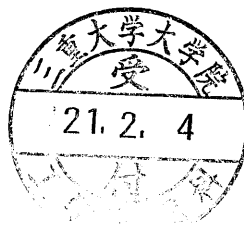


複写可

リチウム/空気電池用  
リチウム金属/固体電解質複合負極  
に関する研究



平成 20 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講座  
長谷川 聡

## 学位論文要旨及び論文目録

学位論文提出者	氏名	長谷川 聡	専攻	分子素材工学	講座	エネルギー変換化学
研究領域名	先進物質・先進材料					
学位論文題目	リチウム/空気電池用 リチウム金属/固体電解質複合負極に関する研究					
論文審査委員	主査	武田 保雄	副査	今西 誠之	副査	金子 聡
学 位 論 文 要 旨						
<p>金属/空気電池は、正極活物質(酸素)が電池内に保持されないため高いエネルギー密度の達成が期待されており、次世代電気自動車における高エネルギー密度電源になる可能性を秘めており、とりわけリチウム/空気電池は、理論的には内燃機関をも凌駕する 11.9 kW/kg ものエネルギー密度を有する。リチウム/空気電池に関する研究は、現在まで、純酸素か乾燥酸素と窒素混合物ガスの下での成果が大部分であった。しかしながら、実用性を考えると、湿気を含んだ空気でも使用可能なことが望まれる。そこで、NASICON 型電解質 (<math>\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3</math>) を基にした、水に安定な Li イオン導電性固体電解質によって保護するリチウム金属/固体電解質複合負極の電極構造を提案した。</p> <p>本修士研究では、耐水性 NASICON 型電解質である <math>\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}</math> ガラスセラミックスを用い、金属リチウムと複合負極を作製し、その作動安定性を検討した。しかし、ガラスセラミックスは構造中に Ti を含むため金属リチウムによって容易に還元されるということが知られているため、ガラスセラミックスとリチウム金属との間に中間層を設ける必要があった。中間層にはリチウム接触安定性の高いリン酸リチウムオキシナイトライド (LiPON) という材料に着目した。中間層を介在させると複合負極はリチウムとガラスセラミックスの反応が抑制されており長期安定性が確認できた。さらに、リチウム塩を溶解させた中性電解液を用いたフルセルを作製し、種々の測定を行ったところ、負極として安定に作動することが確認できた。</p>						
論 文 目 録						
論文一編						

# 目次

第1章 序論	・・・1
1.1 はじめに	・・・2
1.2 電池とは	・・・3
1.3 電池の種類	・・・3
1.4 金属/空気電池	・・・4
1.4.1 一般的特性	・・・4
1.4.2 一般的反応	・・・5
1.5 リチウム/空気電池	・・・7
1.6 本研究の目的	・・・11
第2章 実験	・・・13
2.1 保護被膜固体電解質の検討	・・・14
2.1.1 固体電解質；ガラスセラミックスの安定性の検討	・・・14
2.1.2 中間層；LiPONの作製と物性評価	・・・14
2.2 リチウム金属/固体電解質複合負極対称セルの電気化学測定	・・・15
2.2.1 異なる表面形状のガラスセラミックス基板の作製	・・・15
2.2.2 電解質の積層化及び複合負極対称セルの抵抗測定	・・・16
2.3 LiPONの中間層としての検討	・・・17
2.4 リチウム金属/固体電解質複合負極を用いたフルセル作製 及び特性評価	・・・17
2.5 新規保護被膜電解質の検討	・・・18
2.5.1 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}(\text{LLZ})$ の合成	・・・18
2.5.2 Liイオン導電率の測定	・・・19
2.5.3 対水溶液安定性の検討	・・・19
2.5.4 薄膜化の検討	・・・20
2.5.5 シート化の検討	・・・20
2.6 使用した試薬	・・・21
2.7 各種測定	・・・22
2.7.1 X線回折法	・・・22
2.7.2 X線回折装置	・・・22
2.7.3 走査型電子顕微鏡	・・・24
2.7.4 原子間力顕微鏡	・・・25
2.7.5 スパッタリング法	・・・26

2.7.6 Rf マグネトロンスパッタリング装置	・ ・ ・ 26
2.7.7 Ar エッチング装置	・ ・ ・ 27
2.7.8 交流インピーダンス法	・ ・ ・ 27
2.7.9 直流分極測定	・ ・ ・ 33
第 3 章 結果と考察	・ ・ ・ 34
3.1 固体電解質；ガラスセラミックスの安定性の検討	・ ・ ・ 35
3.1.1 X 線回折測定	・ ・ ・ 35
3.1.2 SEM 観察	・ ・ ・ 37
3.1.3 Li イオン導電率の比較	・ ・ ・ 38
3.2 中間層；LiPON の作製と物性評価	・ ・ ・ 43
3.2.1 X 線回折測定	・ ・ ・ 43
3.2.2 SEM 観察	・ ・ ・ 43
3.2.3 Li イオン導電率測定	・ ・ ・ 44
3.3 リチウム金属/固体電解質複合負極対称セルの電気化学測定	・ ・ ・ 45
3.3.1 ガラスセラミックス基板の AFM 観察	・ ・ ・ 45
3.3.2 複合負極対称セルの電気化学測定	・ ・ ・ 46
3.3.2.1 基板の違いによる抵抗値の比較	・ ・ ・ 46
3.3.2.2 複合負極の抵抗値の経時変化；中間層の機能検討	・ ・ ・ 47
3.3.2.3 複合負極の抵抗値の分離・解析	・ ・ ・ 48
3.4 リチウム金属/固体電解質複合負極のフルセルでの電気化学測定	・ ・ ・ 52
3.4.1 複合負極の直流分極特性	・ ・ ・ 52
3.4.2 複合負極の抵抗値の解析及び経時変化	・ ・ ・ 53
3.5 新規保護被膜電解質 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の検討	・ ・ ・ 55
3.5.1 LLZ の同定 - X 線回折測定	・ ・ ・ 55
3.5.2 Li イオン導電率の測定	・ ・ ・ 56
3.5.3 対水溶液安定性の検討 - X 線回折測定	・ ・ ・ 56
3.5.4 薄膜化の検討 - X 線回折測定	・ ・ ・ 57
3.5.5 シート化の検討 - 抵抗測定	・ ・ ・ 58
第 4 章 総括	・ ・ ・ 61
参考文献	・ ・ ・ 63
外部発表一覧	・ ・ ・ 64
謝辞	

# 第1章 序論

### 1.1 はじめに

近年の情報化社会の発達に伴い、携帯電話、ノートパソコンや PDA（携帯型情報端末）などの携帯型小型情報機器の需要が急増し、機器の小型化、軽量化、長時間連続使用などの高性能化の要求も日々強くなるばかりである。又、機器の電子化はメモリーバックアップ用として電池の需要を生み出した。

腕時計、携帯ラジオ、電卓、カメラなどの比較的消費電力の少ない電子機器に関しては一次電池が使用されてきた。これまでル克蘭シェ型乾電池、水銀電池、銀電池、アルカリ乾電池などの改良が進められ、高エネルギー密度化、高出力化によってその高性能が図られてきた。さらに、負極に金属リチウムを、正極にフッ化黒鉛を用いるリチウム一次電池が 1973 年に民生用リチウム電池として世界に先駆けて我が国で初めて開発され、1975 年には正極に二酸化マンガンをを用いるリチウム電池が市販されるようになり、リチウム一次電池が大量に生産されるようになった。リチウム電池のエネルギー密度が他の電池に比べると飛躍的に高いことがその最大の理由である。

電気回路の設計や材質の改良などの面からも機器の高性能化への要求に答えることはできる。しかし、機器の重量と体積の多くの部分を電池が占めている現状を考えると、電池を小型化、軽量化、高エネルギー密度化、長寿命化することが機器の使い勝手をよくする根本的な方法であることは明らかである。このような背景の下、鉛蓄電池やニカド電池の高性能化と共に、新型二次電池が開発された。まず、負極に水素吸蔵合金、正極に水酸化ニッケルを用いたニッケル水素二次電池が 1990 年に開発され、さらに 1991 年に高容量のリチウムイオン二次電池が市販されるようになった。

また、今後は EV (Electrical Vehicle:電気自動車) やエンジンとモーターを併用する HEV (ハイブリッドカー) の大幅な需要の伸びも予想される。最適に設計された EV はガソリンエンジン車に比べて原油 1 リットルあたりで走れる距離が 3 倍以上とエネルギー効率が良い。また、現在商用化されている HEV はガソリンエンジン 1500cc 相当の出力を達成しながらガソリンの燃費は 660cc の軽自動車並みになっている。よって、同クラスのガソリン車と比較した場合、二酸化炭素や窒素酸化物などの大気汚染物質を大幅に減少させることができる。1990 年、米国カリフォルニア州は 2003 年から同州で販売される自動車のうち 10% を ZEV (Zero Emission Vehicle) にするようにメーカーに義務づけた (ZEV 規制)。現在のところ、ZEV は事実上 EV のみである。しかし、バッテリーや燃料電池の開発ペースが予想を下回ったため、その後、この規制は一部修正され、ZEV 以外の低排ガス車の導入も認めるようになった。

これらの状況により、今後できるだけ軽く、体積が小さく、サイクル特性がよい二次電池が求められており、高いエネルギー密度を示す、リチウムイオン

電池の高性能化への開発にしのぎが削られている。さらには、二次電池の革新的な高性能化を求め、リチウムイオン電池に代わってリチウム金属/空気電池という新しい系の電池に注目が集ってきている。

### 1.2 電池とは

電池とは化学反応（電気化学反応）に伴って遊離される自由エネルギーを直接、直流電流として電気エネルギーに変換する装置であり、下記の構成からなる。

集電体・負極活物質／電解質／正極活物質・集電体

つまり、電池とは化学物質の持つエネルギーを電気エネルギーに直接変換する「装置」である。

電池内で進行する化学エネルギーの電気エネルギーへの直接変換は、カルノーサイクルで制約される熱機関に比べて理論的に高いエネルギー変換効率が期待される。

化学電池は起電反応に関わる化学物質をその系内に含むパワーデバイスである。すなわち、電池では取り出せるエネルギーはその中に包含している化学物質の持つエネルギーの量による制約を受ける。

### 1.3 電池の種類

電池は、運動エネルギーなどの力学的エネルギーを経ることなく電気エネルギーを出力するデバイスであり、酸化還元の化学反応を利用した化学電池、化学反応なしに光電効果やイオンの分極現象などといった物理現象のみを利用した物理電池に大きく分類できる（図1）。化学電池にも、電池の中に活物質として還元剤と酸化剤が蓄えられた電池のうち、放電のみ可能な一次電池と、活物質が充電反応によって元の状態に戻ることが可能な二次電池とに分かれる。一方、活物質を外部から供給可能なのが燃料電池であり、一般ユーザーの視点で、デバイスに対する入力と出力のエネルギー形態に着目すると、二次電池は電気エネルギーを投入して電気エネルギーが放出される蓄電デバイス、燃料電池は燃料の投入によって電気エネルギーに変換する発電デバイスというように分類できる。物理電池に分類される太陽電池や熱電変換素子、原子力電池も発電デバイスである。電気二重層キャパシタは分極性電極表面に電解液中のイオンが分極して電気を蓄える物理現象を利用する物理電池の一種であるが、最近では、一部のイオンが電極内に挿入する化学反応を利用した化学電池の側面を併せ持つキャパシタも現れている。そこで、これらを総称して電気化学キャパシタと呼ぶことも多い。

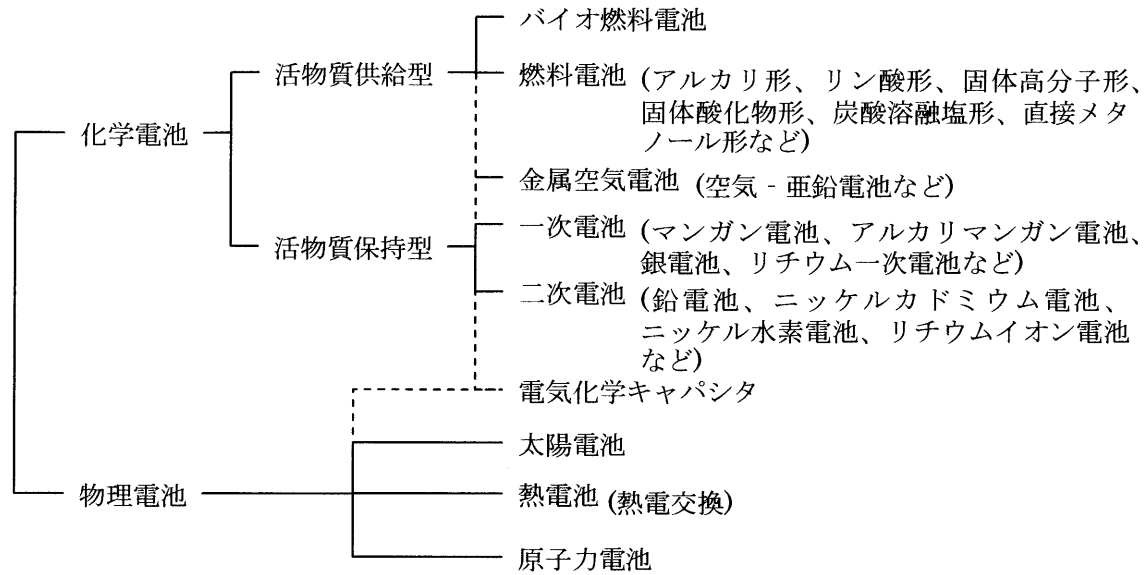


図1 主な電池の種類と分類  
(電池革新が拓く次世代電源より引用<sup>[1]</sup>)

## 1.4 金属/空気電池

### 1.4.1 一般的特性

負の電位を与える電気化学的に活性な材料と空気極とを電気化学的に組み合わせると、正極が消耗しない電池となり、非常に大きな重量当たり或いは体積当たりのエネルギー密度を有する電池が得られる。このシステムでは電気容量の上限は、負極（アノード）のアンペア時容量と、反応生成物の処理及び蓄積に関する技術によって決定される。このような特性を持つことから、金属/空気電池は極めて大きなエネルギー密度が期待され、その開発に多大な努力がなされてきた。<sup>[2,3]</sup> 金属/空気電池のおもな長所、短所を表1に示す。

長 所	短 所
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 高エネルギー密度</li> <li>・ 電圧平坦圧</li> <li>・ 長期の貯蔵寿命（ドライ状態）</li> <li>・ 環境汚染問題なし</li> <li>・ 低コスト（使用金属当たり）</li> <li>・ 使用範囲以内では負荷・温度による容量変化なし</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 環境の影響を受ける</li> <li>・ 一旦空気に開放するとドライアップにより寿命低下</li> <li>・ 漏液による出力低下</li> <li>・ 大きな出力がとれない</li> <li>・ 作動温度に限界あり</li> <li>・ 腐食による水素発生</li> <li>・ アルカリ電解液の炭酸化</li> </ul>

表1 金属/空気電池の長所と短所  
(最新 電池ハンドブックより引用<sup>[4]</sup>)



表2にこれまでに検討されてきた負極材料としての金属をその電気化学特性とともに示す。この中では、現在までに亜鉛が有力候補として最も注目されてきた。これは適当な腐食抑制剤を用いることにより深刻な腐食を起こすことなく、アルカリ水溶液電解液において安定に作動し、最も高い電池電圧が得られたからである。実際、この亜鉛は、亜鉛/空気電池として商業ベースで長年使用されてきた。初期の商品はアルカリ電解液を用いた大型電池で、鉄道信号、無線通信、大洋航行システムなどの長期低電流放電必要とする用途に使用されたが、その後薄層の空気極が開発されるに至り、この技術は補聴器やページャーなどの用途に適した小型の（ボタン型）一次電池をもたらした。

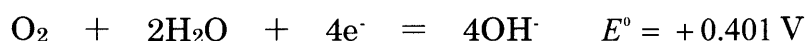
金属/空気電池の電極としてほかの金属材料も検討されている。カルシウム、マグネシウム、リチウム、アルミニウムはエネルギー密度の面で魅力的である。それぞれの金属/空気電池が研究対象<sup>[5,6,7,8]</sup>とされてきたが、コストが高いことやアノードの分極現象および化学的不安定さ、併発する腐食反応、不均一溶解、安全性、実際の取り扱いなどの諸問題があり、商品化を目指した実用研究はなりを潜めていたが、近年の環境問題への配慮から社会的に電気自動車に対する要求が起こってきており、これらの金属/空気電池はその車載用電源として期待され、様々な課題をクリアして実用化を目指すべく基礎研究が進められている。しかしながら、実用に供しうるものは未だ開発されていない。

金属アノード	金属当たりの 電気化学当量 Ah/g	理論セル電圧 V	価数変化	理論エネルギー密度 (金属当たり) kWh/kg
Li	3.86	3.4	1	11.0
Ca	1.34	3.4	2	2.0
Mg	2.20	3.1	2	1.2~1.4
Al	2.98	2.7	3	1.1~1.4
Zn	0.82	1.6	2	1.0~1.2
Fe	0.96	1.3	2	1.0

表2 金属/空気電池の特性

#### 1.4.2 一般的反応

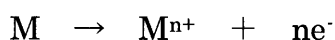
現在開発されている金属/空気電池は中性もしくはアルカリ電解液を使用する。放電での酸素還元半電池反応以下のように記述される。



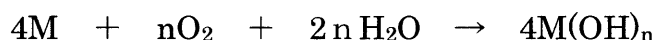
この酸素極（空気極、正極）と様々な金属アノード（負極）とを組み合わせ

た電池の理論セル電圧、金属の当量重量、および理論エネルギー密度を表2に示す。実際の放電レートでは両極の分極効果により作動電圧は、理論電圧より低下する。ここで、電池内に活物質として装填する必要があるのは負極（放電時のアノード）のみであるから、この金属/空気電池での理論エネルギー密度は負極だけをベースに計算したものである。もう一つの活物質である酸素は、放電時にまわりの空気から電池内へ供給される。

負極あるいは金属電極（放電時のアノード）の放電反応は、特定の使用金属種に関係せず次のような一般式で表される。



一般化した全反応は次のように表現される。



ここでMは金属であり、nは表2に示すように金属の価数変化である。

ほとんどの金属は水溶液中で熱力学的に不安定であり、電解液と反応して腐食するか、もしくは次のように金属を酸化して水素を発生する。



このように併発的腐食あるいは自己放電がアノードのクーロン効率を低下させるので、容量減を最小限にするには、この腐食現象を抑止しなければならない。その他に金属/空気電池の性能に影響を及ぼす因子は以下のとおりである。

#### ・分極

酸素もしくは空気極での拡散や他の制約因子の影響により、金属/空気電池では、ほかの電池に比べ放電電流を増加させた場合、作動電圧の低下が著しい。このことから空気電池は高出力用途より小～中程度の出力での用途に向いている。

#### ・電解液の炭酸化（主にアルカリ電解液の場合）

この電池は大気に開放されているので、二酸化炭素を吸収して電解液を劣化させる。この吸収によって空気極中の細孔の中に炭酸塩の析出が起これ、電解液と空気の流入が妨げられ、さらには機械的ダメージによる電極の性能劣化を引き起こす。

#### ・水分の透過吸収

この電池は大気に開放されているという上記と同じ理由で、電解液と環境雰囲気との間に蒸気圧差が存在すると、水蒸気が移動することになる。過剰の水分が失われた場合、電解液の濃度が上昇し、やがては乾燥してしまい、

早期の故障につながる。逆に水分の吸収が起こると、希釈された電解液があふれて空気極の空孔内に流入し、反応サイトへの空気の到達が遮断されてしまうために電極の分極をきたすことになる。

#### ・効 率

酸素極は普通の温度では放電、充電反応ともかなりの非可逆性を示す。このため、実際の充電電圧と可逆電位との間には通常 0.2 V 程度の差を生じ、これは放電側でも同じである。例えば亜鉛/空気電池は一般的に 1.2 V の放電電圧を持つが、充電電圧はおおよそ 1.6 V かそれ以上である。これは、ほかの因子を考慮する以前の問題として、すでに全体のエネルギー効率の損失が存在することを意味するものである。この高いエネルギー損失は、電気自動車用電源として用いる際の最大の問題点である。

