# リチウム/空気電池における酸素選択性を有するイオン液体被覆カーボン正極の開発

Development of carbon cathode with oxygen selective ionic liquid for lithium - air battery

## 研究代表者 東京工業大学大学院理工学研究科 下山裕介

### 1. はじめに

化石燃料の枯渇や二酸化炭素の排出量が問題視される中,自動車のエネルギー源とし て電気エネルギーへの転換が注目される.電気エネルギーを利用したハイブリッド自動 車の普及が進む中,従来のリチウムイオン電池では長距離走行に対して電池容量不足が 懸念される.図1に示す空気中の酸素を正極での活物質として利用するリチウム/空気 電池は,従来のリチウムイオン電池と比較して,約10倍程度の理論エネルギー密度を 有し<sup>(1)</sup>,大容量化が可能となるため,電気自動車への搭載が大いに期待される.電池性 能の向上を目指した既往の研究では,炭素の形状・構造を改良し,nanofiber<sup>(2)</sup>,nanotube<sup>(3)</sup>, graphene nanosheet<sup>(4)</sup>を利用した研究が報告されている.リチウム/空気電池では,正極 において,空気中の酸素が活物質として用いられるため,空気をリチウム/空気電池へ 供給する場合,空気中に含まれる酸素の正極への高濃度供給が,リチウム/空気電池の 高効率化へ大きく貢献すると考えられる.

そこで本研究では、正極への空気供給において、「空気中の酸素を高濃度で供給する イオン液体被覆カーボン正極の開発」を行った.正極に用いるカーボン電極にイオン液 体を被覆する上で、多孔質ポリマーにイオン液体を含浸させたイオン液体含浸膜を適用 する.申請者はこれまでに、イオン液体含浸膜を用いた二酸化炭素/窒素の分離に関す る研究を行ってきた<sup>(5)</sup>.イオン液体を Polyvinylidene fluoride (PVDF)膜に含浸させ、図 2の透明かつポリマー繊維が膨潤したイオン液体含浸膜を、CO<sub>2</sub>分離膜に利用した.そ



図1 リチウム/空気電池の概略図



図2 イオン液体含浸膜

の結果、イオン液体含浸膜を透過することにより、二酸化炭素が約 85 倍も高濃度化す ることを確認した.これは、二酸化炭素分子が窒素分子と比較して、極性が高いため、 イオン液体との親和性が高いためである.本研究でターゲットとなる空気中からの酸素 の高濃度化(酸素/窒素の分離効率の向上)においても、極性の高い酸素分子がイオン 液体に対して、高い親和性を示すと期待される.「空気中の酸素を高濃度で供給するイ オン液体被覆カーボン正極」を開発する上で、まず酸素選択性を有するイオン液体を選 定する上で、イオン液体含浸膜に対する酸素の透過係数の測定を行い、イオン液体種の 影響について検討した.さらに、量子化学計算から得られる分子表面電荷分布を利用し た理論モデルにより、イオン液体含浸膜に対する酸素の透過係数の推算を行った.次に、 上記で選定されたイオン液体種を用い、カーボン正極を作製した.正極を作製する際に、 超臨界二酸化炭素による乾燥を利用し、得られた正極の微小構造を観察した.

#### 2. 酸素選択性を有するイオン液体の選定

多孔質膜として、多孔質膜として Polyvinylidene difluoride (PVDF)膜を、イオン液体としてイミダゾリウム系のカチオンを有する

- 1 ethyl 3 methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([emim][Tf<sub>2</sub>N]),
- 1 buthyl 3 methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([bmim][Tf<sub>2</sub>N]),
- 1 hexyl 3 methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([hmim][Tf<sub>2</sub>N]),
- 1 buthyl 3 methylimidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF<sub>4</sub>]),
- 1 buthyl 3 methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ([bmim][OTf]),
- 1 buthyl 3 methylimidazolium dicyanamide ([bmim][dca])

