

ガーネット型固体電解質の  
アルカリ土類金属元素置換の影響  
および  
全固体電池用正極の作製

令和2年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

エネルギー変換化学研究室

大森健太

## 目次

第1章 序論 .....	4
1.1. 研究背景 .....	5
1.2. 無機系リチウムイオン導電体.....	6
1.2.1. ガーネット型リチウムイオン導電体 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) .....	6
1.2.2. ペロブスカイト型リチウムイオン導電体 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ (LLTO) .....	7
1.3. 全固体電池用正極.....	8
1.4. 研究目的 .....	9
1.4.1. ガーネット型固体電解質 LLZ-Ga の焼結性、電気化学特性におよぼす アルカリ土類金属元素置換の影響.....	9
1.4.2. バルク型全固体電池作製に向けた正極活物質と固体電解質の 複合正極化検討.....	10
第2章 実験 .....	11
2.1. 固相法による試料の合成.....	12
2.1.1. $\text{Li}_{6.25}(\text{Al or Ga})_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ-Al, LLZ-Ga)の合成.....	12
2.1.2. $\text{Li}_{6.25+x}\text{Ga}_{0.25}\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ-GaSr)の合成 .....	13
2.1.3. $\text{Li}_{6.25+x}\text{Ga}_{0.25}\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ-GaCa)の合成.....	14
2.1.4. $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Ta}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}\text{O}_{12}$ (LLZ-Ta)の合成 .....	14
2.2. 正極活物質-固体電解質複合電極の作製 .....	15
2.3. 合成試料・複合材の同定.....	16
2.3.1. 粉末 X 線回折測定 (XRD 測定).....	16
2.3.2. 相対密度による密度評価.....	17
2.4. 合成試料・複合材の形態観察.....	17
2.4.1. 走査型電子顕微鏡 (SEM)による試料の観察.....	17
2.4.2. エネルギー分散型 X 線分析 (EDX)による試料の観察 .....	17
2.4.3. X 線光電子分光法(XPS)による試料の観察 .....	18
2.4.4. 試料の断面ミリング .....	18
2.4.5. カーボン蒸着.....	18
2.5. 合成試料・複合材のイオン導電率の測定 .....	19
2.5.1. スパッタリング法による金の蒸着.....	19
2.5.2. 銀ペーストによる銀電極の作製.....	19
2.5.3. ラミネートセルの作製.....	19
2.5.4. 全固体電池用セルを用いたセルの作製.....	20
2.5.5. 交流インピーダンス測定.....	20
2.5.6. 充放電測定.....	21

第3章 ガーネット型固体電解質の焼結性、電気化学特性におよぼす	
アルカリ土類金属元素置換の影響.....	23
3.1. $\text{Li}_{6.25+x}\text{Ga}_{0.25}\text{La}_{3-x}(\text{Sr or Ca})_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の合成.....	24
3.1.1. LLZ-Ga(Sr or Ca)の相同定 .....	24
3.1.2. LLZ-Ga(Sr or Ca)の格子定数 .....	24
3.1.3. LLZ-GaCa の相同定(800 - 1000 °C焼成)( $x = 0.1$ ) .....	25
3.1.4. 硝酸塩を用いて合成した LLZ-GaCa の相同定(950, 1000 °C焼成)( $x = 0.1$ ).....	25
3.2. $\text{Li}_{6.25+x}\text{Ga}_{0.25}\text{La}_{3-x}(\text{Sr or Ca})_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の焼結性および表面状態.....	26
3.2.1. LLZ-Ga(Sr or Ca)の相対密度(1000 °C焼成).....	26
3.2.2. LLZ-GaCa の相対密度の温度依存性( $x = 0.1$ ) .....	26
3.2.3. LLZ-GaCa 破断面の元素分布.....	27
3.2.4. LLZ-Ga(Sr or Ca)の破断面形態 .....	28
3.2.5. LLZ-Ga(Sr or Ca)表面の構成元素 .....	28
3.3. $\text{Li}_{6.25+x}\text{Ga}_{0.25}\text{La}_{3-x}(\text{Sr or Ca})_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の電気化学特性 .....	31
3.3.1. LLZ-Ga(Sr or Ca)の導電率および活性化エネルギー.....	31
3.3.2. LLZ-GaSr における金属リチウムに対する圧力と導電率の関係 .....	33
3.3.3. LLZ-Ga(Sr or Ca)と金属リチウムの界面抵抗.....	34
3.3.4. LLZ-Ga(Sr or Ca)の充放電特性 .....	34
第4章 バルク型全固体電池作製に向けた 正極活物質と固体電解質の 複合正極化検討 ...	37
4.1. $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の合成.....	38
4.2. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}/\text{LiOH}$ 複合電極作製の検討 .....	38
4.2.1. LNMO/LLZ-Al/LiOH の反応性.....	38
4.2.2. LNMO/LLZ-Al/LiOH の焼結性.....	39
4.2.3. LNMO/LLZ-Al/LiOH の導電率.....	40
4.3. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3$ 複合電極作製の検討 .....	40
4.3.1. LNMO/LLTO の反応性.....	40
4.3.2. LNMO/LLTO の焼成温度と格子定数.....	41
4.3.3. LNMO/LLTO の焼結性.....	41
4.3.4. LNMO/LLTO の元素分布.....	42
4.3.5. LNMO/LLTO の導電率.....	43
4.3.6. PVA に対する LNMO/LLTO の安定性.....	44
4.3.7. PVA の導入と LNMO/LLTO の導電率.....	45
4.3.8. LNMO/LLTO/LPO の安定性 .....	45
4.3.9. LNMO/LLTO/LPO の導電率 .....	46
4.3.10. (LNMO/LLTO/(LPO))/電解液/Liセルの導電率・充放電測定.....	46

4.3.11. (LNMO/LLTO/(LPO))/PEO/Li セルの充放電測定 .....	48
4.4. LiCoMnO <sub>4</sub> / La <sub>0.57</sub> Li <sub>0.29</sub> TiO <sub>3</sub> 複合電極作製の検討 .....	48
4.4.1. LCMO/LLTO の反応性 .....	48
4.4.2. LCMO/LLTO の元素分布 .....	49
4.5. LiCoO <sub>2</sub> / La <sub>0.57</sub> Li <sub>0.29</sub> TiO <sub>3</sub> 複合電極作製の検討.....	50
4.5.1. LCO/LLTO の反応性.....	50
4.5.2. LCO/LLTO の元素分布.....	51
4.6. La <sub>0.57</sub> Li <sub>0.29</sub> TiO <sub>3</sub> /(Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> or Li <sub>6.25</sub> Ga <sub>0.25</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>12</sub> )の反応性評価.....	52
4.6.1. LLTO/LPO の反応性 .....	52
4.6.2. LLTO/LLZ-Ga の反応性 .....	52
第 5 章 考察および総括.....	54
参考文献 .....	58
謝辞 .....	61

# 第 1 章

## 序論

## 1.1. 研究背景

近年、環境問題の観点から電気自動車の研究開発が進められており、その電力源としてリチウムイオン二次電池が注目されている。リチウムイオン二次電池とは、正極に  $\text{LiCoO}_2$  などのリチウム含有遷移金属酸化物、負極にグラファイトなどの炭素系材料、電解質にリチウム塩を溶解させた有機電解液を用いた電池である。リチウムイオン二次電池の特徴としてメモリー効果が小さいこと、従来の鉛蓄電池やニッケル水素電池と比べてエネルギー密度が高いこと、自己放電が小さいことが挙げられる。しかしながら、有機電解液を用いているので液漏れや発火など安全性に課題がある。また、電気自動車に用いるために高エネルギー密度化が求められている一方で、現行のリチウムイオン二次電池の重量エネルギー密度は  $120 - 160 \text{ Wh/kg}$  程度と、国が定める 2030 年の目標値の  $500 \text{ Wh/kg}$  に遠く及ばないのが現状である[1]。これらの課題を克服するためには、新たな二次電池の開発が必要となる。そこで、次世代型の二次電池として電解質に液体ではなく固体を用いた全固体電池が注目を集めている。Fig. 1 - 1 に全固体電池の構成を示す。

全固体電池は液漏れや発火の懸念がないため、安全性の向上が見込まれる。また、固体電解質が広い電位窓を持つため、電解液を用いたリチウムイオン電池よりも高エネルギー密度化できる点、使用劣化による寿命の低下や長期保存時の経時劣化が小さい点が特徴である。しかしながら、全固体電池の実用化にはいくつかの課題がある。一つは高いリチウムイオン導電性と電極材料に対する化学的安定性を有する固体電解質の開発が必要なことである。また、一つは正極活物質と固体電解質間の接触不良による高い界面抵抗を減少させるために、良好な界面形成が必要なことである。

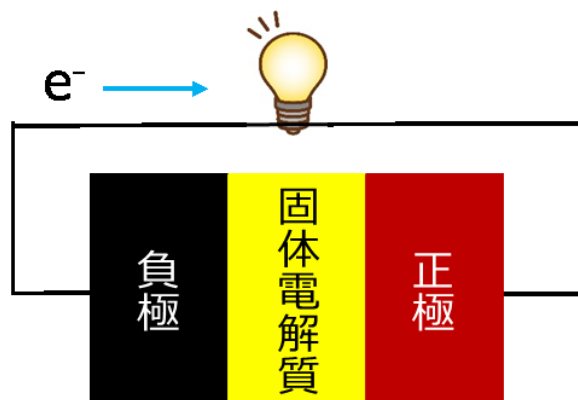


Fig. 1 - 1. 全固体電池の構成

## 1.2. 無機系リチウムイオン導電体

無機系のリチウムイオン導電体は、酸化物系や硫化物系、ハロゲン化物系や水素化物系など様々な組成のものが発見されている。硫化物系リチウムイオン導電体では、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [2] や  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ [3]、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ [4]で  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  を超える導電率が報告されており、イオン導電率や成型性の高さから全固体電池の実用化に向けた研究が盛んに行われている。しかしながら、大気に対する安定性などの課題が依然残っている。また、ハロゲン化物系である  $\text{Li}_3\text{OCl}$ [5]、 $\text{LiAlCl}_4$ [6]は低温合成や成型性が高い点、水素化物系である  $0.7\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})\text{-}0.3\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ [7]は高いリチウムイオン導電性 ( $25^\circ\text{C}$  で  $6.7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ) を有する点から注目されているが、扱いの難しさなど課題がある。

無機系固体電解質の中でも比較的扱いが容易な酸化物系について、ペロブスカイト型の  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ [8] (以下、LLTO と記す) や NASICON 型の  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [9]は高いリチウムイオン導電性を示し、水に対する安定性も有するものの、リチウム金属と接触すると Ti が還元されて電子伝導性が発現するため、耐還元性に課題がある。ガーネット型の  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (以下、LLZ と記す)[10]は高いリチウムイオン導電性と耐還元性を有するが、大気中において水や二酸化炭素と反応し、導電性が大きく低下する課題がある。また、 $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$ [11]など新たな構造を有する固体電解質も発見されているが、これについてはこれからの研究の発展が待たれるところである。

これらの酸化物系固体電解質の中で、今回の研究において着目した LLZ と LLTO について、1.2.1 と 1.2.2 により詳細を記す。

### 1.2.1. ガーネット型リチウムイオン導電体 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)

ガーネット型リチウムイオン導電体 LLZ は、 $25^\circ\text{C}$  で  $3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  以上の高いリチウムイオン導電率を示し、かつ、Li 金属に対して安定であるため、全固体リチウム二次電池の固体電解質として有望な化合物である[10]。

LLZ は、合成時の組成制御が難しく、高いリチウムイオン導電率を示す立方晶相[12]とイオン導電率の低い立方晶相[13]、正方晶相[14]の3つの相が LLZ として報告されている。Fig. 1 - 2.に LLZ の構造を示す。正方晶と2つの立方晶の LLZ の構造では、いずれも、 $\text{LaO}_8$  十面体と  $\text{ZrO}_6$  八面体が骨格を形成している[15]。Li は、ガーネット構造の四面体位置と格子間の八面体位置を占有する。立方晶の構造では、Li は不規則配列しているが、正方晶の構造では、Li は規則配列している。化学量論組成の LLZ は、室温での安定相は正方晶相であるが、 $640^\circ\text{C}$  で導電率の高い立方晶に相転移する[16]。イオン導電率の低い立方晶相は、 $400^\circ\text{C}$  未満で空気中の水と反応して構造中の  $\text{Li}^+$  が  $\text{H}^+$  に置換される、プロトン交換反応により生成する[13]。LLZ の正方晶は、Li の組成が7付近のとき構造中の Li-Li 間の静電反発を緩和するために、結晶構造が歪んで正方晶となっている。この問題について、LLZ の一部をより電荷の大きなイオンに置換し、組成中の Li 量を減少させることで、Li が不規則配列となり室温でも高いイオン導電性を示す立方晶相が得られることが、先行研究で報告されてい

る[16]。LLZ を置換する元素としては、Li<sup>+</sup>が存在する C サイトを置換する Al<sup>3+</sup>や Ga<sup>3+</sup>、Zr<sup>4+</sup>が存在する B サイトを置換する Ta<sup>5+</sup>などがあり、高いイオン導電性を示す立方晶を得られている[17][18]。本研究では主に高いリチウムイオン導電率と Li 金属安定性を有する C サイト置換 LLZ に着目して実験を行った。

LLZ を用いた全固体電池を作製するうえでいくつか課題がある。一つは粒界や界面におけるイオン導電率の向上が必要な点である。この課題について、Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>や Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの添加物の導入[19][20]、放電プラズマ焼結[21]、研磨や熱処理での Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の除去[22]により改善が試みられているが、本研究では LLZ 自体の性能向上が期待できる元素置換による改善に注目した。その上で Li<sub>6.25</sub>La<sub>3</sub>Ga<sub>0.25</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>(以下、LLZ-Ga と記す)に着目した。LLZ-Ga は比較的低温で焼結が可能で、なおかつ、イオン導電率は  $6.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  と優れた特性を有する[23]。LLZ-Ga のイオン導電性向上のため、A サイトの La<sup>3+</sup>の部分をイオン半径のより大きい Sr<sup>2+</sup>で置換した Li<sub>6.25+x</sub>Ga<sub>0.25</sub>La<sub>3-x</sub>Sr<sub>x</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>(以下、LLZ-GaSr と記す)を合成した。その結果、 $x = 0-0.2$  の試料では  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  以上、 $x = 0.3, 0.5$  の試料では約  $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  のイオン導電率を示した。特に、 $x = 0.1$  のときは 25 °C で  $1.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  と高いイオン導電率を示した[24]。導電率の向上は、Sr 置換により焼結性が向上したためであることが報告されている。しかしながら、Sr 置換が及ぼす短絡抑制への効果や、焼結性に対する寄与については詳細が分かっていない。

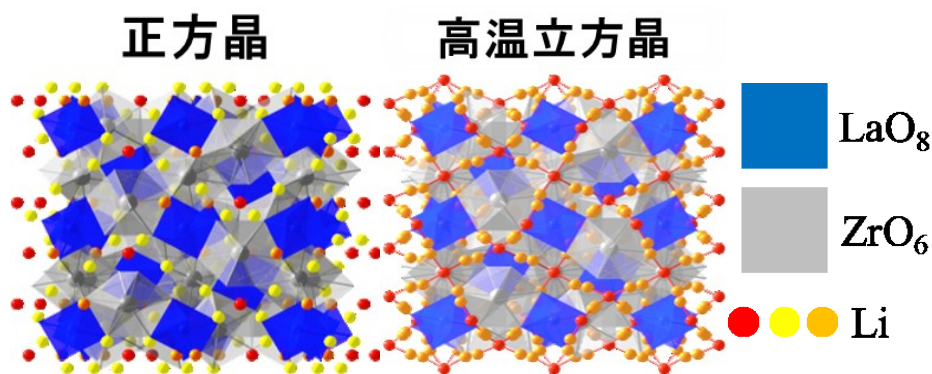


Fig. 1 - 2. LLZ の構造.

### 1.2.2. ペロブスカイト型リチウムイオン導電体 La<sub>2/3-x</sub>Li<sub>3x</sub>TiO<sub>3</sub> (LLTO)

ペロブスカイト化合物は、 $ABX_3$  と表される。ペロブスカイト化合物は 6 配位の B サイトカチオンと 12 配位の A サイトカチオンで構成され、 $BX_6$  八面体が三次元的に頂点を共有し、A サイトカチオンが 12 個の X で囲まれる体心位置を占めている。この化合物は様々なイオンの組み合わせで合成されるので、固溶体を含め、様々な化合物が発見されている[25]。そして、この化合物は構成イオンによって、イオン導電性や誘電性など様々な機能を発現する。

ペロブスカイト関連構造の酸化物には、構造中に多数の空孔を含みながらも安定に存在



するものがあり、これらは酸素欠損型やAサイト欠損型のペロブスカイト構造と呼ばれる。これまでAサイトがLn (Lnはランタノイド)とLi、BサイトがNbやTa、Tiで構成された種々の固溶体が合成され、電気的性質が調べられてきた[26][27][8]。その中で、Aサイトの1/3が空孔である正方晶のペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ にLiを導入した $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ はFig. 1-3.のような結晶構造を有しており、室温において $1.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を示すことが報告されている[8]。 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ は図のようにLaの占有率が高いLa-poor層とLaの占有率の低いLa-rich層が交互に積み重なったような構造となっている[28]。そして、LiはAサイト付近に存在していると考えられている[29]。

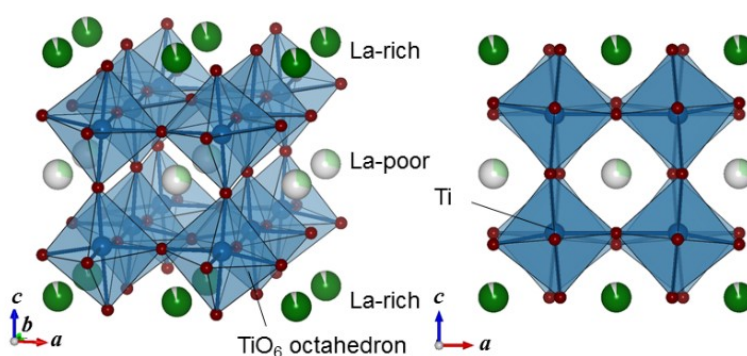


Fig. 1 - 3.  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  ( $x = 0.05$ )の結晶構造 (Liを除く) ([28]より引用)

### 1.3. 全固体電池用正極

全固体電池には大きく分けて薄膜型とバルク型の二種類がある。それぞれの構成をFig. 1-4.に示す。薄膜型全固体電池は正極や電解質、負極を薄い層として積層させて作製する。全固体電池の課題として、電極層と電解質層の接触性が悪いことが挙げられるが、薄膜型ではこれらの課題を克服することが出来る[30]。しかしながら、セル単体は小さいため、大型化には不向きである。バルク型全固体電池は電極に活物質と固体電解質、導電剤を混合したものをを用いて作製する。薄膜型と比べ電極内部の活物質量を多くできるため、大型化が見込まれる[30]。しかしながら、固体を混ぜ合わせて作製するため、電極内での接触性に大きな課題がある。

バルク型全固体電池において、正極活物質と固体電解質間の接触性が悪いと、電池実容量の大幅な低下や大きな界面抵抗の発生を招く。その点に関して、硫化物系固体電解質を用いる系では、固体電解質が柔らかいため、圧力を加えることで良好な界面を形成でき、接触性の課題を克服できる。例えばLGPSなどの電解質と、 $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ との複合正極化が試みられている[31][32]。一方、酸化物系固体電解質であるLLZやLLTO、LATPは硬いため、接触性に大きな課題がある。そのため、酸化物系固体電解質を用いた全固体電池の実用化は硫化物系に比べて遠いのが現状である。硫化物系とは異なり、酸化物系では正極活物

