

## TED Plaza

リチウム空気電池の高出力化を目指した  
多孔質電極内の酸素濃度計測

植村 豪

北海道大学 准教授  
大学院工学研究院 機械・宇宙航空工学部門  
uem@eng.hokudai.ac.jp

## 1. はじめに

エネルギー環境問題への対策の一つとして、自動車動力源の電動化に関する研究開発がこれまで着々と進められ、今日では燃料電池自動車（FCV）や電気自動車（EV）などの電動車が市販されるレベルに至った。今後も電動車へのシフトは進むと考えられるが、その普及速度は従来の予想を大きく超える可能性が生じている。

本稿を執筆している2021年9月の時点では、依然として新型コロナウイルス感染症に起因した様々な影響や制約が生じている一方、アフターコロナを見据えた経済回復のための政策が各国から打ち出されている。これらのほとんどが気候変動対策を対象とした内容となっており、例えばアメリカでは8年間で2兆ドル（約220兆円）、EUでも7年間で5400億ユーロ（約70兆円）もの財政が投じられる見込みである（日本経済新聞、2021）。これらの気候変動対策には再生可能エネルギー、水素、EVの普及加速なども含まれ、日本においても2035年までに乗用車は新車販売で電動車100%の実現を目指すなど、様々な施策が打ち出されている（日本経済新聞、2021）。その結果、電動車の普及を加速するために、燃料電池や二次電池に対してはさらなるコストダウンや性能向上が要求され、まだまだ積極的な研究開発の推進が必要とされている。このような社会情勢を背景に、本稿では特にEVへの利用を想定した次世代二次電池の高容量化、高出力化を目指した研究例を紹介する。

まず二次電池とは充電・放電を繰り返して利用できる電池であり、蓄電池とも呼ばれる。現在、我々の身の周りで最も身近な二次電池はおそらくリチウムイオン電池である（正しくはリチウムイオン“二次”電池であるが、一般的な呼称では“二次”が省略されてしまうことが多い）。リチウムイオン電池は今から30年前の1991年にソニー・エナジー・テック(株)から発売された。それまでの二次電池を越える様々な性能と特徴を有しており、中でも電池のエネルギー密度の高さは重要な利点であった。当時、エネルギー密度の高い二次電池はニッケル水素電池であり、体積または重量あたりのエネルギー密度はそれぞれ約330 Wh/Lと約90 Wh/kgであったが、リチウムイオン電池はこの2倍近い性能（約600 Wh/Lと約200 Wh/kg）を実現した（吉野、2018）。その結果、小型軽量で高出力かつ高容量な電源として利用できるようになり、ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコンなど、多岐にわたる電化製品の小型化に大きく寄与した。そしてEVにとっては、従来の二次電池では性能が不十分であったが、リチウムイオン電池を搭載することで2000年代には実用化に至ることができた。

このようにEVは既に市販されているものの、EVに用いる二次電池の性能に対する要求は尽きていない。コスト、安全性、耐久性なども当然ながら、現行のEVでは航続距離がまだ内燃機関を搭載した自動車よりも短いため、航続距離の長大化、すなわち電池容量の増加が重要な課題と

なっている。航続距離を延ばす最も簡単な解決策は電池を大量に搭載することであるが、既に現行のEVでは200~500Lものリチウムイオン電池が搭載されている。車体の床下全面がリチウムイオン電池で埋め尽くされており、航続距離を延ばすためにさらに電池を搭載する空間的な余地は残されていない。このため、電池の搭載量を増やすのではなくエネルギー密度を上昇させる、つまり現在のリチウムイオン電池を越える次世代二次電池の開発が必要不可欠となっている。