を用いた. 膜面積 19.6 cm<sup>2</sup>の PVDF 多孔質膜に, [bmim][Tf<sub>2</sub>N]を 30 分間含浸, 静置するこ とでイオン液体含浸膜を作製した. 酸素の透過係数の測定に用いた装置の概略図を図 3 に示す. 透過係数の測定では, まず, 作製したイオン液体含浸膜を膜モジュールに設置した. 膜モジュールは, 温度を一定に保つために, 恒温水槽中に設置された. 膜モジュールの供給 側には, 圧力 150 kPa に制御された酸素を流量 100 ml min<sup>-1</sup>で供給した. イオン液体含浸膜 を透過した酸素の透過量は, 膜モジュールの透過側に設置された石鹸膜流量計により測定 した. 測定された酸素の透過量 F [cm<sup>3</sup>(STP) s<sup>-1</sup>]と, あらかじめ測定したイオン液体含浸 膜の膜厚 $\delta$  [cm], イオン液体含浸膜の膜面積 A [cm<sup>2</sup>], 膜モジュールの供給側と透過側 の酸素の分圧差 $\Delta p$  [atm]を用いて, イオン液体含浸膜に対する酸素の透過係数 Q [cm<sup>3</sup> (STP) cm cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>]を, 次に示す定義式より決定した.



図3 酸素の透過係数測定装置の概略図

$$Q = \frac{F\,\delta}{\Delta p\,A}$$

(1)

イオン液体含浸膜に対する酸素の透過係数の測定は,温度 30 – 70℃で行われた.図4 に,[emim][Tf<sub>2</sub>N],[bmim][Tf<sub>2</sub>N]を用いたイオン液体含浸膜に対する酸素の透過係数の 温度依存性を示す.両方のイオン液体において,温度が上昇するとともに,酸素の透過 係数も増大することが確認された.



図4 [emim][Tf<sub>2</sub>N], [bmim][Tf<sub>2</sub>N]イオン液体含浸膜に対する酸素の透過係数

図 5 に、温度 50℃におけるイオン液体含浸膜に対する酸素の透過係数に及ぼすイオン液体種の影響を示す.イオン液体として、[hmim][Tf<sub>2</sub>N]を選択した場合、酸素の透過係数は、(bmim][dca]を選択した場合に得られた.以上の結果より、イオン液体含浸膜に対する酸素の透過係数は、イオン液体種を変えることで、大きく変化することが確認された.イオン液体含浸膜のような均質膜に対するガスの透過メカニズムは、溶解-拡散理論に基づくことが考えられる.そのため、イオン液体含浸膜に用いるイオン液体種を変えることで、酸素の溶解度ならびに拡散係数が変化することが考えられるため、酸素の透過係数に大きく影響するものと考えられる.



図5 イオン液体含浸膜に対する酸素透過係数に及ぼすイオン液体種の影響

次に,量子化学計算から得られる分子表面電荷分布を用い,イオン液体含浸膜に対する酸素,窒素の透過係数の推算を行った.上述のとおり,イオン液体含浸膜のような均 質膜に対するガスの透過係数は,膜に対するガスの溶解度係数 *C<sub>i</sub>*,ならびに拡散係数 *D<sub>i</sub>の積から得られる溶解-拡*散理論により算出される.

 $Q_i = C_i D_i$ 

(2)

本研究では、イオン液体含浸膜に対する酸素,窒素の溶解度を求める際に、量子化学 計算から得られる分子表面電荷分布を利用する Conductor – like Screening Model Segment Activity Coefficient (COSMO-SAC)法<sup>(6)</sup>に基づく活量係数モデルを用いた.イ オン液体に対する酸素,窒素の溶解度係数を算出する場合、イオン液体の飽和蒸気圧は 極めて小さいことから、気相にはイオン液体は存在せず、ガス成分のみが存在すると仮 定した気液平衡の関係式を用いた.上記の仮定を考慮した気液平衡の関係式より,イオン液体に対するガス成分の溶解度係数は次式で求められる.