質と固体電解質を一緒に焼成する共焼成によって良好な界面形成が試みられている。これまでに  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  や  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  (以下、LBO と記す) などの比較的低融点の固体電解質と  $\text{LiCoO}_2$  との共焼成[33][34]や焼結温度を低下させた LLZ と  $\text{LiCoO}_2$  の共焼成[35]、エアロゾルデポジション法[36][37]などによって正極作製が試みられており、いずれも電池として動作することが報告されている。

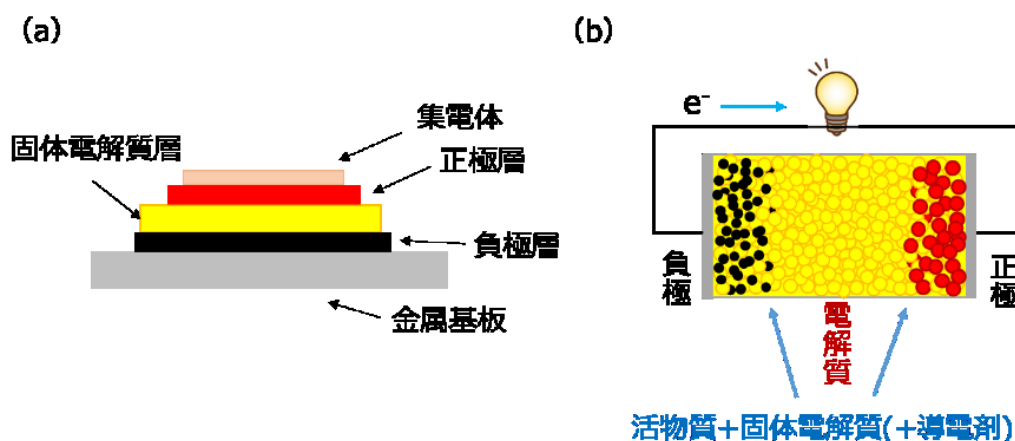


Fig. 1 - 4. (a)バルク型(b)薄膜型全固体電池の構成

## 1.4. 研究目的

本研究ではガーネット型固体電解質 LLZ-Ga の焼結性、電気化学特性におよぼすアルカリ土類金属元素置換の影響の評価、及び、ペロブスカイト型リチウムイオン導電体 LLTO と正極活物質の複合正極化の検討を行った。

### 1.4.1. ガーネット型固体電解質 LLZ-Ga の焼結性、電気化学特性におよぼすアルカリ土類金属元素置換の影響

LLZ-Ga の A サイトの  $\text{La}^{3+}$  の部分を  $\text{Sr}^{2+}$  や  $\text{Ca}^{2+}$  で置換した  $\text{Li}_{6.25+x}\text{Ga}_{0.25}\text{La}_{3-x}(\text{Sr or Ca})_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (以下より、Ca 置換のものは LLZ-GaCa と記す) を合成し、アルカリ土類金属元素置換と焼結性、電気化学特性の関係を調べることでアルカリ土類金属元素置換の効果を評価した。そして、Sr 置換との比較により、Sr 置換による焼結性および電気化学特性向上の要因の解明を試みた。本実験では Sr 置換において固溶が確認された  $x = 0 \sim 0.1$  の範囲に着目して実験を行った。まず、LLZ-GaCa の評価として、置換量と相対密度、格子定数、イオン導電率の関係性および固溶状態、焼結状態を調べた。次に、置換元素と置換量、電気化学特性の関係を明らかにするために、Li 対称セルにおいて LLZ-GaSr と LLZ-GaCa の抵抗の測定および充放電測定を行った。また、電気化学特性にはペレット表面の状態が寄与していると考え、表面状態の評価を行った。

#### 1.4.2. バルク型全固体電池作製に向けた正極活物質と固体電解質の複合正極化検討

全固体電池は広い電位窓を有する固体電解質を電解質に用いるので、高電位の正極活物質を使った正極を作製できる。そのため、電池をより高エネルギー密度化することができる。そこで、電池の高エネルギー密度化のために、高電位正極活物質と LLTO や  $\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Al}_{0.25}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ-Al)などの固体電解質を用いた複合正極の作製条件の検討を行った。正極活物質はスピネル型の  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (以下、LNMO と記す)に着目して実験を行った。LNMO は高電位(4.7 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )かつ高エネルギー密度( $650 \text{ Wh kg}^{-1}$ )を持つ正極材料である[38]。LLTO は耐還元性に課題があるが、正極において耐還元性は問題とならないのでこれを用いた。また、LLTO を用いた複合正極作製の検討がどの正極活物質についてもなされていないので、 $\text{LiCoO}_2$ (以下、LCO と記す)や  $\text{LiCoMnO}_4$ (以下、LCMO と記す)などの反応性も評価した。また、LLTO は還元電位が 1.7 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ であるため、一般的に用いられる負極材料の電位に比べて高い。そのため、負極に直接接触すると還元されてしまう。そこで負極と接触する部分を担える固体電解質である  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ (以下、LPO と記す)や LLZ-Ga との反応性の評価も行った。

LLZ-Al を用いる場合、 $\text{LiOH}$  を添加することで低温での焼結を目指した。試料について、相同定や形態観察、導電率測定を行った。続いて、LLTO を用いる場合、焼成条件を調べるために、LNMO と LLTO の反応性を X 線回折測定により調べた。複合材について、導電率や断面形態、元素分布を評価した。加えて、成型性の確保のために用いる PVA との反応性も X 線回折測定や導電率測定により評価した。電解液や固体電解質を用いて、インピーダンス測定や充放電測定を行うことで正極としての特性を評価した。LPO を用いて焼結性の向上を企図した試料について X 線回折測定等の評価を行った。また、LCO、LCMO、LPO、LLZ-Ga と LLTO の反応性を X 線回折測定や元素分布の観察を通じて評価した。

# 第 2 章 実験

## 2.1. 固相法による試料の合成

### 2.1.1. $\text{Li}_{6.25}(\text{Al or Ga})_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ-Al, LLZ-Ga)の合成

LLZ-Al と LLZ-Ga の合成は固相法で行った。Fig. 2 - 1 に LLZ-Al と LLZ-Ga の合成手順を示す。出発物質には  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  を用いた。LLZ-Al と LLZ-Ga は一度に 8.5 g 合成した。所定のモル比となるように原料を秤量した後、300 rpm, 1 h, 2 回の条件でヘキサンをを用いて湿式ボールミル混合を行った。真空乾燥後、得られた試料を 800 °C, 12 h 仮焼した。仮焼後の試料を再び 300 rpm, 1 h, 2 回の条件でヘキサソ 18 ml を用いて湿式ボールミル混合した後、真空乾燥を行った。試料を秤量した後、1 t, 1 min の加圧を行ない、直径 12 mm のペレットに成型した。150 MPa, 10 min の静水加圧を行った後、1000 °C, 12 h 本焼して目的物質を得た。リチウム揮発による組成ずれを抑制するために  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  は 5%過剰に加えた。仮焼、本焼ともに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ルツボからの  $\text{Al}^{3+}$  の混入を抑えるために金箔を敷いて行った。焼成後は大気中の水分や二酸化炭素との反応を避けるために、400 °C から急冷した。また、LLZ の合成にて用いた試薬を Table 2 - 1 に示す。

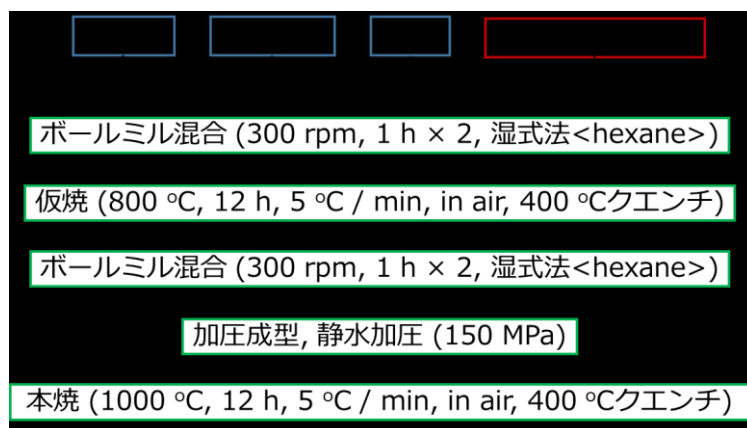


Fig. 2 - 1. LLZ-Al, LLZ-Ga の合成手順.

Table 2 - 1. LLZ の合成に用いた試薬

使用試薬	純度 (%)	試薬メーカー
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99.0	(株)ナカライテスク
La(OH) <sub>3</sub>	99.99	(株)高純度化学
ZrO <sub>2</sub>	99.0	(株)東ソー
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.9	(株)高純度化学
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	98.0	(株)関東化学
γ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.997	(株)Alfa Aesar
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99.9	(株)高純度化学
CaCO <sub>3</sub>	99.5	(株)ナカライテスク
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	99.9	(株) 高純度化学
Hexane	95.0	(株)ナカライテスク

### 2.1.2. Li<sub>6.25+x</sub>Ga<sub>0.25</sub>La<sub>3-x</sub>Sr<sub>x</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (LLZ-GaSr)の合成

LLZ-GaSr の合成は固相法で行った。Fig. 2 - 2 に LLZ-GaSr の合成手順を示す。出発物質には Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, La(OH)<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を用いた。LLZ-GaSr は一度に約 8.5 g 合成した。所定のモル比となるように原料を秤量した後、300 rpm, 1 h, 2 回の条件でヘキサンをを用いて湿式ボールミル混合を行った。真空乾燥後、得られた試料を 800 °C, 12 h 仮焼した。仮焼後の試料を再び 300 rpm, 1 h, 2 回の条件でヘキサソ 18 ml を用いて湿式ボールミル混合した後、真空乾燥を行った。試料を約 0.5 g 秤量した後、1 t, 1 min の加圧を行ない、直径 12 mm のペレットに成型した。150 MPa, 10 min の静水加圧を行った後、1000 °C, 12 h 本焼して目的物質を得た。リチウム揮発による組成ずれを抑制するために Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> は 5%過剰に加えた。仮焼、本焼ともに Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ルツボからの Al<sup>3+</sup>の混入を抑えるために金箔を敷いて行った。焼成後は大気中の水分や二酸化炭素との反応を避けるために、400 °C から急冷した。

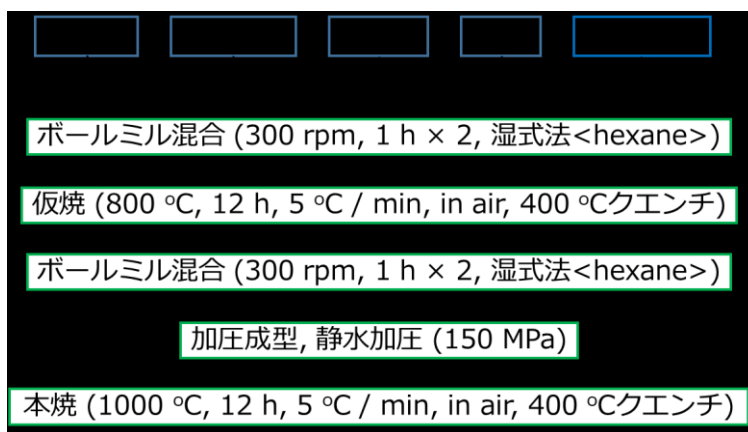


Fig. 2 - 2. LLZ-GaSr の合成手順.

### 2.1.3. $\text{Li}_{6.25+x}\text{Ga}_{0.25}\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ-GaCa)の合成

LLZ-GaCa の合成は固相法で行った。Fig. 2 - 3 に LLZ-GaCa の合成手順を示す。出発物質には  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  もしくは  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  を用いた。LLZ-GaCa は一度に 8.5 g 合成した。所定のモル比となるように原料を秤量した後、300 rpm, 1 h, 2 回の条件でヘキサンを用いて湿式ボールミル混合を行った。真空乾燥後、得られた試料を 800 °C, 12 h 仮焼した。仮焼後の試料を再び 300 rpm, 1 h, 2 回の条件でヘキサン 18 ml を用いて湿式ボールミル混合した後、真空乾燥を行った。試料を約 0.5 g 秤量した後、1 t, 1 min の加圧を行ない、直径 12 mm のペレットに成型した。150 MPa, 10 min の静水加圧を行った後、1000 °C, 12 h 本焼して目的物質を得た。リチウム揮発による組成ずれを抑制するために  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  は 5%過剰に加えた。仮焼、本焼ともに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ルツボからの  $\text{Al}^{3+}$  の混入を抑えるために金箔を敷いて行った。焼成後は大気中の水分や二酸化炭素との反応を避けるために、400 °C から急冷した。

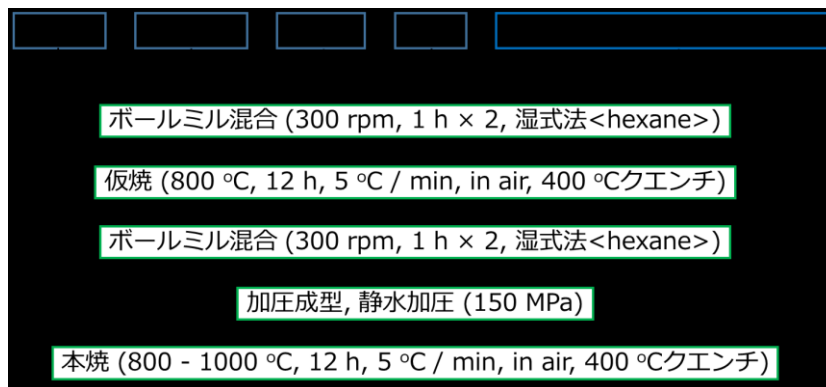


Fig. 2 - 3. LLZ-GaCa の合成手順

### 2.1.4. $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Ta}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}\text{O}_{12}$ (LLZ-Ta)の合成

LLZ-Ta の合成は固相法で行った。Fig. 2 - 4 に LLZ-Ta の合成手順を示す。出発物質には  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  を用いた。LLZ-Ta は一度に 8.5 g 合成した。所定のモル比となるように原料を秤量した後、300 rpm, 1 h, 2 回の条件でヘキサン 15 ml を用いて湿式ボールミル混合を行った。真空乾燥後、得られた試料を 900 °C, 8 h 仮焼した。仮焼後の試料を再び 300 rpm, 1 h, 2 回の条件でヘキサン 18 ml を用いて湿式ボールミル混合した後、真空乾燥を行った。試料を秤量した後、1 t, 1 min の加圧を行ない、直径 12 mm のペレットに成型した。150 MPa, 10 min の静水加圧を行った後、1000 °C, 12 h 本焼して目的物質を得た。リチウム揮発による組成ずれを抑制するために  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  は 10 %過剰に加えた。仮焼、本焼ともに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ルツボからの  $\text{Al}^{3+}$  の混入を抑えるために金箔を敷いて行った。焼成後は大気中の水分や二酸化炭素との反応を避けるために、400 °C から急冷した。

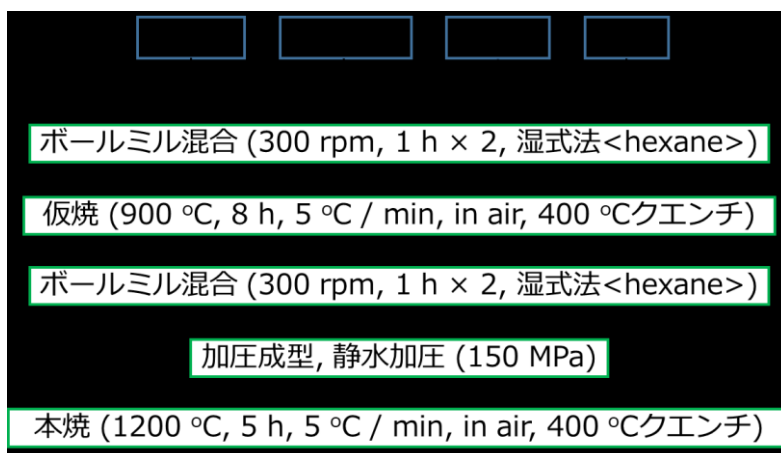


Fig. 2 - 4. LLZ-Ta の合成手順

## 2.2. 正極活物質-固体電解質複合電極の作製

Fig. 2 - 5 に正極複合材の作製手順を示す。正極活物質には  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO)、 $\text{LiCoMnO}_4$ (LCMO)、 $\text{LiCoO}_2$ (LCO)を用いた。固体電解質には合成した  $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ-Al)、東邦チタニウムより購入した  $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3$ (LLTO)を用いた。正極活物質と固体電解質、焼結助剤を秤量した後、ヘキサンをを用いて 10 min 乳鉢混合を行った。その後、一部のものには poly vinyl alcohol(PVA)を溶解させた水溶液を滴下、混合、乾燥させた。続いて、0.5 または 1.5 t, 30 s の加圧を行い、ペレットに成型した。400 - 1000 °C, 2 h の条件で焼成を行い、評価用のサンプルを得た。焼成は大気中で行った。焼成は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ルツボからの  $\text{Al}^{3+}$  の混入を防ぐため、金箔を敷いて行った。焼成後は大気中の水分や二酸化炭素との反応を避けるために、400 °C から急冷した。また、正極複合材作製にて用いた試薬を Table 2 - 2 に示す。

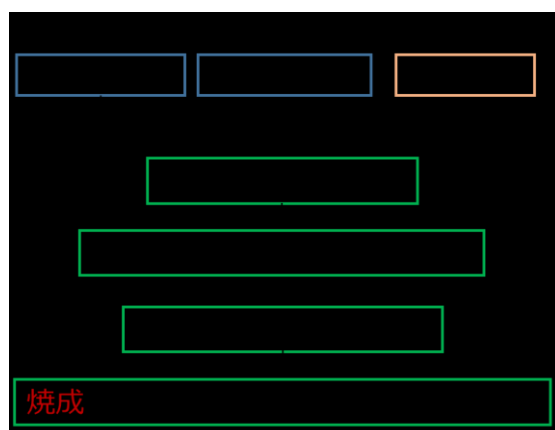


Fig. 2 - 5. 複合材の作製手順.



