

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 27 日現在

機関番号： 14101  
 研究種目： 基盤研究（B）  
 研究期間： 2010 ～ 2012  
 課題番号： 22350091  
 研究課題名（和文） 水溶液系を用いた新規な高エネルギー密度リチウム-空気電池システムの構築  
 研究課題名（英文） Aqueous Lithium-Air Rechargeable Battery system  
 研究代表者  
 武田 保雄（TAKEDA YASUO）  
 三重大学・事務局・理事  
 研究者番号： 60093051

研究成果の概要（和文）：高いエネルギー密度が期待できるリチウム/空気二次電池の開発を目指し、高い充放電効率が期待できる水系電解質が利用出来ることを示した。具体的には、その高性能化のために水に安定なリチウム導電性固体電解質の開発をおこなった。その薄い焼結体の作成を行い、リチウム金属、ポリマー電解質と組み合わせて、大きい出力が可能な複合負極を完成した。また、酸素還元、OH<sup>-</sup>還元触媒能の触媒の探査を進めた。遷移金属を含むペロブスカイト型酸化物を担持すると炭素の分解が抑制されることが分かった。

研究成果の概要（英文）： Lithium/air secondary batteries are the best candidate for a power source for electric vehicles, because of their high specific energy density. We focused on an aqueous lithium/air system because of the promising performance. A water stable and water penetration free high lithium ion conducting solid electrolyte sheet was prepared and combined with lithium metal and solid polymer electrolyte to form the hybrid water stable lithium anode, which enabled the high power density and good cycle performance. In parallel, we tried to find the catalysts for reduction of both oxygen molecule and OH<sup>-</sup> ion. Some perovskite oxides were effective to suppress the oxidation of carbon supporting materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合 計
2010 年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
2011 年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2012 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総 計	14,000,000	4,200,000	18,200,000

研究分野：応用電気化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工学材料

キーワード：電気化学

## 1. 研究開始当初の背景

2009 年、普及型の電気自動車が発売された。しかし、一回の充電での走行距離が標準モードで 160km（空調の利用および実際の走行では約 100km 程度：三菱の i-Miev）と短く、内燃機関自動車の代替には程遠い。その後の

販売台数は期待ほど伸びていない。搭載しているリチウムイオン電池の性能が充分満足できないためである。搭載されている電池は、正極に金属酸化物（LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> など）、負極に炭素、電解質に有機溶媒系を用いたリチウムイオン電池である。現時点で、そのエネルギー

一密度は約 100Wh/kg であり、内燃機関の 700Wh/kg にくらべると 1/7 と大きなへだたりがある。この電気自動車で、一充電でガソリン車なみの 500km 走行するには、電池のエネルギー密度を 500Wh/kg と 5 倍向上させる必要があるとの認識が広まっていた。

次世代型電池研究には、多くの大学や研究機関が参画しているが、700Wh/kg のエネルギー密度達成が可能な二次電池は、リチウム/空気電池以外ないのは、一致しているところである。

リチウム/空気二次電池は、負極にリチウム金属を、正極に空気をを用いるので、その計算エネルギー密度は、約 11,000Wh/kg とガソリンのエネルギー密度に匹敵する。しかし、いまだ実用化可能なリチウム/空気系電池は見えてこない。2009 年当時のリチウム/空気電池の研究報告では、負極に Li 金属、正極に炭素を用い、電解質には、ゲル型ポリマー電解、または、有機溶媒系リチウムイオン導電体が専ら研究されてきた。しかしこの系では、空気に含まれる水の影響で、長期作動は困難である。三重大では、リチウム金属をリチウムに安定なポリマー電解質と水に安定な NASICON 系固体電解質でカバーした、水に対して安定なリチウム金属電極を提案している(J.Electrochem.Soc.,155(2008)A965)。しかし、その後の研究で、NASICON 系固体電解質は、アルカリ溶液中では不安定であることが見出された。新たな電池システムの開発が必要となる。本研究では、700Wh/kg のエネルギー密度の電池に実現を目指し、実用に供しうる新たなリチウム/空気電池システムを開発しようとするものである。

## 2. 研究の目的

本研究では、水に安定なリチウム負極として、固体電解質とポリマー電解質で二重に被服したリチウム金属を、正極には空気と水を用いたリチウム空気二次電池を開発することを目指した。すなわち、