$$x_i = \frac{p}{\gamma_i f_i^{\text{ref}}} \tag{3}$$

ここで、pは圧力[kPa]、 $\gamma_i$ はイオン液体中におけるガス成分の活量係数、 $f_i^{\text{ref}}$ は標準状態におけるガス成分のフガシティー[kPa]を表わす.式(3)で得られるモル分率基準の溶解度を、質量濃度  $w_i$  (g-蒸気成分/g-液体成分)に変換し、次式よりイオン液体に対する酸素、窒素の溶解度係数  $C_i$  [cm<sup>3</sup> (STP) cm cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> cmHg<sup>-1</sup>]を算出した.

$$C_i = w_i \frac{22400\rho_{\rm IL}}{M_i p_i} \tag{4}$$

ここで、 $\rho_{\rm L}$ はイオン液体の密度 [g cm<sup>-3</sup>]を、 $M_i$ ,  $p_i$ はガス成分のモル質量 [g mol<sup>-1</sup>]、 分圧 [cmHg]を表わす.また、式(3)中のイオン液体中におけるガス成分の活量係数の算 出には、COSMO-SAC 法を用いた.COSMO-SAC 法では、液相中における活量係数を 求める際に、分子表面電荷分布を利用する.図 6 に、量子化学計算から得られた [bmim][Tf<sub>2</sub>N]および[bmim][BF<sub>4</sub>]の分子表面電荷分布を示す.図6において、横軸 (x 軸) は表面電荷の大きさを、縦軸 (y 軸)は電荷分布を示す.イオン液体は、カチオンとアニ オンから構成されるため、図6に示すように、正・負電荷の大きい領域に電荷分布を有 することが分かる.分子表面電荷 $\sigma$ を有する分布は次式で表わされる.



図 6 [bmim][Tf<sub>2</sub>N], [bmim][BF<sub>4</sub>]の分子表面電荷分布

式(5)において、 $A(\sigma)$ は分子 i 中における電荷 $\sigma$ を有するセグメントの表面積を、 $A_i$ は

分子全体の表面積を表わす.また,混合液相中において,分子表面電荷のを見出す確率は,式(5)で与えられる電荷分布を用いて,次式で求められる.

$$F(\sigma) = \frac{\sum_{i} x_i A_i F_i(\sigma)}{\sum_{i} x_i A_i}$$
(6)

上記の分子表面電荷分布を用いることで,分子表面上の電荷セグメントに関する活量 係数が次式で求められる.

$$\ln \Gamma(\sigma) = -\ln \left\{ \sum_{\sigma_n} F(\sigma_n) \Gamma(\sigma_n) \exp \left[ \frac{-\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{RT} \right] \right\}$$
(7)

ここで, ΔW は分子表面電荷ペアを形成するのに必要となる交換エネルギー [J mol<sup>-1</sup>] を示し, 次式で定義される.

$$\Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = E(\sigma_m, \sigma_n) - E(0, 0) \tag{8}$$

このように,量子化学計算から得られる分子表面電荷分布と,式(7)で示される統計 熱力学の関係式を利用することで,イオン液体相中におけるガス成分の活量係数<sub>%</sub>が次 式のとおり求められる.

$$\ln \gamma_i = \frac{A_i}{a_{\text{eff}}} \sum_{\sigma_m} F(\sigma_m) \left[ \ln \Gamma(\sigma_m) - \ln \Gamma^{\circ}(\sigma_m) \right] + \ln \gamma_i^{\text{C}}$$
(10)

式(10)の右辺第2項は,分子の大きさ・形状の寄与を表わす Combinatorial 項である. 式(10)で求められるイオン液体中の酸素,窒素の活量係数を式(3),(4)へ代入することで, 溶解度係数を求めた.また,イオン液体中の酸素,窒素の拡散係数については,次式に 示す,イオン液体中のガス成分を対象とした Morgan らの経験式<sup>(7)</sup>を用いた.