Table 2 - 2. 正極複合材作製に用いた試薬

使用試薬	純度 (%)	試薬メーカー
LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	-	(株)東ソー
LiCoMnO <sub>4</sub>	-	(株)東ソー
LiCoO <sub>2</sub>		(株)日本化学
La <sub>0.57</sub> Li <sub>0.29</sub> TiO <sub>3</sub>		(株)東邦チタニウム
Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	95.0	(株)ナカライテスク
LiOH	98	(株)メルク
Poly vinyl alcohol		(株)ナカライテスク
Hexane	95.0	(株)ナカライテスク

## 2.3. 合成試料・複合材の同定

### 2.3.1. 粉末 X 線回折測定 (XRD 測定)

粉末 X 線回折測定 (X-ray diffraction analysis ; XRD)は、物質を構成している原子の配列の仕方を明らかにするための手段として非常に有用な方法である。また、物質を短時間で非破壊的に測定することができる。試料に X 線を照射すると、ブラッグの条件(1)を満たすときに回折線が生じる。回折線は物質の結晶構造と密接に関係しており、回折線のパターンを解析することで試料の同定を行うことができる。本研究では、合成試料と複合材の相同定と格子定数の評価を行うために用いた。測定は Burker 社製の D8-ADVANCE 及び Rigaku 社製の RINT-2500 シリーズ用いて行った。それぞれの測定条件は Table 2 - 3, Table 2 - 4 に示す。測定には、大気暴露下ではガラス試料板もしくは Si 無反射試料板、大気非暴露下ではカプコンテープで密閉された Si 無反射試料板を用いた。

- ブラッグの条件

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad \dots(1)$$

( $d$  : 格子面間隔,  $\theta$  : 格子面に対する X 線の入射角及び反射角,  $\lambda$  : X 線の波長)

Table 2 - 3. D8-ADVANCE における XRD 測定条件

X 線源	Cu K $\alpha$
管電圧 / kV	40
管電流 / mA	40
計測器	一次元半導体光速検出器 (LYNXEYE-XE)
測定角 (°)	10 - 90
スキャンスピード / ° min <sup>-1</sup>	4.1, 12.3
サンプリング幅 / °	0.02 連続スキャン

**Table 2 - 4. RINT-2500 シリーズにおける XRD 測定条件**

X 線源	Cu K $\alpha$
管電圧 / kV	40
管電流/ mA	200
単色化	単結晶湾曲モノクロメーター
計測管	NaI 単結晶
測定角 (°)	10 - 90
スキャンスピード/ ° min <sup>-1</sup>	4
サンプリング幅 (°)	0.02 連続スキャン

### 2.3.2. 相対密度による密度評価

合成試料の焼結性を評価するにあたって、相対密度の算出を行った。粉末 X 線回折測定の結果を TOPAS[39]よりし、算出した格子定数より理論密度を求め、その値で試料ペレットより実測した密度を除することで相対密度を算出した。算出式(2)を以下に示す。

$$\text{相対密度(\%)} = \text{密度(g/cm}^3\text{)} \div \text{理論密度(g/cm}^3\text{)} \times 100 \quad \cdots(2)$$

## 2.4. 合成試料・複合材の形態観察

### 2.4.1. 走査型電子顕微鏡 (SEM)による試料の観察

走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope ; SEM)とは、試料の表面形態に関する情報を得るための装置である。μm スケールから数 nm 程度の構造まで観察が可能である。電子銃から放出される電子線を細かく絞り、偏向コイルを用いて試料表面上の微小領域に当て、走査する。電子線が当たると二次電子などが放出されるので、それを検出器で検出することで情報を得ることができる。本研究では、ペレット試料の破断面、イオンミリング後のペレット試料断面の観察を行った。観察するにあたって、電子伝導性の低い試料の場合はカーボン蒸着を行った。これは、試料表面への電荷の蓄積によって異常コントラストや像のゆがみが引き起こされる現象(チャージアップ)を防ぐためである。本研究では、(株)日立製作所製の走査型電子顕微鏡 S - 4800 を用いて観察を行った。

### 2.4.2. エネルギー分散型 X 線分析 (EDX)による試料の観察

エネルギー分散型 X 線分析 (Energy Dispersive X-ray Spectrometry ; EDX) とは、物質に電子線を照射したときに発生する特性 X 線をエネルギー分散型検出器にて検出し、そのエネルギーと強度から、構成元素や組成を調べる手法である。本研究では、試料表面や断面の元素の分布状態や特定の元素の有無を調べるために用いた。試料の観察は、(株)堀場製作所製

の EMAX ENERGY EX - 350 を用いて行った。

#### 2.4.3. X線光電子分光法(XPS)による試料の観察

X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy ; XPS)とは、物質に X 線を照射した際に生じる光電子のエネルギーを分析することによって、試料表面の元素組成やその電子状態を調べる手法である。本研究ではアニーリング後の LLZ の表面に存在する元素や物質の量を評価するために用いた。また、バルクについての情報を取得するために Ar エッチングを行い、深さ方向に関する組成の情報も得た。試料についてはトランスファーベッセルを使用し、大気非暴露の状態ですべて装置本体に搬入した。試料の測定は (株) アルバックファイの PHI Quantera SXM を用いて行った。

#### 2.4.4. 試料の断面ミリング

本研究では試料中の元素分布状態を調べるために、より試料断面を平滑化する意図で断面ミリングを行った。断面ミリングでは、一部マスキングした状態の試料断面にイオンビームを照射し、表面をエッチングすることで平滑な断面を作製している。ミリングは、(株)日立ハイテクノロジーズ製の日立 IM4000 型イオンミリング装置雰囲気遮断試料ホルダユニットを用いて行った。断面ミリング装置の設定条件を Table 2 - 5 に示す。

Table 2 - 5. 断面ミリング条件

雰囲気	Ar
加速電圧 / kV	6
放電電圧 / kV	1.5
ガス流量 / m <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	0.07 - 0.1
ステージコントロール	C3, C6
ミリング時間 / min	30 × 3

#### 2.4.5. カーボン蒸着

導電率の低い試料を SEM 観察、EDX 測定するにあたって、チャージアップを防ぐためにカーボン蒸着を行った。真空中でカーボンに電流を流して加熱し、カーボンの蒸気を発生させる。その蒸気を試料表面に堆積させることにより蒸着を行った。蒸着に用いるカーボンロッドは蒸着前に、カーボン表面やカーボン中の不純物を取り除くために真空中で電流を流して加熱する焼き出しという操作を行った。本研究では、(株)日立製作所製のイオンスパッターE1010 を用いて蒸着を行った。

## 2.5. 合成試料・複合材のイオン導電率の測定

### 2.5.1. スパッタリング法による金の蒸着

本研究では、複合材のイオン導電率の測定のために、スパッタリング法によって、固体電解質と複合材表面への金の蒸着を行い、Au 電極を作製した。スパッタリングとは高速に加速したガスイオンがターゲットの表面に衝突し、ターゲットを構成する粒子を叩き出す現象のことである。一般にスパッタ蒸着は、電極間のグロー放電により発生したプラズマ中のスパッタガス正イオンが電極近傍の電位降下で加速され、ターゲット陰極表面に衝突しターゲット構成原子をスパッタ粒子として叩き出し、このスパッタ粒子が陽極上に配置された基板に堆積してターゲット材料からなる薄膜を形成するというものである。本研究では、(株)シンク製のプラズマ処理装置 SK - PRO22 をスパッタ装置として改造したものをを用いて蒸着を行った。スパッタ装置の設定条件を Table 2 - 6 に示す。

Table 2 - 6. スパッタ装置の設定条件

出力 / W	20 or 26
雰囲気	Ar
ガス圧 / Pa	1
成膜時間 / min	10 or 20 × 2

### 2.5.2. 銀ペーストによる銀電極の作製

試料の強度や表面の粗さの関係でスパッタリング法では電極を作製できない場合、銀ペーストを用いて銀電極を作製した。試料表面に銀ペーストを塗布し、ドライヤーや恒温槽で乾燥させることで電極を作製した。銀ペーストには(株)スリーボンドファイナケミカルの Three Bond 3350C を使用した。

### 2.5.3. ラミネートセルの作製

合成した試料を用いて Li および Au 対称セル、複合材を用いて Au および Ag 対称セルを作製した。合成した試料は紙やすりで形状を整え、アセトンで洗浄、800 °C, 1 h, Ar 雰囲気下でアニーリングの処理を行った後にセル作製に用いた。Li 対称セルはグローブボックス中、Au および Ag 対称セルは大気中で作製を行った。Li 対称セル、Au 対称セルのセル構成を Fig.2-6 に示す。セルの作製には、ラミネートフィルム (30 mm × 30 mm)、イミドテープ、タブフィルム、Ni リード線 (50 mm × 5 mm)を用いた。Li 対称セルの場合は測定試料をラミネートフィルムの中央に置き、その試料の中央に直径 6 mm で表面をスパチュラで磨いた Li 電極を載せた。Au 対称セルの場合は測定試料をラミネートフィルムの中央に置いた。電極中央に Ni リードが接触するように、リード線をイミドテープで固定した。タブフィルムをリード線に巻きつけ、ラミネートフィルム・タブフィルム・リード線を一緒に熱処

理することでセルを密閉した。ラミネートフィルム内に残った気体を抜き、真空にしてセル内部の密着性の向上を行った。Li 対称セルにはセル作製後、150 MPa, 10 min の静水加圧を行った。

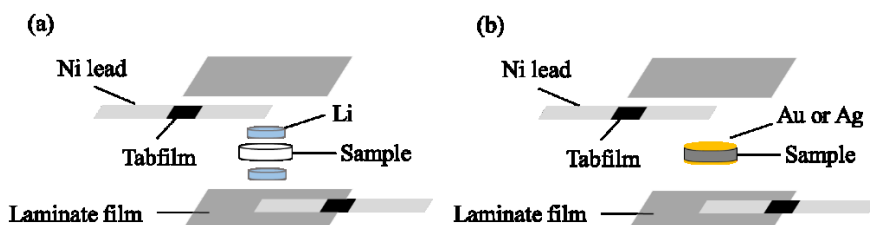


Fig. 2 - 6. ラミネートセルの構成 (a)Li 対称セル (b)Au or Ag 対称セル

#### 2.5.4. 全固体電池用セルを用いたセルの作製

合成した試料を用いて Li 対称セル、複合材を用いて Ag/複合材/電解液および PEO/Li セルを作製した。Poly Ethylene Oxide (PEO)とはポリマー固体電解質でリチウムイオンを導電する物質である。合成した試料は紙やすりで形状を整え、アセトンで洗浄した後、800 °C, 1 h, Ar 雰囲気下でアニーリングの処理を行ったものをセル作製に用いた。それぞれのセル構成を Fig. 2 - 7.に示す。これらのセルの作製はグローブボックス中で行った。合成した試料の Li 対称セルは二段階に分けて作製を行った。まず、合成試料をラミネートフィルムの中央に置き、試料の中央に直径 6 mm で表面をスパチュラで磨いた Li を載せて密閉、脱気した後 150 MPa, 10 min, 60 °C で静水加圧を行った。その後一晩静置してから全固体電池用セルに組み込んだ。Ag/複合材/電解液と PEO/Li セルについて、電解液には Ethyl carbonate(EC) と Diethyl Carbonate(DEC)が 50 : 50 (vol.%)で混合された溶媒に、1 M の  $\text{LiPF}_6$  を溶解させたものを用いた。

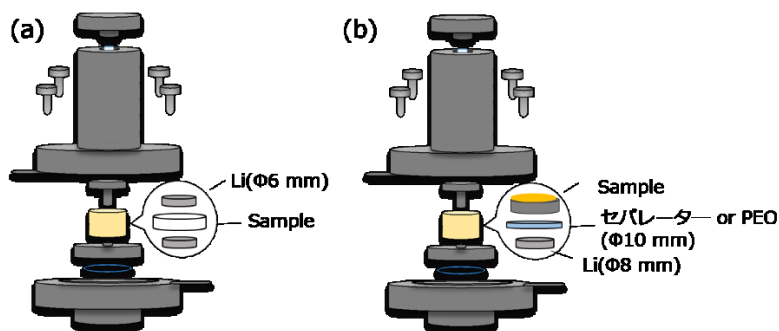


Fig. 2 - 7. 全固体電池用セルの構成(a)Li 対称セル(b) Ag/複合材/電解液および PEO/Li セル

#### 2.5.5. 交流インピーダンス測定

交流インピーダンス法は、ある電極系に対して交流電圧を加え、交流の周波数を変化させたときのインピーダンススペクトルを解析することで、電極系の反応を解析する手法であ

る。セラミックス系固体電解質の測定においては、バルク抵抗、粒界抵抗、固体電解質と電極の電荷移動抵抗の成分にそれぞれ分離できるため有用である。バルク抵抗とは粒子内部に由来する抵抗、粒界抵抗とは粒子と粒子の接触界面(粒界)に由来する抵抗のことを意味する。これらの成分に関して、緩和時間の大小関係はバルク<粒界<電荷移動であるため、インピーダンスを高周波側から測定するとバルク、粒界、電荷移動の順に半円が現れる。また各電気容量成分 C の値をそれぞれ  $C_b$ ,  $C_{gb}$ ,  $C_{ct}$  とすると、これらの値は経験的に  $C_b = 10^{-12}$  F,  $C_{gb} = 10^{-9}$  F,  $C_{ct} = 10^{-6}$  F であることが知られている。本研究では、インピーダンスを測定することで合成試料のリチウムイオン導電性と Li 安定性、複合材の導電性の評価を行った。交流インピーダンス測定には英国 Solartron 社製インピーダンス/ゲイン-フェーズアナライザ Solatron1260 を使用し、データの解析には Zplot for Windows を用いた。測定条件は Table 2-7 に示す。交流インピーダンス法を用いると Fig. 2-8 のようなプロットが得られる。これは Cole-Cole plot と呼ばれ、横軸  $Re(Z)$  は抵抗率の実部、縦軸  $Im(Z)$  は抵抗率の虚部(負)で描かれている。Cole-Cole plot の円弧の右側と実軸の交点を試料の全体抵抗として抵抗値を求め、式(3)を用いて導電率の算出を行った。

$$\sigma = L / (S \times R) \cdots(3)$$

( $\sigma$ : 導電率 [ $S \text{ cm}^{-1}$ ], L: 試料の厚み [cm], S: 電極面積 [ $\text{cm}^2$ ], R: 抵抗値 [ $\Omega$ ])

Table 2-7. 交流インピーダンス測定の設定条件

周波数 / Hz	$10^6 - 0.1$
振幅 / mV	10 mV
測定温度 / °C	-20 - 80

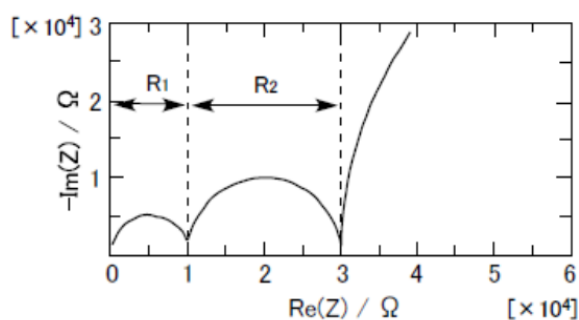


Fig. 2-8. Cole - Cole plot の例.  $R_1$ : バルク抵抗、 $R_2$ : 粒界抵抗

### 2.5.6. 充放電測定

合成した試料の短絡特性、複合材の正極としての特性を調べるために、一定の電流値で充電と放電を繰り返し、それに対する過電圧や短絡するときの電流値、容量などを評価した。

合成した試料を用いた Li 対称セル、複合材を用いた Ag/複合材/電解液および PEO/Li セルについての測定条件を Table 2 - 8. と Table 2 - 9.にそれぞれ示す。

**Table 2 - 8. 合成した試料を用いた Li 対称セルの充放電測定条件**

測定温度 / °C	60
電流密度 / mA cm <sup>-3</sup>	0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2
1 サイクルの時間 / min	60 (充電 30, 放電 30)
カットオフ / V	-1.5 ~ 1.5
電流密度の条件	5 サイクル後、次の電流密度へ

**Table 2 - 9. 複合材を用いた Ag/複合材/電解液 or PEO/Li セルの充放電測定条件**

測定温度 / °C	25, 60
C レート (C)	0.02, 0.03
カットオフ / V	3.0 ~ 5.2 or 3.0 ~ 5.4

## 第3章

# ガーネット型固体電解質の焼結性、 電気化学特性におよぼす アルカリ土類金属元素置換の影響



### 3.1. $\text{Li}_{6.25+x}\text{Ga}_{0.25}\text{La}_{3-x}(\text{Sr or Ca})_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の合成

#### 3.1.1. LLZ-Ga(Sr or Ca)の相同定

Fig. 3 - 1 に LLZ-Ga(Sr or Ca)(1000 °C 焼成)と LLZ-Ta(1200 °C 焼成)の粉末 X 線回折図形を示す。()内は  $x$  の値である。すべての組成において、立方晶の LLZ が生成した。Ta ドープした試料では、大きく高角度にピークがシフトしていることも確認した。

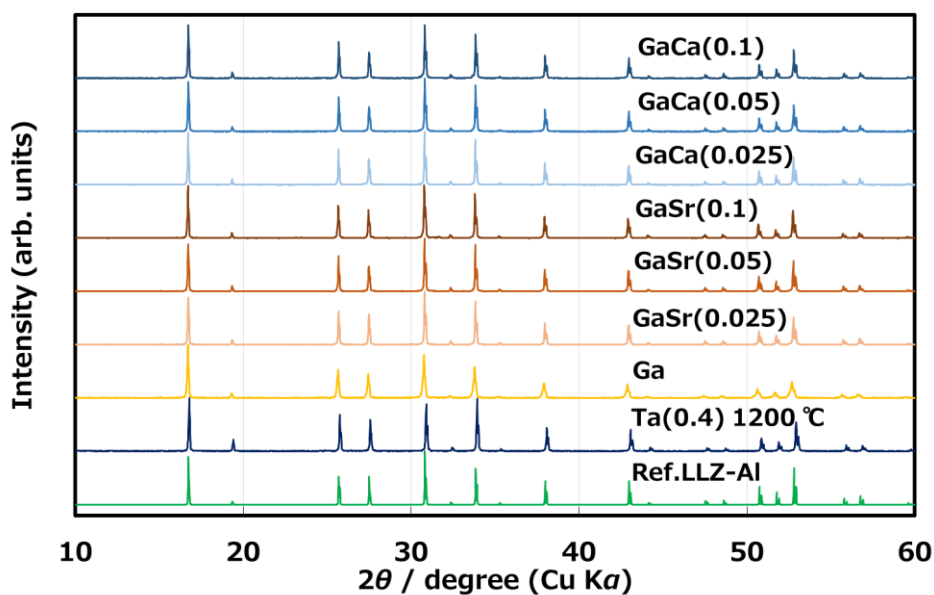


Fig. 3 - 1. LLZ-Ga(Sr or Ca)と LLZ-Ta の X 線回折図形

#### 3.1.2. LLZ-Ga(Sr or Ca)の格子定数

Table 3 - 1 に LLZ-Ga(Sr or Ca) (1000 °C 焼成)と LLZ-Ta(1200 °C 焼成)の格子定数を示す。組成の項にある()内は  $x$  の値である。Ta ドープ試料では格子定数が小さくなっていることを確認した。Sr 置換や Ca 置換を行うとそれぞれ格子の伸張と収縮が見られた。La イオンのイオン半径(116 pm)と比べて、Ca イオンのイオン半径(112 pm)は小さく、Sr イオンのイオン半径(126 pm)は大きい[40]。置換前のイオンと比べて大きいものに置換されると格子が伸び、小さいものに置換されると格子が縮むため、このような結果になったと考えられる。

Table 3 - 1. LLZ-Ga(Sr or Ca)と LLZ-Ta の格子定数

組成	格子定数 / Å
Ta(0.4)	12.93921(11)
Ga	12.97152(11)
GaSr(0.025)	12.97378(8)
GaSr(0.05)	12.97365(16)
GaSr(0.1)	12.97430(9)
GaCa(0.025)	12.97114(8)
GaCa(0.05)	12.97016(11)
GaCa(0.1)	12.96798(11)

### 3.1.3. LLZ-GaCa の相同定(800 - 1000 °C焼成)( $x = 0.1$ )

Fig. 3 - 2 に異なる温度で焼成した LLZ-GaCa の粉末 X 線回折図形を示す。1000 °C で焼成した試料以外は不純物相として正方晶 LLZ のピークが見られた。立方晶 LLZ は正方晶 LLZ 中のリチウムの静電反発を減少させることで安定化されている。そのことから考えると、組成中の Li 量の増加と Ca 置換による格子の収縮により静電反発が大きくなったため正方晶 LLZ が生成したと考えられる。