#### ・充 電

金属/空気電池の充電においては、触媒及び電極支持体の酸化が問題となる。この問題の解決手段としては、耐酸化性のある触媒と電極支持体を使用すること、充電のために第3電極を用いること、もしくはセルの外部に卑な金属電極により充電することなどが一般的手法として挙げられる。

### 1.5 リチウム/空気電池

リチウムは最も卑な金属であり、負極材料の中でも理論電圧と電気化学当量 (3860 mAh/g) が最も高い。図2に様々な電池電極材料の電極電位とその容量を示す。電極電位の差が大きく、容量の大きい電極材料の組み合わせで高いエネルギー密度が得られる。それを考慮に入れると、リチウムと酸素、即ち空気

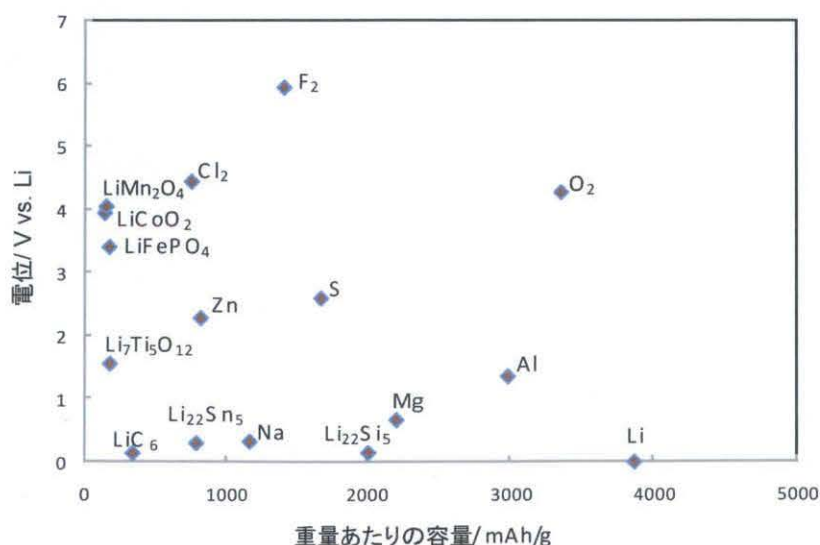


図2 各種電極材料の電極電位と容量

を活物質とした電池、リチウム/空気電池は非常に高いエネルギーを発揮（理論エネルギー密度は“夢の電池”といわれる佐吉電池に匹敵）するため大変魅力的な電池である。

現在考案されているリチウム/空気電池は、電解液に水溶液を用いる系と有機溶媒を用いる非水系がある。それぞれの電池系における反応式および特性を以下に示す。

#### 水溶液系

##### ・塩基性

反応式： $4\text{Li} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{LiOH}$		
理 論 容 量※	理 論 電 位	理論エネルギー密度※
1119 mAh/g	3.45 V (pH=14)	3865 Wh/kg

(※酸素を取り込んだ放電状態の重量で計算)

##### ・酸性

反応式： $4\text{Li} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{LiOH}$		
理 論 容 量※	理 論 電 位	理論エネルギー密度※
1119 mAh/g	4.28 V (pH=0)	4789 Wh/kg

(※酸素を取り込んだ放電状態の重量で計算)

#### 非水系

反応式： $2\text{Li} + \text{O}_2 = \text{Li}_2\text{O}_2$ ①		
$4\text{Li} + \text{O}_2 = 2\text{Li}_2\text{O}$ ②		
理 論 容 量※	理 論 電 位	理論エネルギー密度※
① 1169 mAh/g	3.10 V	3623 Wh/kg
② 1794 mAh/g	2.91 V	5221 Wh/kg

(※酸素を取り込んだ放電状態の重量で計算)

現在のリチウムイオン電池におけるインサージョン材料の理論エネルギー密度 ( $\text{LiC}_6/\text{LiCoO}_2$ ; 570 Wh/kg,  $\text{Li}/\text{LiMnO}_4$ ; 428 Wh/kg,  $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ ; 587 Wh/kg) と比較すると一目瞭然で、そのエネルギー密度の高さが最大の魅力である。

ここで、リチウム/空気電池の構造及び作動機構を図3に示す。例として水溶液系（塩基性の場合）の電池を示す。この水溶液系電池では、リチウム塩を溶解させた水溶液を電解質に用いるため、活性の高いリチウム金属は、そのままでは使用することが不可能である。そのため図3で示したような、保護被膜（リ

チウムイオン導電性固体電解質)を用いてリチウム電極を保護する構造となっている。また近年における研究事例を図4に示す。これは非水系におけるリチウム/空気電池の充放電サイクル特性のグラフであるが、空気極活物質に純酸素を用いると劣化せずにサイクル維持するのにに対し、大気暴露した電池系では、空気極側から侵入した  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{CO}_2$  とリチウムが反応してしまい、サイクル経過と共に容量劣化することが確認された。それゆえ、保護被膜に関する研究は非水系にも適用可能な広範な研究であるといえる。

水溶液が塩基性の場合

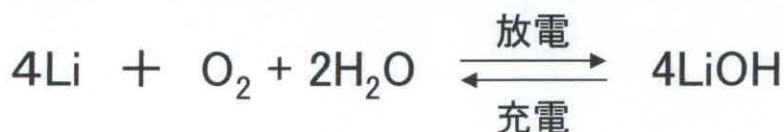
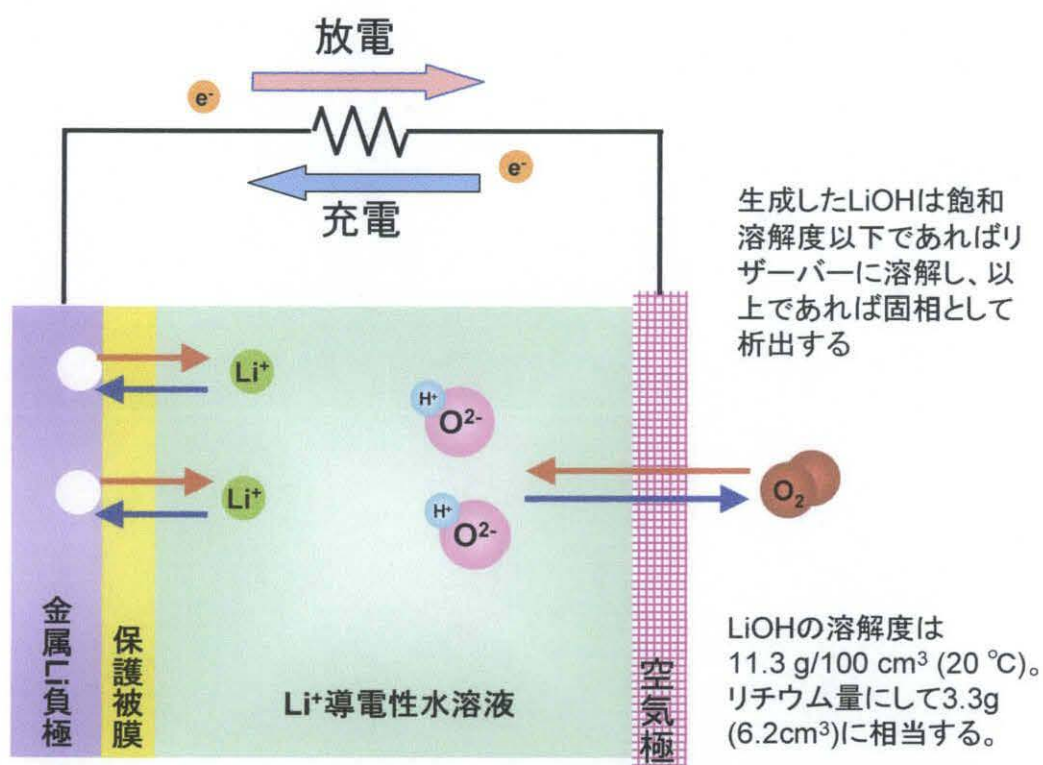
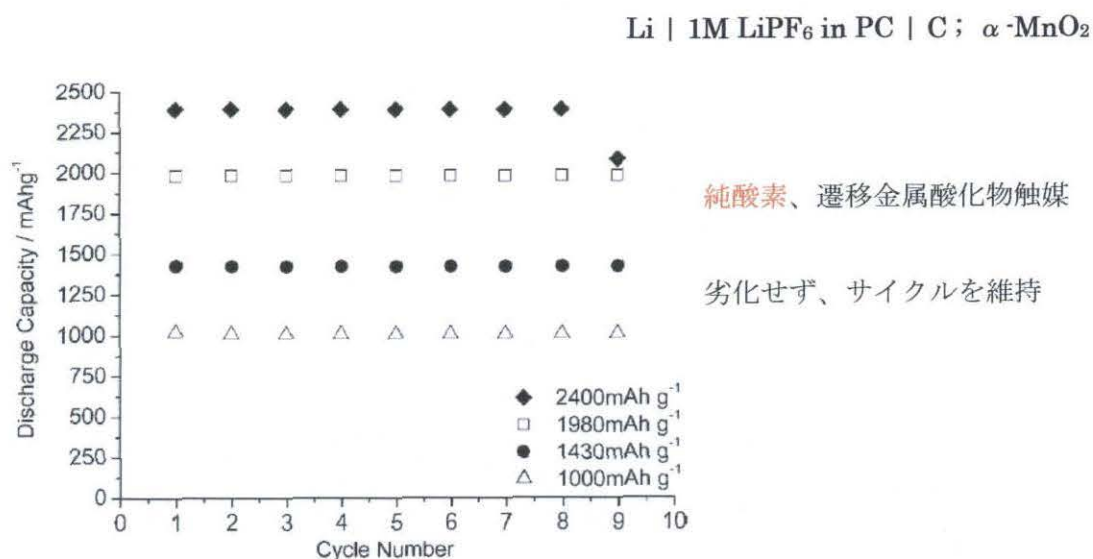
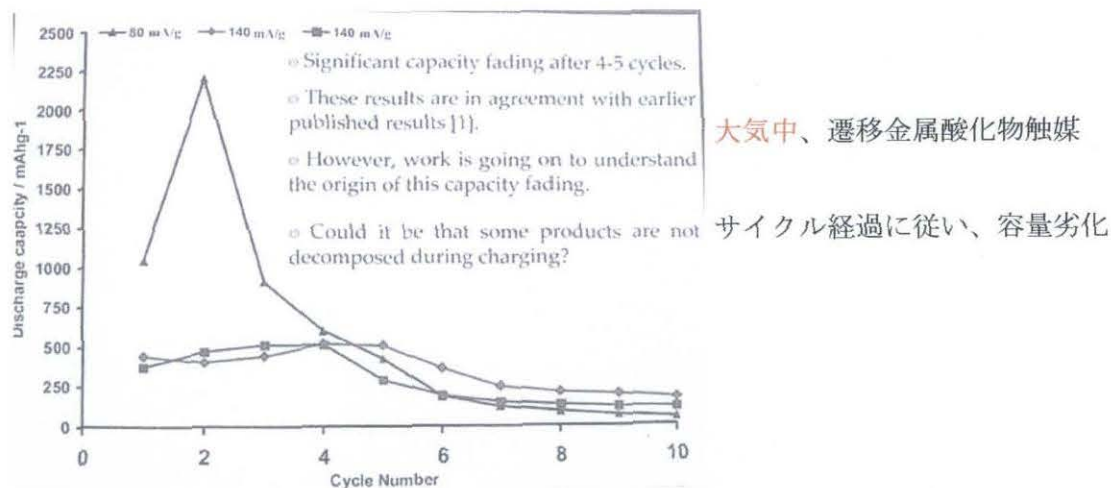


図3 リチウム/空気電池の構造・作動機構



P. G. Bruce et al., Angew. Chemie. Int. Ed., 47, 4521-4524 (2008) より引用<sup>[9]</sup>



Seyed Reza Younesi et al., Lithium oxygen batteries; challenges and possibility,  
Abs. 465, PRiME 2008 Meeting, Honolulu, ECS より引用<sup>[10]</sup>

図4 非水系電池における H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> とリチウムの反応



## 1.6 本研究の目的

本研究は、リチウム/空気電池における電解液水溶液中において安定作動が可能なリチウムイオン導電体/リチウム金属複合電極の開発を目的とした基礎研究である。

リチウム/空気電池のリチウム金属負極は、上述したように水溶液系での単独使用は不可能で保護被膜が必要となる。さて、この保護被膜は、自身が電解質水溶液にさらされるために水に対して安定なリチウムイオン導電性固体電解質である必要がある。現在、水に対して安定であると言われているリチウムイオン導電性固体電解質は、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$  (LTAP) の組成で表されるガラスセラミックスのみである。[11]

この LTAP は、構成元素に 4 価の Ti を含むためリチウムと接触することによって不可逆な還元反応を起こしてしまう (図 5)。

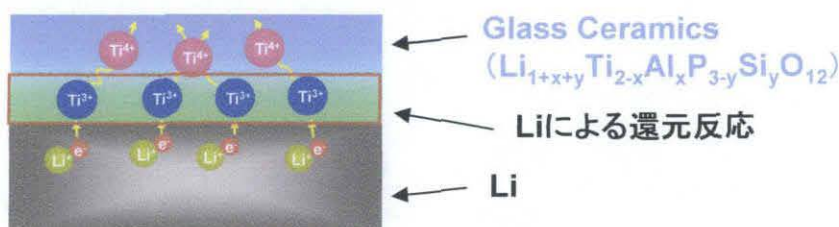


図5 Li負極と LTAP の不可逆な還元反応

そこで、リチウム金属とガラスセラミックス層の直接接触を回避するために中間層を存在させることが有効であると考えられ、負極全体としては図6に示した模式図のようなリチウム金属/被膜積層型負極（リチウム金属/固体電解質複合負極）となる。



複合被膜①②には長期安定性と高い導電性が求められる。

図6 リチウム/被膜積層型負極

中間層にはリチウム金属に対しての接触安定性が高い材料（リチウムイオン導電体）を選択する必要がある、その候補としては、窒化リチウム( $\text{Li}_3\text{N}$ )<sup>[12]</sup>やリン酸リチウムオキシナイトライド( $\text{Li}_3\text{P}(\text{O},\text{N})_4$ )以下 LiPON<sup>[13]</sup>が挙げられる。

尚、本研究では、窒化リチウムより取り扱いが容易である事と本研究室にて作製実績のある LiPON<sup>[14]</sup>を用いる事とした。

以上の事を踏まえて、本研究では、水に安定なリチウム金属/固体電解質複合負極の開発に向けた、保護被膜電解質の詳細な検討とリチウム金属/固体電解質複合負極特性の検討を行った。さらに、近年、Li に対して安定であり、高いリチウムイオン導電率を持つ固体電解質 ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)) が報告されたため<sup>[15]</sup>、本研究における Glass ceramics や LiPON といった保護被膜の代替材料となるか否かの検討も行った。



# 第2章 実験

## 2.1 保護被膜固体電解質の検討

## 2.1.1 固体電解質層；ガラスセラミックス※の安定性の検討

固体電解質層を担うガラスセラミックスの安定性はリチウム/空気電池を構成する上で重要なため、電解液と見立てた種々の水溶液に板状試料を浸漬させて構造及び電気化学特性に耐性があるかどうかを検討した。用いた水溶液と浸漬条件を表1に示す。また、浸漬中は室温で静置した。

溶 液	浸漬期間
H <sub>2</sub> O	1ヶ月 / 8ヶ月
0.1 M HCl	3週間
1 M LiNO <sub>3</sub>	3週間
1 M LiCl	3週間
1 M LiOH	1週間 / 8ヶ月

表1 ガラスセラミックスの浸漬条件

種々の溶媒に浸漬後のガラスセラミックスは、X線回折測定により構造変化の有無を調べた。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により表面状態の考察も同時に行った。

さらに、電気化学特性を知るために交流インピーダンス法を用いて浸漬後のガラスセラミックスの抵抗値を測定し、リチウムイオン導電率を算出した。抵抗測定時の電極には、ガラスセラミックス上にスパッタリング法で作製した Au 膜を用いた。

## 2.1.2 中間層；LiPONの作製と物性評価

リン酸リチウムオキシナイトライド (LiPON) を本研究室において確立した条件<sup>9)</sup>の下で作製し、中間層として使用するために物性評価を行った。LiPON は、N<sub>2</sub>雰囲気中でリン酸リチウムをスパッタリングすることで薄膜として得られるため、Au スパッタ膜 (膜厚 <0.5 μm) を施した石英ガラス基板上に作製した。LiPON 膜の同定には X 線回折測定、物性評価は、SEM 観察とリチウムイオン導電率を測定することで行った。イオン導電率の測定は、LiPON 膜上に、Au スパッタを行い、Au/LiPON/Au という

※ 本研究にて使用した全てのガラスセラミックス ( $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$ ) は (株)オハラより提供していただいたもので、特に記述なき場合は、板状 (表面研磨済、 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ,  $150 \text{ } \mu\text{m}$ ) のものである。また、一部の実験では、同様に提供を受けたガラスセラミックス粉末 (平均粒径  $1 \text{ } \mu\text{m}$ ) を使用している。

セル構成で交流インピーダンス法にて抵抗値を測定し算出した。

LiPON 膜、及び Au 膜の製膜条件をそれぞれ表 2 に示す。

製膜対象	LiPON	Au
ガス種	N <sub>2</sub>	Ar
圧 力	1.0 Pa	0.4 Pa
ターゲット	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Au
ターゲット－基板距離	6.0 cm	6.0 cm
Rf 出力	30 W	20 W
製膜時間	180 min	10 min
基板加熱	なし	なし

表 2 LiPON 膜及び Au 膜作製条件

## 2.2 リチウム金属/固体電解質複合負極対称セルの電気化学測定

### 2.2.1 異なる表面形状のガラスセラミックス基板の作製

異なる表面形状を持つガラスセラミックス基板を表 3 に従って作製した。表面形状の観察には原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた。

基 板 名	作 製 方 法	作 製 条 件
未処理 (表面研磨済)		
Ar エッチング	未処理基板を Ar エッチング処理	Ar 圧 : 0.4 Pa Rf 出力 : 50 W 処理時間 : 10 min
粉末スパッタ	未処理基板上にガラスセラミックス粉末をスパッタリング	ガス種 : Ar:O <sub>2</sub> = 7:3 Rf 出力 : 100 W 圧力 : 0.4 Pa 製膜時間 : 30 min ポストアニーリング : 900°C8.5 h
粉末加圧成型焼結	・ガラスセラミックス粉末を加圧成型後、焼結 ・焼結体を 150 $\mu$ m 程度まで研磨	プレス圧 : 6.0 t/cm <sup>2</sup> 焼結温度 : 1000°C 焼結時間 : 10 h

表 3 基板処理条件

### 2.2.2 電解質の積層化及び複合負極対称セルの抵抗測定

固体電解質層と中間層の積層化にあたっては、各処理を行ったガラスセラミックスを基板として、直接、表2の条件にて LiPON 膜を作製し、LiPON/Glass ceramics のように積層させた。

複合負極の抵抗測定用セルは、反対側に同様に LiPON を製膜し、LiPON/Glass ceramics/LiPON のように対称構造とした上に、接触性を高める目的で表4の条件で Al をスパッタ製膜（膜厚  $<0.5 \mu\text{m}$ ）した。さらにその上から、Ar 雰囲気下にて Li 箔を圧着して、最終的に Li-Al/LiPON/Glass ceramics/LiPON/Li-Al という構造としたものを、図1に示した加圧式2極セルに組み込んだ。

抵抗測定には交流インピーダンス法を用いた。また、負極全抵抗を各抵抗に分離する際には等価回路を用いたフィッティング解析を用いた。Au/Glass ceramics/Au 、 Li-Al/LiPON/Li-Al 、 Au/LiPON/Glass ceramics/LiPON/Au の対称セルでの測定も同時に行い、各抵抗成分の分離の際の抵抗値の比較に使用した。

製膜対象	Al
ガス種	Ar
圧 力	0.4 Pa
ターゲット	Al
ターゲットー基板距離	6.0 cm
Rf 出力	30 W
製膜時間	10 min
基板加熱	なし

