

修士論文概要書

Summary of Master's Thesis

Date of submission: 01/15/2021

専攻名(専門分野) Department	総合機械工学専攻	氏名 Name	池松 諒太郎	指導 教員 Advisor	中垣 隆雄 印 Seal
研究指導名 Research guidance	エクセルギー工学	学籍番号 Student ID number	CD 5219B008-3		
研究題目 Title	リチウム空気電池における輸送現象を考慮した 正極構造の数値計算モデルによる設計				

1. 緒言

地球温暖化進行に伴い二酸化炭素の排出量削減が求められている。電気自動車は走行中に二酸化炭素を排出しないため注目されているが、現状では動力源のリチウムイオン電池のエネルギー密度が不十分であるため、より高性能な二次電池が必要である。

リチウム空気電池は、理論容量がリチウムイオン電池の 10 倍程度あり、次世代の二次電池の一つとして期待されている。しかし、酸素拡散が律速しており^[1]、過電圧が大きく理論容量の 7%程度^[2]である。正極の多孔質体構造は酸素拡散に大きく影響を及ぼすため、本研究では 3D モデルを用いて多孔質体構造の違いから生じる過電圧の傾向を調査すべく、3D モデルを用いた数値計算によって、過電圧の少ない構造を検討した。

2. 放電試験と 1D モデル

3D モデルに使用するパラメータを取得するために、リチウム空気電池の放電試験と 1D モデルによる放電試験模擬の数値計算を実施した。放電試験後は充電せずに試験ごとにセルを作製した。1D モデル作成において拡散係数、反応速度定数、屈曲度は文献値^[3]を参照し、比表面積は正極 SEM 画像から算出した $6.67 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ を用いた。放電電流値は 46 mA/gc (正極単位重さあたりの電流値) で実施した。図 1 に試験と数値計算の結果を併せて示す。

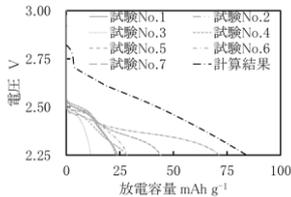


図 1 放電試験結果と 1D 計算結果

た。図 2 にその計算結果を示す。

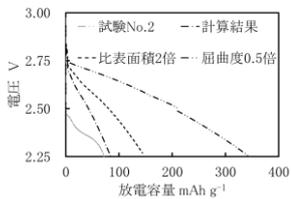


図 2 放電試験結果とパラメータ変更後計算結果

比表面積が 2 倍に増大すると、反応場も 2 倍に拡大されるため、過酸化リチウム析出反応が促進される。屈曲度を 0.5 倍にすると、酸素の有効拡散係数が 4 倍になり、内部抵抗が減少する。いずれも放電容量が増大に寄与するが、図 2 より屈曲度の方が比表面積よりも過電圧への影響が大きいことから、正極多孔質体構造設計の方向性として、屈曲度を意識した酸素輸送経路の確保が重要であると言える。

3. 3D モデルによる正極多孔質体構造設計

1D モデルでは正極多孔質体を比表面積と屈曲度のみで表現しており、具体的な正極の構造を考慮できない。特に屈曲度は、精度の低い近似や電極材料ごとの実験から求められており、屈曲度の小さい構造を 1D モデルや実験で検討することは困難である。そこで、詳細な構造を構築可能な 3D モデルを作成して検討した。当研究室で実施中の 3D プリンターを用いた井桁構造にて正極構造を具現化することを想定し、一辺 $10 \mu\text{m}$ のボクセルの積層体として全体の多孔質体構造を再現した。また、正極全体を解析ドメインとした計算はリソースの制約で困難なため、一辺 $40 \mu\text{m}$ を 1 単位ブ

ロックとしてのブロック内に一辺 $10 \mu\text{m}$ の電極材を 16 個配置し、単位ブロックを対称境界として上下左右に連結することで全体の構造を構築した。