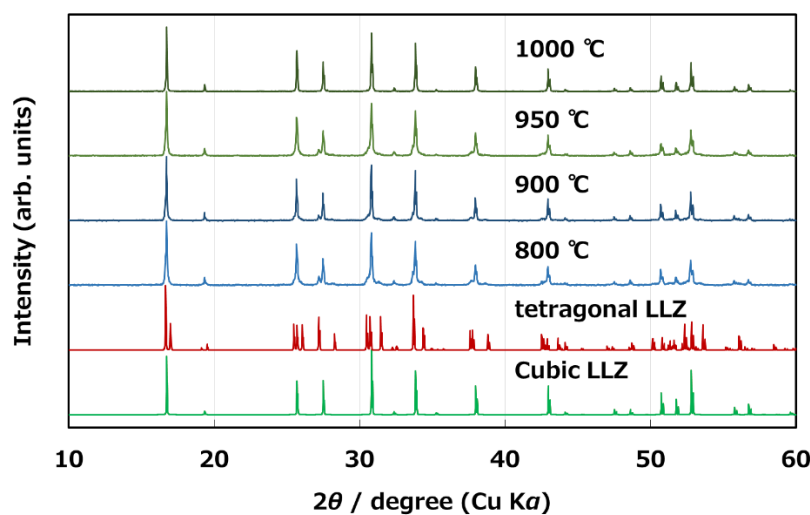


Fig. 3 - 2. LLZ-GaCa の X 線回折図形

### 3.1.4. 硝酸塩を用いて合成した LLZ-GaCa の相同定(950, 1000 °C焼成)( $x = 0.1$ )

Fig. 3 - 3 に硝酸塩を用いて合成した LLZ-GaCa の粉末 X 線回折図形を示す。原料に Ca の硝酸塩を用いても 1000 °C では立方晶 LLZ が主相として生成することが分かった。また、950 °C においては不純物相である正方晶 LLZ のピークが炭酸塩を用いた場合と同様に

見られた。この結果より、正方晶の生成は原料由来ではなく組成が関わっていることが示唆された。

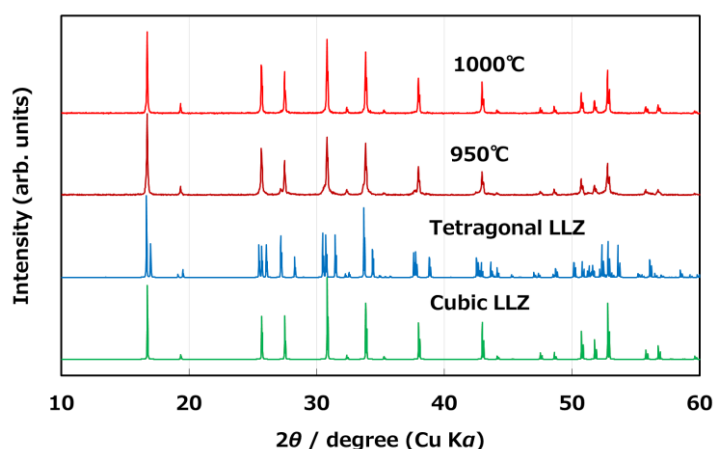


Fig. 3 - 3. 硝酸塩を用いて合成した LLZ-GaCa の X 線回折回折

### 3.2. $\text{Li}_{6.25+x}\text{Ga}_{0.25}\text{La}_{3-x}(\text{Sr or Ca})_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の焼結性および表面状態

#### 3.2.1. LLZ-Ga(Sr or Ca)の相対密度(1000 °C焼成)

Table 3 - 2 に LLZ-Ga(Sr or Ca) (1000 °C 焼成)と LLZ-Ta(1200 °C 焼成)の相対密度を示す。組成の項にある()内は  $x$  の値となっている。Ca 置換を行ったものは安定して高い相対密度を有することが分かった。また、今回の実験において Sr による相対密度向上は見られなかったが、アルカリ土類金属元素置換が相対密度に寄与する可能性が示唆された。

Table 3 - 2. LLZ-Ga(Sr or Ca)と LLZ-Ta の相対密度

組成	相対密度 (%)
Ta(0.4)	92.9
Ga	92.1
GaSr(0.025)	88
GaSr(0.05)	85.5
GaSr(0.1)	91.3
GaCa(0.025)	91.4
GaCa(0.05)	93
GaCa(0.1)	94.4

#### 3.2.2. LLZ-GaCa の相対密度の温度依存性( $x = 0.1$ )

Fig. 3 - 4 に炭酸塩を原料に用いて異なる温度で焼成した LLZ-GaCa の相対密度を示す。また、Table 3 - 3 に硝酸塩を用いて合成した LLZ-GaCa の相対密度を示す。LLZ-GaCa につい

て 800 - 950 °C で焼成した試料は正方晶との混相であるため、相対密度は 1000 °C 焼成時の理論密度を用いて算出したおおよその値となっている。Ca 置換は Sr 置換と同様に 950 °C の段階で高い相対密度を有しており、アルカリ土類金属元素置換は LLZ-Ga の焼結性の向上に寄与していると考えられる。この理由については、多元化により共晶温度が低下したためや、XRD で検知できない量の不純物相が存在しそれが焼結助剤として寄与していることが考えられる。また、原料を硝酸塩に変更した場合でも同様の結果が見られたので、原料の影響によるものではないと考えられる。

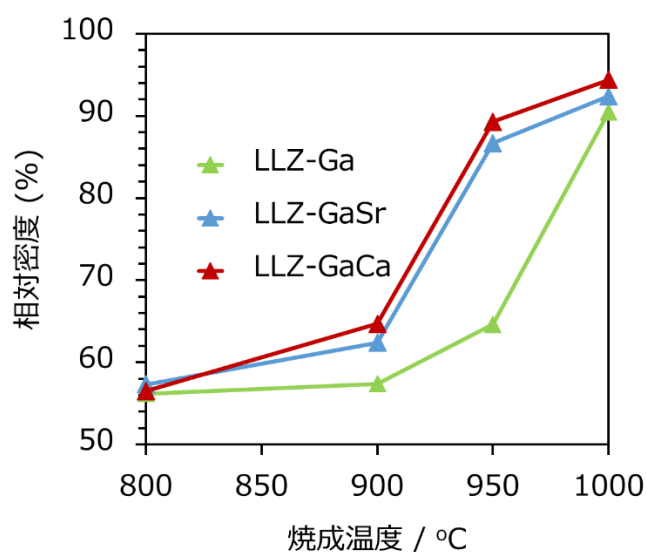


Fig. 3 - 4. 異なる本焼温度における LLZ-GaCa の相対密度

Table 3 - 3. 硝酸塩を用いた場合の LLZ-GaCa の相対密度

焼成温度 / °C	相対密度 (%)
950 °C	91.9
1000 °C	94.4

### 3.2.3. LLZ-GaCa 破断面の元素分布

LLZ 中への元素の固溶状態を評価するために EDX 測定を行った。Fig. 3 - 5 にイオンミリング後の LLZ-GaCa( $x = 0.05, 0.1$ ) の EDX マッピング図を示す。マッピング図の左上に  $x$  の値を示した。また、測定に際して、カーボン蒸着を行った。Ga については偏析している様子が見られないため、固溶したと考えられる。しかしながら、Ca については一部偏析している様子がみられたため、Ca の全量は固溶しなかったと考えられる。

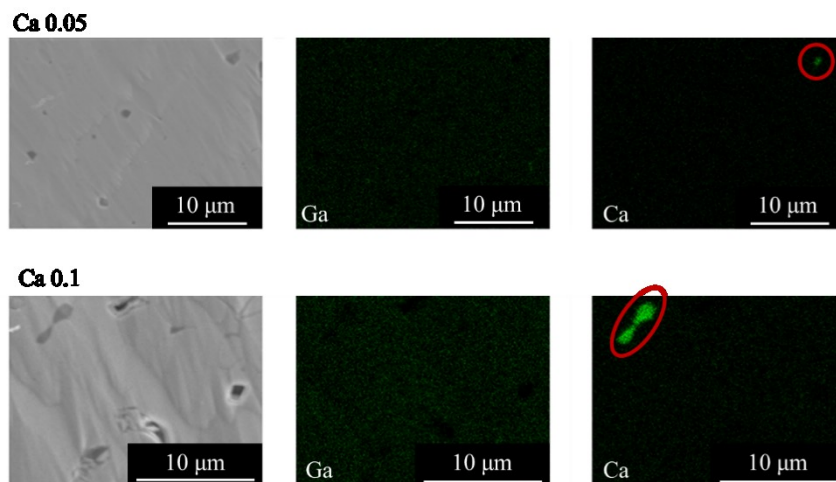


Fig. 3 - 5. LLZ-GaCa( $x = 0.05, 0.1$ ) の EDX マッピング

### 3.2.4. LLZ-Ga(Sr or Ca)の破断面形態

Fig. 3 - 6 に LLZ-Ga(Sr or Ca)(1000 °C 焼成)と LLZ-Ta(1200 °C 焼成)の破断面 SEM 画像を示す。画像の左上に示されているのが  $x$  の値となっている。また、測定に際して、カーボン蒸着を行った。空孔の量は、アルカリ土類金属置換により減少した。これは焼結性が向上したためと考えられる。また、粒子径について Ca 置換のもの、置換量の少ないものほど大きくなる様子が見られた。

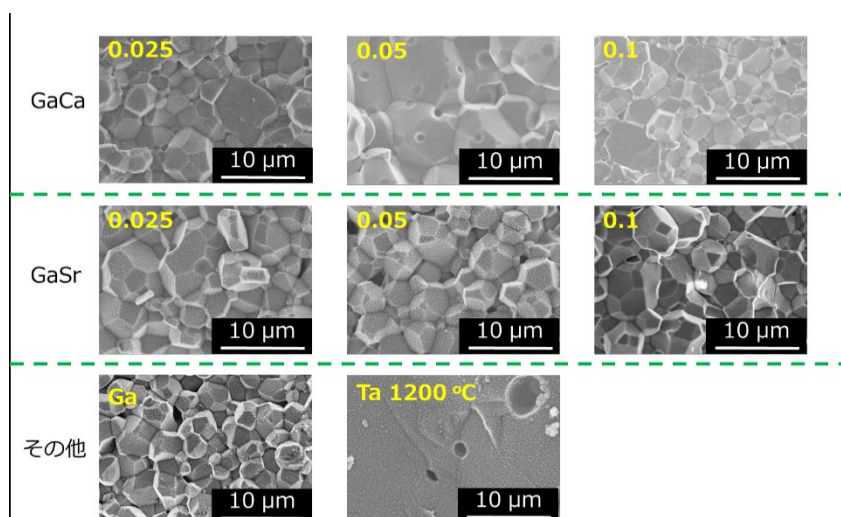


Fig. 3 - 6. LLZ-Ga(Sr or Ca)と LLZ-Ta の破断面 SEM 画像

### 3.2.5. LLZ-Ga(Sr or Ca)表面の構成元素

Li 対称セルでの電気化学特性は試料表面の状態に由来すると考え、表面の元素の化学状態を評価した。Fig. 3 - 7, 8, 9, 10 に LLZ-Ga, LLZ-GaSr(0.025, 0.1), LLZ-GaCa(0.1)中の C, Li, O, La, Zr, Ga, Sr に関する XPS スペクトルを示す。それぞれ表面と 16.7 nm エッチング後を

示す。表面の C について、288 eV 付近に存在する炭酸のピークがアルカリ土類金属元素置換により大きく減少した。置換には表面での炭酸塩の生成を抑制する効果があると考えられる。エッチング後の C では、ピークが見られなかったため、炭酸は表面のみに存在していると考えられる。表面とエッチング後の Li について、酸化リチウムと炭酸リチウムのピークが見られた。Li は全体的に存在していると考えられる。表面の O について、炭酸や水酸化物のピークが見られた。試料が大気中の水分や二酸化炭素と反応したためと考えられる。エッチング後の O について、炭酸や水酸化物のピークに加えて酸化物のピークも見られた。エッチング後の C の XPS スペクトルにおいて、炭酸に由来するピークが見られなかったことを考えると、エッチング後には水酸化物と酸化物が存在していると考えられる。La について、表面ではピークが見られないが、エッチング後は 833 や 837 eV 付近に La 由来のピークが観測された。このことから、La は表面には存在していないと考えられる。また、Zr についても、表面ではピークが見られなかったが、エッチング後では 180 や 183 eV 付近にピークが存在していた。La と同様に表面には Zr は存在していないと考えられる。このことから、表面は炭酸塩におおわれている可能性が示唆された。Ga についても、エッチング後では 18 eV 付近に Ga 由来のピークが見られた。Sr について、表面では Sr が見られず、エッチング後は 0.025 において 132 eV 付近に Sr 由来のピークが見られた。

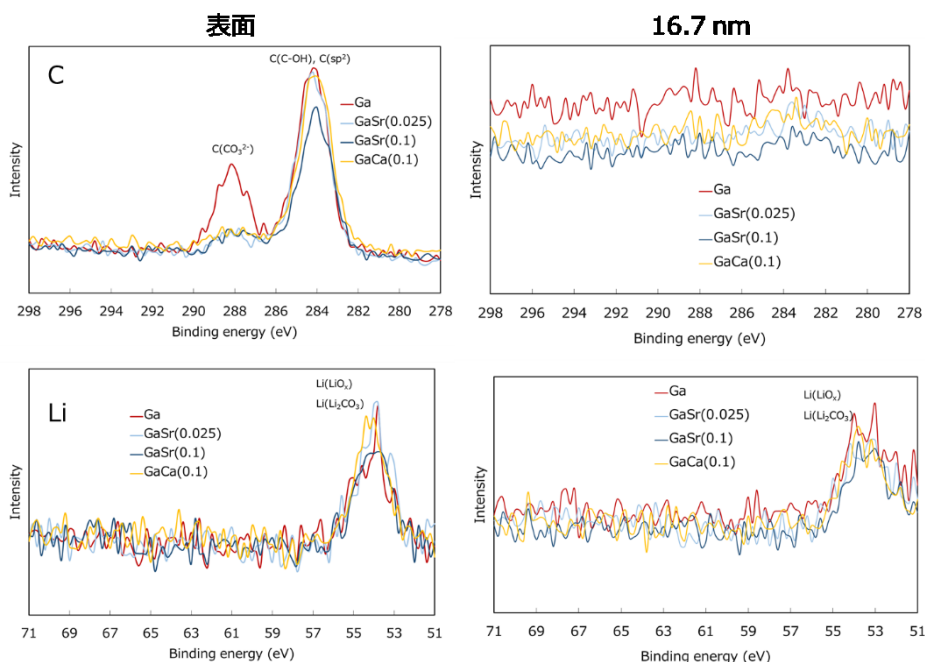


Fig. 3 - 7. LLZ-Ga(Sr or Ca)における C と Li の XPS スペクトル

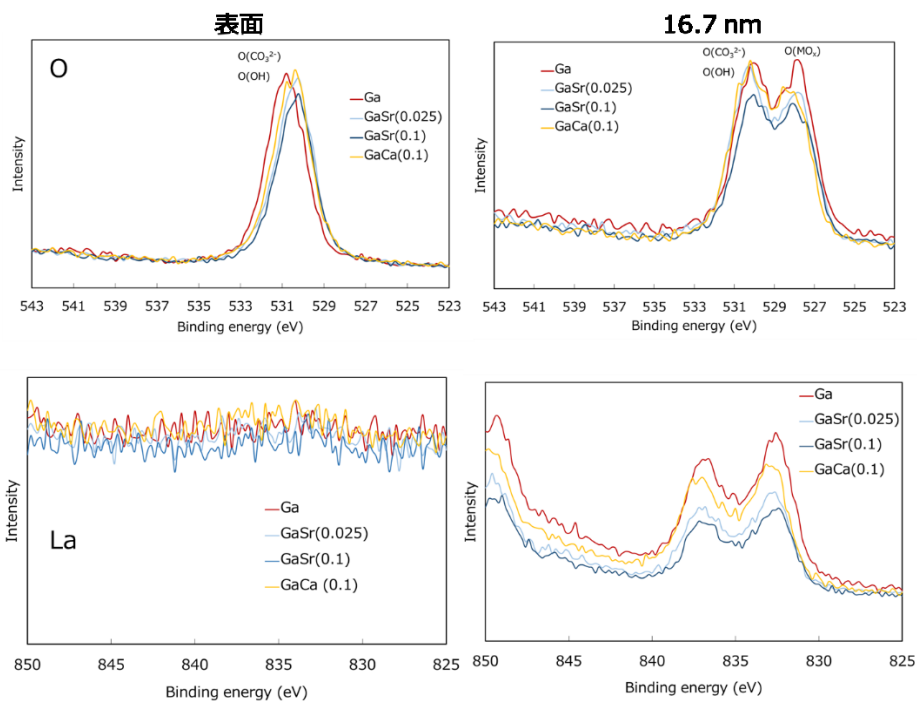


Fig. 3 - 8. LLZ-Ga(Sr or Ca)における O と La の XPS スペクトル

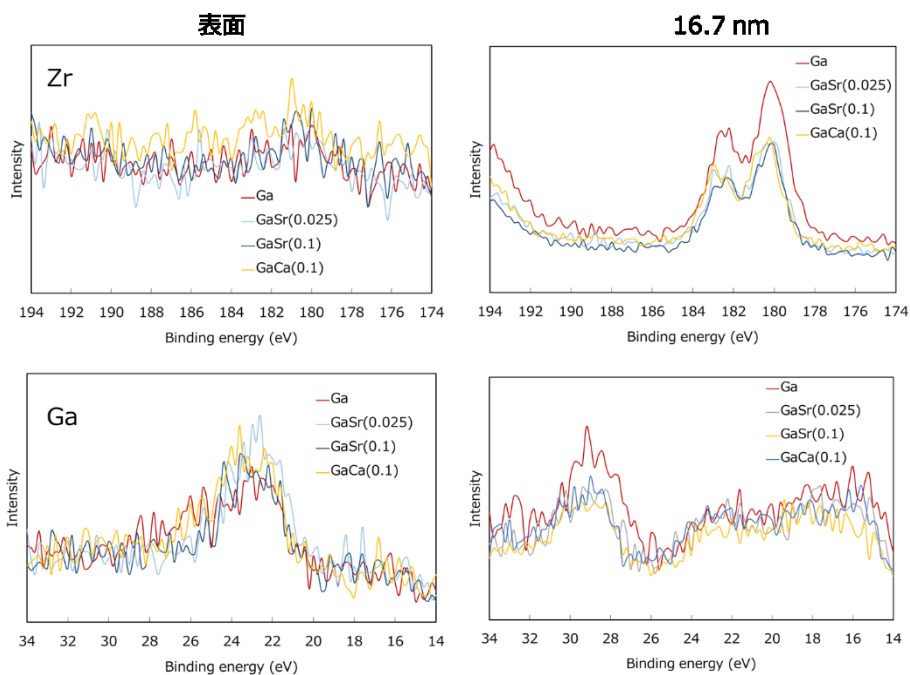


Fig. 3 - 9. LLZ-Ga(Sr or Ca)における Zr と Ga の XPS スペクトル



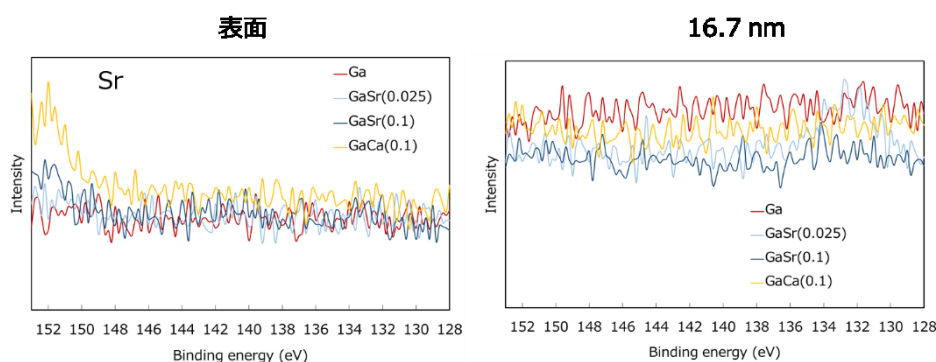


Fig. 3 - 10. LLZ-Ga(Sr or Ca)における Sr の XPS スペクトル

### 3.3. $\text{Li}_{6.25+x}\text{Ga}_{0.25}\text{La}_{3-x}(\text{Sr or Ca})_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の電気化学特性