表4 Al 膜作製条件

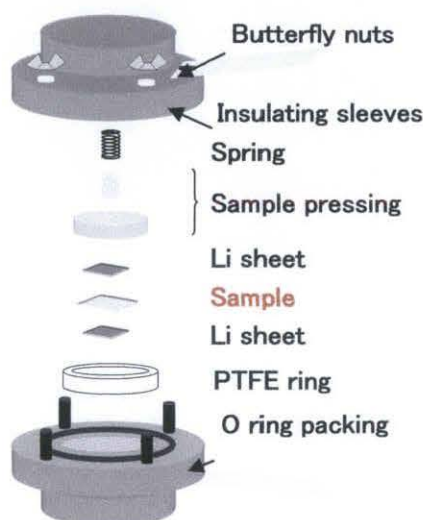


図1 加圧式2極セル



### 2.3 LiPON の中間層としての機能の検討

中間層 LiPON の有無による比較を行い、ガラスセラミックスとリチウム間の反応の抑制効果を検討した。

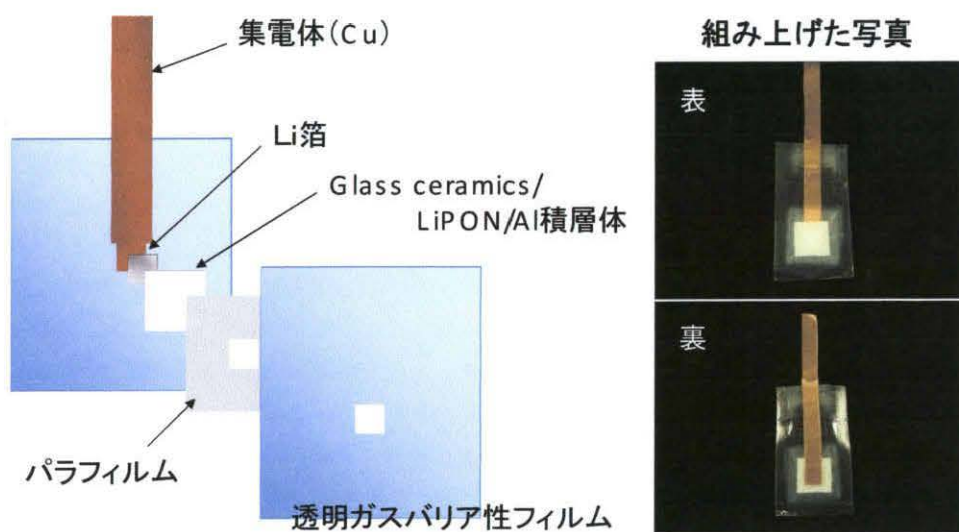
表 2、4 の条件を用い LiPON、Al 膜を製膜し、Ar 雰囲気下にて Li 箔を圧着し、Li-Al/Glass ceramics/Li-Al、Li-Al/LiPON/Glass ceramics/LiPON/Li-Al の対称セルを作製し図 1 の加圧式 2 極セルに組み込んだ。

両者の比較は、交流インピーダンス法により経時的に測定した抵抗値の変化率より行った。

### 2.4 リチウム金属/固体電解質複合負極を用いたフルセル作製及び特性評価

電気化学測定にあたり、以下に示す手順で測定用フルセルを作製した。

2.2.2 と同様に、Glass ceramics/LiPON/Li-Al 積層体を作製し、透明ガスバリア性フィルムで集電体 (Cu)、Glass ceramics/LiPON/Li-Al 積層体を覆い、真空シールとフィルムの熱融着をしてリチウム/固体電解質複合負極とした (図 2)。



負極を覆うフィルムに片側には 5.0 mm 四方の窓が開けられており、Glass ceramics が電解液に浸るようになっている。

図 2 リチウム金属/固体電解質複合負極

その負極に対し対称極及び参照極に白金黒電極、電解液に 1 M LiCl 水溶液を用い図 3 のような 3 極式ビーカーセルに組み付けた。

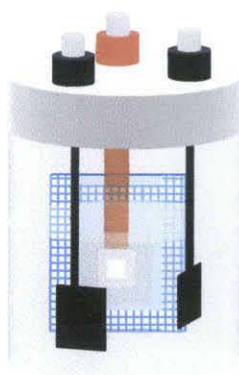


図3 3極式ビーカーセル

この3極式セルを用いて負極の特性評価を行った。

## 2.5 新規保護被膜電解質の検討

水に対する安定性とリチウム金属に対する安定性のある固体電解質層の構築を目指して新規固体電解質の開発を行った。

### 2.5.1 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) の合成

試料の合成は出発物質に  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  を用い、固相法にて行った<sup>[15]</sup>。 $\text{La}_2\text{O}_3$ は空気中の水蒸気や二酸化炭素を吸収し、一部が水酸ランタン( $\text{La}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )や炭酸ランタン( $\text{LaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )となっているため、これらの不純物は正確な秤量の妨げとなる。そこで、 $\text{La}_2\text{O}_3$ をあらかじめ空气中  $1000^\circ\text{C}$  で 1h 乾燥させ、電気炉温度約  $200^\circ\text{C}$  で取り出し、真空デシケーターで室温まで放冷させた。その後、化学量論比 ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  のみ 10wt% 過剰に添加した) になるように秤量し、乳鉢混合次いで、遊星型ボールミルにて回転数 400 rpm で 3h、分散媒に 2-プロパノールを用い湿式混合した。このように混合した試料を反応しやすいように  $\phi 15\text{mm}$  のペレッターを用いて約  $4000\text{kg}/\text{cm}^2$  で加圧成型を行ない、空气中  $900^\circ\text{C}$ 、5h 仮焼した。焼成の際、リチウムが蒸発を防ぐため昇温速度は  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  とした。仮焼したペレットは空气中でさらに粉碎・混合・加圧成型を行い、空气中  $1125^\circ\text{C}$ 、12h で再度仮焼した。その後、同様の操作を行い、空气中  $1200^\circ\text{C}$ 、36h で本焼し、目的物質を得た。合成方法のフローチャートを図4に示す。

合成した試料の同定にはX線回折測定を用いた。

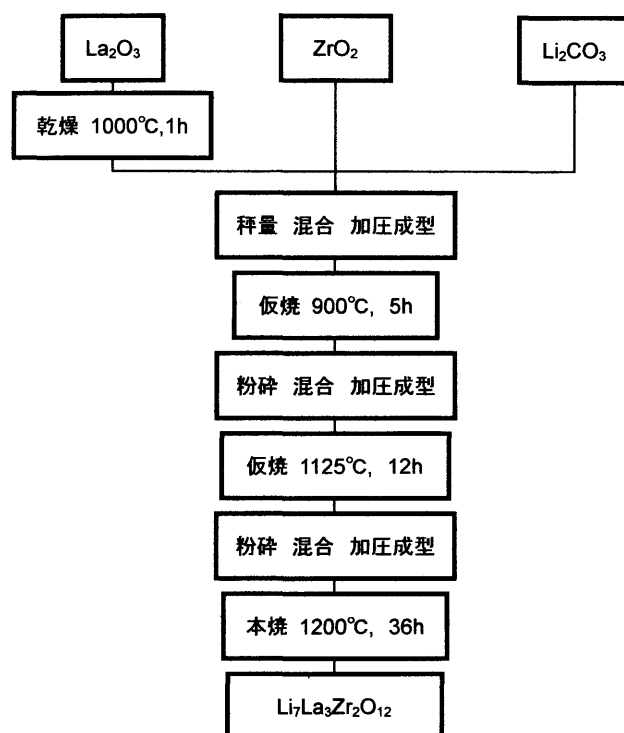


図4 合成のフローチャート

### 2.5.2 Li イオン導電率の測定

リチウムイオン導電率は、本焼で得られたペレットに Au スパッタを施した、Au/LLZ/Au の対称セルを作製して、交流インピーダンス法にて抵抗値を測定して算出した。Au スパッタの条件は表 2 に従った。

### 2.5.3 対水溶液安定性の検討

対水溶液安定性は、本焼で得たペレットを粉碎して粉末状にした LLZ を表 5 に示した条件にて浸漬させた。また、浸漬中は 50°C の恒温槽内に静置した。

溶 液	浸漬期間
0.1 M HCl	3 週間
1 M LiNO <sub>3</sub>	3 週間
1 M LiOH	3 週間

表5 LLZ の浸漬条件

浸漬後は、X 線回折測定にて構造変化の有無を調べた。

## 2.5.4 薄膜化の検討

合成した LLZ をターゲットにし、LLZ の薄膜化の可能性を検討した。製膜は、Rf マグネトロンスパッタリング装置を用い Au 基板上に、条件を割り振って行った。検討した条件を表 6 に示す。

種々の条件で作製した LLZ 膜の同定は X 線回折測定で行った。

スパッタガス	圧 力 / Pa	製膜時間 / min	ポストアニーリング / °C, h
Ar	0.4	180	500, 4
			650, 1
			700, 1
			750, 1
			800, 1
			900, 1
			1000, 1
Ar/O <sub>2</sub> = 7/3	0.4	180	700, 1
Ar/O <sub>2</sub> = 8/2	0.4	180	700, 1

表 6 検討したスパッタリング条件

## 2.5.5 シート化の検討

合成した LLZ の自立膜を作製するために、Li イオン導電体のポリエチレンオキサイド (PEO) をバインダーとして LLZ のシート化を検討した。シートの作製は、Ar 雰囲気下にて、少量のアセトニトリル中で、LLZ 粉末とバインダー材料 (PEO (Mw=600,000) とイミド塩 LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> のモル比が 18 : 1 となるように秤量したもの) を 24h 攪拌して溶解・分散させた後、110°C で 12h 真空乾燥してアセトニトリルを揮発させ、得られたバルク体を、テフロンシートを敷いた Al 板の上に置き、一定の厚みとなるように 0.5 mm のスペーサーを入れて、その上から同様に Al 板で挟み、110°C に保ったホットプレス機にてシート状に成型した。そして、得られたシートを用い、Ar 雰囲気下にて、Li/LLZ sheet/Li の対称セルを作製し、加圧式 2 極セルに組み込んで、抵抗値の測定を行った。抵抗値の測定には交流インピーダンス法を用いた。



## 2.6 使用した試薬

- $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$  Glass ceramics ; 板 (150  $\mu\text{m}$ )
- $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$  Glass ceramics ; 粉末 (平均粒径 1  $\mu\text{m}$ )  
(株)オハラ
- HCl ナカライテスク(株)
- $\text{LiNO}_3$  ナカライテスク(株)
- LiCl ナカライテスク(株)
- LiOH ナカライテスク(株)
- Au ターゲット 田中貴金属工業(株)
- Au 基板 (50  $\mu\text{m}$ ) 田中貴金属工業(株)
- $\text{N}_2$  gas (Zero-A) 住友精化(株)
- $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ナカライテスク(株)
- $\text{SiO}_2$  基板 (0.5 mm) 朝日テクニグラス(株)
- Al ターゲット (株)ニラコ
- Cu 板 (20  $\mu\text{m}$ ) (株)ニラコ
- Li 箔 (0.2 mm) 本城金属(株)
- 透明ガスバリア性フィルム 旭化成パックス(株)
- Pt 田中貴金属工業(株)
- $\text{La}_2\text{O}_3$  ナカライテスク(株)
- $\text{ZrO}_2$  ナカライテスク(株)
- $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ナカライテスク(株)
- Ar in 30%  $\text{O}_2$  太陽日酸(株)
- Ar in 20%  $\text{O}_2$  太陽日酸(株)
- PEO シグマアルドリッチ(株)
- $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  和光純薬工業(株)

## 2.7 各種測定

本研究において用いた測定手法および実験装置について簡単に紹介する。

### 2.7.1 X線回折法

X線回折 (X-ray diffraction; XRD) 法は、物質を構成している原子の種類とその配列の仕方を解明する手段として非常に有用な方法であり、単結晶の試料を用いる単結晶法と粉末試料を用いる粉末法がある。単結晶法では、良い結晶が用意出来れば信頼性の高い結果が得られるが、一般的に良い単結晶を得ることは困難であり、実用上は粉末法がはるかに広く用いられている。

### 2.7.2 X線回折装置

X線回折装置 (X-ray diffractometer) の構成は大きく分類して次のような4つの部分からなる。

1) X線発生装置 (X-ray generator) :

X線管球、高圧電源および制御回路からなる。

2) ゴニオメーター (測定器、goniometer) :

回折角  $2\theta$  を測定する装置で、歯車系および駆動部分からなる。

3) 計数記録回路 (electronic circuit panel) :

計数管、計数回路、記録計などからなる。

4) 制御・演算回路 (control / data processing unit) :

測定装置の制御と測定データの演算を行うコンピューターからなる。

基本構造を図5に示す。X線源から放出されたX線は、平行スリットと散乱スリットを通して、垂直散乱と平行散乱を制御されて試料にあたる。そして、試料からの回折X線は受光側スリットである受光スリットRS、平行スリット、散乱スリットを通り計数管に到達する。

本研究にて用いた試料の測定には、株式会社リガク製、RINT2000<sup>+</sup>シリーズ・ultraX18 (最大出力 18 kW ; 60 kV・300 mA) を用いた。X線源には湾曲結晶 (グラファイト (0002) 224R) モノクロメーターにより単色化した CuK $\alpha$  線を使用し、管電圧 40 kV、管電流 150 mA で作動させて測定を行った。

測定時の諸条件を表7に示す。

## 第2章 実験

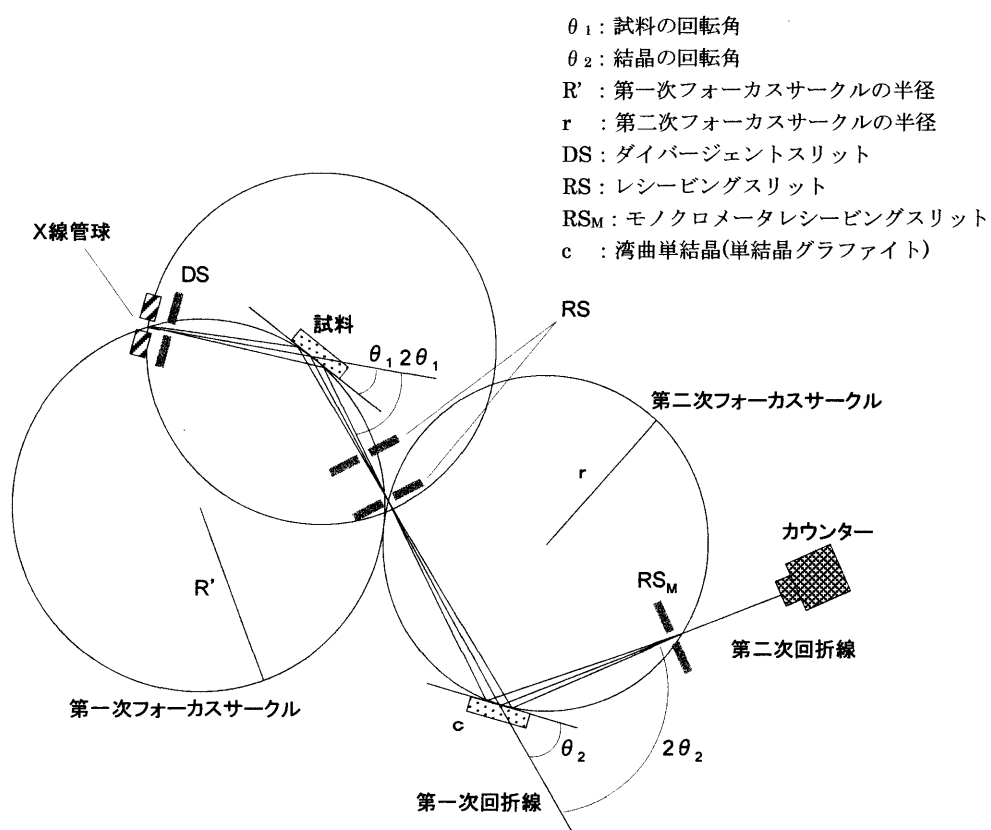


図5 X線回折装置の基本構造

X線源	CuK $\alpha$
管電圧	40 kV
管電流	150 mA
ダイバージェントスリット(DS)	1°
レシービングスリット(RS)	0.15 mm
スキヤッタリングスリット(SS)	1°
単色化	単結晶湾曲モノクロメーター
計数管	NaI 単結晶
測定角	10° ~ 80°
スキャンスピード	2° /min
サンプリング幅	0.02° 連続スキャン

表7 X線回折測定条件

## 2.7.3 走査型電子顕微鏡

走査電子顕微鏡 (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り、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。SEM の基本構造を図 6 に示す。電子線が当たると 2 次電子などが放出されるので、それを検出器で検出する。試料は専用の台にカーボンテープで固定する。導電性のない試料は、そのまま観察すると試料表面上に電荷が蓄積され、異常なコントラストを示す現象 (チャージアップ) を起こしてしまう。そのため導電性を持たせるために、試料表面に金蒸着またはオスミウム蒸着を行う。金やオスミウムは蒸着しやすく、2 次電子の放電効率がよく、像がきれいに見える。本研究では、金蒸着はサンヨー電子(株)製、SC-701 型 QUICK COATER で行い、オスミウム蒸着はメイワフォーシス(株)製、Neoc-ST ネオオスミウムコーターで行い、試料観察は(株)日立製作所製、走査型電子顕微鏡 S-4000 を用いて観察を行った。

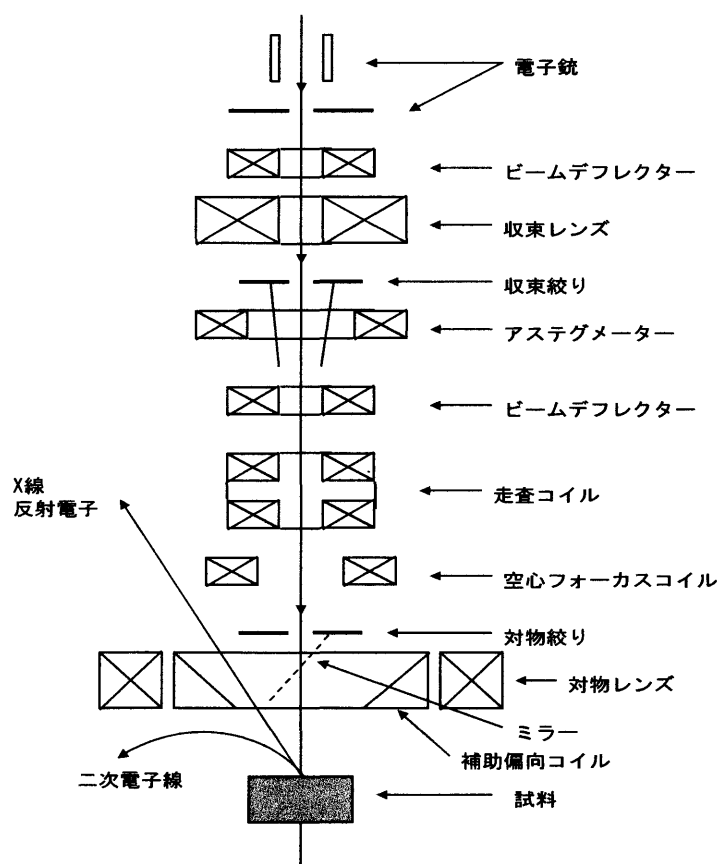


図 6 SEM の基本構造

## 2.7.4 原子間力顕微鏡

原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope; AFM) は、走査型プローブ顕微鏡 (Scanning probe microscope; SPM) の一種で、試料と探針 (カンチレバー) の原子間にはたらく力を検出して画像を得る装置である。SEM 同様、試料の表面形態に関する情報を得ることが出来るが、試料の下処理が必要ない点や表面の 3 次元形状の測定が可能である点が SEM とは異なる。

AFM の基本構造を図 7 に示す。微小なバネ板の先端に鋭い探針を取り付けたカンチレバーを試料表面数 nm 以下に近づけると、探針先端の原子と試料の原子の間に原子間力が働く。原子間力が一定になるよう (カンチレバーのたわみが一定になるよう) ピエゾスキャナにフィードバックをかけながら走査する。ピエゾスキャナにフィードバックされた変位量を測定することにより、Z 軸の変位、即ち表面構造が取得できる。ピエゾスキャナの変位量を測定する方法としては、カンチレバーの背面にレーザ光を照射し、その反射光を 4 分割 (または 2 分割) フォトダイオードで検出する光てこ方式を採用したものが一般的である。本研究では、(株)キーエンス製、NANO SCALE HYBRID MICROSCOPE VN-8000 を用いて観察を行った。