次世代二次電池には複数の候補があり、その中でも著者はリチウム空気電池（正しくはリチウム空気二次電池）を対象として研究に取り組んでいる。リチウム空気電池は図1に示すようにリチウム金属と空気中の酸素を反応に用いる二次電池であり、理論上はリチウムイオン電池の5~10倍の電池容量を実現できる(Girishkumar et al., 2010)。現在のリチウムイオン電池の場合は一極（負極）に黒鉛、+極（正極）にコバルト酸リチウムなどの材料が用いられ、反応に寄与するリチウムはこれらの材料の原子間にイオンとして挿入された状態となっている。つまりリチウム以外の物質は単なる入れ物としての役割しかなく、電池内で余分な体積を占めて電池容量を低下させる要因となっている。一方、リチウム空気電池では負極に純リチウム金属を用いており、リチウムを高密度に蓄えている。さらに正極では放電時に大気中の酸素を用いるため、反応に必要な物質を電池内部に蓄えておく必要がないため、リチウム空気電池は理論容量の大きな二次電池として注目されている。

しかしリチウム空気電池の大きな問題点として、高出力（高い電流密度）で放電できないことが挙げられる。実用化のためには10 mA/cm<sup>2</sup>程度の電流密度が必要とされるが、現状では0.1~1.0 mA/cm<sup>2</sup>程度の電流密度にとどまっている(Xianglin et al., 2015)。この要因の一つとして、正極の反応面への酸素輸送によって放電性能が律速されることが挙げられる。一般的な正極には厚みが500 μm前後の炭素多孔質材料が用いられ、空隙内に電解液が含浸した状態になっている。放電の際は空気中の酸素が電解液中に溶解、拡散して多孔質電極中の反応面へ輸送される。ところが電解液の飽和溶存酸素濃度は低く、酸素の拡散係数も小さいため、多孔質電極の深部では低い酸素フラックスしか達成できない(Shibata et al., 2015)。その結果、放電時の電流密度を上昇させると、反応領域は電極の気液界面近傍に偏在し、濃度過電圧が生じて放電性能が低下すると考えられているが、これまでこのような放電中の多孔質電極内の酸素濃度を捉えた実験例は無い。そこで本研究では、電解液中の酸素輸送現象の解明に向けた基礎的な研究として、微細ファイバーを用いた酸素センサーを作製し、放電時における正極多孔質内の酸素濃度を計測した。

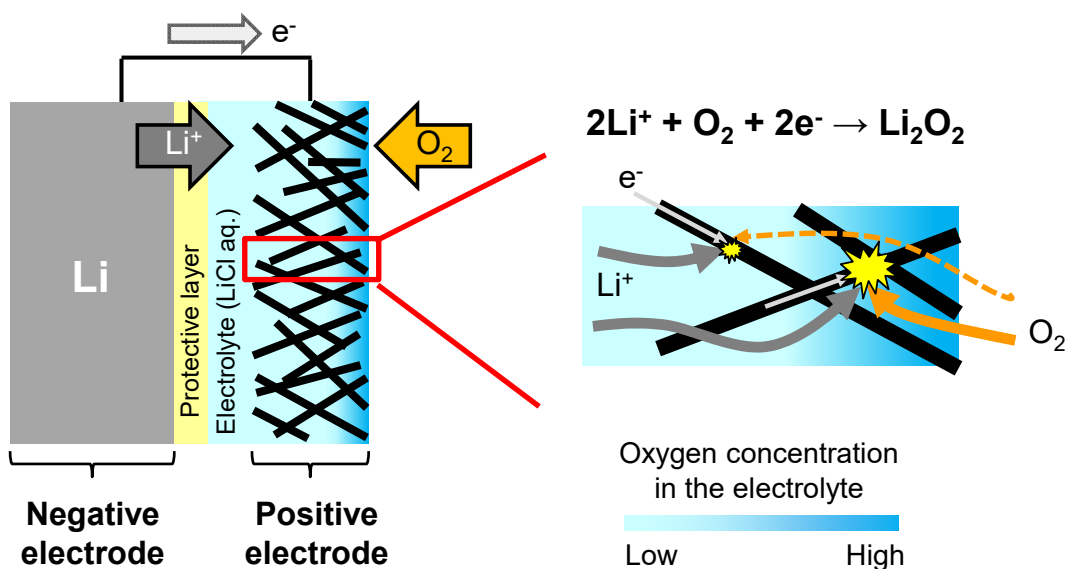


Fig. 1 Schematic image of lithium-air battery (discharge process)