#### 3.3.1. LLZ-Ga(Sr or Ca)の導電率および活性化エネルギー

Fig. 3 - 11 に Au 対称セルを用いて 25 °C で測定した LLZ-GaSr(0.025), LLZ-GaCa(0.025, 0.05, 0.1)のインピーダンススペクトルとアレニウスプロットを示す。また、Table 3 - 4 に粒内抵抗に由来すると考えられる円弧左端の抵抗値から算出したバルク導電率と、粒内抵抗と粒界抵抗に由来すると考えられる円弧右端の抵抗値より算出した焼結体全体の導電率を示す。また、参考として森ら、伊丹らにより報告された LLZ-Ga, LLZ-GaSr(0.05, 0.1), LLZ-Ta の導電率、活性化エネルギーも示す[24][41]。LLZ-GaCa(0.025, 0.05, 0.1)はバルク導電率と焼結体全体の導電率に関して LLZ-Ga と変わらない、もしくは低い値となった。これは EDX マッピングで見られたような不純物の影響や Ca 置換による格子の収縮によるものであると考えられる。また、活性化エネルギーについては置換しなかったものとはほぼ変化が見られなかった。このことから、Ca 置換を行っても導電機構に変化は起こっていないと考えられる。LLZ-GaSr(0.025)について LLZ-GaSr(0.05)とバルク導電率はほとんど変わらないが、焼結体全体の導電率は低くなるという結果が得られた。Sr 置換量が少ないため、置換による焼結向上の効果をあまり得られなかったためと考えられる。活性化エネルギーについても置換なしと大きな差異は見られなかった。



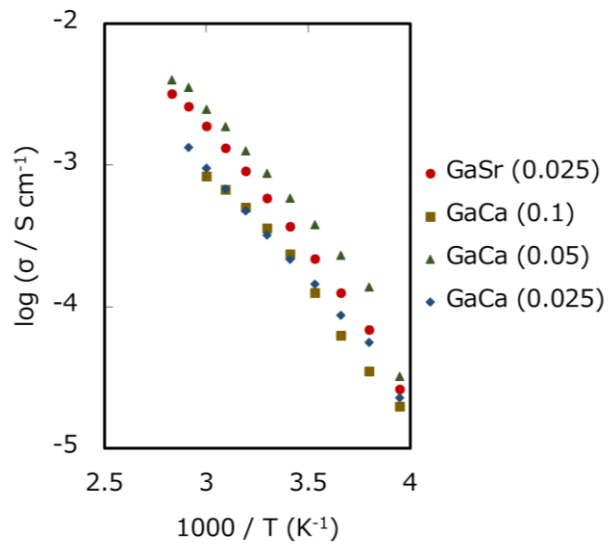
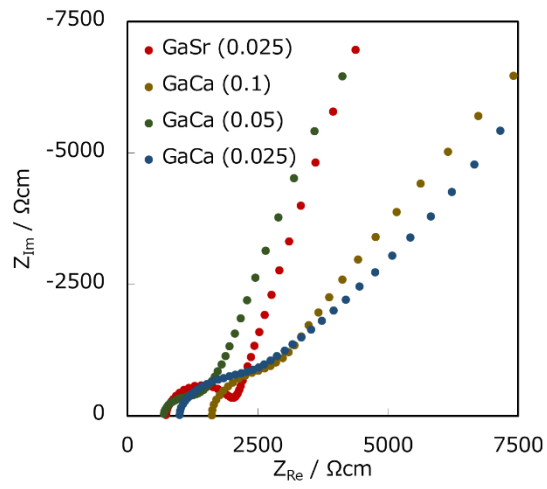


Fig. 3 - 11. LLZ-GaSr(0.025), LLZ-GaCa(0.025, 0.05, 0.1)のアレニウスプロット

Table 3 - 4. LLZ-Ga(Sr or Ca), LLZ-Ta の導電率と活性化エネルギー

組成	導電率 $\sigma_{\text{bulk}} / \text{S cm}^{-1}$	導電率 $\sigma_{\text{total}} / \text{S cm}^{-1}$	活性化エネルギー $E_a / \text{eV (bulk)}$	活性化エネルギー $E_a / \text{eV (total)}$
Ta(0.4)※	$8.3 \times 10^{-4}$	$5.0 \times 10^{-4}$	-	0.35
Ga※	$1.4 \times 10^{-3}$	$6.4 \times 10^{-4}$	0.25	0.36
GaSr(0.025)	$1.4 \times 10^{-3}$	$4.7 \times 10^{-4}$	0.23	0.37
GaSr(0.05)※	$1.5 \times 10^{-3}$	$6.9 \times 10^{-4}$	0.24	0.33
GaSr(0.1)※	-	$1.3 \times 10^{-3}$	-	0.25
GaCa(0.025)	$1.0 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^{-4}$	0.23	0.32
GaCa(0.05)	$1.5 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{-4}$	0.25	0.34
GaCa(0.1)	$6.2 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-4}$	0.23	0.36

### 3.3.2. LLZ-GaSr における金属リチウムに対する圧力と導電率の関係

Li 電極の接触性が圧力に受ける影響について調べた。Fig. 3 - 12 に圧力を印加したときの Li 対称セルでの LLZ-GaSr のインピーダンススペクトルを示す。圧力は Li の面積に対する値となっている。測定はラミネートセルを用い、25 °C で行った。高周波側の円弧が界面抵抗を表すと考えられるが、その部分は圧力を加えても、変化が見られなかった。よって、圧力の有無と界面抵抗は無関係であることが分かった。これにより、Li 界面に関しては通常状態で十分な接触が確保されていることが分かった。一方で、圧力を加えることでワールブルグインピーダンスと考えられる低周波側に見られる抵抗の増加が見られた。

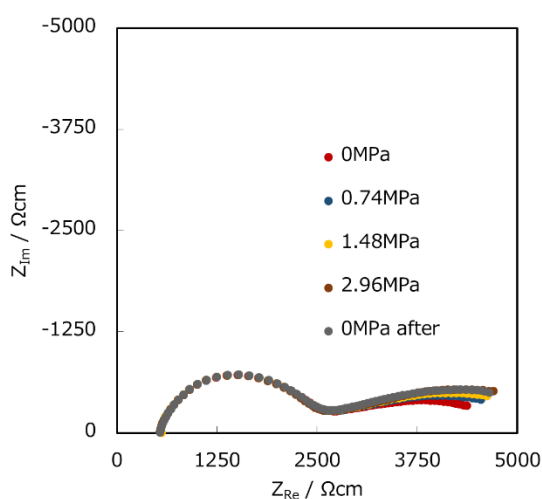


Fig. 3 - 12. Li 対称セルにおける LLZ-GaSr のインピーダンススペクトル

### 3.3.3. LLZ-Ga(Sr or Ca)と金属リチウムの界面抵抗

Fig. 3 - 13 に Li 対称セルを用いて 60 °C で測定した LLZ-Ga(Sr or Ca)と LLZ-Ta のインピーダンススペクトルを示す。LLZ-Ga は他の試料と比べて大きな界面抵抗を示した。アルカリ土類金属元素置換や LLZ の B サイト置換は界面抵抗の減少に効果があると考えられる。アルカリ土類金属元素置換を行ったものは表面の炭酸量が少ないので、これが効いていると考えられる。またアルカリ金属元素置換量が少ない方が、例外はあるものの界面抵抗が小さくなる傾向が見られた。

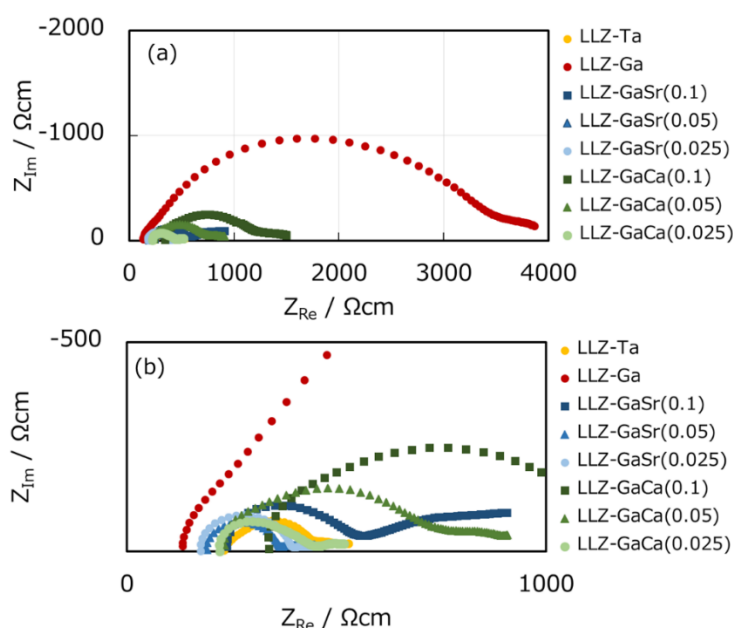


Fig. 3 - 13. Li 対称セル、60 °C における LLZ-Ga(Sr or Ca)と LLZ-Ta のインピーダンススペクトル(a)全体図(b)拡大図

### 3.3.4. LLZ-Ga(Sr or Ca)の充放電特性

Fig. 3 - 14 に Li 対称セル中、60 °C での LLZ-Ga(Sr or Ca)と LLZ-Ta の連続充放電曲線を示す。また、Table 3 - 5 に組成と短絡までのサイクル数をまとめる。サイクルについて、大きな過電圧を示して充放電が停止する、明らかに充放電曲線の形状がいびつになる、過電圧が非常に小さくなった状態で充放電が行われているなどが見られた段階で短絡したと判断した。(a)(b)を見ると、LLZ-Ga は他の試料と比べて過電圧が非常に大きくなった。これはインピーダンス測定の結果とよく一致している。また、25 サイクルで短絡した。一方で、アルカリ土類金属置換したものは過電圧が低く、LLZ-GaCa(0.1)以外はより高い電流密度で充放電できた。このことからアルカリ土類金属元素置換は電気化学特性向上に効果があると考えられる。LLZ-Ta については、過電圧は低いものの 20 サイクルで短絡したので、B サイト置換は短絡抑制に効果がないと考えられる。続いて(c)(d)を見ると、アルカリ土類金属元素置換量が少ないほど過電圧が低く、より高い電流密度でも充放電した。これはインピーダンス測定の界面抵抗の結果と同じ傾向であった。

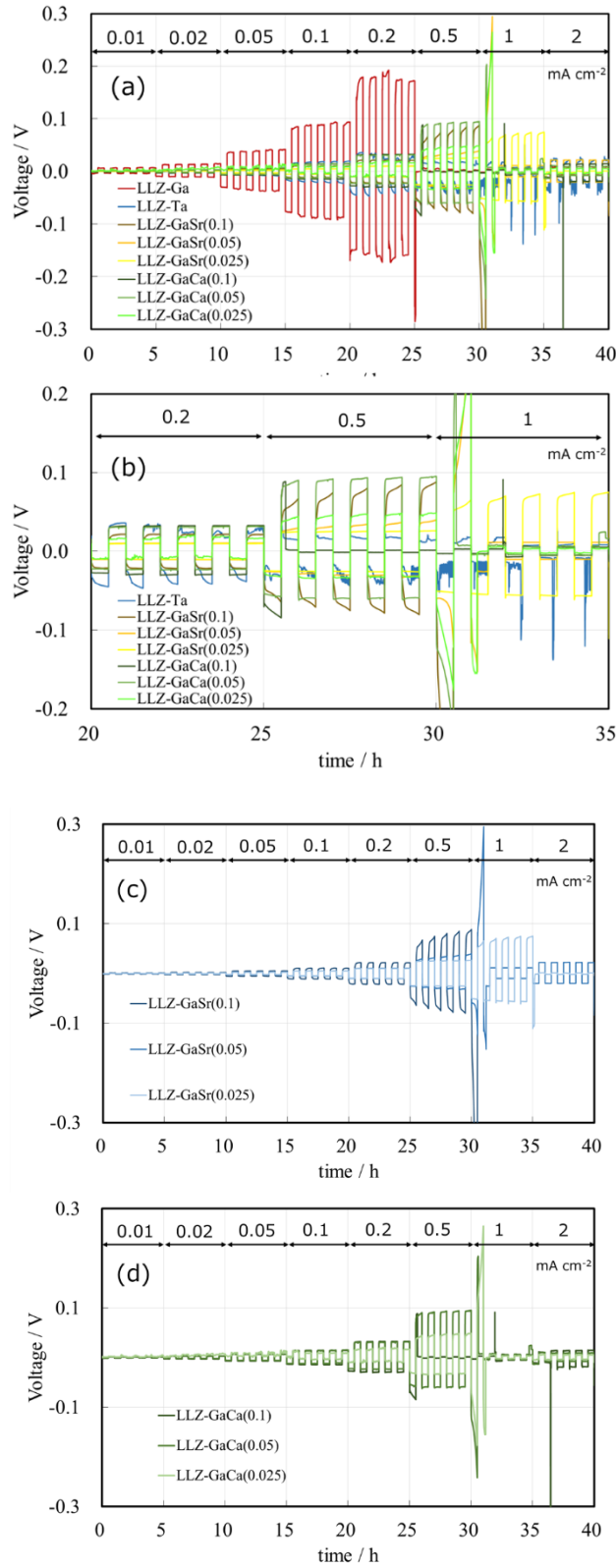


Fig. 3 - 14. LLZ-Ga(Sr or Ca)と LLZ-Ta の連続充放電曲線  
 (a)全体図(b)Ga 抜きの大図(c)Sr 置換のみ(d)Ca 置換のみ

Table 3 - 5. LLZ-Ga(Sr or Ca)、LLZ-Ta とサイクル数

組成	Ga	Ta(0.4)	GaSr(0.1)	GaSr(0.05)	GaSr(0.025)	GaCa(0.1)	GaCa(0.05)	GaCa(0.025)
サイクル数	25	20	30	30	35	25	30	30

# 第4章

## バルク型全固体電池作製に向けた 正極活物質と固体電解質の 複合正極化検討

## 4.1. $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の合成

Fig. 4 - 1 に合成した LLZ-AI の粉末 X 線回折図形を示す。仮焼の段階では  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  や  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LaAlO}_3$  の不純物相ピークが見られた。これは、焼成温度が低いため、より低温で安定な不純物相が生成したと考えられる。本焼では不純物相が消滅し、立方晶ガーネット相が主相として生成した。

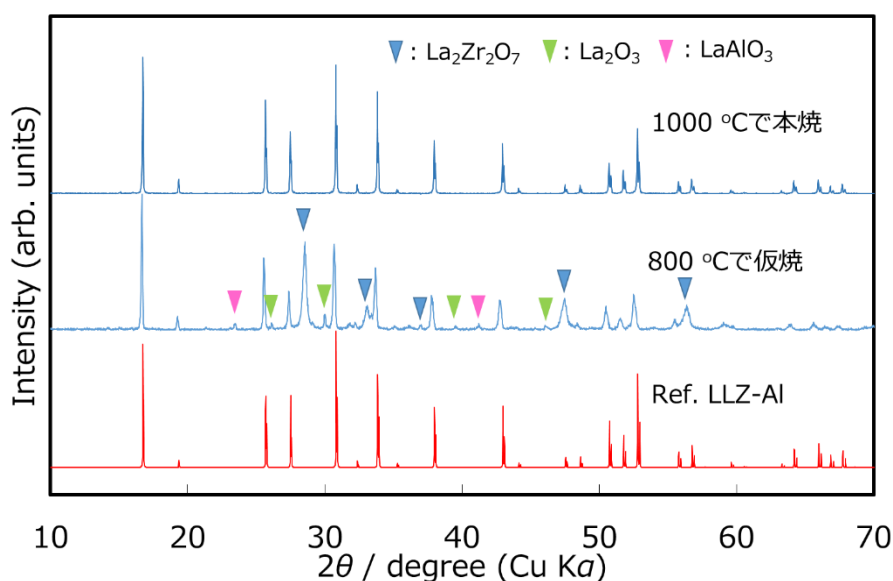


Fig. 4 - 1. 合成した LLZ-AI の X 線回折図形

## 4.2. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}/\text{LiOH}$ 複合電極作製の検討

### 4.2.1. LNMO/LLZ-AI/LiOH の反応性

焼結助剤として加える LiOH と LNMO、LLZ-AI の反応性を評価した。Fig. 4 - 2 に 500 °C で焼成した LNMO/LLZ-AI/LiOH の粉末 X 線回折図形を示す。LiOH の添加なしでも副生成物のピークは見られていたが、LiOH の添加により新たな副生成物のピークが見られた。LiOH の添加により新たな副生成物が生成したと考えられる。これは LNMO もしくは LLZ-AI と LiOH が反応したためか、500 °C で熔融した LiOH が添加なしでも起こっていた反応を促進したためではないかと考えられる。

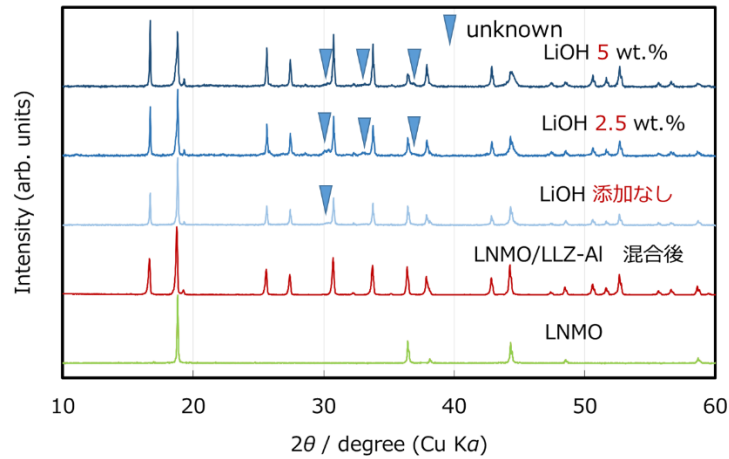


Fig. 4 - 2. 500 °C で焼成した LNMO/LLTO/LiOH の X 線回折図形

#### 4.2.2. LNMO/LLZ-AI/LiOH の焼結性

Fig. 4 - 3 に 500 °C で焼成した LNMO/LLZ-AI/LiOH の破断面 SEM 画像を示す。LiOH を添加した試料では LiOH の添加なしと比べて白い細かい粒子が全体的に付着していた。これは LLZ-AI もしくは LiOH が空気中の水分と反応したものと考えられる。また、添加ありとなしを比べても細かい粒子があることを除いて、あまり変化がなく、粒子同士が接着している様子は見られなかった。そのため、LiOH を添加しても焼結性の向上は見られなかった。