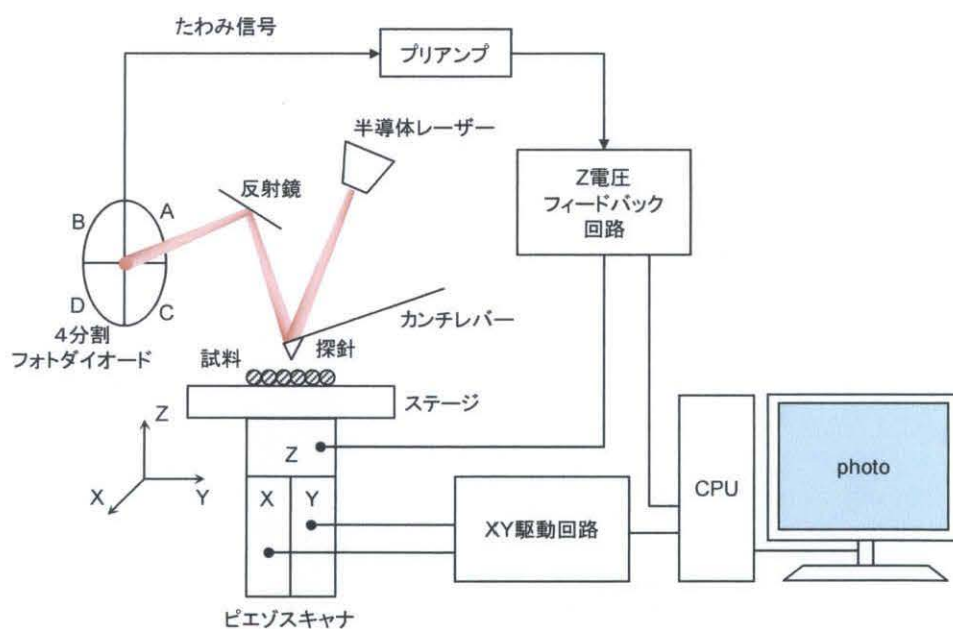


図7 AFM の基本構造

### 2.7.5 スパッタリング法

スパッタリング (Sputtering) 法とは、薄膜作製法の一つで、高運動量エネルギーをもつ粒子のターゲットへの衝突により、叩き出されたターゲット粒子が基板に堆積する現象のことである (図8)。特徴として、膜の吸着力が強く、比較的高融点材料の作成が可能である。

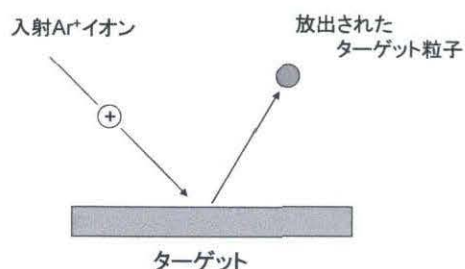


図8 スパッタリングの原理

### 2.7.6 Rfマグネトロンスパッタリング装置

Rf スパッタリング装置は、Rf 電源によって電極間のグロー放電を発生させ、生成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装置である。図9に Rf スパッタリング装置の基本構造を示した。

本研究では、LiPON 薄膜及び LLZ 薄膜を作製するにあたり、スパッタリング法を用いた。用いた Rf スパッタリング装置は LiPON 膜作製には、(株)アルバック製、SCOTT-C3 (VTR-150M / SRF) で、LLZ 薄膜作製には、キャノンアネルバ(株)製、E-200S を使用した。

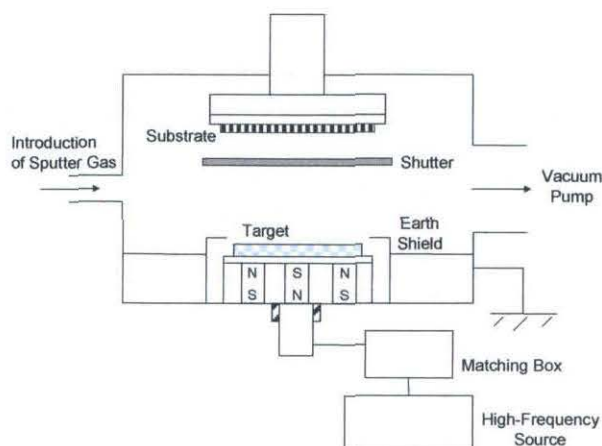


図9 スパッタリング装置の基本構造と写真

### 2.7.7 Ar エッチング装置

Glass ceramics 基板の表面処理の一つとして Ar エッチング法を用いた。Ar エッチングの原理は、基本的にスパッタリング法と同様で、スパッタとの相違点は、ターゲット材料を配置すべき場所に試料を配置する点である。つまり、試料表面がスパッタされることにより表面が荒れる仕組みである。本研究で用いた装置は、(株)シンク製、AV086-0000 型プラズマ CVD 装置である。

### 2.7.8 交流インピーダンス法

本研究用いた固体電解質 (Glass ceramics、LiPON、LLZ) や作製したリチウム/保護被膜負極の電気化学特性評価を行うにあたり、インピーダンス測定は非常に有効な方法である。直流で測定すると、得られる抵抗は、目的とする抵抗に加え、それ以外の様々な抵抗成分と同時に測定することになってしまう。例えば、電解質抵抗のみを測定対象としている場合でも、電解質/電極界面抵抗まで含んだ抵抗値として観測されてしまう。一方、交流法 (インピーダンス法) では、各抵抗成分における緩和時間の違いを利用し、交流周波数  $f$  を変化させることで、各抵抗成分の値を分離することが可能である。

本研究における測定は、英国 Solartron 社製、IMPEDANCE/GAIN-PHASE ANALYZER Solartron SI1260 と ELECTROCHEMICAL INTERFACE SI1287 を使用した。測定の際の条件を表 8 に示した。

周波数 [Hz]	振幅 [mV]	測定温度 [°C]
$10^6$ - 任意	10	25 - 80

表 8 交流インピーダンス測定の諸条件

#### インピーダンスに関する基本原理

正弦波の交流電圧は時間により  $V(t)$  の大きさが異なり、次のように表せる。ここで  $V_0$  は交流電圧信号の(最大)振幅である。

$$V(t) = V_0 \sin \omega t \quad (1.1)$$

$\omega t = \pi/2$  の時に  $V(t) \equiv V_0$  となる。式中の正弦関数は、図 10 で図示されているように  $V_0$  の大きさを持つ回転ベクトルの成分に対応する。 $\omega$  は  $2\pi f$   $\text{rads}^{-1}$  であり  $f$  は周波数で単位はヘルツ、すなわちサイクル/秒である。

$V(t)$  が抵抗 ( $R$ ) に印加されると、電流応答は、

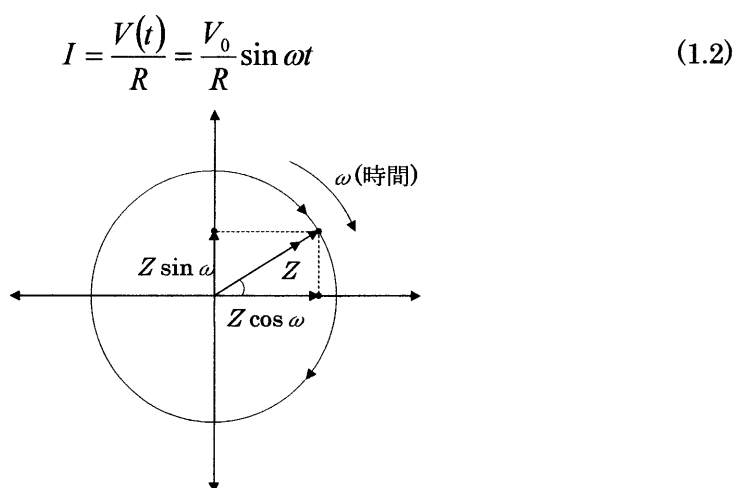


図10 周波数  $f \text{ rads}^{-1} = \omega / 2\pi \text{ Hz}$  の交流電圧の時間依存性についての回転ベクトル( $Z$ )

応答電流の最大値あるいは電流の振幅は、

$$I_0 = V_0 / R \quad (1.3)$$

となり、次式を得る。

$$I(t) = I_0 \sin \omega t \quad (1.4)$$

この結果、 $I(t)$ は  $V(t)$ と同じ位相になる。すなわち  $I$ と  $V$ は直流回路における場合と同様な関係にある。

図11に  $I$ と  $t$ の関数  $V(t)$ の関係を示す。同時に抵抗に関する回転ベクトルを図11に示す。 $V(t)$ と  $I$ が  $\omega t$ で同じベクトル上にあることに注意する。

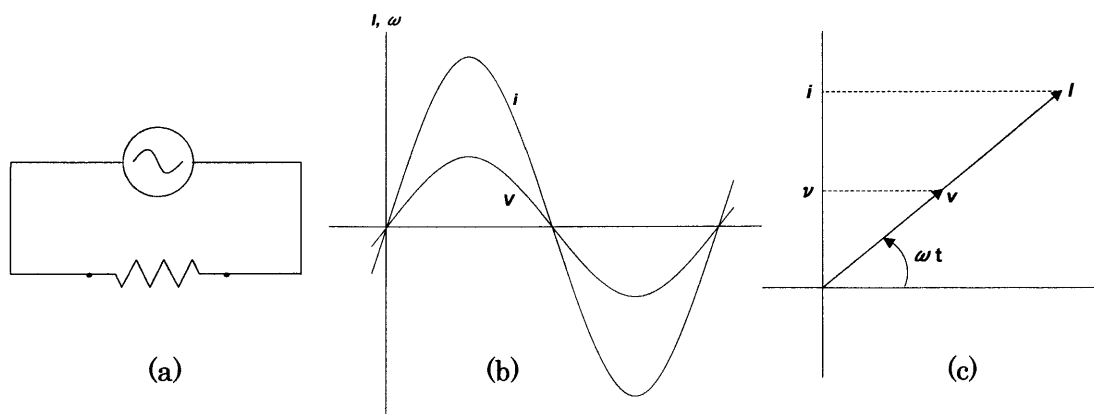


図11 抵抗  $R$ にかかる交流電圧における  $I$ と  $V$ の時間との関係  
(a)回路,(b)信号,(c)回転ベクトル図



理想分極性を示す電気二重層キャパシタの容量  $C$  の場合、キャパシタに瞬時に蓄積される電荷  $q$  は、

$$q = CV(t) = CV_0 \sin \omega t \quad (1.5)$$

となる。その時の充電電流、つまり  $t$  に対する電荷  $q$  の通過速度は次のようになる。

$$I = dq/dt = \omega CV_0 \cos \omega t \quad (1.6)$$

また、

$$I(t) = C dV(t)/dt \quad (1.7)$$

$$\text{この時、最大電流 } I_{\max}(\text{電流振幅}) = \omega CV_0 \cos \omega t \quad \text{は、} \quad (1.8)$$

$$I_{\max} = \omega CV_0 (\cos \omega t = 1) \quad (1.9)$$

となる。したがって交流電圧が  $\sin \omega t$  の関数ならば、対応する応答電流は  $\cos \omega t$  の関数となる。 $\cos \omega t$  は  $\sin(\omega t + \pi/2)$  に等しいため、電流  $I(t)$  は電圧  $V(t)$  より  $90^\circ$  の位相差を持つことがわかる。この回転ベクトルを図 12 に示す。同時に図 12 に時間に対する  $I(t)$  と  $V(t)$  の変化を示す。交流電圧をインダクタンス  $L$  に印加したときには、 $I(t)$  と  $V(t)$  は逆方向に  $90^\circ$  位相がずれる。 $R$  と  $C$  の組み合わせでは、電流と電圧のベクトル間で周波数に依存した位相差が存在する。

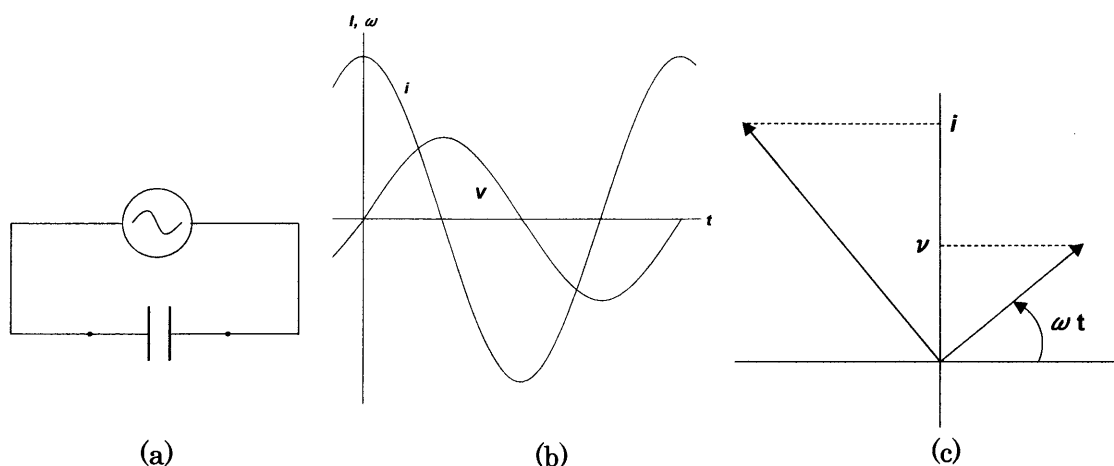


図 12 容量  $C$  にかかる交流電圧における  $I$  と  $V$  の時間との関係  
(a)回路,(b)信号,(c)回転ベクトル図( $I$ は  $V$  と  $-90^\circ$  だけ位相がずれる。)

キャパシタのインピーダンスはその等価抵抗、つまり電圧÷電流で表すことができる。ここで  $I_{\max} = \omega CV_0$  であるので、次式が導かれる。

$$I_{\max} = V_0 / (1/\omega C) \quad (1.10)$$

上式よりインピーダンス  $Z_C$  は  $1/\omega C$  と定義される。電流  $I$  は電圧  $V$  と位相がずれているため、 $j=\sqrt{-1}$  の時は  $1/j\omega C$ 、または、

$$Z_C = -j/\omega C \quad (1.11)$$

と書ける。これは虚数量である。抵抗  $R$  のインピーダンスは単に  $Z_R = R$  となり実数量となる。

$C$  と  $R$  あるいは  $L$  成分から構成される、より複雑な等価回路の分析には、 $Z$  の実数成分( $Z'$ )と虚数成分( $Z''$ )の数学的な分離が必要である。一般に、 $\omega$  を関数とするインピーダンスの式では有理化を行わなければならない。

### $Z''$ vs $Z'$ 複素平面プロットにおける半円の発生

電気化学系におけるインピーダンス  $Z$  の複素平面表示では、対象となる周波数領域において、 $Z$  の虚数（通常容量性を示す）成分  $Z''$  を実数（オーム的な）成分に対してプロットする。 $C$  と  $R$  成分を組み合わせた単純な系（図13）では、そのようなプロットは通常複素平面上で1つあるいはそれ以上の半円になる。

全体のインピーダンス  $Z$  は周波数  $\omega$  の関数である。各成分のインピーダンスの関係を以下に示す。

$$Z(C) = 1/j\omega C \equiv -j/\omega C (=Z'') \quad (1.12)$$

$$Z(R) = R (=Z') \quad (1.13)$$

回路の並列にある2つの  $Z$  成分を組み合わせる、つまり逆数の和は次式で表される。

$$\frac{1}{Z} = j\omega C + \frac{1}{R} \quad (1.14)$$

$$= (j\omega RC + 1)/R \quad (1.15)$$

$Z^{-1}$  の虚数成分 ( $j$  に関わる成分) から実数成分を分けるために、この式の分子と分母に有理化の  $j\omega RC - 1$  をかけると次式が得られる。

$$\frac{1}{Z} = \frac{(j\omega RC + 1)(j\omega RC - 1)}{R(j\omega RC - 1)} \quad (1.14)$$

$$= -\frac{\omega^2 R^2 C^2 + 1}{R(j\omega RC - 1)} \quad (1.15)$$

よって、次式となる。

$$Z = \frac{-j\omega R^2 C + R}{(\omega^2 R^2 C^2 + 1)} \equiv \frac{-j\omega R^2 C}{(\omega^2 R^2 C^2 + 1)} + \frac{R}{(\omega^2 R^2 C^2 + 1)} \quad (1.16)$$

式の右辺の最初の項は、 $j$ を含むため  $Z$  の虚数成分 ( $Z''$  で示される) であり、2 番目の項は実数成分 ( $Z'$  で示される) となる。色々な  $\omega$  の値に対して複素平面図上でプロットされるのは、 $Z$  の実数成分と虚数成分を表す 2 つの項  $Z'$  と  $Z''$  である。次に  $Z'$  の  $\omega$  について次のように書ける。

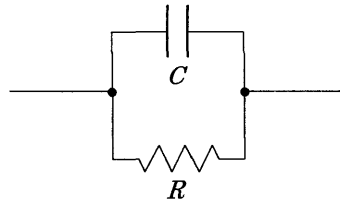


図 13  $RC$  並列回路 1

$$Z' \omega^2 R^2 C^2 + Z' = R \quad (1.17)$$

$$\omega^2 = \frac{R - Z'}{Z' R^2 C^2} \quad (1.18)$$

となる。同様にして、

$$(Z'')^2 = \frac{\omega^2 R^4 C^2}{(\omega^2 R^2 C^2 + 1)^2} \quad (1.19)$$

$$= \frac{R - Z'}{Z'} \cdot R^2 \cdot (R/Z')^{-2} \quad (1.20)$$

$$= (R - Z')Z' \quad (1.21)$$

それゆえ、

$$(Z'')^2 - RZ' + (Z')^2 = 0 \quad (1.22)$$

となり、次の形で表すことができる。

$$(Z'')^2 + (Z' - R/2)^2 = (R/2)^2 \quad (1.23)$$

交流インピーダンス表示法では(1.12)式に示されるように、 $Z'$  と  $Z''$  の関係は半円になる (図 14)。つまり中心座標は  $(R/2, 0)$ 、半径  $R/2$  の円となる。すなわち抵抗値  $R$  は円の直径として求められる。

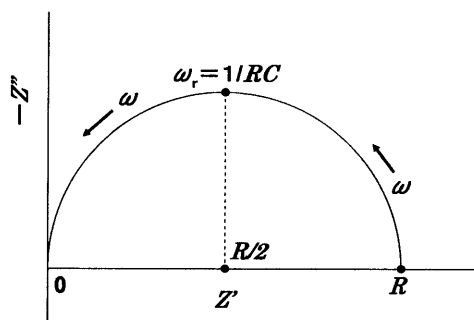


図 14 単純な  $RC$  並列回路 1 についての複素平面インピーダンスプロット  
(頂点には特性周波数  $\omega_r = 1/RC$  を示す)

次の図 15 示すように、回路が抵抗  $R_s$  (接触抵抗(esr)など)を含む場合、

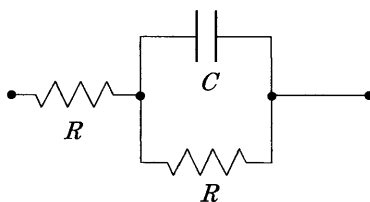


図 15  $RC$  回路 2

$$Z = R_s + \frac{R(1 - j\omega RC)}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad (1.24)$$