- (1) 高いリチウムイオン導電率を示す、水に安定な固体電解質の開発
- (2) 水に安定なリチウム金属電極の開発
- (3) 酸素還元および OH 酸化が可能な電極触媒の探索
- (4) 電解液循環システムの開発

## 3. 研究の方法

### 4. 研究成果の項で個別に記述。

## 4. 研究成果

電気自動車用電池として、計算上最も高いエネルギー密度が期待できるリチウム/空気二次電池の開発を目指し、高い充放電効率が期待できる水系電解質の利用の可能性を探求した。

(1) リチウム/空気二次電池系を高性能化するためには、22 年度確立した複合負極でのリチウムとポリマー電解質界面の抵抗の低減に加え、水に安定なリチウム導電性固体電解質の抵抗の低減も必要である。その方策としては、電解質の薄膜化が望まれた。そのため、セラミックスの薄膜化に通常用いられているドクターブレード法による  $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  (LTAP) の薄い焼結体の作成を行った。機械的強度も大きく厚さ 200 $\mu\text{m}$ 、導電率が  $4 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$  で、リチウム金属、ポリマー電解質と組み合わせて、大きい出力の出やすい複合負極が完成した。この LTAP は pH が 5 から 10 の水溶液にはおおむね安定であるが、分解電圧が高くリチウム金属と接触させると含まれる  $\text{Ti}^{4+}$  が還元され分解する。したがって、負極作成上は工夫がいる(後述)。

このことから、リチウム金属に対して安定なガーネット構造を持つ  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ) 系の検討も幅広く行った。この系には三つの結晶相が存在する。高温で生成する立方晶、中温で合成される正方晶、低温で現れる立方晶である。高温の立方晶は、定比組成 ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ) のものは、650 $^{\circ}\text{C}$  付近で低温相の正方晶から相転移する事を明らかにした。この高温相は、Li サイトに  $\text{Al}^{3+}$  を固溶させる事でリチウムサイト欠損が生成し ( $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ )、立方晶が室温でも安定化されるのも分かってきた。この立方晶とは別物であるが、正方晶を空气中、低温で(おおよそ 400 $^{\circ}\text{C}$  から 500 $^{\circ}\text{C}$  以下) 保持すると格子定数が少し大きい立方晶(高温相は 12.97 $\text{\AA}$  程度、それに対し 13.01 $\text{\AA}$  ぐらい) が得られる。この相は  $\text{CO}_2$  を吸収した立方晶 ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{11.5}(\text{CO}_3)_{0.5}$ ) であることを明らかにした。リチウムイオン導電率の高いのは、高温相の立方晶相(バルクの値は室温で  $5 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$  にもなる) であるが、 $\text{Al}^{3+}$  の固溶で室温でも安定化はされるものの、その良好な焼結体作成は高温での焼成を必用とし、焼結性 100% に近い試料はまだどこでも得られていない。LTAP 同様、かなり幅広い pH 領域で安定であり、リチウム金属に対しても長時間(数ヶ月のオーダー) 高温で接触させても界面に反応物は生成しない。しかしながら、粒界面の不純物、ポアなどその抑制がまだ完全にコントロールできていないので、リチウムの移動量が大きいと粒界にリチウム金属が析出して正極と短絡する。大電流での充放電では深刻な問題となるはずであり、その解消が今後の課題である。

(2) リチウム金属は酸性や中性の水溶液では、かなり速い速度で水素を発生しながら水酸化リチウムになる ( $\text{Li} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{H}_2$ ) が、高い pH の水溶液では比較的安定である。そ