酸素輸送経路が十分に確保されている形状として、多孔質体内の電極構成材を正極側—セパレータ界面の法線方向に積み上げて配置し、酸素輸送の経路が空気源から屈曲しないことが理想的であると考えられる。そこで、図 3 左のように配置した縦配置と 90° 回転させた横配置モデル(同図右)をそれぞれ作成し、図 3 のように z 軸方向に酸素と Li^+ を供給して過電圧を比較した。支配方程式、パラメータ、放電条件は 1D モデルと同様であり、放電試験を再現した。計算結果を図 4 に示す。

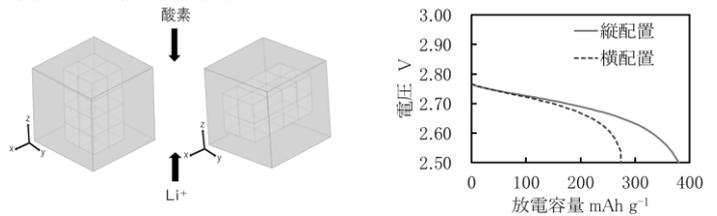


図 3 ブロック縦配置(左) ブロック横配置(右)

図 4 3D 計算結果

同図の縦配置と横配置の放電容量の差は、比表面積が同一なため、酸素輸送に起因すると考えられる。縦配置を基本として井桁構造を含む 3 種類の構造を図 5(a)~(c)の通り考案し、同様な数値計算によって比較した。図 6 に計算結果を示す。

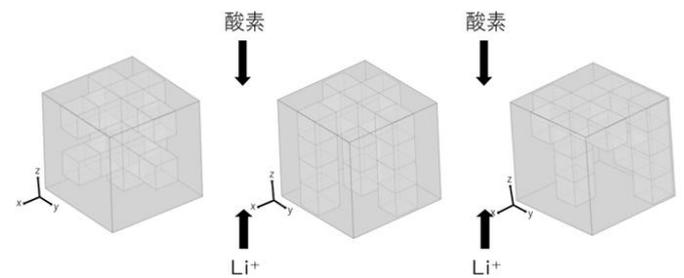


図 5(a) 井桁構造

図 5(b) 新構造 1

図 5(c) 新構造 2

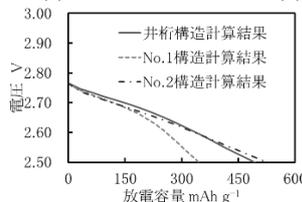


図 6 各構造 3D 計算結果

反応場の比表面積は、井桁構造と新構造 1 は同値で、 $8.75 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ 、新構造 2 は、 $9.06 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ であり、そのうち xy 平面に水平な反応場の比表面積は $3.75 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ 、 $1.25 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ 、 $2.50 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ である。No.2 は他の構造と異なり、最上段の xy 平面にブロックを 9 つ配置しているため、 z 方向の輸送経路の面積が狭いが、放電容量は他の構造より大きい。新構造 1 が井桁構造と新構造 2 より放電容量が小さい要因として、 xy 平面に水平な比表面積が小さいことが挙げられる。本検討結果から、構造の差が放電容量に影響を与える要因として、 z 方向の輸送経路の面積は輸送経路が屈曲しなければ影響は少なく、比表面積の他に xy 平面に水平な反応場の面積が寄与すると考えられる。

[1] X. J. Chen, V. V. Bevara, P. Andrei and J. P. Zheng, Combined Effects of Oxygen Diffusion and Electronic Resistance in Li-Air Batteries with Carbon Nanofiber Cathodes, Journal of The Electrochemical Society, 161 (12) A1877-A1883 2014
[2] 今西誠之, 高エネルギー密度高エネルギー密度を発生する水溶液系リチウム空気電池の開発, p16
[3] Forrest S. Gittleton, Reese E. Jones, Donald K. Ward, Michael E. Foster, Oxygen Solubility and Transport in Li-Air Battery Electrolytes, The Royal Society of Chemistry 2017