となる。この場合、 $Z''$  と  $Z'$  の半円状のプロットはその形状を保つが、 $Z'$  軸に沿って半円が切片  $R_s$  分だけずれる。このとき半円の式は、

$$(Z' - R_s - R/2)^2 + (Z'')^2 = (R/2)^2 \quad (1.25)$$

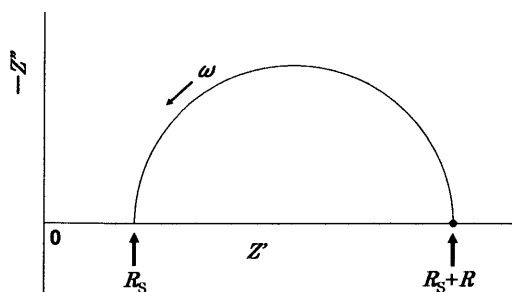
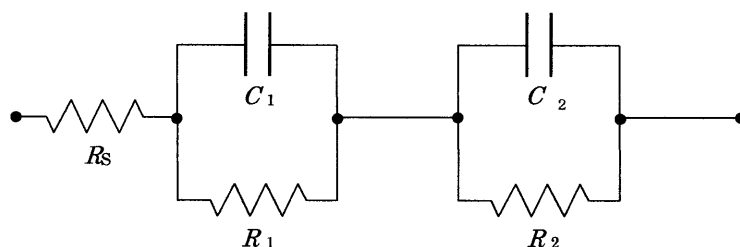
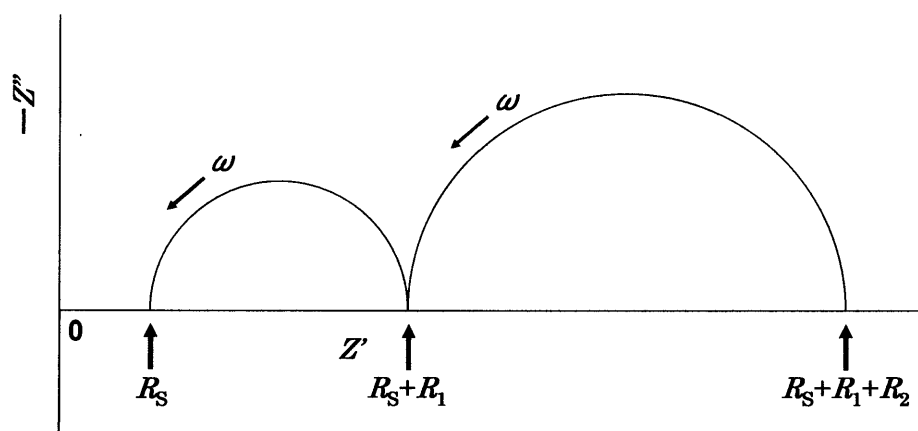


図 16  $R_s$  を含む  $RC$  回路 2 の複素平面インピーダンスプロット

となり、図 16 のようなインピーダンスプロットとなる。2 つの  $RC$  回路が直列につながり、さらに  $R_s$  が直列につながる場合には、高周波数側の  $Z'$  切片が  $R_s$  となる 2 つの半円が発生する (図 18)。その場合の等価回路は図 17 のようになる。

図 17  $RC$ 直列回路 3図 18  $RC$ 直列回路 3 ( $R_s$ を含む) の複素平面インピーダンスプロット

理想的につくられた電極/電解質を含む反応系では、電解質抵抗、電極内抵抗、界面抵抗などがそれぞれ分離した円弧となる。

### 2.2.9 直流分極測定

リチウム金属/保護被膜積層型負極の特性評価の方法として、直流分極測定を用いた。電極に対して直流電流を印加した際に、単位面積あたりの電流密度が大きく、且つ電位降下が小さい (分極が小さい) ほうが優れた電極であると言える。即ち、電池として作用させたときに、大きな電流が取り出せるということになる。本研究では、ELECTROCHEMICAL INTERFACE SI1287 を用いて測定を行った。

# 第3章 結果・考察

### 3.1 固体電解質層：ガラスセラミックスの安定性の検討

#### 3.1.1 X線回折測定

水に対して安定と言われている  $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$  ガラスセラミックスの耐水安定性を検討した。

蒸留水に1ヶ月、及び8ヶ月浸漬させた後のXRD測定結果を図1に示す。

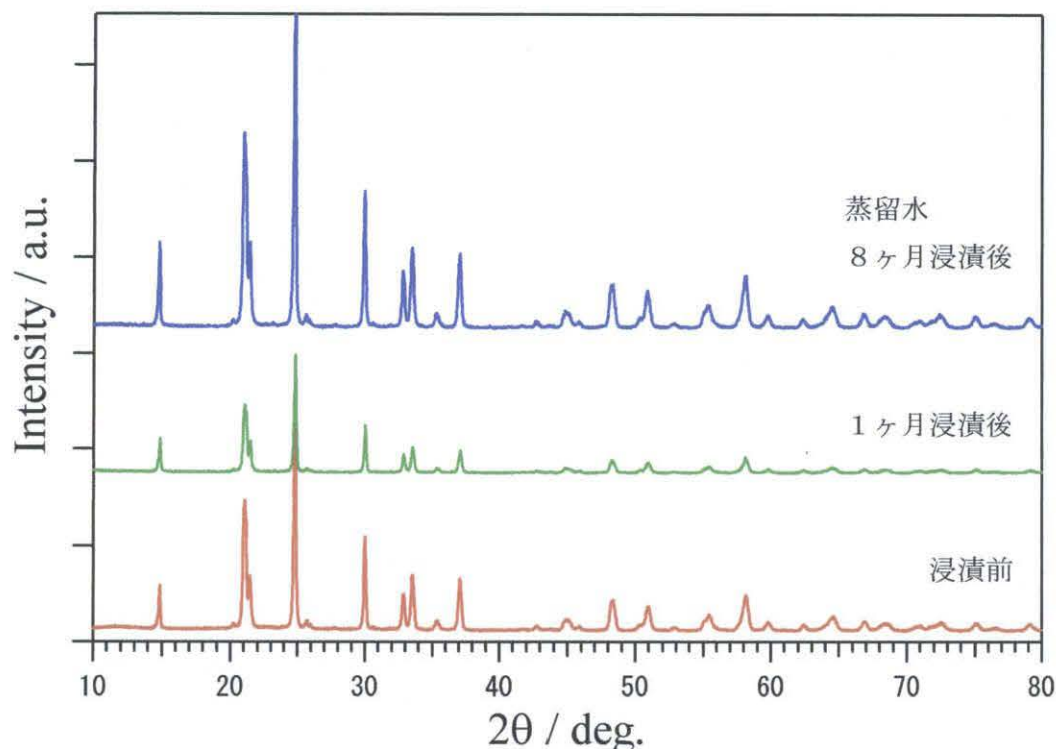


図1 蒸留水に浸漬させたガラスセラミックスのX線回折図形

1ヶ月及び8ヶ月の浸漬においてもX線回折上、構造の変化は見られず、長期水浸漬による安定性が確認できた。ついで、0.1M HCl水溶液、1M  $\text{LiNO}_3$ 水溶液、1M  $\text{LiCl}$ 水溶液、1M  $\text{LiOH}$ 水溶液に各期間浸漬させた後のXRD測定結果を図2に示す。

HCl、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiCl}$ 水溶液に浸漬させた後では、浸漬前と比べてもX線回折的な構造変化は確認できなかった。しかし、 $\text{LiOH}$ 水溶液に浸漬させた後では、 $23^\circ$ 付近に新たなピークの出現が確認できた。この付近を拡大したものを図3に示す。

新たに出現したピークには●印で示した。これは、データベースと照合したところリン酸リチウムのピークであることが分かった。さらに、浸漬中の1週間毎に、リン酸リチウムがどの時点で生成されるのかを起きるのかを確認し



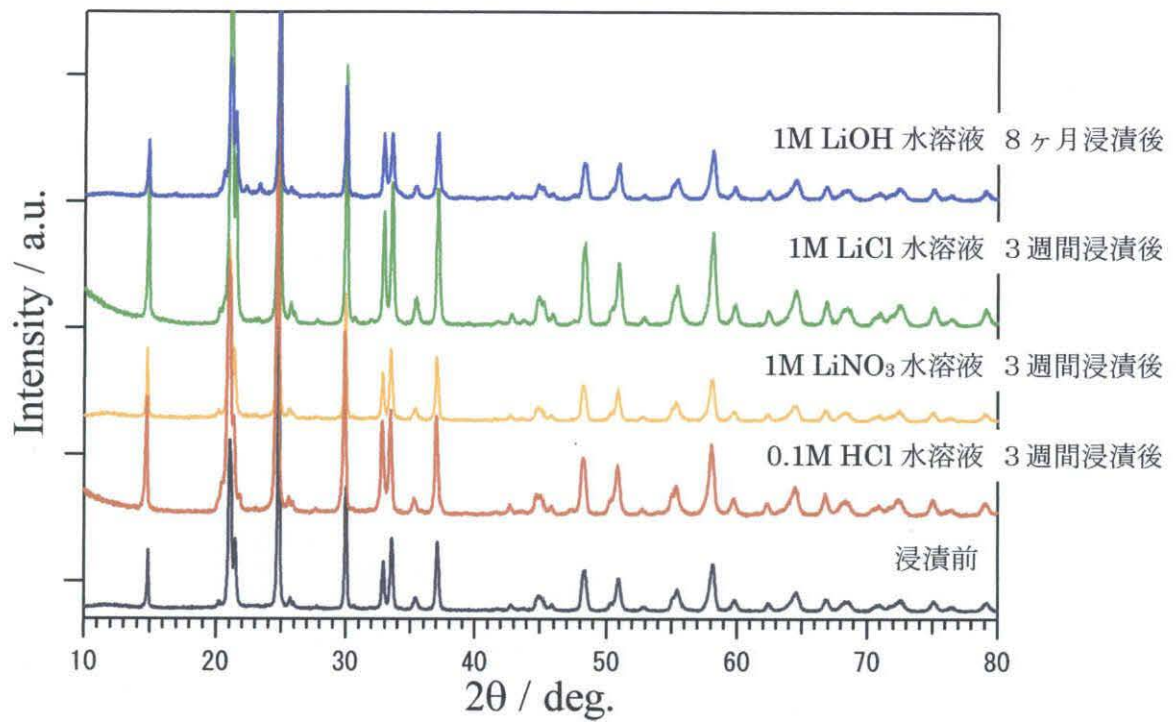


図2 各種溶液に浸漬させたガラスセラミックスのX線回折図形

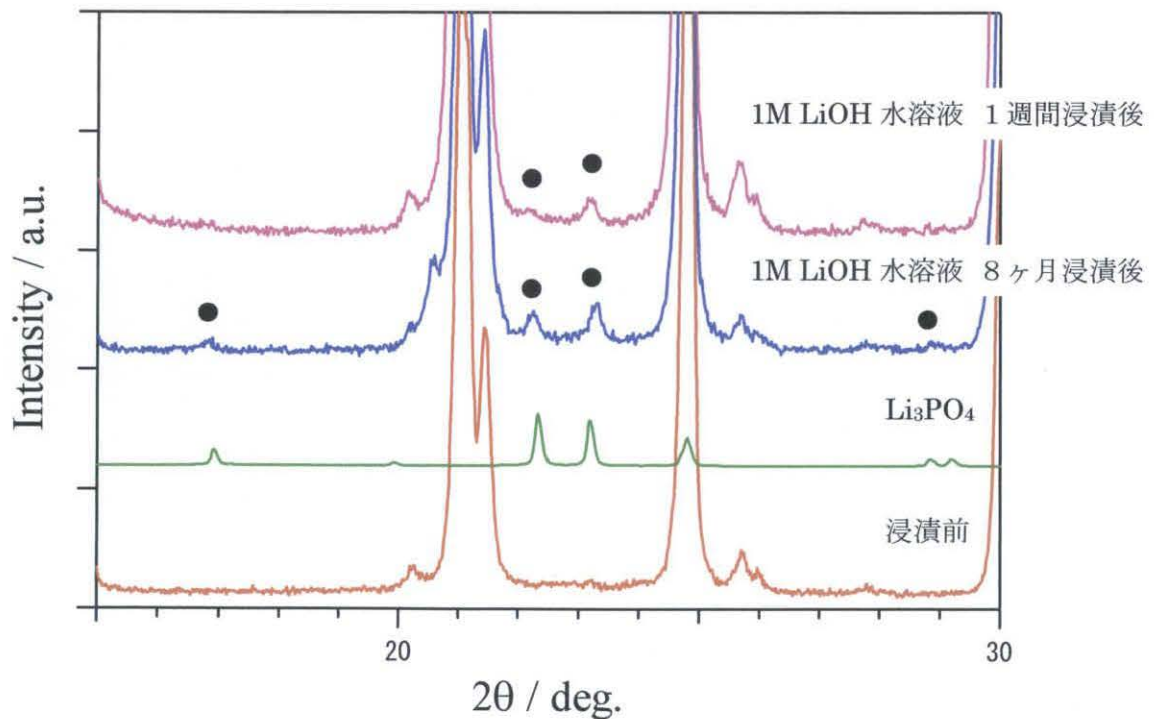


図3 1M LiOH 水溶液に浸漬させたガラスセラミックスのX線回折図形

たところ、最初の1週間で既に生成してきているのがうかがえた。ガラスセラミックスは、その構造中にリン酸骨格を有していることから、 $\text{LiOH}$  と反応してリン酸リチウムが表面に析出してきたのだと考えられる。故に、塩基とガラスセラミックスは相性が悪いということが分かった。

### 3.1.2 SEM 観察

種々の水溶液に浸漬させたガラスセラミックスの表面のSEM画像を図4に示す。

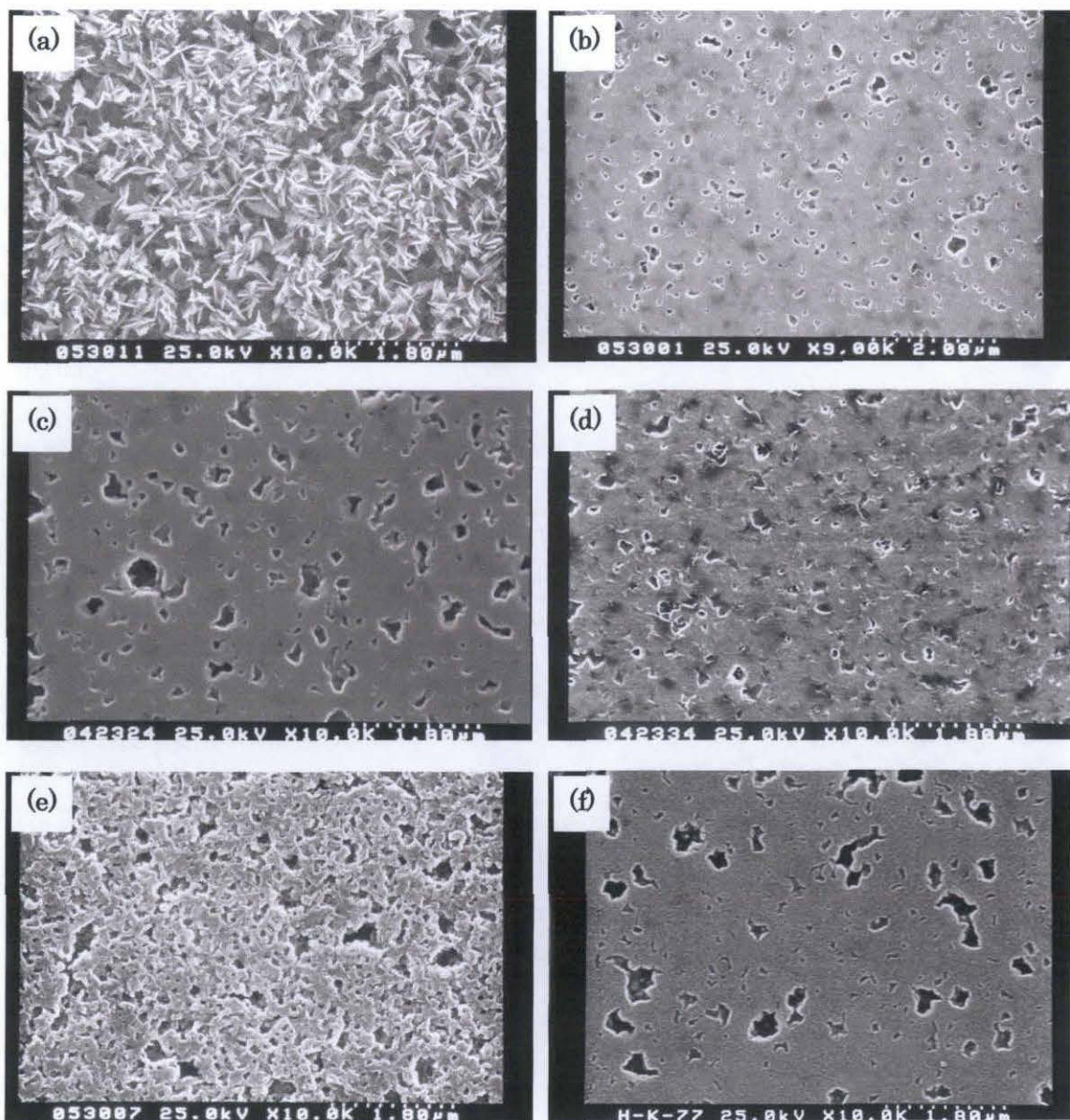


図4 種々の水溶液に浸漬後のガラスセラミックス表面のSEM像  
(a)1M  $\text{LiOH}$ , 1週間, (b)1M  $\text{LiCl}$ , 3週間, (c) $\text{H}_2\text{O}$ , 8ヶ月,  
(d)1M  $\text{LiNO}_3$ , 3週間, (e)0.1M  $\text{HCl}$ , 3週間, (f)浸漬前



図4(a)に示した LiOH に1週間浸漬後の表面形状は、(f)の浸漬前とは明らかに異なり、新たに針状物質の析出が確認できた。これは、XRD 測定の結果が示していたようにリン酸リチウムであると思われる。

図4(b), (c), (d)に示した LiCl, H<sub>2</sub>O, LiNO<sub>3</sub>に浸漬させたものの表面形状には、変化が見られなかった。

図4(e)に示した HCl に浸漬後のものは、(f)に比べて表面の粗雑さが増していた。XRD 測定結果からも LiOH の時とは違い、新たなピークが確認できなかったことから、HCl に曝されていたガラスセラミックス表面が溶出したためではないかと考えられる。即ち、ガラスセラミックスは、目視で確認する限りでは、極端な pH 領域（強酸・強塩基下）での安定性は低いということがうかがえた。

### 3.1.3 Li イオン導電率の比較

種々の水溶液に浸漬させたガラスセラミックスの電気化学特性を調べるために、交流インピーダンス法にて抵抗測定を行い、浸漬前のイオン導電率を比較した。

まず、比較対象となる浸漬前のガラスセラミックス自体の抵抗値について述べる。そのインピーダンススペクトルを図5に示す。

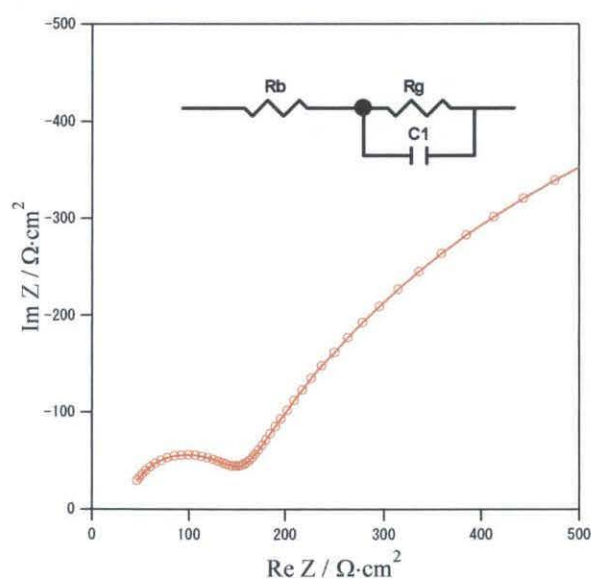


図5 浸漬前のガラスセラミックスのインピーダンススペクトル(25℃)と等価回路

図5のスペクトルにおいて、2つの半円成分が確認できるが低周波側に現れている大きな半円は、電極との界面での応答であるので無視するものこととす

る。高周波側の小さな半円は、ガラスセラミックスの粒界抵抗( $R_g$ )に帰属する。 $R_g$ の半円を高周波側において、半円に沿うように延長し実軸と交わる点から原点までの絶対値がガラスセラミックスのバルク抵抗( $R_b$ )に帰属する。この $R_b$ と $R_g$ の和をガラスセラミックスの全抵抗( $R_t$ )とする。<sup>[17]</sup> また、 $R_b, R_g$ の大きさを計算するために用いた等価回路も図5中に示してある。この等価回路によるフィッティングの結果、 $R_b$ が  $41.31 \Omega\text{cm}^2$ 、 $R_g$ が  $108.67 \Omega\text{cm}^2$  であり、 $R_t$ が  $149.98 \Omega\text{cm}^2$  であり、バルク抵抗より粒界抵抗が大きいことがうかがえる。 $R_b, R_g$  から算出した  $\text{Li}^+$ イオン導電率( $25^\circ\text{C}$ )は、それぞれ  $3.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、 $1.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  であり、 $R_t$ の導電率は、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  となる。