れでも、経時的に劣化するので水溶液のリチウム空気一次電池は開発が試みられたものの実現していない。水に安定なリチウム金属電極の開発は必要となる。

2006年にViscoらは水に安定なリチウム導電性固体電解質  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  (LTAP)の利用を提案した (S.J.Visco et al., 10<sup>th</sup> ECS Meeting, Abstract #,389, Nara (2006))。 (1)で述べたように LTAP は金属リチウムと直接接触すると分解するので、バッファー層を必要とする。我々はバッファー層として、リチウム金属と直接接触しても安定で、作成の容易なポリエチレン系ポリマー電解質 (( $\text{PEO}_{18}\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  (LiTFSI))を用いた。水に安定なリチウムイオン導電性電解質には、Viscoらと同じく LTAP (オハラ社製)を用いた。LTAPの導電率は室温で約  $1.5 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  で、膜厚 0.25mm で約  $160 \Omega \text{ cm}^2$  と電解質溶液に比べ高い抵抗を示すのが難点である。また、バッファー層として用いた PEO 系ポリマー電解質は室温での導電率が低いので、50°C 以上での作動が要求される。Li/PEO<sub>18</sub>LiTFSI-10wt%BaTiO<sub>3</sub>/LTAP/1MLiCl水溶液/Ptセルの構成で、セル抵抗は、60°C で1ヶ月間ほとんど変化なく、この電極が水溶液電解中で安定でありことが分かる。PEO 電解質に BaTiO<sub>3</sub> を添加したのは、Li 金属とポリマー電解質の界面抵抗を削減するためである。また、この水に安定なリチウム金属電極の抵抗は  $200 \Omega \text{ cm}^2$  以下であり、 $1 \text{ mA cm}^{-2}$  放電での電極抵抗による電圧降下は 0.2 V 以下におさまる実用に供しうる値である。しかし、電気自動車用電源では、高い出力密度が要求されるので、電極抵抗を1桁以上減少させることが大きな課題となる。図1に  $0.3 \text{ mA cm}^{-2}$  での充放電サイクル特性を示す。この水に安定なリチウム金属電極は、低い電流密度では可逆的にリチウム金属の溶解析出が起こることがうかがえる。

リチウム金属電極は最も高い負極容量を示すが、リチウム析出に伴うデンドライト形成の抑制が実用上大きな課題であった。液系電解質に比較して遙かに優れてはいるが、ポ

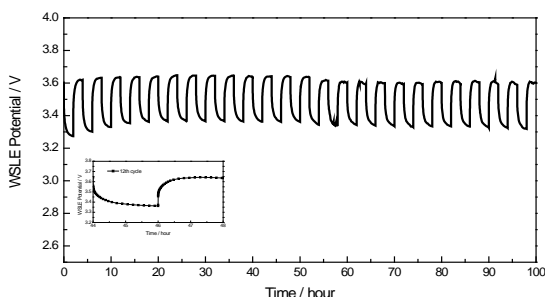


Fig.1 Cyclic performance of Li/PEO<sub>18</sub>LiTFSI-10wt%BaTiO<sub>3</sub>/1MLiCl-0.01MLiOH aqueous solution/Pt black at  $0.3 \text{ mA cm}^{-1}$  and 60 °C.

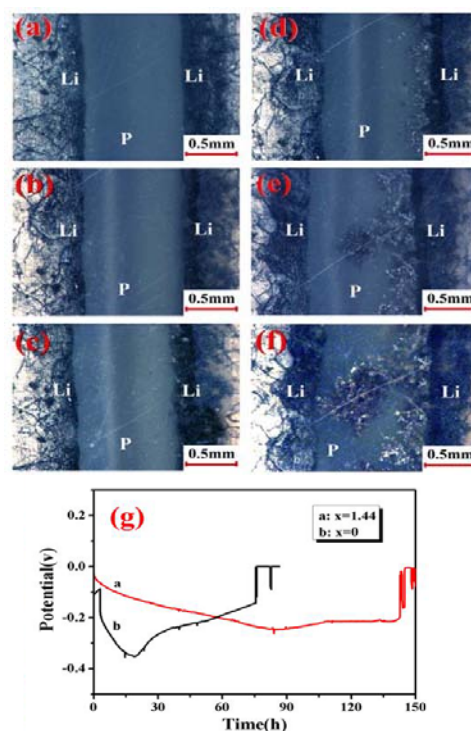


Fig.2 Dendrite growth in the Li/PEO<sub>18</sub>LiTFSI-1.44PP13TFSI/Li cell under  $0.3 \text{ mA cm}^{-1}$  at 60 °C for t=(a)0, (b)78, (c) 85, (d) 100, (e) 130, (f) 145 h and (g) the cell potential vs. polarization time curves with(a) and without(b) PP13.