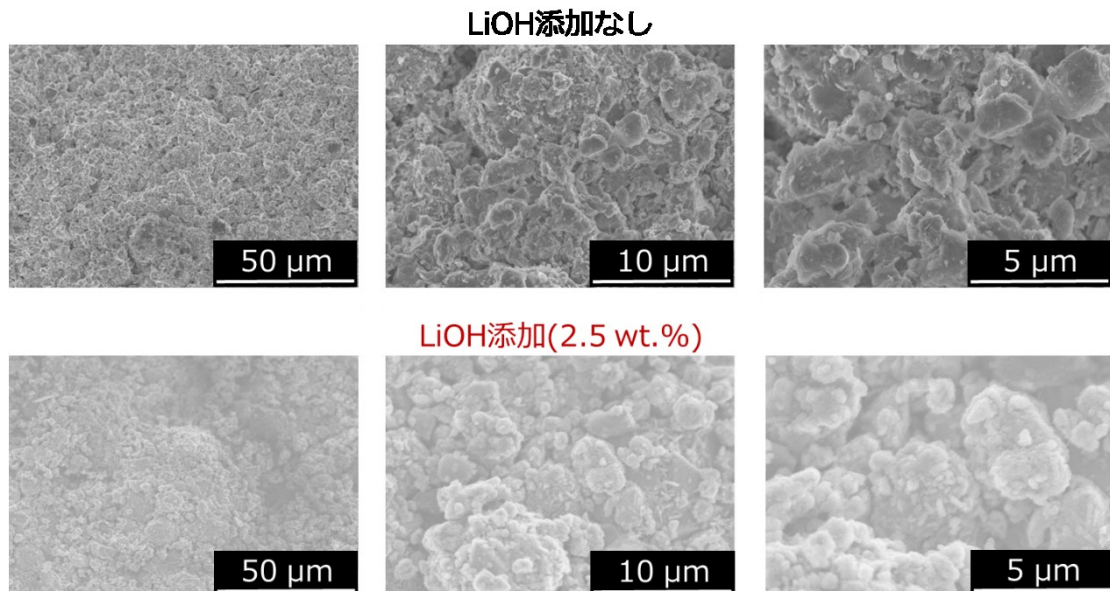


Fig. 4 - 3. 500 °C で焼成した LNMO/LLTO/LiOH の破断面 SEM 画像



### 4.2.3. LNMO/LLZ-Al/LiOH の導電率

Fig. 4 - 4 に Au 対称セルで測定した LNMO/LLZ-Al と Ag 対称セルで測定した LNMO/LLZ-Al/LiOH のインピーダンススペクトルを示す。いずれも 500 °C で焼成を行った。LiOH を添加することで比抵抗が下がる、導電率が向上することが分かった。これについて、SEM 観察では分からなかったが、LiOH の添加により粒子同士の接触性が向上したため、導電率が向上したと考えられる。しかしながら、添加した試料の 60 °C での導電率は約  $2.0 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  と、非常に低い値であり、改善が必要であると考えられる。

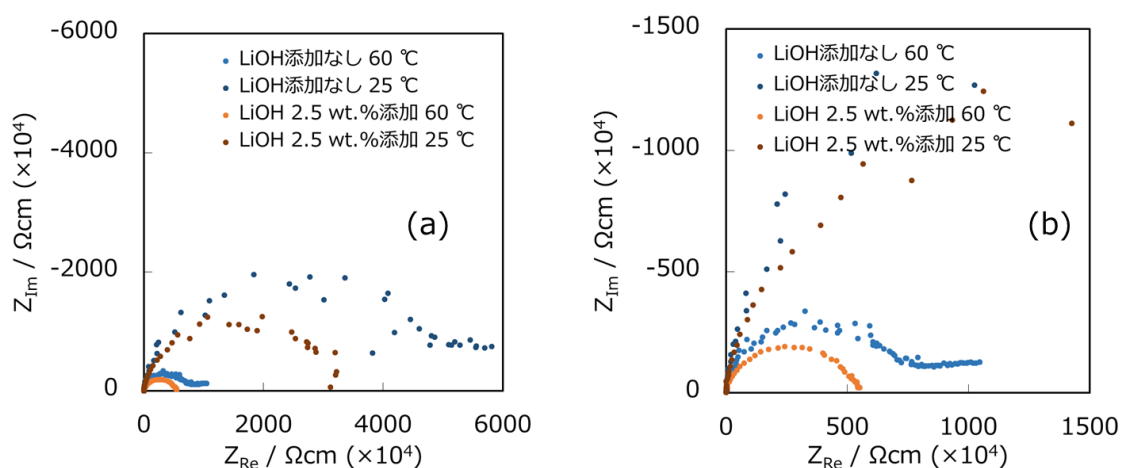


Fig. 4 - 4. 500 °C で焼成を行った LNMO/LLTO/LiOH のインピーダンススペクトル(a)全体図(b)拡大図

## 4.3. LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>/ La<sub>0.57</sub>Li<sub>0.29</sub>TiO<sub>3</sub> 複合電極作製の検討

### 4.3.1. LNMO/LLTO の反応性

Fig. 4 - 5 に焼成した LNMO/LLTO の粉末 X 線回折図形を示す。800 °C までは X 線回折図形に変化がほぼ見られなかった。900 °C 以降もわずかに副生成物のものと思われるピークが見られるものの、回折図形は大きく変化しなかった。このことから、LNMO/LLTO は 1000 °C までの焼成に関しては安定であると考えられる。

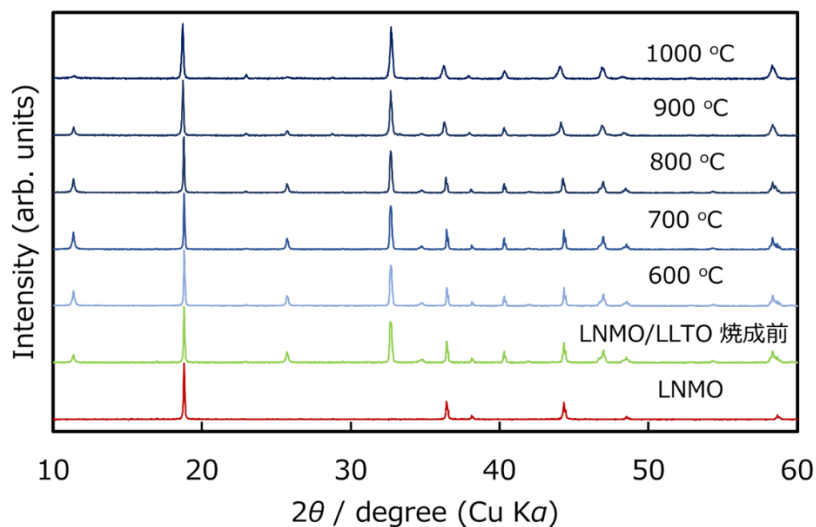


Fig. 4 - 5. LNMO/LLTO の X 線回折図形

#### 4.3.2. LNMO/LLTO の焼成温度と格子定数

Fig. 4 - 6 に焼成した LNMO/LLTO の LNMO, LLTO それぞれの格子定数を示す。LNMO の格子定数について、700 °C までは変化が見られなかった。800 °C 以上では格子定数の増加が見られた。また LLTO の格子定数については、800 °C までは変化が見られなかったが 900 °C 以降で格子定数の変化が見られた。これについて、X 線回折図形は大きく変化していないことと併せて考えると、LNMO から LLTO に対して Li が拡散したため格子定数の変化が起こったと考えられる。

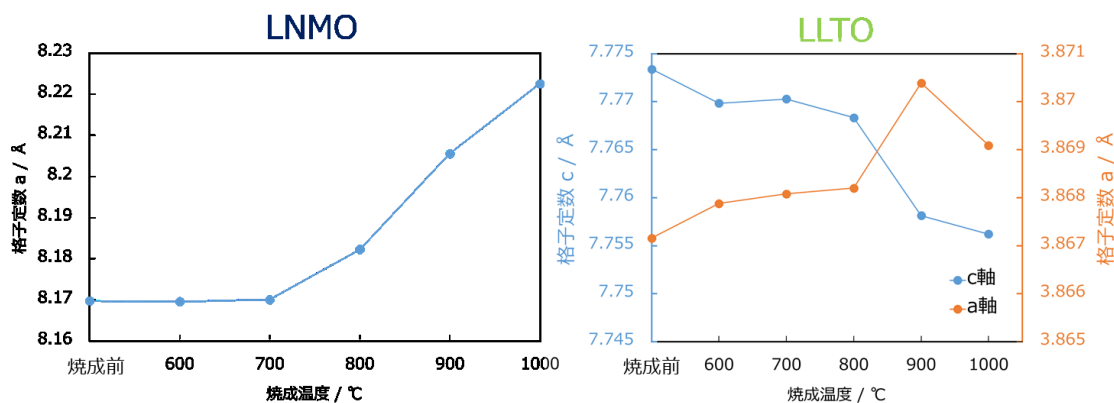


Fig. 4 - 6. 異なる焼成温度における LNMO, と LLTO の格子定数

#### 4.3.3. LNMO/LLTO の焼結性

Fig. 4 - 7 に焼成した LNMO/LLTO の破断面 SEM 画像を示す。800 °C においてはそれぞれの粒子がくっきり見えており、粒子同士が接着している様子も見られないため、800 °C ではあまり焼結は進行していないと考えられる。900 °C 以降については粒子の形状がくっ

きり見える部分はあるものの、一部が平らかつ粒子同士が接着している部分が見られた。そして、1000 °C においてはより顕著に接着している様子が見られた。これらのことから、900 °C 以上で焼結が進行していると考えられる。

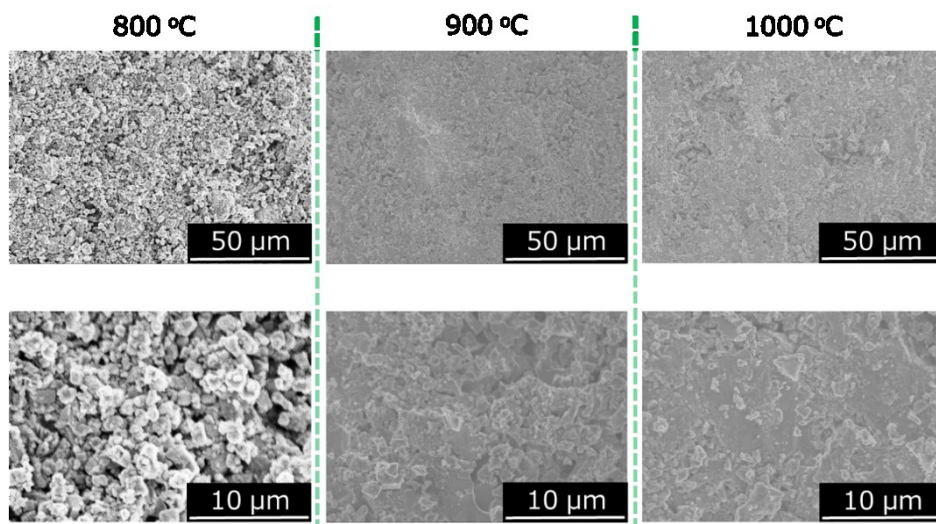


Fig. 4 - 7. LNMO/LLTO の破断面 SEM 画像

#### 4.3.4. LNMO/LLTO の元素分布

Fig. 4 - 8 に 1000 °C で焼成した LNMO/LLTO の EDX マッピングを示す。EDX マッピングについて、SEM 画像の白い部分に La と Ti、黒い部分には Mn と Ni が偏って存在していることが分かった。このことから、白い部分は LLTO、黒い部分は LNMO が存在していることが分かる。また、EDX マッピングの結果からは、それぞれの構成元素がもう一方に拡散している様子は見られなかった。続いて、Fig. 4 - 9 に 1000 °C で焼成した LNMO/LLTO の断面 SEM 画像と構成元素のラインプロファイルを示す。赤い矢印の方向に掃引を行い、黄色い点で測定を行った。白い部分は La と Ti、黒い部分は Mn と Ni が高い濃度であることが確認できた。しかしながら、黒い部分には La や Ti も一定濃度存在していることから、LNMO 中に LLTO の La や Ti が拡散している可能性が示唆された。

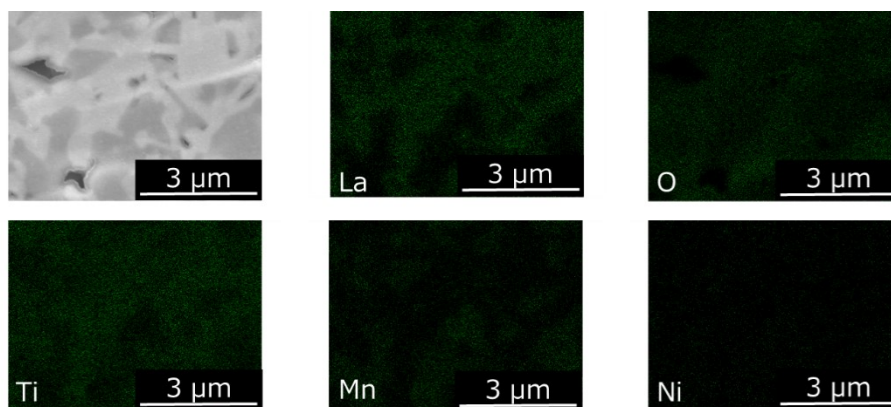


Fig. 4 - 8. 1000 °C で焼成した LNMO/LLTO の EDX マッピング

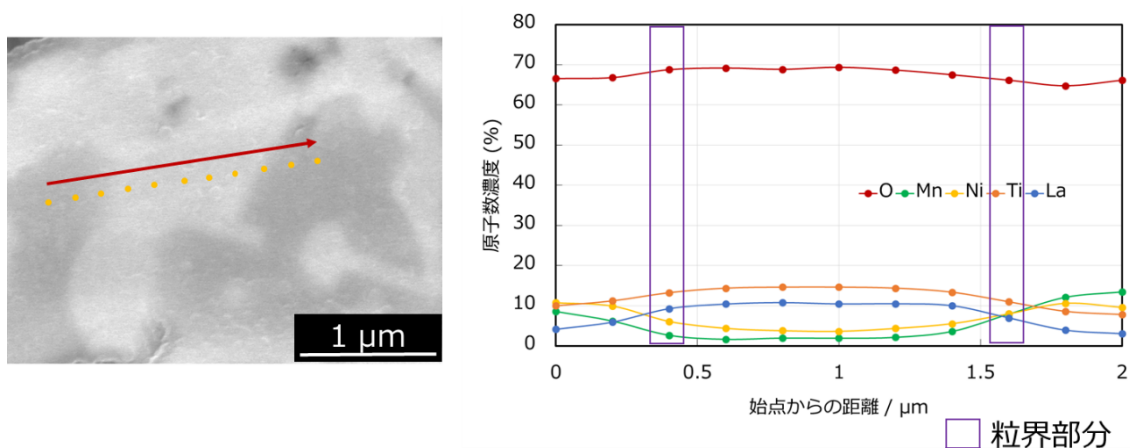


Fig. 4 - 9. 1000 °C で焼成した LNMO/LLTO の断面 SEM 画像と構成元素のラインプロファイル

#### 4.3.5. LNMO/LLTO の導電率

Fig. 4 - 10 に 900 °C で焼成した LNMO/LLTO のインピーダンススペクトルを示す。LNMO/LLZ-Al については 500 °C で焼成を行ったものを測定に用いた。測定に関して、LNMO/LLZ-Al は Au 電極、LNMO/LLTO は Ag 電極で測定を行った。LNMO/LLTO は LNMO/LLZ-Al よりも数桁高いイオン導電率を示した。イオン導電率は 60 °C において約  $3.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  と LNMO/LLZ-Al と比べてかなり良好な値を示した。これは LNMO/LLZ-Al と異なり、LNMO と LLTO が分解されない状態で熱によって接合されたためであると考えられる。

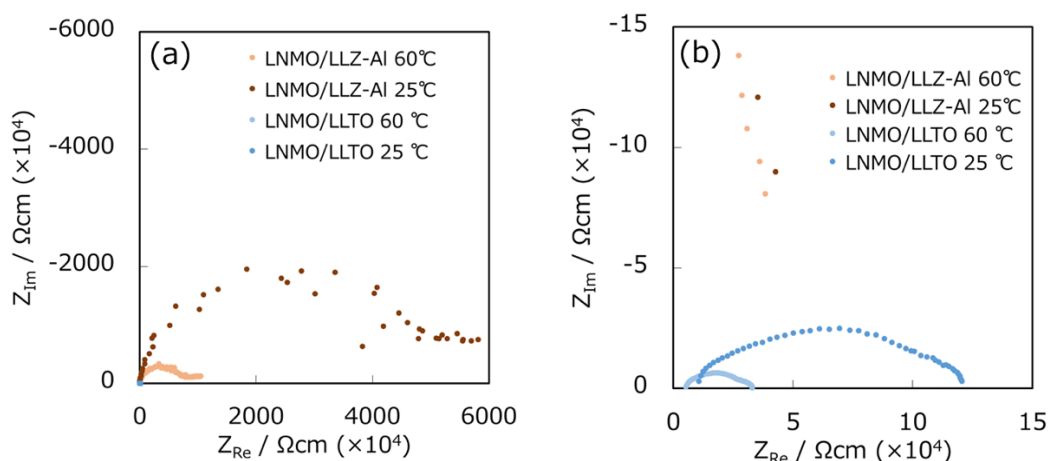


Fig. 4 - 10. 900 °C で焼成した LNMO/LLTO のインピーダンススペクトル

#### 4.3.6. PVA に対する LNMO/LLTO の安定性

複合材の成型性確保のために導入した Poly Vinyl alcohol(PVA)と LNMO、LLTO の反応性評価を行った。Fig. 4 - 11 に PVA を導入し 900 °C で焼成した LNMO/LLTO の粉末 X 線回折図形を示す。PVA2 は PVA を 2 wt.%, PVA10 は 10 wt.%溶解させた水溶液を示す。結果について、PVA を導入して焼成したとしても大気中で焼成した場合は X 線回折図形に差異は見られなかった。このため、PVA に対して、LNMO/LLTO は大気中で安定であると考えられる。すなわち、PVA は大気中の酸素と反応して分解されていると考えられる。しかしながら、Ar 中で焼成した場合には、X 線回折図形が大きく異なった。そのため、PVA に対して、LNMO/LLTO は Ar 中では不安定であると考えられる。おそらく、PVA が分解される際に酸素が存在しないため、LNMO と LLTO を還元していると考えられる。

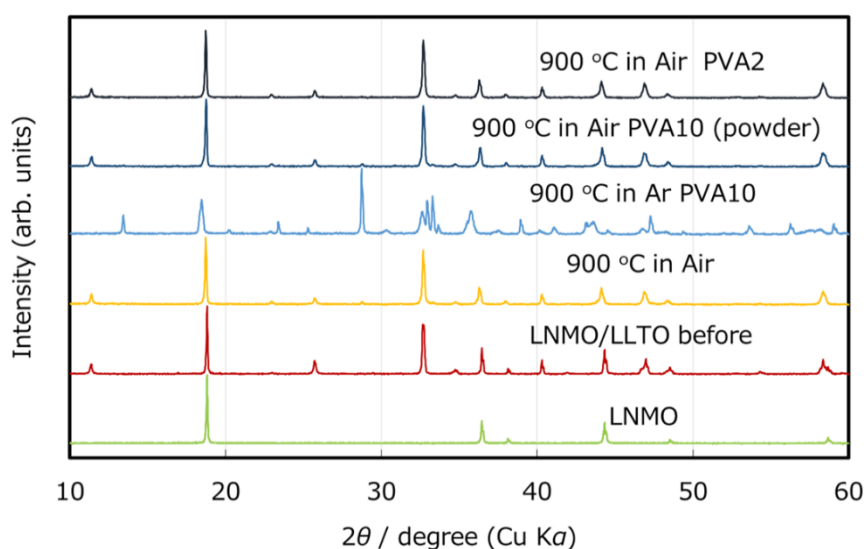


Fig. 4 - 11. PVA を導入し焼成した LNMO/LLTO の X 線回折図形

#### 4.3.7. PVA の導入と LNMO/LLTO の導電率

Fig. 4 - 12 に PVA を導入し 900 °C で焼成した LNMO/LLTO のインピーダンススペクトルを示す。測定に関してはすべて銀電極で行った。PVA を導入した試料は、PVA を導入しなかった試料と比べて、導電率が低くなった。PVA の分解により空孔ができて焼結性が低下したことが原因であると考えられる。