## 2. 実験手法

### 2・1 酸素濃度計測手法

まず酸素濃度を計測する手法として、本研究では白金ポルフィリン錯体 (PtTFPP) を混入した酸素検出塗料による光誘起蛍光法を用いた(Chu et al., 2014). PtTFPP に励起光 (405 nm) を照射すると燐光 (650 nm) を発し、その強度が周囲の酸素濃度に依存するため、燐光強度を計測することで酸素濃度が計測できる. 燐光強度と酸素濃度には式 (1) の Stern-Volmer の式で示される関係がある.

$$\frac{I_0}{I} = 1 + A \cdot [O_2] \quad (1)$$

$I$  は計測した燐光強度,  $I_0$  は酸素が存在しない場合の基準燐光強度,  $[O_2]$  は酸素濃度, 係数  $A$  は実験により定まる定数である. この特性は圧力場の可視化計測手法として既に多用されており, 例えば翼面の表面に塗布すれば, 燐光強度分布をカメラで撮影することで壁面上の圧力分布が捉えられる(浅井, 1999). 本研究ではこの原理を活用し, 酸素検出塗料を直径 110  $\mu\text{m}$  の微細な光ファイバー先端に塗布し, 多孔質電極内に挿入することで, 正極内の酸素濃度計測を試みた.

図 2 は実際に作製した微細な酸素センサーを用い, 酸素濃度に対する燐光強度の変化を分光器で計測した結果を示している. 酸素濃度の上昇に伴って波長 650 nm の燐光強度が減少する様子が捉えられている. なお, 酸素センサー製作のために参考とした先行研究(Chu et al., 2014)では直径 1 mm の光ファイバーを用いており, 本研究では約 1/10 の直径まで小さくしたために燐光強度が著しく低下することが懸念されたが, 実際には十分な強度で検出可能であった. ただし光ファイバーの直径を小さくした弊害として, 端面への塗料の塗布が非常に難しく, 酸素センサーの製作過程には手先の器用さが求められることとなってしまった.

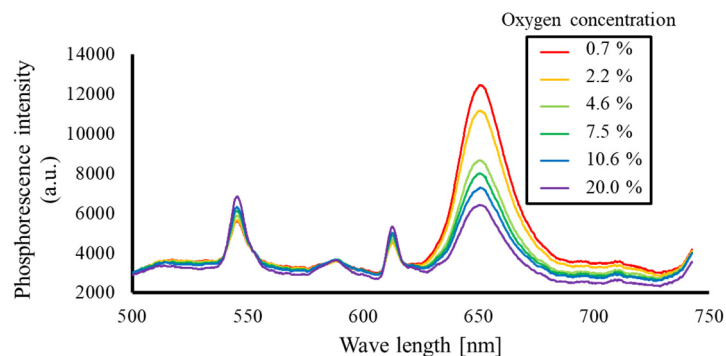


Fig. 2 Phosphorescence intensity change at different oxygen concentration (Fujimoto et al., 2019)

### 2・2 実験装置と実験条件

実験装置を図 3 に示す. 実験に用いた電池はビーカー型の構造とし, 正極にはカーボンペーパー (SIGRACET®10AA, SGL Group, USA) を用い, 電解液と空気層の界面近傍で水平になるように配置した. 負極は容器底面に設置した. 作製した酸素センサーは正極多孔質の下方に配置し, さらに微動装置に固定することで鉛直方向の微動 (最小移動距離 10  $\mu\text{m}$ ) を実現した. これにより, 正極多孔質内に酸素センサーを挿入し, 酸素濃度の計測を可能にした. 光ファイバーの他端は, スプリッターを介して光源 (青色 LED) と分光器に接続し, 励起光の照射と燐光強度の計測を行った. また, 負極にはリチウム金属を用いたが, 電解液と直接接触すると腐食してしまうため, リチウムイオン導電性を有したセラミック板と高分子膜を介した複合電極構造とした(Zhang et al., 2008). 以上のような実験装置を構築し, 正極内の任意の点における放電開始後の燐光強度計測を行った.