$$D_{i} = \frac{3.7 \times 10^{-3}}{\eta_{\rm IL}^{0.6} V_{i} \rho_{\rm IL}}$$
(11)

式(11)において, η<sub>L</sub> はイオン液体の粘性係数を, V<sub>i</sub> はガス成分のモル体積を表わす. 式(4)ならびに(11)から得られるイオン液体中における酸素,窒素の溶解度係数ならびに 拡散係数を,式(2)の溶解-拡散理論へ導入し,透過係数を計算した. 図 7 に,上述の 理論モデルを用いた,温度 50℃におけるイオン液体含浸膜に対する酸素の透過係数に 及ぼすイオン液体種の影響を示す.ここで,イオン液体には,イミダゾリウム系のカチ オンを有する種類を選択した.図7に示すように,[bmim][dca]に対する酸素の透過係数 に関する推算結果を除く他のイオン液体種については,イオン液体含浸膜に対する酸素 の透過係数に及ぼすイオン液体種の影響再現することが確認された.[bmim][dca]を用い たイオン液体含浸膜に対しては,本研究で多孔質膜として用いた PVDF の影響が大きく, 推算において、ガス成分の溶解度係数,拡散係数を算出する際、イオン液体のみから膜 が構成されるという仮定の誤差が大きくなったためであると考えられる.また、空気中 から酸素を濃縮することを想定し、本研究では、酸素と窒素の分離係数を、イオン液体 含浸膜に対する酸素と窒素の透過係数を用いて、次式のように定義した.



図7 イオン液体含浸膜に対する酸素の透過係数の推算結果

Selectivity = 
$$\frac{Q_{02}}{Q_{N2}}$$
 (12)

分子表面電荷分布を利用した透過係数の理論モデルによる推算結果を用いた式(12) で定義される,温度 50℃における酸素/窒素の分離係数を図 8 に示す.イオン液体含 浸膜に対する酸素の透過係数では,[bmim][Tf<sub>2</sub>N]が最も高い値を示したが,図 8 に示さ れるように,イオン液体含浸膜に対する酸素/窒素の分離係数では,[bmim][Tf<sub>2</sub>N]が最 も高い値を示すことが分かる.また,イオン液体を構成するカチオンについて,ピリジ ニウム,アンモニウム系を選択した場合の,イオン液体含浸膜に対する酸素/窒素の分 離係数の推算結果を図 9 に示す.

図9に示すように,推算結果より,本研究での酸素の透過係数の測定に用いたイミダ ゾリウム系のカチオンを有するイオン液体と比較して,高い酸素/窒素の分離係数を有 することが示唆された.



図 9 ピリジニウム系 ([bmpy][BF4], [bmpy][PF6]), アンモニウム系 ([N1113][Tf2N]) イオン液体含浸膜に対する酸素/窒素の分離係数の推算結果

## 3. イオン液体被覆カーボン正極の作製

2.のイオン液体種の選定では、カチオン種にピリジニウム、アンモニウム系を有する イオン液体を用いる場合が、酸素/窒素の透過係数が高いことが示唆されたが、イオン 液体のコストを考慮し、ここではイオン液体として[bmim][PF<sub>6</sub>]を用いて、カーボン正極 を作製した.カーボン正極の作製において、溶媒として *N*-メチルピロリドンを用い、 PVDF 粉末と[bmim][PF<sub>6</sub>]を混合させた.ここでは、PVDF:[bmim][PF<sub>6</sub>]の混合比を約2:3 とした.混合溶液を 100℃において 30 分間撹拌し、[bmim][PF<sub>6</sub>]に対して約3倍の質量 の Carbon black 粒子を添加し、さらに 100℃において1時間撹拌した.ペースト状にな った混合溶液を、ガラス基板上に塗布し、超臨界二酸化炭素中で乾燥した.超臨界二酸 化炭素用いた乾燥には、図 10 に示す装置を用いた.図 10 における装置では、まず、ガ スボンベより供給される二酸化炭素は冷却され液体状態となった.液体状態となった二 酸化炭素は、ポンプにより実験条件の圧力まで加圧された.系内の圧力は、保圧弁によ り調整した.加圧された二酸化炭素は、カートリッジヒーターにより実験条件の温度に 加熱された高圧セルへ供給され、超臨界状態となった.高圧セルには、あらかじめカー ボンペーストを塗布したガラス基板を設置した.超臨界二酸化炭素中において、2 時間