リマー電解質を用いても、デンドライト形成は完全に抑制することは困難である。我々は PEO<sub>18</sub>LiTFSI とイオン液体 N-methyl-N-propylpyridinium(PP13)-TFSI との複合体ポリマー電解質で、リチウムデンドライト形成がある程度抑制できることを見出した(*J. Power Sources*, **196**, 7681(2011))。

図2に Li/PEO<sub>18</sub>LiTFSI-1.44PP13TFSI/Li のデンドライト形成の一例を示した。顕微鏡写真から、デンドライト形成が見られる。電位時間曲線から、イオン液体の添加によるデンドライト形成抑制効果がうかがえる (短絡による電位の低下までの時間)。リチウムの析出にともなうデンドライト形成は、析出電流密度に依存し、高電流密度ほどデンドライト形成時間が短くなる。較した結果を表2に示す。PEO<sub>18</sub>LiTFSI にイオン液体およびナノ SiO<sub>2</sub> を添加したポリマー電解質では、 $1.0 \text{ mA cm}^{-2}$  の電流密度で 21 時間までデンドライト形成は認められなかった。膜厚 10 $\mu\text{m}$  の銅集電体を用いるとして計算したリチウム極の容量は  $1460 \text{ mAh g}^{-1}$  で、リチウムイオン電池に用いられる炭素負極 LiC<sub>6</sub> の容量  $340 \text{ mAh g}^{-1}$  の4倍以上である。問題は、高電流密度では容易にデンドライト形成が起こることである。

これまでに水を電解質に用いたリチウム/

空気二次電池の全電池としての特性に関する報告は見られない。その理由の一つは、水系リチウム/空気電池では



のように、強アルカリの  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  が生成するためである。これまで用いられてきた、水に安定なりチウムイオン導電性固体 LTAP は強酸、強アルカリ水溶液で分解するので、リチウム金属の水に対する保護膜としては強酸、強アルカリ中での利用は困難である。我々は、電解液に緩衝溶液である  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{LiCH}_3\text{COO}$  水溶液を用いた水系リチウム/空気電池を提案した(*Chem. Commun.*, **46**, 1661 (2010))。この電解液系での電極反応は、



理論開路電圧 4.07 V を用いリチウム、酢酸、酸素の重量から計算したエネルギー密度は  $1,455\text{Wh kg}^{-1}$  となり、水を電解質としたエネルギー密度より低い、リチウムイオン電池にくらべ 3 倍以上高い値である。充放電特性を図 3 に示す。開路電圧は 3.69 V と計算値よりかなり低い値であった。充放電に伴う過電圧は、 $0.5\text{ mA cm}^{-2}$  の電流密度で 0.75 V と有機溶媒系に比べるとかなり小さく、水系の優位性がうかがえる。可逆容量  $225\text{ mAh g}^{-1}$  は充填した酢酸の計算容量の約 50% に対応する。リチウム負極、酸素、酢酸の重量および放電電圧 3.46 V から計算したエネルギー密度は  $779\text{Wh kg}^{-1}$  である。この値は代表的なりチウムイオン電池の同様な計算値 (炭素および  $\text{LiCoO}_2$  の重量から) の  $380\text{ Wh kg}^{-1}$  に比べ約

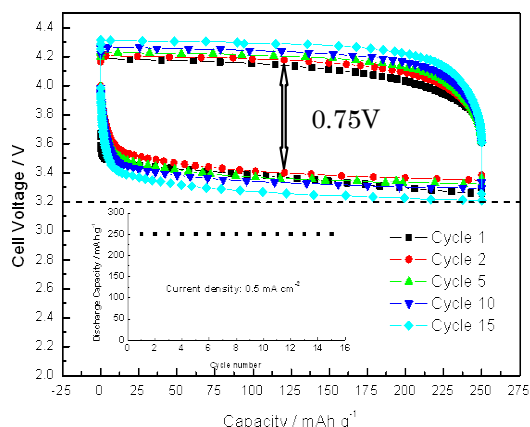


Fig.3 Charge-discharge performance of Li/PEO<sub>18</sub>LiTFSI/LTAP/HAc-H<sub>2</sub>O-LiAc(saturated)/carbon air cell at  $0.5\text{ mA cm}^{-2}$  and  $60^\circ\text{C}$ . The amount of HAc in the electrolyte was defined as 1 mg. The cell was sealed in a high pressure vessel with 3 atm of air to suppress evaporation of the electrolyte.