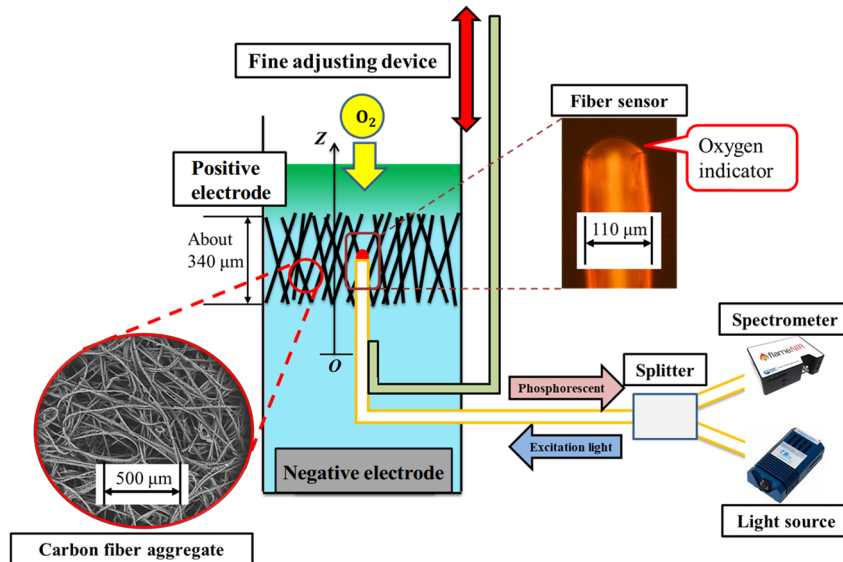


Fig. 3 Experimental setup (Fujimoto et al., 2019)

Table 1 Experimental condition

Parameter	Condition	
Measurement time	0-30 s	OCV
	30-150 s	Discharge
	150-300 s	OCV
Measurement interval	5 s	
Integration time	5 s	
Current density	0.05, 0.10, 0.15, 0.20 mA/cm <sup>2</sup>	
Temperature	22 °C	

### 3. 実験結果と考察

#### 3・1 酸素濃度の経時変化

まず、酸素センサーを多孔質電極の中心付近に挿入して固定し、実際に放電中の酸素濃度の変化を捉えた実験結果を図4に示す。放電開始前の開回路状態では燐光強度は一定であるが、放電を開始すると燐光強度が低下し、放電を停止すると再び燐光強度が回復する様子が捉えられている。電流密度を上昇させるほど燐光強度の低下度合いも著しくなっており、放電に伴う多孔質電極内の酸素濃度の低下が計測できていると考えられる。

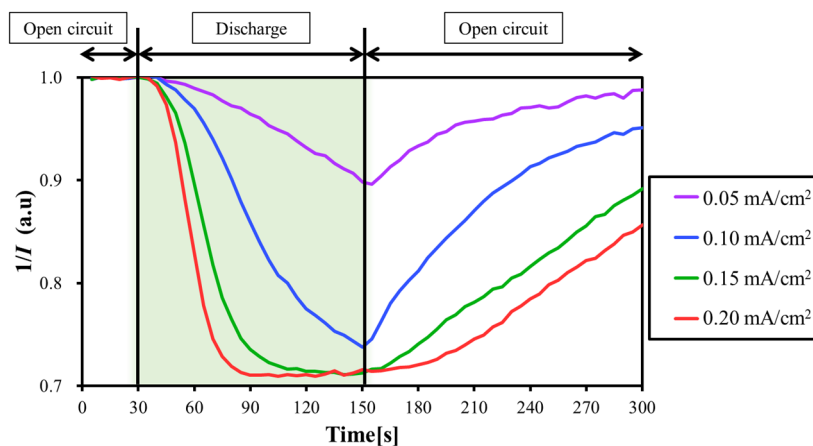


Fig. 4 Time variation of phosphorescence intensity in the porous positive electrode (Fujimoto et al., 2019)