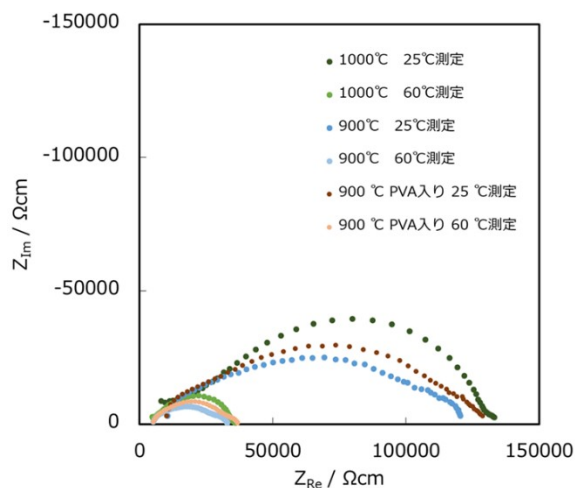


Fig. 4 - 12. PVA を導入し焼成した LNMO/LLTO のインピーダンススペクトル

#### 4.3.8. LNMO/LLTO/LPO の安定性

Fig. 4 - 13 に LPO を導入し焼成した LNMO/LLTO の粉末 X 線回折図形を示す。X 線回折図形において、LPO の有無による差異は見られなかった。そのため、LPO に対して、LNMO/LLTO は安定であると考えられる。

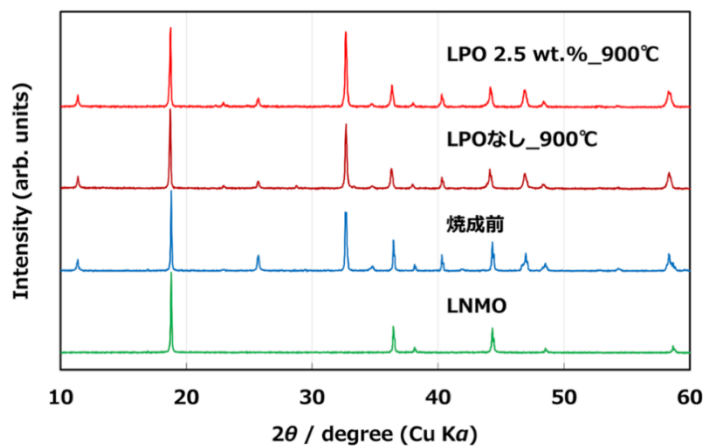


Fig. 4 - 13. LPO を導入し焼成した LNMO/LLTO の X 線回折図形



#### 4.3.9. LNMO/LLTO/LPO の導電率

Fig. 4 - 14 に LPO を導入し焼成した LNMO/LLTO のインピーダンススペクトルを示す。測定は Ag 電極を用いて行った。LPO を導入することによって、導電率は低下した。LPO の導入により焼結性は向上したが X 線では分からない量の副生成物が生成したため、導電率が低下したのではないかと考えられる。

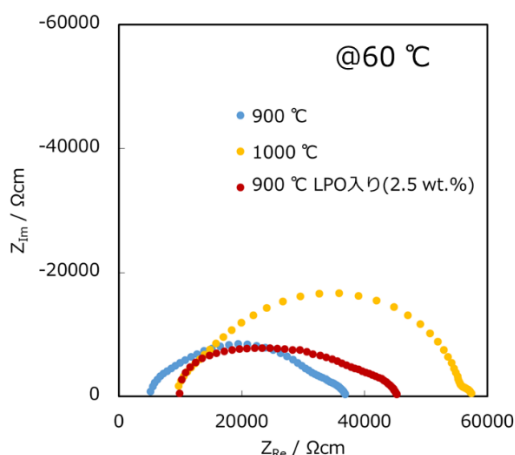


Fig. 4 - 14. LPO を導入し焼成した LNMO/LLTO のインピーダンススペクトル

#### 4.3.10. (LNMO/LLTO/(LPO))/電解液/Li セルの導電率・充放電測定

Fig. 4 - 15, 16 に(LNMO/LLTO/(LPO))/電解液/Li セルのインピーダンススペクトルと 1st サイクル目の充放電曲線を示す。測定は 25 °C で行った。インピーダンススペクトルについて、低周波側の円弧を外挿すると、1000 °C で焼成した試料は対称セルでの測定と同様に低い導電率であった。LPO を導入したものとしなかったものについて、900 °C 焼成を行ったものの導電率はほとんど変わらなかった。充放電測定について、LPO を導入しなかったものは充電カーブが大きく乱れており、放電もできなかった。そのため LPO を導入しなかったものは正極として機能しなかったと考えられる。LPO を導入したものについては、充電と放電の挙動が見られた。そのため、LPO を導入したものは正極として機能したと考えられる。LPO によって焼結性が高められたためと考えられる。しかしながら、本来の LNMO のプラトーは見られなかった。これは格子定数変化に見られるように、LNMO の構造変化によると考えられる。

続いて、Fig. 4 - 17 に充放電後の複合正極の破断面 SEM 画像を示す。この SEM 画像より複合正極の厚みを測定すると、LPO を導入したものとしなかったもの共に、厚さは 160 ~ 170  $\mu\text{m}$  ほどであった。また、拡大図を見ると LPO を入れたものは一部の粒子の空隙が埋められている様子が見られた。LPO によって粒子の接合が進行したと考えられる。

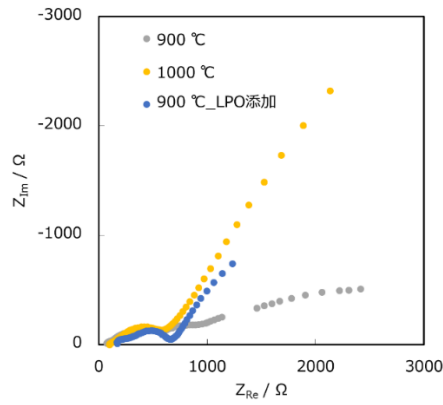


Fig. 4 - 15. (LNMO/LLTO/(LPO))/電解液/Liセルのインピーダンススペクトル

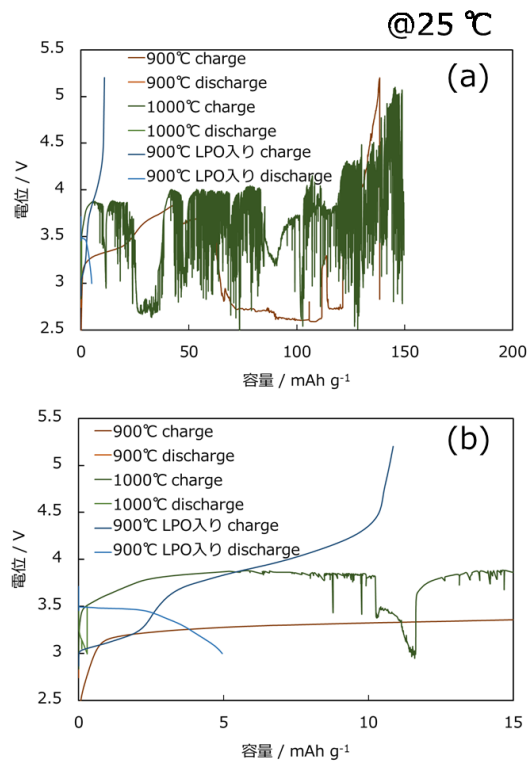


Fig. 4 - 16. (LNMO/LLTO/(LPO))/電解液/Liセルの充放電曲線  
(a)全体図(b)拡大図



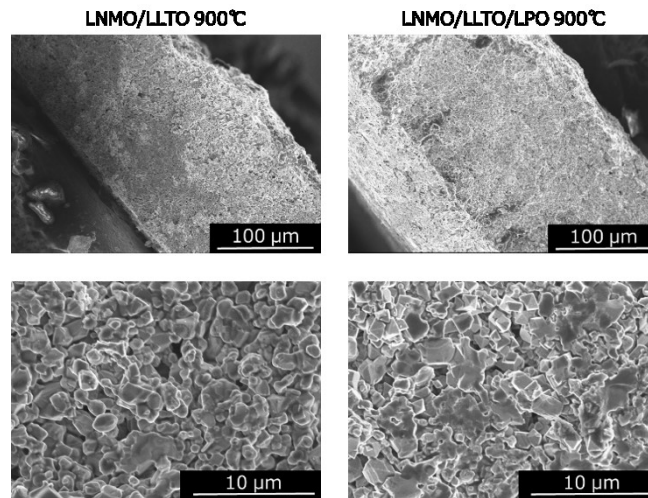


Fig. 4 - 17. 充放電後の複合正極の破断面 SEM 画像

#### 4.3.11. (LNMO/LLTO/(LPO))/PEO/Li セルの充放電測定

Fig. 4 - 18 に(LNMO/LLTO/(LPO))/PEO/Li セルの 3 サイクル目までの充放電曲線を示す。1 サイクル目では、液系電池と同様の充電カーブと放電カーブが見られ、充電容量は約 25 mAh g<sup>-1</sup>、放電容量は約 6 mAh g<sup>-1</sup>であった。充電では 5 V にプラトーが見られた。過電圧のため高くなっているが、LNMO の充電プラトーであると考えられる。放電については明確なプラトーが確認できなかった。また、クーロン効率は 23.7%であった。充電時に PEO の分解にもエネルギーが使われたため、このような低い値になったと考えられる。

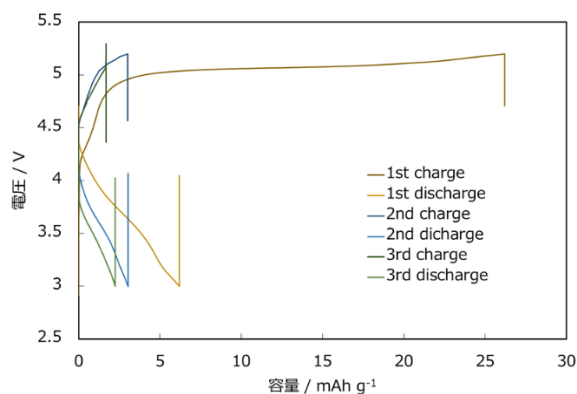


Fig. 4 - 18. (LNMO/LLTO/(LPO))/PEO/Li セルの充放電測定結果

## 4.4. LiCoMnO<sub>4</sub>/ La<sub>0.57</sub>Li<sub>0.29</sub>TiO<sub>3</sub> 複合電極作製の検討

### 4.4.1. LCMO/LLTO の反応性

Fig. 4 - 19 に焼成した LCMO/LLTO の粉末 X 線回折図形を示す。700 °C の焼成では反応が見られなかった。800 °C 以上の焼成で LCMO や LLTO のピークシフト、副生成物である

層状ペロブスカイト  $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  のピークが見られた。そのため、LCMO と LLTO は反応していると考えられる。これについて、LNMO のときと同様、LCMO から LLTO に対して Li が拡散していると考えられる。

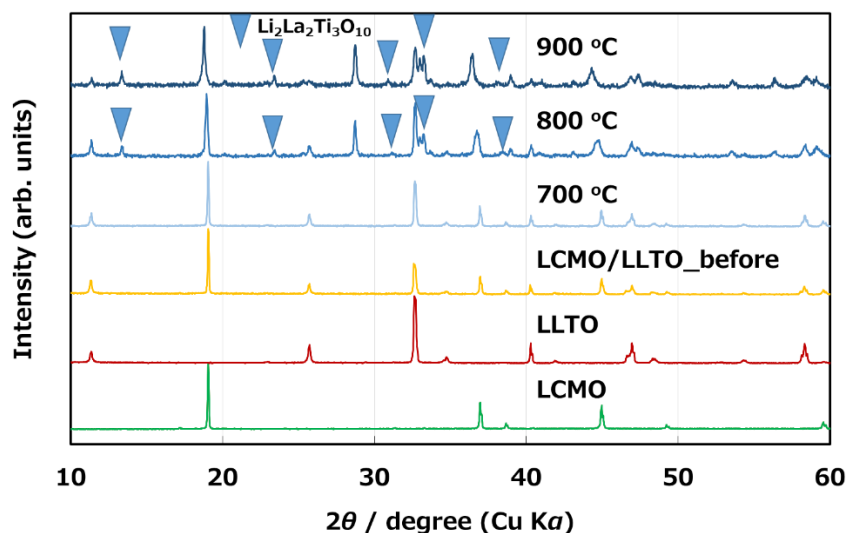


Fig. 4 - 19. 焼成した LCMO/LLTO の X 線回折図形

#### 4.4.2. LCMO/LLTO の元素分布

Fig. 4 - 20 に 900 °C で焼成した LCMO/LLTO の EDX マッピングを示す。白い部分のところに、La と Ti、黒い部分のところに Mn と Co が偏在していることが分かった。このことから、白い部分は LLTO、黒い部分は LCMO 由来の物質であると考えられる。加えて、La と Ti が偏在している部分には Mn や Co も存在していることが分かる。このことから LCMO から LLTO に対して元素が拡散している可能性が示唆された。

続いて、Fig. 4 - 21 に 900 °C で焼成した LCMO/LLTO の断面 SEM 画像と構成元素のラインプロファイルを示す。赤い矢印の方向に掃引し、黄色い点で測定を行った。ラインプロファイルを見ると、界面部分に Co が偏析している様子が見られた。XRD 測定の結果と合わせて考えると、LCMO から LLTO に向けて、Li だけでなく Co も拡散している可能性が示唆された。

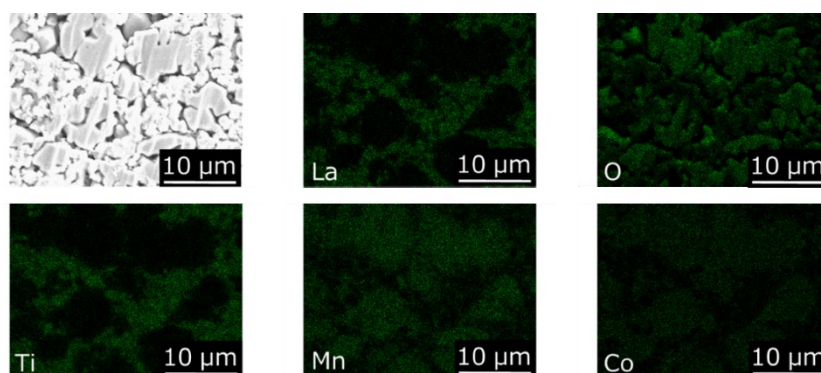


Fig. 4 - 20. 900 °C で焼成した LCMO/LLTO の EDX マッピング

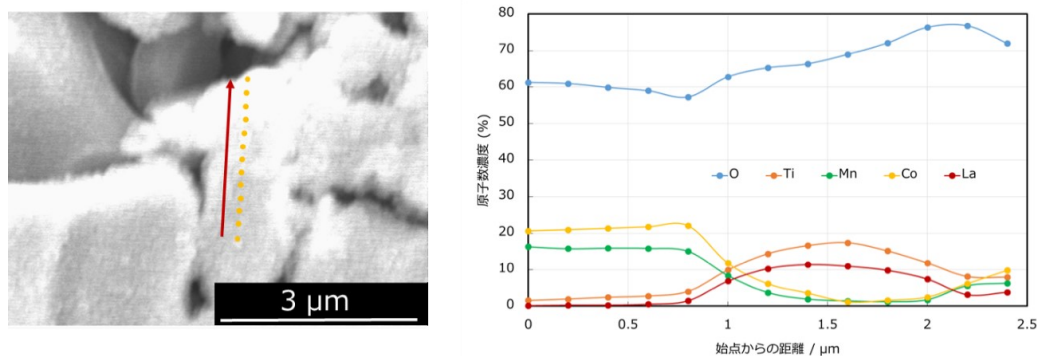


Fig. 4 - 21. 900 °C で焼成した LCMO/LLTO の断面 SEM 画像と構成元素のラインプロファイル

## 4.5. LiCoO<sub>2</sub>/ La<sub>0.57</sub>Li<sub>0.29</sub>TiO<sub>3</sub> 複合電極作製の検討

### 4.5.1. LCO/LLTO の反応性

Fig. 4 - 22 に焼成した LCO/LLTO の粉末 X 線回折図形を示す。800 °C においては LCO と LLTO の反応は見られなかったが 900 °C では新たなピークが見られた。そのため LCO/LLTO は 800 °C までは安定であると考えられる。Yinan らの報告によると、700 °C では XRD 測定では反応は見られていない[42]。そのことから考えると、800 °C で安定であることは十分考えられる。

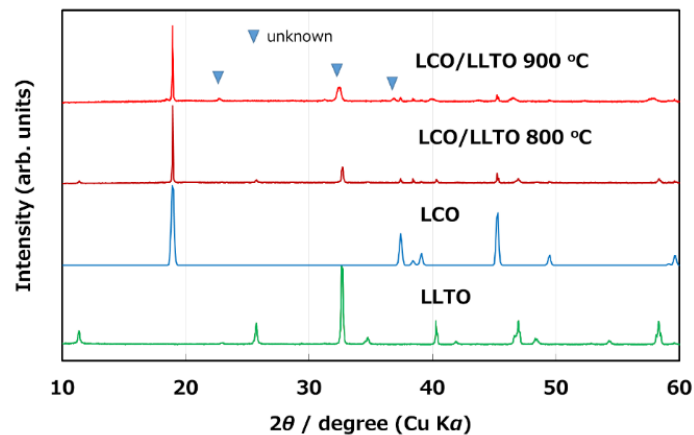


Fig. 4 - 22. 焼成した LCMO/LLTO の X 線回折図形

#### 4.5.2. LCO/LLTO の元素分布

Fig. 4 - 23 に 900 °C で焼成した LCO/LLTO の EDX マッピングを示す。黒い部分には Co、すきまと白い部分には La と Ti が偏在している。このことから、黒い部分は LCO、白い部分は LLTO 由来の物質が存在していることが分かった。また、La や Ti が偏在しているところに Co もわずかに存在しているため、LCO から LLTO に元素が拡散している可能性が示唆された。

続いて、Fig. 4 - 24 に 900 °C で焼成した LCO/LLTO の断面 SEM 画像と構成元素のラインプロファイルを示す。赤い矢印の方向に掃引し、黄色い点で測定を行った。La と Ti が多く存在している部分に Co が存在していることが分かる。そのため、LCO から LLTO に Co が拡散していると考えられる。