2 倍である。酢酸を用いたリチウム/空気電池は、酢酸の利用率の増大によりさらにエネルギー密度の向上が期待できるので、将来の高エネルギー密度電池として期待できる。

我々は、 $\text{LiCl}$  が飽和した水溶液中では  $\text{LiOH}$  が飽和に達しても溶液の pH は上がらず、LTAP が安定に存在できることを見出した(*J. Power Sources*, **196**, 5128 (2011))。酢酸系に比べ、さらなる高いエネルギー密度が期待できる水系電解質である。

なお、必要量のみの電解質でのリチウム/空気電池としてのエネルギー密度、サイクル特性の評価はまだ報告がなく今後の課題である。

(3) リチウム負極以上に空気極側の酸素還元および OH 酸化が可能な電極触媒の探索は重要な課題である。通常、空気極にはカーボン材料が触媒担持体として使われているが、酸化における分解が問題であった。そこで本研究では、電解液に上記の高濃度のリチウム塩を含む水溶液を用いた系について、空気極の材料、厚み、および配合比率と空気極の分極特性との相関について検討した。また、空気極中におけるペロブスカイト型酸化物  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  の触媒活性についても検討した。

空気極を反応層と空気拡散層の 2 層構造にして測定を行った。反応層は各種炭素材料、触媒としてのペロブスカイト型酸化物  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  (LSCF) および PTFE、空気拡散層はアセチレンカーボンプラックと PTFE から構成した。Ti メッシュ上に空気拡散層、反応層を順にプレスして空気極を作製した。反応層の炭素材料としてはケッチェンブラック (KB, 比表面積:  $1292\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ )、バルカン XC-72R (XC72R,  $215\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ )、アセチレンカーボンプラック (ACB,  $87\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ )、気相成長法炭素繊維 (VGCF,  $13\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) を用いた。対極に白金黒、参照極に  $\text{Hg/HgO}$ 、電解液は  $10\text{ M LiCl}$  を含む飽和  $\text{LiOH}$  水溶液を用いて 3 極式セルを作製した。定電流測定により空気極での酸素還元、発生反応の過電圧などを評価した。

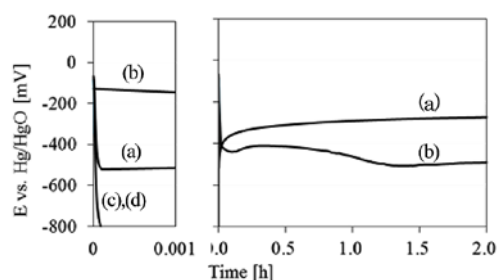


Fig.4 ORR polarization curves of various carbon materials. (a)KB, (b)XC72R, (c)ACB, (d)VGCF



反応層にさまざまな炭素材料を用いた空気極の酸素還元反応 (ORR) の定電流分極曲線 ( $j = 0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) を図 4 に示す。ACB や VGCF は秒オーダーで過電圧が増大したのに対して、KB と XC72R は比較的長い時間、過電圧が安定していた。また KB は XC72R と比較して小さいことが認められた。一方、酸素発生反応 (OER) における過電圧も同様に KB が最も安定であることが分かった。この結果より ORR および OER の過電圧の大きさと比表面積には相関性が認められ、KB の比表面積が非常に大きいことが原因と推察される。次に、反応層の炭素材料に KB を用いた空気極の ORR および OER 過電圧を低下させるために、触媒として LSCF を添加した。図 5 に触媒有無の空気極における ORR の定電流分極曲線を示す。電流密度  $2.0 \text{ mA cm}^{-2}$  において触媒なしの空気極の過電圧は約  $-200 \text{ mV}$  であるのに対し、触媒ありの空気極では約  $-150 \text{ mV}$  と  $50 \text{ mV}$  の低減が認められた。この過電圧の低下が安定していることから、空気極内での LSCF の触媒活性が経時的に安定していると考えられ、カーボン材料の分解が抑制されることが分かった。

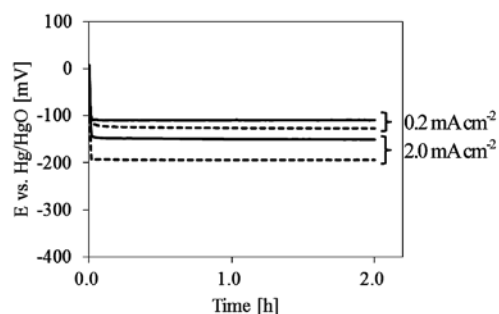


Fig.5 ORR polarization curves of electrodes with LSCF(—) and without LSCF(- - -).