### 3・2 多孔質電極内の酸素濃度分布計測

図4に示した結果は多孔質電極内のある1点における酸素濃度の時間変化であるが、放電試験中の酸素濃度の空間分布には再現性があると仮定し、微動装置で酸素センサーの位置を移動させることで、多孔質電極内とその近傍の酸素濃度分布を疑似的に計測した。まず酸素センサーの初期位置 ( $z = 0 \mu\text{m}$ ) を電解液中で任意に設定し、そこから微動装置で  $70 \mu\text{m}$  ステップで上昇させ、多孔質電極を通過して大気側まで到達させた。その際、各位置において表1に示した条件に従って複数回の放電試験を行い、酸素濃度の時間変化を計測した。一連の計測を行った後、放電開始からの時間経過が同じ時点で各位置の酸素濃度値をプロットすることで、図5に示すような酸素濃度の空間分布を疑似的に求めた。

電極内の酸素濃度分布に着目すると、放電開始とともにほぼ一様に酸素濃度が低下していく様子が明瞭に捉えられている。電流密度が  $0.10 \text{ mA/cm}^2$  と低い値に設定した条件でも酸素濃度が著しく低下しており、さらに  $0.20 \text{ mA/cm}^2$  の条件では  $90 \text{ s}$  の時点で電極内部では酸素濃度がほぼ  $0 \text{ g/m}^3$  となる領域が発生していることが分かる。この時、電極内で放電に寄与できる範囲は気液界面 ( $z = 490 \mu\text{m}$ ) から  $150 \mu\text{m}$  程度しかないと考えられる。

本実験において電極内の酸素濃度が著しく低下した理由として、電極近傍に残留した電解液膜が挙げられる。本来は電極の直上 ( $z > 490 \mu\text{m}$ ) が大気と接触していれば、溶解した酸素が速やかに反応面へと到達できる。しかし電解液面の位置を電極と大気の境界面へ完全に合致させることは困難であり、本実験の場合は電極上方の  $z = 490\text{-}910 \mu\text{m}$  の範囲に電解液が僅かに残留した状態となっていた。このため、介在してしまった僅かな電解液膜によって大気中からの酸素供給が著しく阻害され、放電性能が低下したと考えられる。

