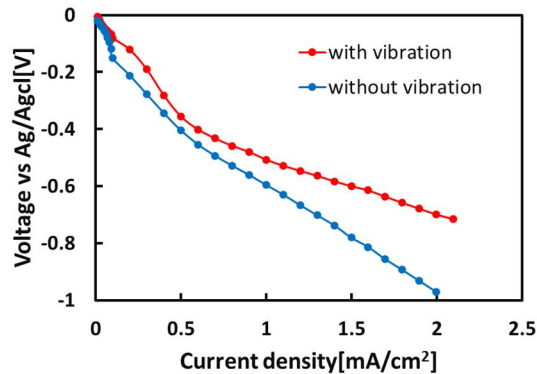
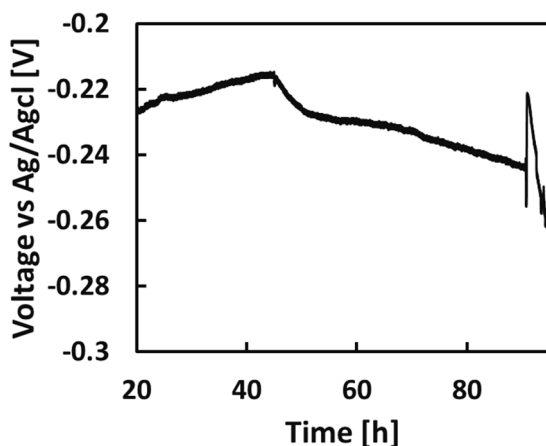


図3 炭素多孔質電極を用いた場合の電流電圧特性

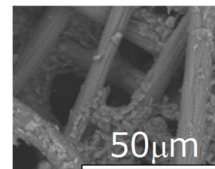
(4)放電析出物に対する超音波照射の効果

リチウム空気電池を長時間放電させると反応生成物 (Li_2O_2) が固体の結晶として析出するため、反応面を遮蔽して放電性能が低下してしまう。そこで超音波照射によって固体析出物による性能低下の抑制を試みた。図4に実験結果を示す。この時の実験条件は炭素多孔質電極を用いて超音波照射をせずに長時間放電を行い、固体析出物が十分に生じたと考えられる状態 (約 90 h) で超音波を照射した。放電開始から約 40 h を越えると固体析出物の影響で電位が徐々に低下しているが、超音波を照射すると瞬間的に電位が復帰していることが分かる。ただし超音波照射中も電位の降下傾向は抑制できず、最終的には放電性能が著しく低下した。

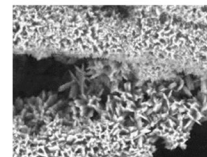
放電試験前後で炭素多孔質電極の表面を SEM で観察したところ、最終的に多量の固体析出物で表面が覆われていることが分かった。実験後の電極に対して超音波を照射したが、固体析出物は剥離する様子は見られなかった、この結果から、固体析出物によって電極内の反応面積が減少しても、超音波照射によって電解液内の酸素濃度低下は抑制できるが、固体析出物を剥離して反応面を回復させることはできず、性能低下は十分に抑制できないと考えられる。



(a) 長時間放電試験結果



(b) 放電試験前の電極表面



(c) 放電試験後の固体析出物に覆われた電極表面

図4 長時間放電試験結果と電極の SEM 観察

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） 10.1299/me1.19-00095	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0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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