(4) 詳細は省略するが、機械的充電として電解質溶液の循環システムの検討を行った。種々の検討の結果、このようなシステムはエネルギー的に有利とならないことが分かった。化学的な酸化還元システムを開発していく必要のあることが明らかになった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 10 件)

① H. Ohkuma, I. Uechi, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, Carbon electrode with perovskite-oxide catalyst for aqueous electrolyte lithium-air secondary batteries, *J. Power Sources*, **223**, 2013, 319-324

doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.028

② S. Toda, K. Ishiguro, Y. Shimonishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi, Low temperature cubic garnet-type  $\text{CO}_2$ -doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Solid State Ionics*, **233**, 2013, 102-106

doi.org/10.1016/j.ssi.2012.12.007

③ M. Zhang, K. Takahashi, I. Uechi, Y. Takeda, O. Yamamoto, D. Im, D.-J. Lee, B. Chi, J. Pu, J. Li, N. Imanishi, Water-stable lithium anode with  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3\text{-TiO}_2$  sheet prepared by tape casting method for lithium-air batteries, *J. Power Sources*, **225**, 2013, 117-121

④ N. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto, Aqueous Lithium-Air Rechargeable Batteries, *Electrochemistry*, **80**, 2012, 706-715  
DN/JST.JSTAGE/electrochemistry/80.706

⑤ M. Zhang, K. Takahashi, N. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto, B. Chi, J. Pu, J. Lia, Preparation and Electrochemical Properties of  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  Synthesized by a Sol-Gel Method, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, 2012, A1114-A1119,

doi.org/10.1149/2.080207jes

⑥ H. Wang, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, Electrochemical properties of the polyethylene oxide -  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  and ionic liquid composite electrolyte, *J. Power Sources*, **219**, 2012, 22-28

doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.07.020

⑦ K. Takahashi, P. Johnson, N. Imanishi, N. Sammes, Y. Takeda, O. Yamamoto, A Water Stable High Lithium Ion Conducting  $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{Al}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$ -Epoxy Resin Hybrid Sheet, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, 2012, A1065-A1069,

doi.org/10.1149/2.072207jes

⑧ K. Takahashi, J. Ohmura, D. Im, D. J. Lee, T. Zhang, N. Imanishi, A. Hirano, M.B. Phillips, Y. Takeda, O. Yamamoto, A Super High Lithium Ion Conducting Solid Electrolyte of Grain Boundary Modified  $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{Al}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$ , *J. Electrochem. Soc.*, **159**, 2012, A349-A348,

DOI: 10.1149/2.018204jes

⑨ Y. Shimonishi, A. Toda, T. Zhang, A. Hirano, N. Imanishi, O. Yamamoto, Y. Takeda, Synthesis of garnet-type  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12-1/2x}$  and its stability in aqueous solutions, *Solid State Ionics*, **183**, 2011, 48-53,

doi.org/10.1016/j.ssi.2010.12.010

⑩ P. Johnson, N. Sammes, N. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto, Effect of microstructure on the conductivity of a NASICON-type lithium ion conductor, *Solid State Ionics*, **192**, 2011, 326-329,

doi.org/10.1016/j.ssi.2010.01.005

〔学会発表〕(計 32 件)