以上の事を念頭において、図6に示した蒸留水に浸漬させた後のインピーダンススペクトルを見ると、浸漬前と比べ $R_g$ の半円が潰れて、低周波側に新たな

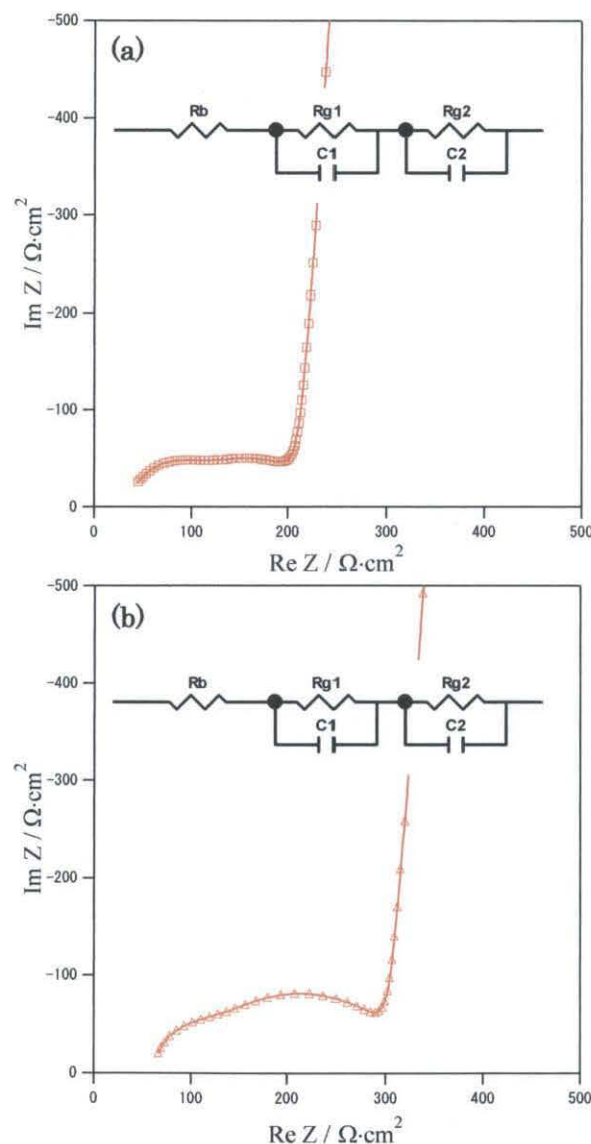


図6 蒸留水浸漬後のインピーダンススペクトル( $25^\circ\text{C}$ )と等価回路  
(a) 1ヶ月浸漬、(b) 8ヶ月浸漬

な抵抗成分が確認できた。また、それは浸漬期間が長くなるにつれて顕著になっている。これは、水との反応によって生じた新たな粒界抵抗成分ではないかと推測した。浸漬前と同様に図6中に示した等価回路を用いて、それぞれの値を計算すると、 $R_b$ の値にほとんど変化はなかった。高周波側の $R_{g1}$ は、浸漬期間に関わらず $86.4\ \Omega\text{cm}^2$ であり、 $R_{g2}$ は、1ヶ月浸漬では $92.16\ \Omega\text{cm}^2$ 、8ヶ月浸漬では $154.88\ \Omega\text{cm}^2$ であった。このことから、 $R_{g1}$ はガラスセラミックスの粒界抵抗であり、 $R_{g2}$ は水との反応によって生じた新たな粒界抵抗であるとした。それ故、浸漬後の $\text{Li}^+$ イオン導電率(25℃)は、 $7.0 \times 10^{-5}\ \text{S/cm}$  (1ヶ月浸漬)、 $4.9 \times 10^{-5}\ \text{S/cm}$  (8ヶ月浸漬)で、浸漬前に比べ、わずかに低下した。

次に、HCl水溶液及びLiOH水溶液に浸漬後のインピーダンススペクトルを図7に示す。

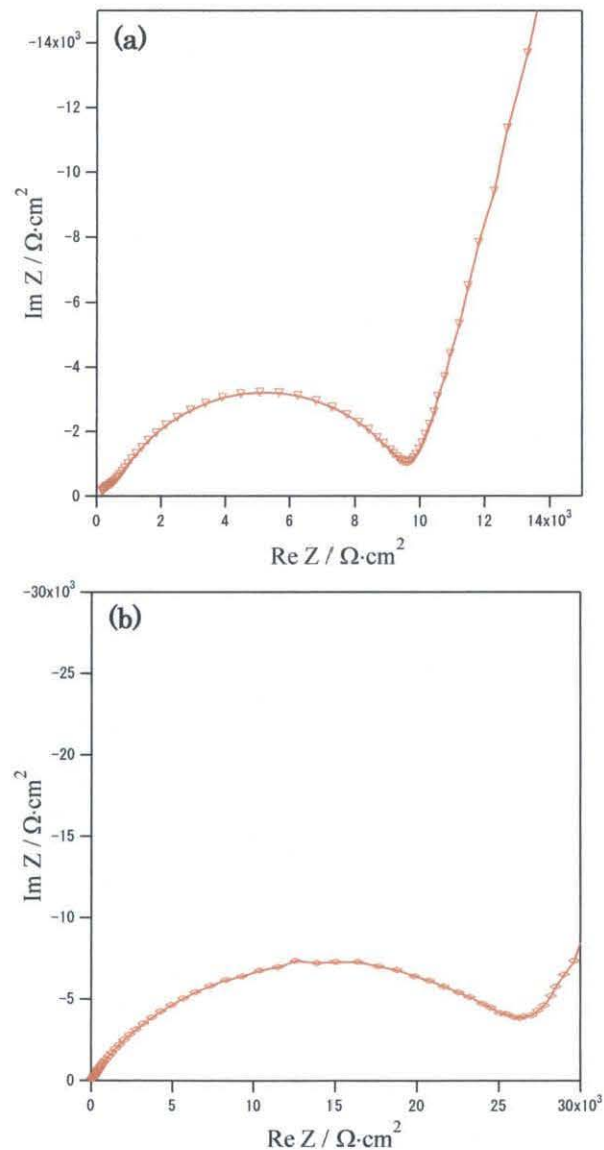


図7 酸・塩基性水溶液浸漬後のインピーダンススペクトル(25℃)  
 (a) 0.1M HCl aq. 3週間浸漬  
 (b) 1M LiOH aq. 1週間浸漬

HCl 水溶液及び LiOH 水溶液に浸漬後の抵抗値は、浸漬前に比べて劇的に増加した。この抵抗の増大は、SEM 観察からも明らかであったように、浸漬においてガラスセラミックスが反応して表面が変化したためであると考えられる。因みに、それぞれの抵抗値をイオン導電率(25℃)に換算すると、 $3.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$  (HCl 水溶液)、 $5.2 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$  (LiOH 水溶液) と、浸漬前に比べ大きく低下しているのが分かる。

最後に、LiCl 水溶液及び LiNO<sub>3</sub> 水溶液に浸漬後のインピーダンススペクトルを図 8 に示す。

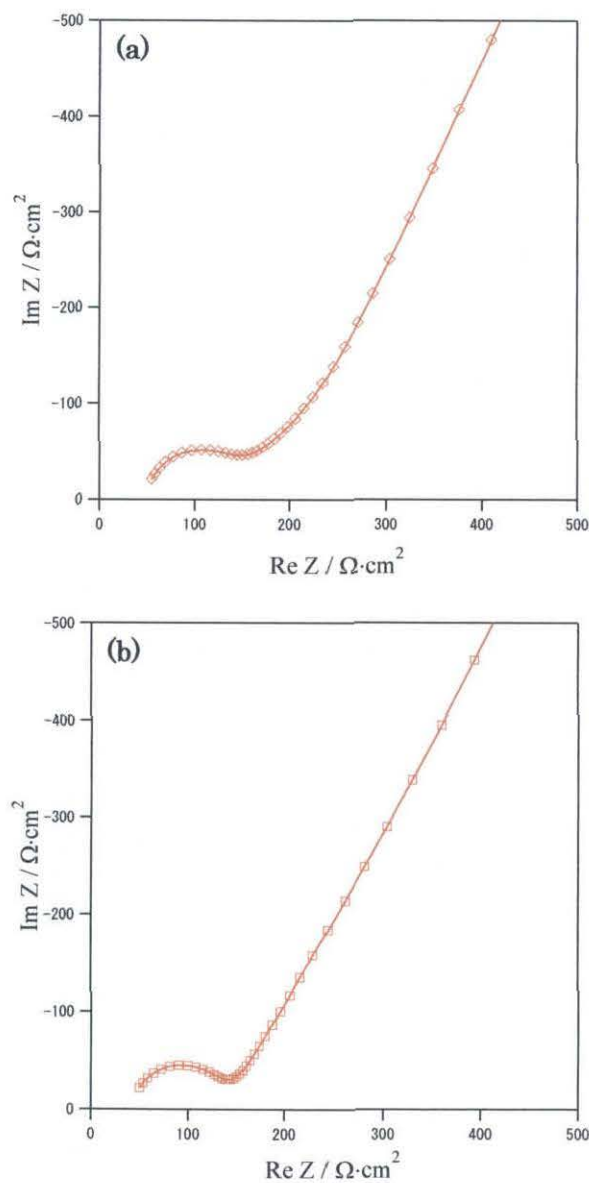


図 8 Li 塩水溶液浸漬後のインピーダンススペクトル(25℃)  
 (a) 1M LiCl aq. 3 週間浸漬  
 (b) 1M LiNO<sub>3</sub> aq. 3 週間浸漬



LiCl 水溶液及び LiNO<sub>3</sub> 水溶液に浸漬させた後のインピーダンススペクトルは、蒸留水浸漬時のような新たな相の寄与もなく、浸漬前のスペクトルに酷似であった。これは、これらの水溶液に対しては、ガラスセラミックスが電気化学的に安定である事を示している。25℃におけるイオン導電率は、それぞれ  $0.94 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  (LiCl 水溶液)、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  (LiNO<sub>3</sub> 水溶液) であった。

LiNO<sub>3</sub> 水溶液に浸漬後のガラスセラミックスと浸漬前のガラスセラミックスのイオン導電率の温度依存性のグラフを図9に示す。

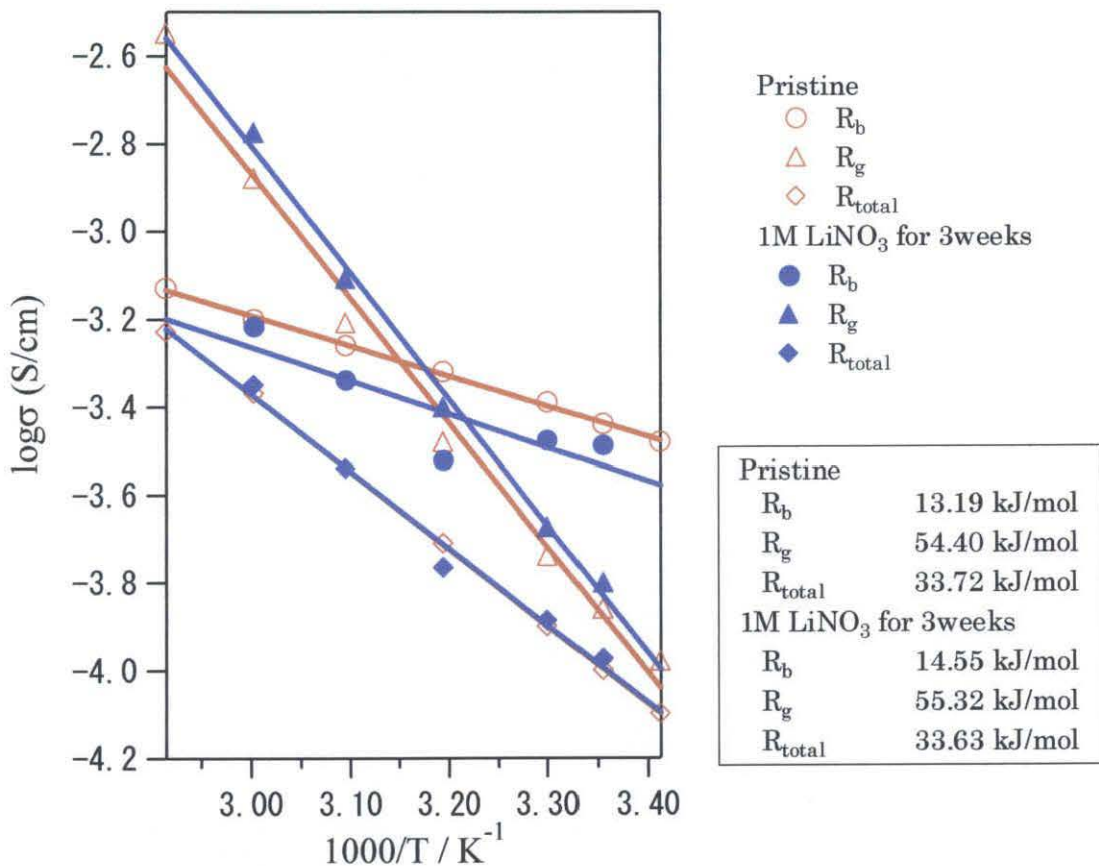


図9 LiNO<sub>3</sub>aq 浸漬後のガラスセラミックスのイオン導電率温度依存性 (Arrhenius plot)

浸漬前と比較して、バルク抵抗はわずかに増加したが粒界抵抗は減少した。この差は、セル作製や測定状態の微妙な違いによる誤差であると考えられる。全抵抗に基づくガラスセラミックス自信のLi<sup>+</sup>イオン導電率はほぼ同等である。また、LiCl 水溶液に浸漬したものについてもほとんど変化は見られなかった。

故に、ガラスセラミックスは、電気化学的にも強酸や強塩基の基では安定に存在できず、Li 塩存在下の中性水溶液中では安定であるということが確認できた。



## 3.2 中間層：LiPONの作製と物性評価

### 3.2.1 X線回折測定

LiPON は、リン酸リチウムの酸素の一部が窒素に置き換わった物質で、非晶質リチウムイオン導電体である。作製した LiPON 膜の X 線回折図形を図 10 に示す。XRD パターンからは、Au のピーク以外、シャープなピークは観測されず、ターゲットである  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  と比べてもそのことが良く分かる。15 - 30° 付近のブロードなピークが LiPON の非晶質ピークであることから LiPON の作製は成功したといえる。

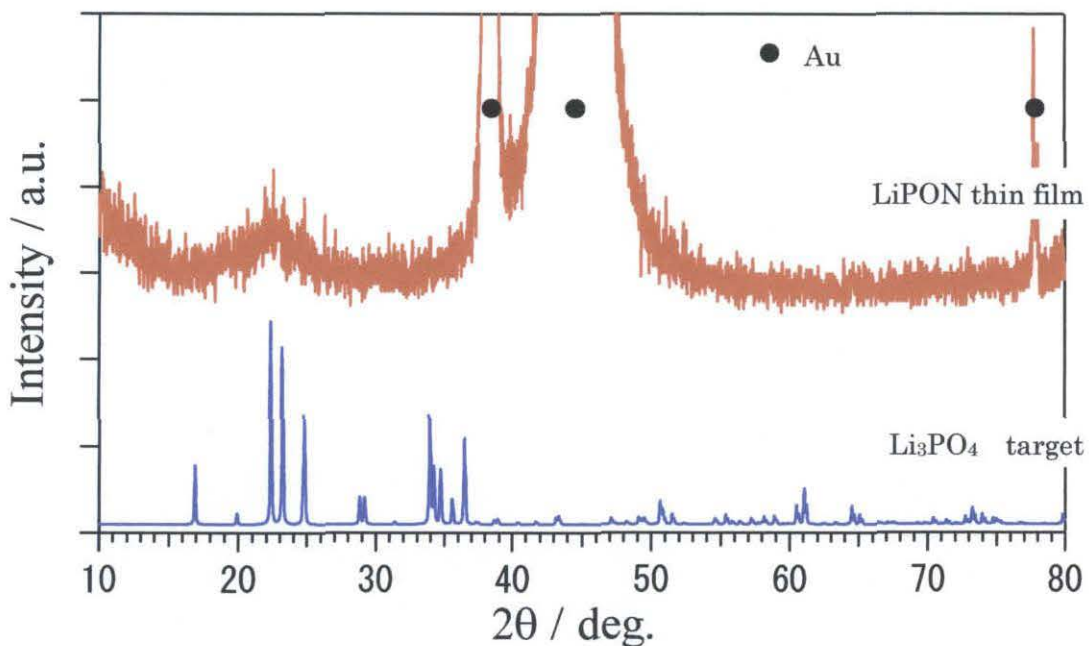


図 10 LiPON の X 線回折図形

### 3.2.2 SEM 観察

石英ガラス基板上に製膜した LiPON 薄膜の断面の SEM 像を図 11 に示す。SEM 写真から判断する限りでは、膜厚はおよそ 1.0  $\mu\text{m}$  であり、平滑で一様な LiPON の緻密膜が製膜されていることがわかる。

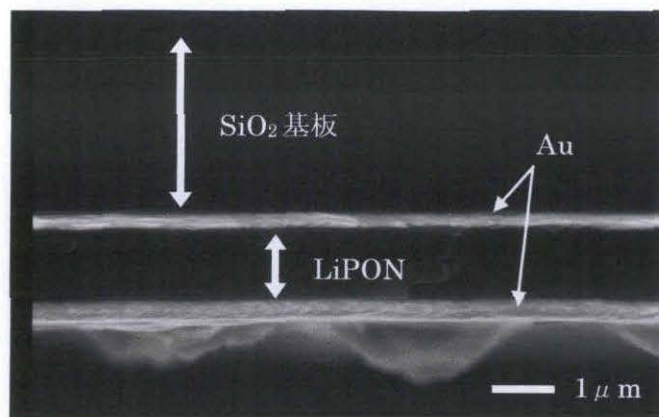


図 11 LiPON 膜断面の SEM 像

### 3.2.3 Li イオン導電率測定

作製した LiPON 膜の電気化学特性を評価するのに交流インピーダンス測定を行い、導電率を算出した。得られた導電率は  $25^{\circ}\text{C}$  で  $1.2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$  であった。また、導電率の温度依存性のグラフ（アレニウスプロット）を図 12 に示す。

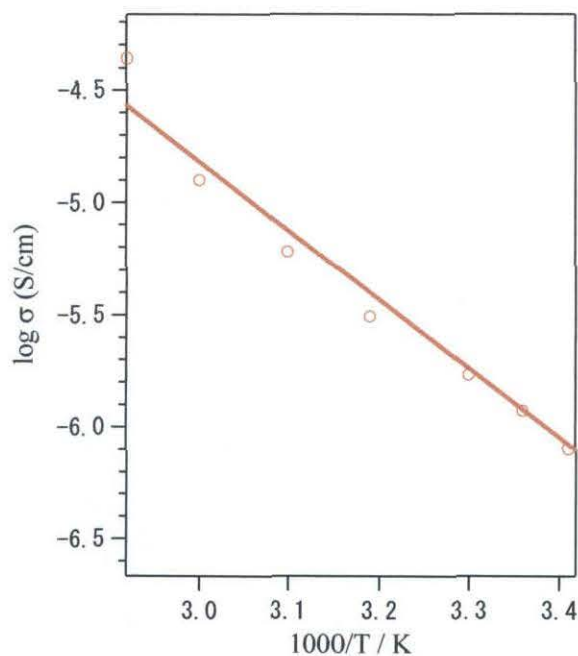


図 12 作製した LiPON 膜 Li イオン導電率の温度依存性 (Arrhenius plot)