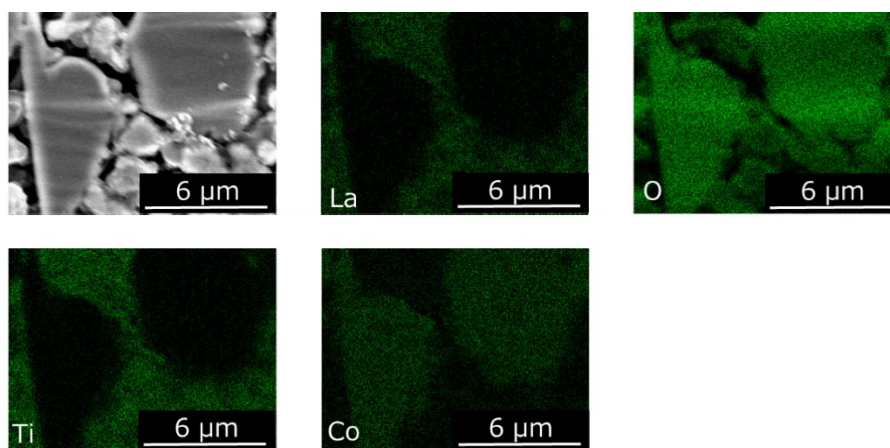


Fig. 4 - 23. 900 °C で焼成した LCO/LLTO の EDX マッピング

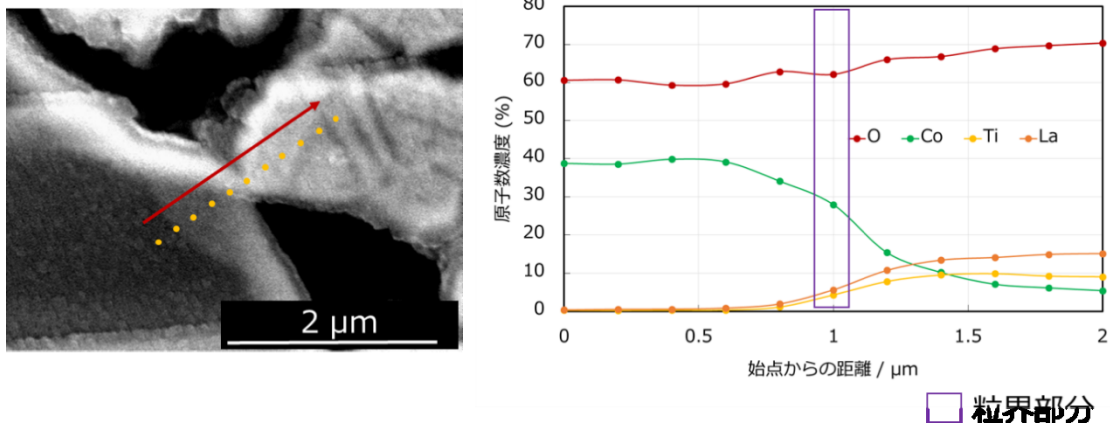


Fig. 4 - 24. 900 °C で焼成した LCMO/LLTO の断面 SEM 画像と  
構成元素のラインプロファイル

#### 4.6. $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3/(\text{Li}_3\text{PO}_4 \text{ or } \text{Li}_{6.25}\text{Ga}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12})$ の反応性評価

##### 4.6.1. LLTO/LPO の反応性

Fig. 4 - 25 に焼成した LLTO/LPO の粉末 X 線回折図形を示す。1000 °C までの焼成において LPO のピークシフト以外は X 線回折図形に変化は見られなかった。LPO のピークシフトについては、空間群の変化( $Pnm2_1 \rightarrow Pmnb$ )が起こり、 $\gamma$  相に相転移したためと考えられる [43]。よって、ピークシフトはあるものの、LLTO/LPO は安定であると考えられる。

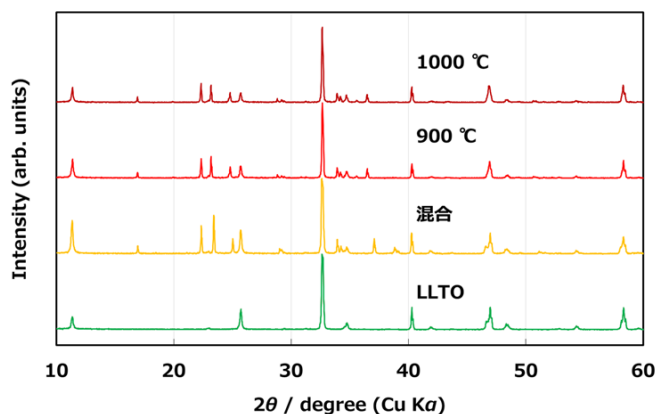


Fig. 4 - 25. 焼成した LLTO/LPO の X 線回折図形

##### 4.6.2. LLTO/LLZ-Ga の反応性

Fig. 4 - 26 に焼成した LLTO/LLZ-Ga の粉末 X 線回折図形を示す。900 °C 焼成の段階で、X 線回折図形に大きく変化が見られた。また、副生成物である  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  や  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  のピークが見られた。このことから、LLTO/LLZ-Ga は不安定であることが分かった。LLZ-Ga は組成中の Li 量が多いため、分解しやすいと考えられる。

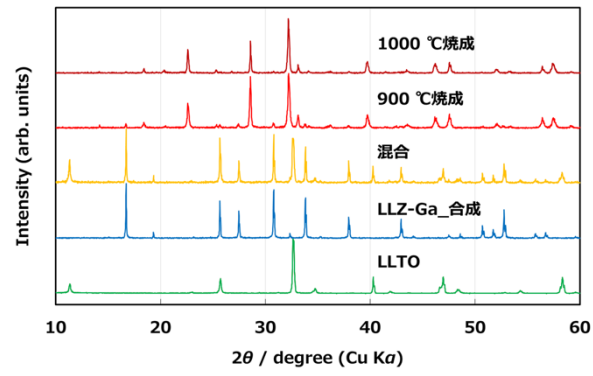


Fig. 4 - 26. 焼成した LLTO/LLZ-Ga の X 線回折図形

# 第 5 章

## 考察および総括



本研究ではガーネット型固体電解質 LLZ-Ga の焼結性、電気化学特性におよぼすアルカリ土類金属元素の影響について調べることで、Sr 置換による焼結性、電気化学特性向上の要因を調べた。また、バルク型全固体電池の作製に向けて、反応性と焼結性、電気化学特性の観点で、LNMO/LLZ-Al の低温焼結、LNMO/LLTO の検討を行った。また、LLTO の正極への利用可能性の検討として、LLTO に対する LCMO と LCO、LLZ-Ga と LPO の反応性を検討した。得られた知見を以下に示す。

## ガーネット型固体電解質の焼結性、電気化学特性におよぼすアルカリ土類金属元素置換の影響

### 結果のまとめ

LLZ-Ga(Sr or Ca)( $x = 0 \sim 0.1$ )は焼成温度 1000 °C において、立方晶ガーネット相が主相として生成することが明らかになった。LLZ-GaCa は 800 ~ 950 °C の焼成においては正方晶ガーネット相と立方晶ガーネット相の混相になった。LLZ-GaCa は一部 Ca が固溶しなかった。LLZ-GaCa は正方晶の混相ではあるが、アルカリ土類金属元素置換はより低温で焼成した際の相対密度を向上させた。また、アルカリ土類金属元素置換により、粒成長や空孔の減少も起こった。これらより、アルカリ土類金属元素置換は LLZ-Ga の焼結性を向上させることが分かった。アルカリ土類金属元素置換は表面の炭酸塩を減少させた。

Ca 置換によって LLZ-Ga の導電率は低下した。しかしながら、活性化エネルギーに大きな変化は見られなかった。このことから、導電率低下は不純物相によるものと考えられる。Li との界面抵抗について、圧力は関与しなかった。アルカリ土類金属元素の置換によって、界面抵抗は減少した。加えて、置換量が少ないものほど界面抵抗は小さくなった。充放電測定に関して、アルカリ土類金属元素を置換することで過電圧の減少とサイクル特性の向上が見られた。これらのことより、アルカリ土類金属元素置換は、Li との界面に関する電気化学特性を向上させることが分かった。

### 今後の課題・改善点

今回の実験により、アルカリ土類金属元素置換が焼結性や電気化学特性を向上させることが分かったが、不純物相や異種元素の置換、固容量との関係は分かっていない。不純物相について、今回合成を行った LLZ-Ga(Sr or Ca)は、Sr は仕込み組成どおりに固溶しているが、Ca は一部固溶しておらず不純物相として残っている。そのため、Sr 置換と Ca 置換の差異が正確につかめない状態となっている。今後としては Ca 置換の合成条件の見直しやさらなる少量置換( $x = 0.025$  未満)によって Ca が全量固溶した LLZ-GaCa を合成し、Sr 置換と比較する必要がある。また、固容量について、置換量と電気化学特性に相関があるのに対して、焼結性や構造的な面での差異が見られなかった。合成試料の表面状態や表面構造が電気化学特性に大きく関与していると考えられるので、今後、表面の状態や構造をより詳細に調べる必要があると考える。



今回の実験において、表面の解析を行ったが、Li/LLZ との界面についての解析には踏み込めなかった。電気化学特性と表面構造の関係をより明らかにするためにもこの実験は必要であると考え。LLZ に Li を薄く蒸着した後、エッチングしながら測定を行うことで、Li/LLZ 界面の情報を取得できるのではないかと考えられる。

また、比較として合成、評価した B サイト置換 LLZ である LLZ-Ta について、界面抵抗が非常に低かった。この LLZ-Ta にアルカリ土類金属元素置換を行うことで、B サイト置換 LLZ にも効果があるのか、検証する必要がある。

## バルク型全固体電池作製に向けた正極活物質と固体電解質の複合正極化検討

### 結果のまとめ

LNMO/LLZ-Al/LiOH について、LiOH による低温焼結はできなかった。しかしながら LiOH の添加により導電率の向上が見られた。

LNMO/LLTO について、1000 °C までの焼成では反応がほぼ見られなかった。格子定数は 900 °C から変化が見られた。そして、900 °C から焼結が進行している様子が見られた。また、導電率は LNMO/LLZ-Al と比べて数桁高い値となり、60 °C で約  $3.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  であった。大気中での焼成において PVA に対して安定であった。しかしながら、わずかに導電率の低下が見られた。また、LPO の導入に対しても LNMO/LLTO は安定であったが、導電率の低下が見られた。充放電測定について、電解液もしくは PEO の両方において LPO を用いたものは充放電可能であった。

LCMO/LLTO について、800 °C の段階で副反応が見られた。LCO/LLTO について、900 °C で副反応が見られた。そして、LLTO への Co の拡散が見られた。LLTO/LPO について、LPO のピークシフトが見られたものの、1000 °C でも安定であった。LLTO/LLZ-Ga について、900 °C の段階で副生成物が多く見られたため、不安定であった。

### 今後の課題・改善点

LNMO/LLZ-Al について、LiNO<sub>3</sub> などさらに融点の低い添加物を用いての焼結を試みる必要があると考える。LLZ は固体電解質層を担うのに有望な電解質なので、正極層にもこれを用いることが出来れば、反応性の検討や異種物質の界面の減少につながる。そのため、検討の意義は大いにあると考える。

LNMO/LLTO について、今回の実験では正極材と固体電解質の体積比や粒径など、正極の性能に大きく影響を与えるパラメーターを評価していない。LNMO/LLTO が正極として機能することが分かったので、これらのパラメーターを最適化することで、正極機能の向上が見込まれる。また、LNMO/LLTO の反応性をある程度評価したものの、詳細については分かっていない。そのため、レーザー蒸着やスパッタリング法を用いての理想界面作製、XPS や TEM を用いての詳細な反応性評価が必要である。また、今回の実験において、作製の容易さから Ag 電極を選択したが、Ag は Li と反応しやすい。反応電位から考えると反応してい

る可能性は低い[44]、考えられる以上、その可能性は排除しなければならない。そこで Au 電極を用いて測定を行い、評価する必要がある。

LCMO/LLTO と LCO/LLTO について、反応性は検討したものの、焼結性や電気化学特性は評価していない。この中で LCMO/LLTO については、先行研究がほぼない組み合わせである。高電位正極である LCMO を用いることが出来れば、電池の高エネルギー密度化につながるので、検討する余地は大いにあると考えられる。

## 参考文献

- [1] NEDO、二次電池技術開発ロードマップ、(2013)
- [2] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto and A. Mitsui, *Nat. Mater.*, 10, 682 (2011).
- [3] H. Yamane, Masatoshi Shibata, Y. Shimane, T. Junke, Y. Seino, S. Adams, K. Minami, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, 178, 1163 (2007).
- [4] Yuki Kato, Satoshi Hori, Toshiya Saito, Kota Suzuki, Masaaki Hirayama, Akio Mitsui, Masao Yonemura, Hideki Iba and Ryoji Kanno, *Nat. Energy*, 1, 16030 (2016).
- [5] Olaf Reckeweg, Björn Blaschkowski and Thomas Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 638, 2081-2086 (2012).
- [6] Naoto Tanibata, Shuta Takimoto, Koki Nakano, Hayami Takeda, Masanobu Nakayama, and Hirofumi Sumi, *ACS Mater. Lett.* 2, 880–886 (2020).
- [7] Sangryun Kim, Hiroyuki Oguchi, Naoki Toyama, Toyoto Sato, Shigeyuki Takagi, Toshiya Otomo, Dorai Arunkumar, Naoaki Kuwata, Junichi Kawamura and Shin-ichi Orimo, *Nat. Commun.*, 10, 1081 (2019).
- [8] Y. Inaguma, L.Q. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta and M. Wakihara, *Solid State Commun.* 86, 689 (1993).
- [9] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka and G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 590 (1989).
- [10] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 7778 (2007).
- [11] Jaegyeom Kim, Juhyun Kim, Maxim Avdeev, Hoseop Yun and Seung-Joo Kim, *J. Mater. Chem. A*, 6, 22478-22482 (2018).
- [12] C. A. Geiger, E. Alekseev, B. Lazic, M. Fisch, T. Armbruster, R. Langner, M. Fechtelkord, N. Kim, T. Pettke, W. Weppner, *Inorg. Chem.*, 50, 1089-1097 (2011).
- [13] S. Toda, K. Ishiguro, Y. Shimonishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi, *Solid State Ionics*, 233, 102-106 (2013).
- [14] J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, J. Akimoto, *J. Solid State Chem.*, 182, 2046-2052 (2009).
- [15] J. Awaka, A. Takashima, K. Kataoka, N. Kijima, Y. Idemoto, J. Akimoto, *Chem. Lett.*, 40, 60-62 (2011).
- [16] Y. Matsuda, M. Matsui, N. Imanishi, *Netsu. Sokutei.*, 42 (2), 62-68 (2015).
- [17] 坂元希美枝、三重大学修士論文、(平成 26 年度)。
- [18] J.L. Allen, J. Wolfenstine, E. Rangasamy, J. Sakamoto, *J. Power Sources*, 206, 315 (2012).
- [19] Narayanasamy Janani, C. Deviannapoorani, L. Dhivya and Ramaswamy Murugan, *RSC Adv.*, 4, 51228-51238 (2014).
- [20] Fan Deng, Yongmin Wu, Weiping Tang, Shufeng Song, Zhaoyin Wen, Masashi Kotobuki, Li

- Lu, Jianyao Yao, Ning Hu and Janina Molenda. *Solid State Ionics*, 342, 115063 (2019).
- [21] Sanoop Palakkathodi Kammampata, Rajendra Hongahally Basappa, Tomoko Ito, Hirotooshi Yamada and Venkataraman Thangadurai. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2, 1765–1773 (2019).
- [22] Asma Sharafi, Eric Kazyak, Andrew L. Davis, Seungho Yu, Travis Thompson, Donald J. Siegel, Neil P. Dasgupta and Jeff Sakamoto, *Chem. Mater.*, 29, 7961–7968 (2017).
- [23] Y. Matsuda, A. Sakaida, K. Sugimoto, D. Mori, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi, *Solid State Ionics*, 311, 69 (2017).
- [24] D. Mori, K. Sugimoto, Y. Matsuda, K. Ohmori, T. Katsumata, S. Taminato, Y. Takeda, O. Yamamoto, and N. Imanishi, *J. Electrochem. Soc.*, 166 (3) A5168-A5173 (2019)
- [25] Roger H. Mitchell, *Acta Cryst*, B58, 1075 (2002).
- [26] Katsuyoshi MIZUMOTO and Shinsuke HAYASHI, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 105, 713-715 (1997).
- [27] Ionic conductivity of oxides with general formula  $\text{Li}_x\text{Ln}_{1/3}\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ )  
L. Latie, et al.: *J. Solid State Chem.* 51, 293 (1984).
- [28] Yoshiyuki Inaguma, Tetsuhiro Katsumata, Mitsuru Itoh and Yukio Morii, *J. Solid State Chem.* 166, 67 (2002).
- [29] 稲熊宜之、日本結晶学会誌、58, 62-72 (2016).
- [30] 菅野了次、全固体電池開発の最前線、(2018)
- [31] Wen Jing Li, Masaaki Hirayama, Kota Suzuki, Ryoji Kanno, *Solid State Ionics*, 258, 136 (2015)
- [32] Gwangseok Oh, Masaaki Hirayama, Ohmin Kwon, Kota Suzuki, and Ryoji Kanno, *Chem. Mater.*, 28 (8), 2634-2640 (2016).
- [33] Kenji Nagao, Akitoshi Hayashi, Minako Deguchi, Hirofumi Tsukasaki, Shigeo Mori and Masahiro Tatsumisago, *J. Power Sources*, 348, 1–8 (2017).
- [34] Ting Liu, Yaoyu Ren, Yang Shen, Shi-Xi Zhao, Yuanhua Lin, Ce-Wen Nan, *J. Power Sources*, 324, 349–357 (2016).
- [35] Shingo Ohta, Juntaro Seki, Yusuke Yagi, Yuki Kihira, Takao Tani, Takahiko Asaoka, *J. Power Sources*, 265, 40-44 (2014).
- [36] Yasutoshi Iriyama, Masaki Wadaguchi, Koki Yoshida, Yuta Yamamoto, Munekazu Motoyama and Takayuki Yamamoto, *J. Power Sources*, 385, 55-61 (2018).
- [37] Takehisa Kato, Shinya Iwasaki, Yosuke Ishii, Munekazu Motoyama, William C. West, Yuta Yamamoto and Yasutoshi Iriyama, *J. Power Sources*, 303, 65-72 (2016).
- [38] Ting-Feng Yi, Jie Mei, Yan-Rong Zhu, *J. Power Sources*, 316, 85-105 (2016).
- [39] <https://www.bruker.com/ja/products-and-solutions/diffractometers-and-scattering-systems/x-ray-diffractometers/diffrac-suite-software/diffrac-topas.html>
- [40] Shannon et al., *Acta Cryst.* A32, 751 (1976).
- [41] 伊丹雄也、三重大学修士論文、(平成 28 年度)
- [42] Yinan Zhao, Yujing Sha, Qian Lin, Yijun Zhong, Moses O Tade and Zongping Shao, *ACS Appl.*

*Mater. Interfaces*, 7, 1787–1794 (2015).

[43] Nur I. P. Ayu, Evvy Kartini, Lugas D. Prayogi, Muhamad Faisal, Supardi, *Ionics*, 22, 1051-1057 (2016).

[44] 境哲男、電気製鋼、77, 301–309 (2006).

## 謝辞

本研究を実施するにあたり多くの方々にご指導、ご協力を頂きました。ここに心より感謝の意を表します。

教授の今西誠之先生には、日々の仕事でお忙しい中、電気化学に関するアドバイスを頂き自分の研究に役立つ知識や考え方を教えて頂きました。また、就職活動や共同研究でも相談等でお世話になりました。心より感謝申し上げます。

准教授の森大輔先生には、研究室に配属されてからの3年間、指導教官として大変お世話になりました。研究方針や実験方法、データの解釈などのディスカッション、学会発表資料の添削などを通じて研究に関する多くのことを学ばせていただきました。心より感謝申し上げます。

助教授の田港聡先生には、研究室に配属されてからの3年間お世話になりました。報告会やゼミ、定期ミーティングでご助言をいただき、大変研究の励みになりました。心より感謝申し上げます。

名誉教授の武田保雄先生と特任助教の丹羽栄貴先生には、中間報告やゼミなどで研究に関するアドバイスや考え方を丁寧に教えて頂きました。心より感謝申し上げます。

技術職員の市川貴之先生には、実験で使用する装置の使用方法や修理に関することで大変お世話になりました。市川先生のおかげで様々な実験を行うことができました。心より感謝申し上げます。

事務補佐の西川香代氏には、研究室の備品注文や学会出張費用等の手続きでお世話になりました。おかげで、円滑な研究室生活を送ることができました。心より感謝申し上げます。

技術部の中村昇二氏には XPS 測定でお世話になりました。心より感謝申し上げます。

また、卒業された先輩方や後輩達、1年間もしくは3年間ともに過ごした同期、皆様のおかげで、充実した楽しい研究室生活を送ることができました。心より感謝申し上げます。そして最後に、学生生活を支えてくれた家族に心より感謝申し上げます。

令和3年2月

大森 健太