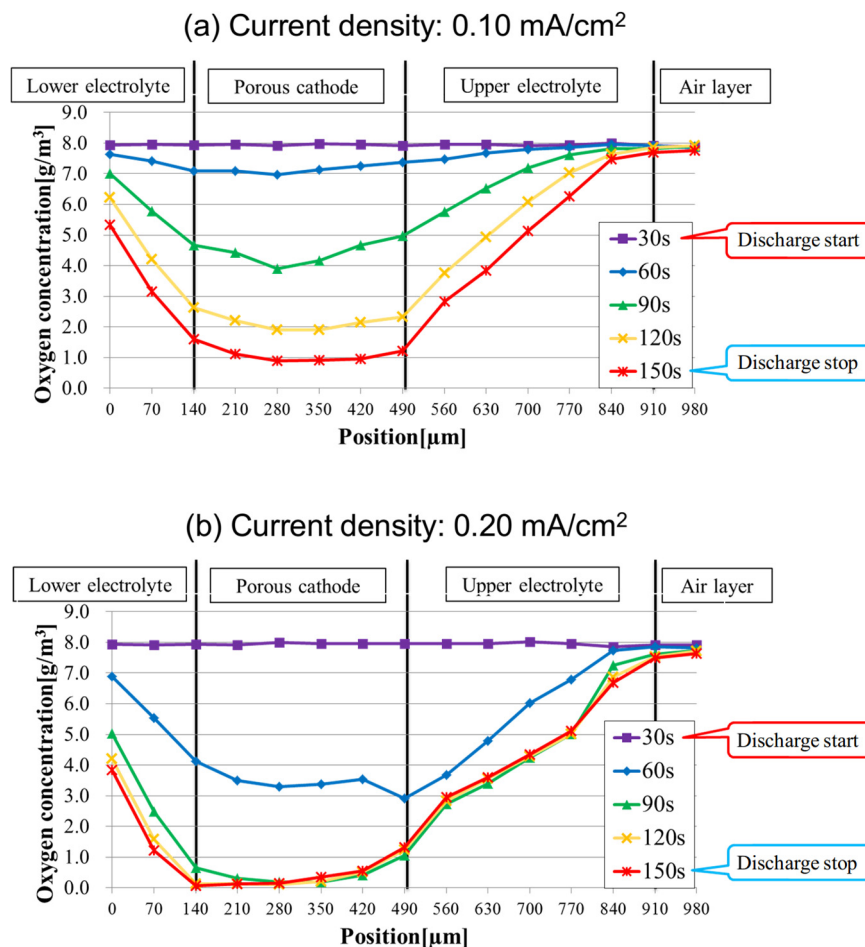


Fig. 5 Spatial and temporal oxygen concentration distribution (Fujimoto et al., 2019)

### 3・3 高出力化に向けた方策

これまでの結果から、電解液中の酸素輸送が抵抗となり、放電性能を低下させていることが分かった。そこで図6に示すように、従来のように多孔質電極内に電解液を含浸させず、電極端面を電解液に接触させた状態での放電試験を行った。電極と電解液との接触面積は減少するが、電解液膜による酸素輸送の障害が無くなるため、放電性能が向上できると想定した設定である。実際に実験を行った結果、図7に示すように電極端面だけを電解液に接触させた方が放電中の過電圧が低減され、高い電流密度まで放電ができることが分かった。したがって、酸素が電解液中を最小距離で輸送されて電極内の反応面まで到達できるよう、電極の構造と電解液の接触状態を適切に制御することができれば、放電性能をさらに向上できると考えられる。