これより得られた活性化エネルギーは  $58.79 \text{ kJ/mol}$  であった。イオン導電率及び活性化エネルギーとも一般に報告されている値<sup>[13,16]</sup>と良い一致が認められたため、作製した LiPON 薄膜に問題はないとして以降の実験にも用いることとした。

### 3.3 リチウム金属/固体電解質複合負極対称セルの電気化学測定

#### 3.3.1 ガラスセラミックス基板の AFM 観察

LiPON とガラスセラミックスの積層化にあたり、最適な界面接合を探る必要があり、ガラスセラミックス基板の作製、又は表面処理を施した。p.18 表 3 の条件に従って作製した基板の表面状態を観察した AFM 像を図 13 に示す。

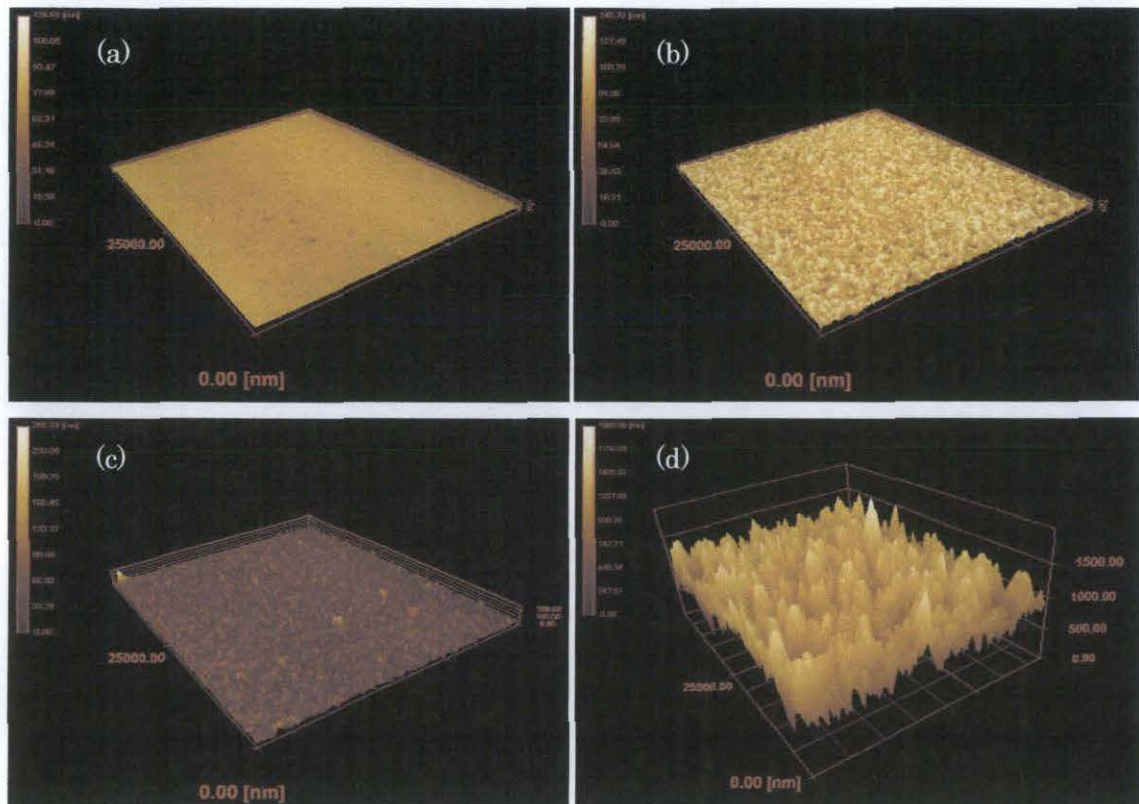


図 13 各ガラスセラミックス基板の表面 AFM 像  
(a)未処理、(b)Ar エッチング  
(c)粉末スパッタリング、(d)粉末加圧成型焼結

未処理の表面研磨ガラスセラミックス表面は、所々に窪みや突起物があるが、平均して数 nm の凹凸がある程度のほぼフラットな表面形状を持っていた。Ar エッチングを行った基板は、表面が削られたことによりできたと見られる平均 30 nm の凹凸が確認できた。ガラスセラミックス粉末スパッタリングを行った基板は、ガラスセラミックス粒子が堆積したことでできたと見られる平均 50 nm の凹凸があった。これらの処理によって生じると予想される基板自体の厚みの変化による、今後の測定等への影響は、厚み変化自体が無視できるほど小さいため考慮しないこととした。粉末加圧成型焼結にて作製した基板の



表面は、平均すると  $1\ \mu\text{m}$  の凹凸が見られた。表面形状の粗さは、未処理基板、Ar エッチング基板、粉末スパッタリング基板、粉末加圧成型焼結基板の順に大きくなった。

### 3.3.2 複合負極対称セルの電気化学測定

#### 3.3.2.1 基板の違いによる抵抗値の比較

上記の表面状態の異なる基板において対称セル (Li-Al/LiPON/Glass ceramics/LiPON/Li-Al) を作製して抵抗値を比較することで LiPON/Glass ceramics の界面接合状態を確認した。交流インピーダンス測定によって得たそれぞれのインピーダンススペクトルを図 14 に示す。

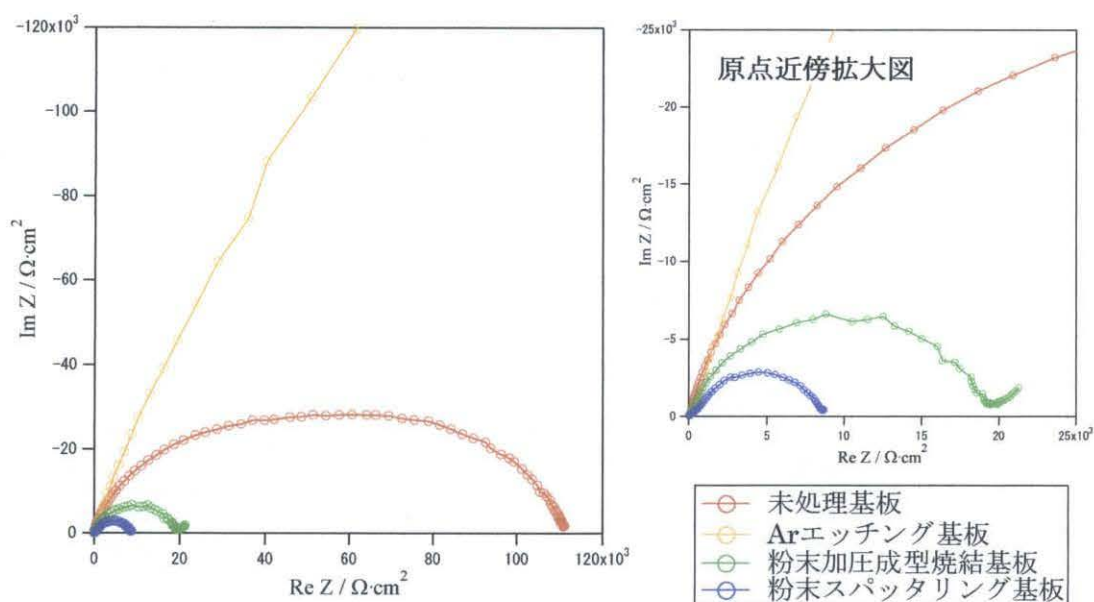


図 14 各ガラスセラミックス基板を用いた対称セルのインピーダンススペクトル(25°C)

インピーダンススペクトルの半円成分の低周波側と実軸の交点の座標を対称セルの全抵抗値とした。未処理基板では、およそ  $1.11 \times 10^5\ \Omega\text{cm}^2$  と非常に大きい値であった。Ar エッチング基板では、抵抗値が大きすぎて測定不能であった。これはエッチング処理の際、ガラスセラミックス表面が還元されて LiPON/Glass ceramics 界面でのリチウムイオン伝導が困難になったためではないかと推測できる。

粉末スパッタリング基板及び粉末加圧成型焼結基板は、未処理より劇的に小さくなった。抵抗値は、それぞれ約  $8700\ \Omega\text{cm}^2$ 、約  $20000\ \Omega\text{cm}^2$  であった。これは、基板処理によりガラスセラミックスの表面積が増加したため、

LiPON/Glass ceramics 界面抵抗が見かけ上低減したことがうかがえる。また、粉末加圧成型焼結基板に対して粉末スパッタリング基板のほうが、より表面粗さが細かいため、接触面積の大きい界面が形成されており、抵抗値の差となって現れてきたのだと考えられる。

それ故、最適な LiPON/Glass ceramics 界面を形成できるのは粉末スパッタリング基板とした。

### 3.3.2.2 複合負極の抵抗値の経時変化；中間層の機能検討

前項で LiPON/Glass ceramics 界面の形成に有利である基板がガラスセラミックスをスパッタした基板であることが分かったので、この基板を用いて複合負極の対称セルを作製し、抵抗測定を行った。同時に抵抗値の経時変化についても確認し、LiPON の中間層としての機能、即ち固体電解質層・中間層・リチウム負極の積層系において接触安定性を検討した。

図 15 に Li-Al/Glass ceramics/Li-Al セルのインピーダンススペクトルを示した。示した測定結果は 80℃にて測定したものであるが、経時変化の確認におけるセルの保管は室温で行った。

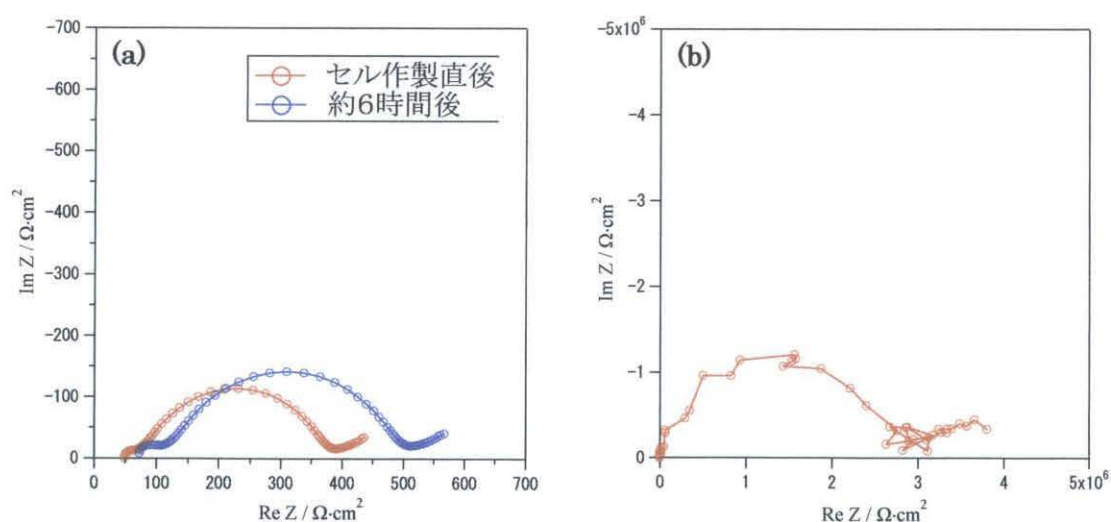


図 15 Li-Al/Glass ceramics/Li-Al 対称セルのインピーダンススペクトル(80℃)の経時変化 (a) 1 日目、(b) 7 日目

作製直後及び作製 6 時間後のインピーダンスは、高周波側に小さな半円と低周波側に大きな半円が得られた。二つ目の半円は時間の経過と共に増加している。これは、Li-Al と Glass ceramics の界面抵抗であると言える。つまり、時間経過に従い界面においてリチウムとガラスセラミックスが反応 (Glass ceramics の還元) したことによる変化である。室温にて 1 週間静

置後のインピーダンススペクトルを見ると、初期の抵抗値から約 7000 倍も増加しており、Glass ceramics の反応がより顕著に現れている。

しかし、Li-Al/LiPON/Glass ceramics/LiPON/Li-Al セルは界面の抵抗は安定であることを示した。図 16 に Li-Al/LiPON/Glass ceramics/LiPON/Li-Al セルの作製直後と室温で 3 週間静置後のインピーダンススペクトルを示した。

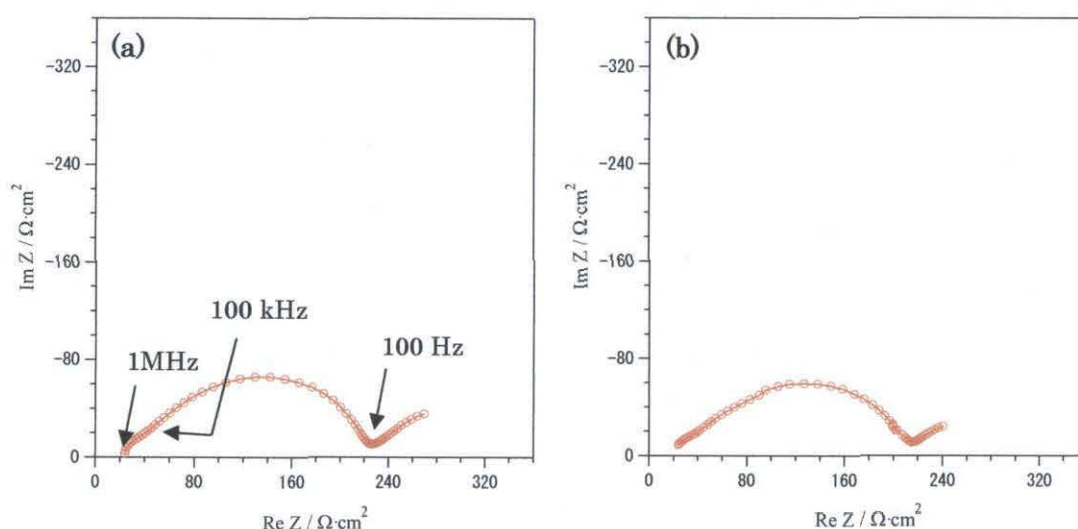


図 16 Li-Al/LiPON/Glass ceramics/LiPON/Li-Al 対称セルのインピーダンススペクトル(80°C)の経時変化 (a) 1 日目、(b) 21 日目

3 週間静置後でもインピーダンススペクトルは変化が見られなかった。即ち、LiPON 膜がリチウムとガラスセラミックスとの反応を抑制したと言える。LiPON 膜は中間層として非常に有効的に機能していることが確認できた。

### 3.3.2.3 複合負極の抵抗値の分離・解析

前項までで LiPON/Glass ceramics 界面の形成に有利である基板、LiPON 膜の中間層としての機能が確認できたことより、複合負極対称セルの抵抗値の解析（抵抗成分の帰属）を行った。抵抗値の帰属を明らかにするために Li-Al/LiPON/Li-Al、Au/LiPON/Glass ceramics/LiPON/Au セルのインピーダンスを測定した。各々のインピーダンススペクトルを図 17、18 に示す。

Au/LiPON/Glass ceramics/LiPON/Au は典型的なブロッキング電極の挙動を示した。半円の高周波側と実軸の交点から原点までの絶対値が LiPON とガラスセラミックスのバルク抵抗であると思われる。半円が示す直径は、



おそらくガラスセラミックスの粒界抵抗とガラスセラミックスと LiPON の界面抵抗を含んだ抵抗値であると思われる。

一方、Li-Al/LiPON/Li-Al セルでは、高周波側が少しつぶれたような歪な半円が得られた。これは図 16 の Li-Al/LiPON/Glass ceramics/LiPON/Li-Al セルのインピーダンススペクトルに良く似ている。それ故、これらは、両者に共通する抵抗にあたるため LiPON/Li-Al 界面の抵抗であることが推察できる。低周波側に現れている半円のような成分は、セルに電圧を印加すると変化が見られた。この周波数領域に現れる抵抗成分の詳細は良く分からないが、電圧を印加することで大きさに変化が見られたことから電極/電解質界面のイオン移動に関与する抵抗であると考えられる。

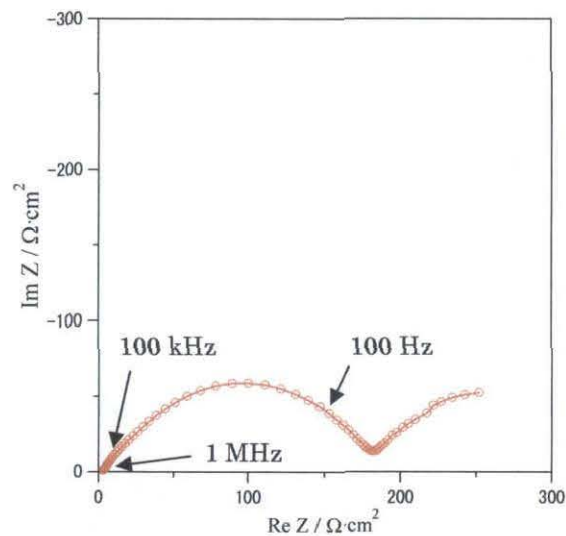


図 17 Li-Al/LiPON/Li-Al セルのインピーダンススペクトル(80°C)

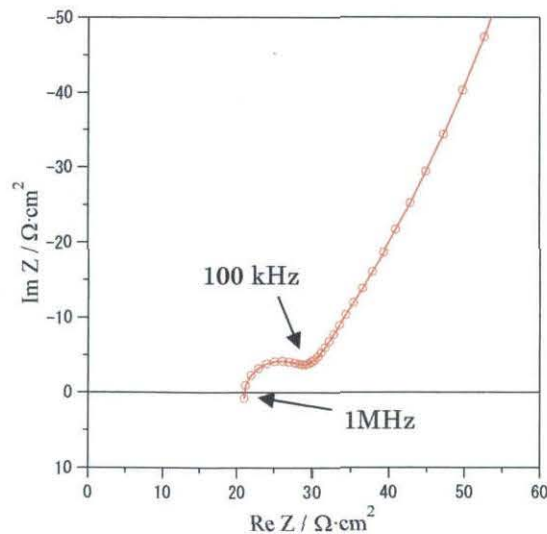


図 18 Au/LiPON/Glass ceramics/LiPON/Au セルのインピーダンススペクトル(80°C)



以上のことを基に Li-Al/LiPON/Glass ceramics/LiPON/Li-Al の解析に適用した等価回路を図 19 に示す。図のように電解質 (LiPON&ガラスセラミックス) バルク抵抗( $R_b$ )、電解質 (LiPON&ガラスセラミックス) 粒界・界面抵抗( $R_g$ )、LiPON/Li-Al 界面抵抗 1( $R_i$ )、LiPON/Li-Al 界面抵抗 2( $R_c$ )の四つの抵抗成分からなる回路を用いた。

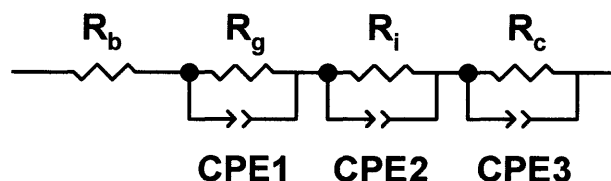


図 19 フィッティング解析に用いた等価回路

バルクを除く三成分の抵抗値の解析結果を表 20 に示す。

	$R_g$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	$R_i$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	$R_c$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]
25°C	906.12	7279.92	—
30°C	478.8	5810.04	—
40°C	229.68	2496.6	—
50°C	110.16	1264.32	—
60°C	56.736	641.52	195.804
70°C	29.376	339.264	168.408
80°C	20.304	182.088	135.684

表 20 フィッティング解析によって割り出した各抵抗値

さらに、これらの抵抗値の逆数( $1/R_g$ 、 $1/R_i$ 、 $1/R_c$ )の対数と温度の逆数をプロットしたものを図 21 に示す。このプロットの傾きからそれぞれの活性化エネルギーを算出した。 $R_g$ の活性化エネルギーは 60.32 kJ/mol であり、ガラスセラミックスの粒界抵抗  $R_g$ (54.5 kJ/mol)にほぼ同等であった。 $R_i$ は 59.63 kJ/mol と割と大きな値であった。LiPON/Li 界面抵抗に関連して、Jeon ら<sup>[16]</sup>は、Li/LiPON/ $V_2O_5$ セルの抵抗値が、通常の工程で作製すると約 4000  $\Omega$ であるのに対し、セル作製を全工程不活性雰囲気下にて行くと約 400  $\Omega$ であったと報告している。また、入山<sup>[17]</sup>らは、Li/LiPON/Li セルにて室温でおよそ 750  $\Omega\text{cm}^2$ であったと報告している。これらのことより、抵抗及び活性化エネルギーが高くなった原因は、LiPON 作製から測定セル作製に