図10 超臨界二酸化炭素による乾燥装置の概略図

乾燥を行った後,系内を減圧し,ガラス基板を高圧セルから取り出した.超臨界二酸化 炭素による乾燥は,温度35℃,圧力15 MPaの条件下で行った.これは,溶媒として用 いた *N*-メチルピロリドンと二酸化炭素の混合系が形成する気液平衡より,均一相を形 成する条件を選択することで,気液界面が存在しない状態で乾燥することが可能になる ためである.超臨界二酸化炭素による乾燥を利用して作製したカーボン正極について, 走査型電子顕微鏡を用いて微小構造の観察を行った.また本研究では,超臨界二酸化炭 素による乾燥の効果を検証するために,温度 60℃における常圧乾燥にて作製したカー ボン正極の微小構造と比較した.図11 に,常圧乾燥ならびに超臨界二酸化炭素による 乾燥を利用して作製したカーボン正極の微小構造を示す.

図 11 に示すように、常圧乾燥で作製されたカーボン正極では、Carbon black 粒子が凝 集しているのに対し、超臨界二酸化炭素による乾燥を利用して作製されたカーボン正極 では、Carbon black 粒子の凝集が抑制され、均一にイオン液体が被覆されていることが 考えられる.このような超臨界二酸化炭素による乾燥を利用することで得られた、均一



図 11 (a) 常圧乾燥, (b) 超臨界乾燥により作製されたカーボン正極の微

なイオン液体の被覆を有するカーボン正極では、空気中の酸素,ならびにリチウム/空 気電池における電解質中のリチウムイオンとの接触表面積が増大することが考えられ, 電池性能の向上が期待できる.

#### 4. おわりに

イオン液体含浸膜に対する酸素の透過係数,ならびに酸素/窒素の分離係数に関する 実測データの蓄積,理論モデルによる推算より,リチウム/空気電池において,空気中 からの酸素を高濃度で供給するカーボン正極を開発する上で不可欠となる基礎的知見 を蓄積した.さらに,イオン液体被覆カーボン正極を作製する際に,超臨界二酸化炭素 による乾燥を利用することで,Carbon 粒子の凝集を抑制し,イオン液体が均一に被覆 された正極が作製された.本研究で得られた結果は,大容量を有するリチウム/空気電 池の実用化において,電池性能の向上に大いに役立つ知見になり得ると期待できる.

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団 2011 年度技術研究助成の援助により遂行さ れました.ここに謝意を表します.

## 5. 参考文献

- (1) Christensen, J. et al., J. Electrochem. Soc., 159 (2012) R1.
- (2) Mitchell, R. R. et al., Ener. Env. Sci., 4 (2011) 2952.
- (3) Yoon, T. H. and Park, Y. J., Nanoscale Res. Lett., 7 (2012) 28.
- (4) Sun, B. et al., Carbon, 50 (2012) 727.

- (5) Jindaratsamee, P. et al., J. Chem. Thremodyn., 48 (2011) 311.
- (6) Lin, S.T. and Sandler, S.I., Ind. Eng. Chem. Res., 41 (2002) 899.
- (7) Morgan et al., Ind. Eng. Chem. Res., 44 (2005) 4815.