- 1 第 38 回固体イオニクス討論会、2012.12.3-12.5、京都テレサ、石黒和樹・中田祐介・松井雅樹・武田保雄・山本治・今西誠之、 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$  と Li との安定性
- 2 第 53 回電池討論会、2012.11.14-11.16、ヒルトン福岡シーホーク
- 2-1 H. Wang, N. Imanishi, M. Matsui, A. Hirano, T. Horiba, Y. Takeda, O. Yamamoto, Development of polymer electrolytes as the interlayer of protected lithium electrodes for lithium air battery
- 2-2 高橋圭太、坂元希美枝・平野 敦・松井雅樹・今西誠之・武田保雄・山本治、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  焼結体の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加効果
- 3 222nd Meeting of The Electrochemical Society (ECS), 2012.10.7-10.12, Hilton Hawaiian Village Hotel and Hawaii Convention Center (Honolulu, USA),
- 3-1 N. Imanishi, Y. Nakata, K. Ishiguro, Y. Takeda, and O. Yamamoto, Ionic Conductivity of Garnet-Type  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12-0.5x}$  Solid Electrolyte for Lithium Metal Electrode
- 3-2 K. Takahashi, N. Imanishi, Y. Takeda, and O. Yamamoto, Tape-Cast Lithium Conducting Solid Electrolyte  $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{Al}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$  for Aqueous Lithium-Air Batteries
- 3-3 S. Sunahiro, H. Ohkuma, I. Uechi, N. Imanishi, Y. Takeda, and O. Yamamoto, Air Electrode with Oxide Catalyst for Aqueous Lithium-Air Rechargeable Batteries
- 4 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2012.8.19-8.24, Clarion Congress Hotel (Prague, Czech Republic), Y. Maeda, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi, Charge-Discharge Performance for Aqueous Li-Air Secondary Batteries Using an Anion Exchange Membrane
- 5 第 52 回電池討論会, 2011.10.17-10.20, タワーホール船堀, 東京
- 5-1 張 涛、今西誠之・平野 敦・武田保雄・山本 治・大熊広和、水系アルカリ性電解液を用いたリチウム空気二次電池の開発
- 5-2 大熊広和、張 涛・平野 敦・今西誠之・武田保雄・山本 治、水系電解液を用いたリチウム-空気二次電池用空気極の研究
- 5-3 高橋圭太、平野 敦・今西誠之・武田保雄・山本 治、水に安定なリチウムイオン伝導性  $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{P}_3\text{O}_{12}$ -エポキシ樹脂複合膜の作製
- 6 220th Meeting of The Electrochemical Society (ECS), 2012.10.9-10.14, the Boston Convention and Exhibition Center and the Westin Boston Waterfront USA
- 6-1 N. Imanishi, T. Zhang, Y. Takeda, O. Yamamoto, Lithium-Air-Water Rechargeable

- Batteries Using LiCl-Saturated Electrolyte
- 6-2 H. Ohkuma, Y. Shimonishi, T. Zhang, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto, Air electrodes for alkaline aqueous electrolyte lithium/air secondary batteries
  - 6-3 K. Takahashi, P.B. Johnson, T. Zhang, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Sammes, Water permeation free  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  thin plates prepared by a tape casting method for water stable lithium electrodes in lithium/air batteries
  - 7 第 51 回電池討論会, 2010.11.9-11.11, 愛知県産業労働センター
  - 7-1 張 涛・今西誠之・平野 敦・武田保雄・山本 治、Water-Stable Lithium Electrode of Li/Polymer Electrolyte-Ionic Liquid Composite/Lithium Conducting Glass Ceramics
  - 7-2 下西裕太・張 涛・今西誠之・平野 敦・武田保雄・山本 治、リチウム/空気二次電池に関する研究—NASICON 型ガラスセラミックスの水溶液安定性
  - 8 218th Meeting of The Electrochemical Society (ECS), 2010.10.10-10.11, The Riviera Hotel (Las Vegas, Nevada, USA)
  - 8-1 Y. Shimonishi, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, and O. Yamamoto, Stability of Garnet-type lithium ion conducting solid electrolyte  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  in aqueous electrolytes
  - 8-2 J. Ohmura, Y. Shimonishi (Mie University), P. Jonson (Colorado School of Mines), T. Zhang, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto (Mie University), and N. Sammes, Electrical conductivity of NASICON-type lithium ion conductor sintered from the precursor prepared by sol-gel method

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

武田 保雄 (TAKEDA YASUO)

三重大学・事務局・理事

研究者番号： 60093051

### (2) 研究分担者

平野 敦 (HIRANO ATSUSHI)

三重大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号： 60324547

### (3) 連携研究者

山本 治 (YAMAMOTO OSAMU)

三重大学・大学院工学研究科・名誉教授

研究者番号： 70023116