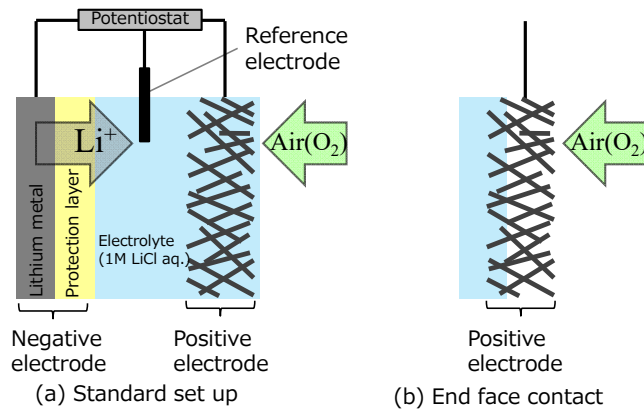


Fig. 6 Change of positive electrode setup

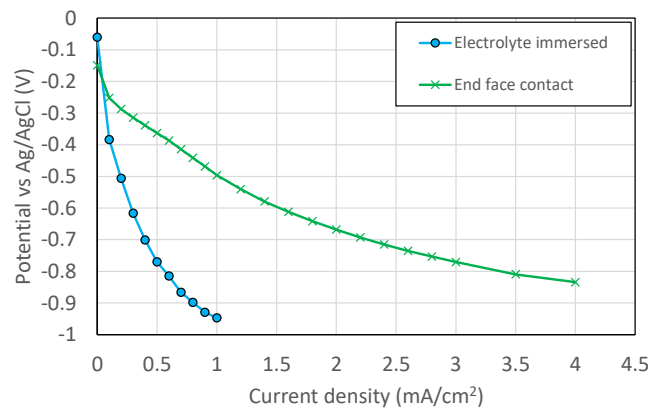


Fig. 7 Comparison of discharge performance

### 4. おわりに

本稿では次世代二次電池の一つの候補であるリチウム空気電池を対象として、多孔質電極内の酸素輸送現象に着目した研究例を紹介した。微細な光ファイバーを用いた酸素濃度センサーを製作し、放電中のリチウム空気電池正極多孔質内の酸素濃度分布の計測に成功した。実験の結果、放電中の多孔質電極内では酸素濃度が著しく低下している様子が捉えられた。電解液中の酸素輸送現象が正極性能を律速する要因となっており、今後、電極構造の改良や電解液との接触を最適化することでリチウム空気電池の性能を向上できると考えられる。

一方、次世代二次電池やEVを取り巻く状況として、変化の著しい世界情勢に影響されて本来の普及目的が見失われるリスクを危惧している。例えば中国の場合、カーシェアによるEV普及

の促進が試みられているが、運用が上手く進まなくなった結果、短期間で大量のEVが廃棄されるなど、本来の目的であったエネルギー環境問題の解決とは本末転倒の状況になっている。自動車や二次電池のライフサイクル（製造、廃棄、リサイクル）はもちろんのこと、電力供給源も含めたシステムの全体像を俯瞰した、意味のある政策が世界各国で立案、実施され、エネルギー環境問題を解決できる技術開発が健全に進められることを強く願っている。

## 謝 辞

今回紹介した一連の研究は著者が東京工業大学（平井・笹部研究室）に在籍中に実施した内容であり、リチウム空気電池の製作方法に関しては三重大学の今西誠之教授から丁寧なご指導をいただき、実験を実施することができた。ここに記して関係者各位に謝意を表す。

## 文献

- 浅井圭介, 圧力測定 of 最先端-光学的圧力分布測定方法について-, *ながれ*, Vol.18 (1999), pp.215-221.
- Chu, CS. and Lin, CA., “Optical fiber sensor for dual sensing of temperature and oxygen based on PtTFPP/CF embedded in sol-gel matrix”, *Sensors and Actuators B: Chemica*, Vol.195 (2014), pp.259-265.
- Fujimoto, S., Uemura, S., Imanishi, N., Hirai, S., Oxygen concentration measurement in the porous cathode of a lithium-air battery using a fine optical fiber sensor, *Mechanical Engineering Letters*, Vol.5 (2019), p.19-00095.
- Girishkumar, G., McCloskey, B., Luntz, A. C., Swanson, S., Wilcke, W., Lithium-Air Battery: Promise and Challenges, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol.1 (2010), pp.2193-2203.
- 日本経済新聞, 首相「新車電動化、35年までに」蓄電池開発など課題も, 2021年1月19日掲載.
- 日本経済新聞, 米欧「緑の財政支出」競うバイデン政権、EVに19兆円, 2021年4月21日掲載.
- Shibata, K., Uemura, S., Tsushima, S., Hirai, S., Reaction and Mass Transport Simulations by LBM in Electrolyte of Aqueous Lithium-Air Battery, *The Electrochemical Society Transactions*, Vol.64, No.19 (2015), pp.39-46.
- Xianglin, L., Jing, H., Amir, F., Modeling study of a Li-O<sub>2</sub> battery with an active cathode, *Energy*, Vol.81 (2015), pp.489-500.
- 吉野彰, モバイル機器を支える電池-これからも世界を変えるリチウムイオン電池-, *化学と教育*, Vol.66, No. 6 (2018), pp. 296-299.
- Zhang, T., Imanishi, N., Hasegawa, S., Hirano, A., Xie, J., Takeda, Y., Yamamoto, O., Sammes, N., “Li/Polymer Electrolyte/Water Stable Lithium-Conducting Glass Ceramics Composite for Lithium-Air Secondary Batteries with an Aqueous Electrolyte”, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.155 (2008), pp.A965-A969.