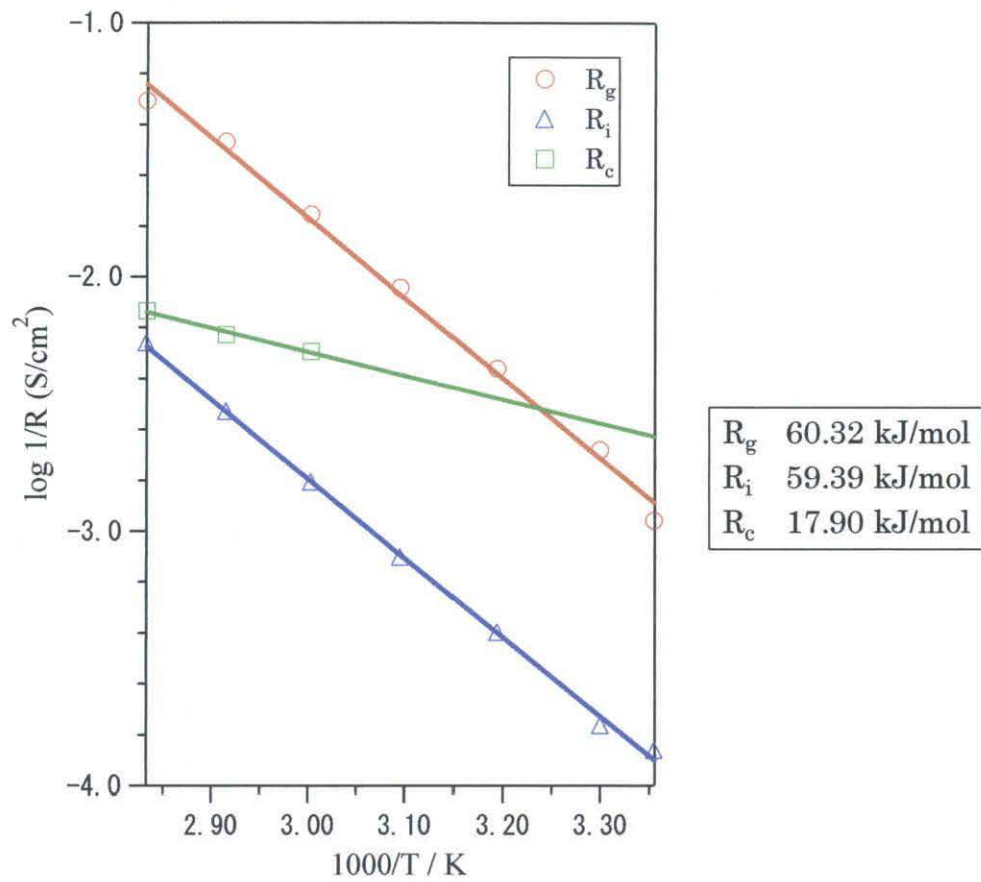


図 21 Li-Al/LiPON/Glass ceramics/LiPON/Li-Al セルの各抵抗値の温度依存性 (Arrhenius plot)

至るまで、本実験では全工程を不活性雰囲気で行えない環境であったため同様の傾向を示したと考えられる。一方、界面抵抗に関わるであろうもう一つの成分  $R_i$  は 17.90 kJ/mol と比較的低い値となった。

### 3.4 リチウム金属/固体電解質複合負極のフルセルでの電気化学測定

#### 3.4.1 複合負極の直流分極特性

Li-Al/LiPON/Glass ceramics/aqu. 1M LiCl/Pt セルにて行った放電電流印加時の直流分極測定結果を図 22 に示す。

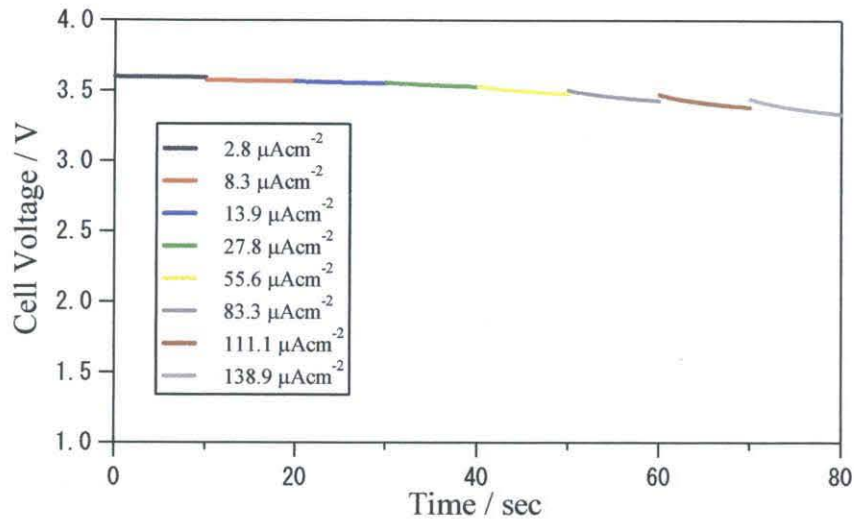
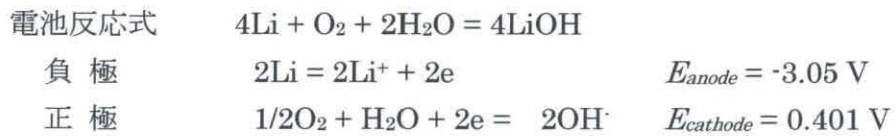


図 22 Li-Al/LiPON/Glass ceramics/aqu. 1M LiCl/Pt セルの直流分極測定結果(60°C)

電流を印加する前の電位、初期電位（OCV）は、25°Cでおよそ 3.6 V を示した。中性水溶液系リチウム/空気電池の理論的な OCV を計算すると、



$$\begin{aligned}
 E &= E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} \\
 &= 3.451 + \frac{0.059}{2} \left( \log \frac{p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{OH}^-}^2} - \log \frac{a_{\text{Li}^+}}{a_{\text{Li}}} \right) \\
 a_{\text{Li}^+} &= 1, \quad p_{\text{O}_2} = 0.2 \quad \text{と仮定すると、} \\
 &= 3.451 + \frac{0.059}{2} \left( \log \frac{(0.2)^{\frac{1}{2}}}{(10^{-7})^2} \right) \\
 &= 3.85 \text{ V}
 \end{aligned}$$

となる。前述のように測定し得られた OCV は約 3.6 V であり、理論値の OCV

より少し低い、これは Li 電極に対する Al の影響か、Pt 電極上の酸素濃度の低下による影響であると思われる。

理論値との僅かな差が見られたものの本研究における Li-Al/LiPON/Glass ceramics/aqu.1M LiCl/Pt セルが電池系として成立していることを示している。電流印加に対しては、約  $140 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  まで良好な特性を示すことが確認できた。

### 3.4.2 複合負極の抵抗値の解析及び経時変化

Li-Al/LiPON/Glass ceramics/aqu. 1M LiCl/Pt セルのインピーダンススペクトルを図 23(a) に示す。また、比較のために Li-Al/LiPON/Glass ceramics/LiPON/Li-Al 対称セルのインピーダンススペクトルも図 23(b) に示した。

インピーダンススペクトルを比較すると、形状が良く似ているのが分かる。抵抗値の値としても対称セルのほぼ半分の値を示しており、フルセルでは対称セルに比べ Li-Al/LiPON 界面、LiPON/Glass ceramics 界面が半分になったことを考慮すると妥当な値であると考えられる。また、このことから Pt 電極での酸素の酸化還元に関与する抵抗及び Glass ceramics/aqu. 1M LiCl 界面の抵抗が無視できるほど小さいことがうかがえた。特に酸素の酸化還元に関与する抵抗が小さいことは、空気（酸素）を正極側活物質とするリチウム/空気電池では非常に有益であり大変興味深い現象であると言える。

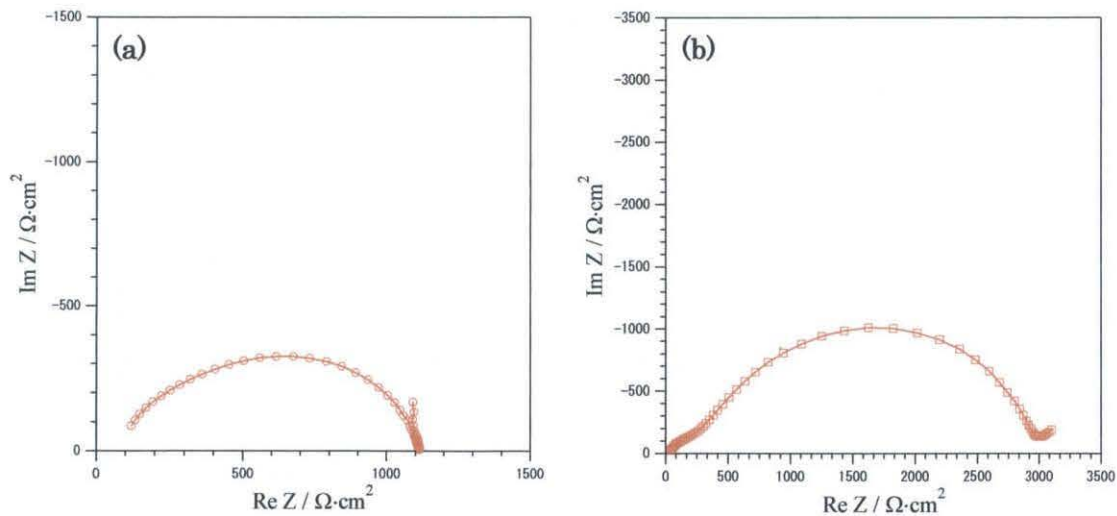


図 23 Li-Al/LiPON/Glass ceramics/aqu. 1M LiCl/Pt セルのインピーダンススペクトル (40°C)

関与する抵抗が小さいことは、空気（酸素）を正極側活物質とするリチウム/空気電池では非常に有益であり大変興味深い現象であると言える。

本研究で作製したガスバリア製フィルムを用いた複合負極 (p.20 図 2)

は、本研究で目指すようなリチウム/空気電池のプロトタイプセルであり、その耐久性を調べる必要があった。そこで、Li-Al/LiPON/Glass ceramics/aqu. 1M LiCl/Pt セルのインピーダンスの経時変化を調査した。経時変化を調べるには、室温で静置し1週間置きにインピーダンスを測定した。その結果は図24に示す。

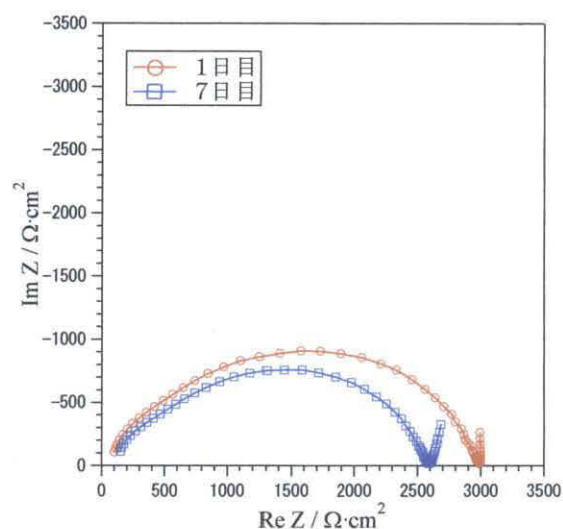


図24 Li-Al/LiPON/Glass ceramics/aqu. 1M LiCl/Pt セルのインピーダンススペクトルの経時変化(25°C)

7日目までは図のようにほぼ初期と代わりのない半円が得られ、OCV も 3.6 V を示していたが、それ以降はインピーダンスを測定することが不可能であった。これは徐々にリチウムが水分と反応してしまい失活していったからであると考えられる。セルの長期安定性は問題があるが、複合負極の性能をその場で評価するにあたっては、1週間の耐久性があれば影響はないと考えられる。



### 3.5 新規保護被膜電解質 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の検討

前項でも述べたように LiPON を用いた系では、LiPON とリチウム金属との界面抵抗が大きいということが明らかとなった。保護被膜積層型複合負極の性能は保護被膜及び界面の抵抗値（内部抵抗）が如何に小さいかというところに依存する。即ち、性能の良い負極を得るためには界面抵抗の低減が求められる。それ故、LiPON にとって代わる最近報告されたリチウムイオン導電性固体電解質（ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ; LLZ）の作製を行った。また、この電解質の水に対する安定性についても検討した。以下にその詳細を述べる。

#### 3.5.1 LLZ の同定 - X 線回折測定

合成した LLZ の X 線回折図形を図 25 に示す。

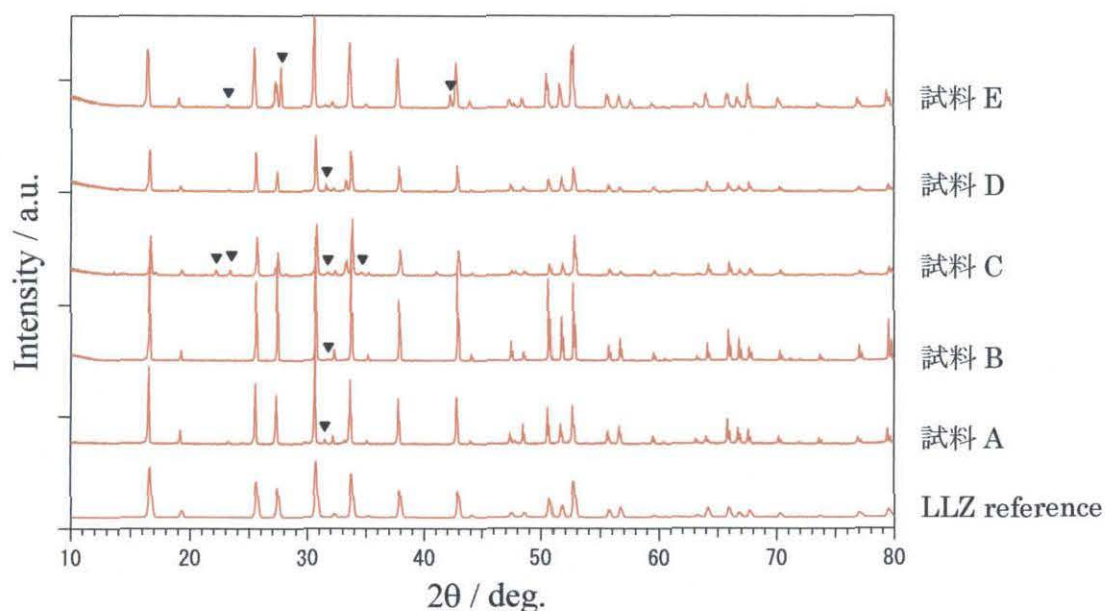


図 25 同条件で合成した LLZ の X 線回折図形

合成した LLZ のピークは、結晶構造解析ソフト（VESTA）により作製した LLZ のリファレンスピークとほぼ合致しているが、何度合成を繰り返しても ▼で示したようにわずかな不純物が混じってしまい、LLZ 単一相として得ることはできなかった。単一相として得ることが出来なかったが、存在している不純物はわずかであり、本研究における目的に対して影響がないと思われるので、このまま使用することとした。

### 3.5.2 Li イオン導電率の測定

合成した LLZ の電気化学特性の評価として、交流インピーダンス法を用いて抵抗値の測定を行い、Li イオン導電率を算出した。図 26 に得られたインピーダンススペクトルを示す。

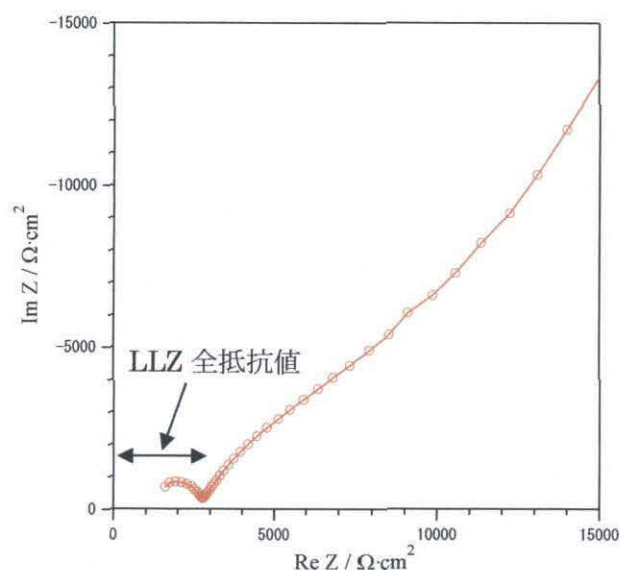


図 26 Au/LLZ/Au のインピーダンススペクトル(25℃)

得られた半円成分を LLZ の粒界抵抗として見るとその抵抗値がおよそ  $1877 \Omega\text{cm}^2$  であった。その半円の高周波側と実軸が交わる点から原点までの絶対値をバルク抵抗と見ると約  $1081 \Omega\text{cm}^2$  であった。これらの和を LLZ 全抵抗値として導電率に換算するとおよそ  $1.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  となり、文献から得られる値 ( $2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ )<sup>[15]</sup> とほぼ一致することから、不純物の導電率に及ぼす影響はわずかであると考えられる。

### 3.5.3 対水溶液安定性の検討 - X 線回折測定

種々の溶液に対して  $50^\circ\text{C}$  で 3 週間浸漬させた後、X 線回折測定を行った結果を図 27 に示した。

浸漬後の LLZ の XRD パターンは浸漬前のものと比べても変化が見られず、X 線回折的に構造が安定であるということが確認できた。



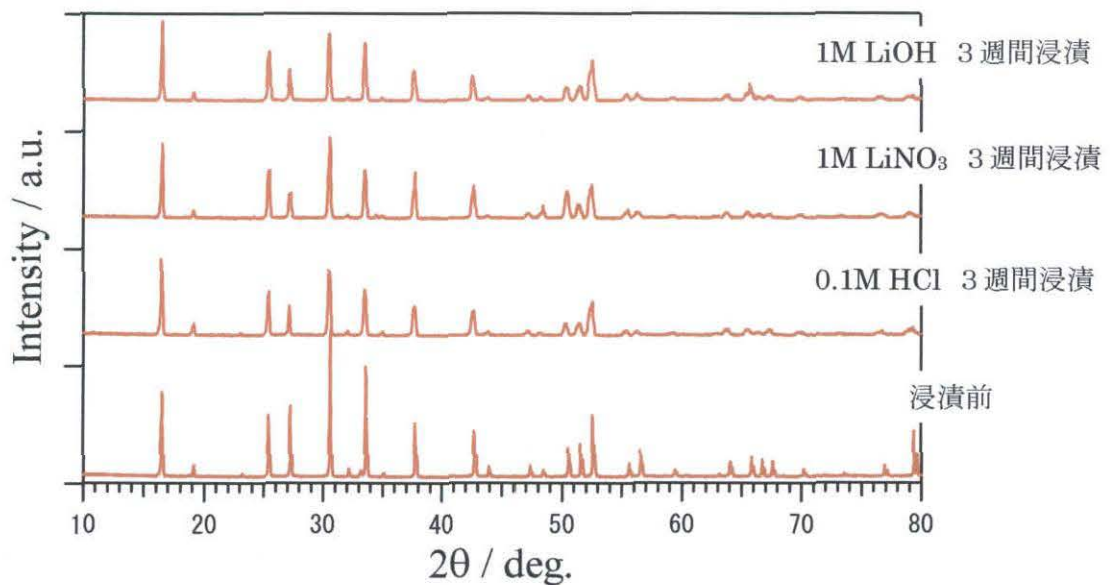


図 27 各種溶液に浸漬させた LLZ の X 線回折図形

### 3.5.4 薄膜化の検討 - X 線回折測定

LLZ が薄膜として成立するかを X 線回折測定にて検討を行った。Ar ガス中にて Au 基板上に製膜した時の結果を図 28 に示す。

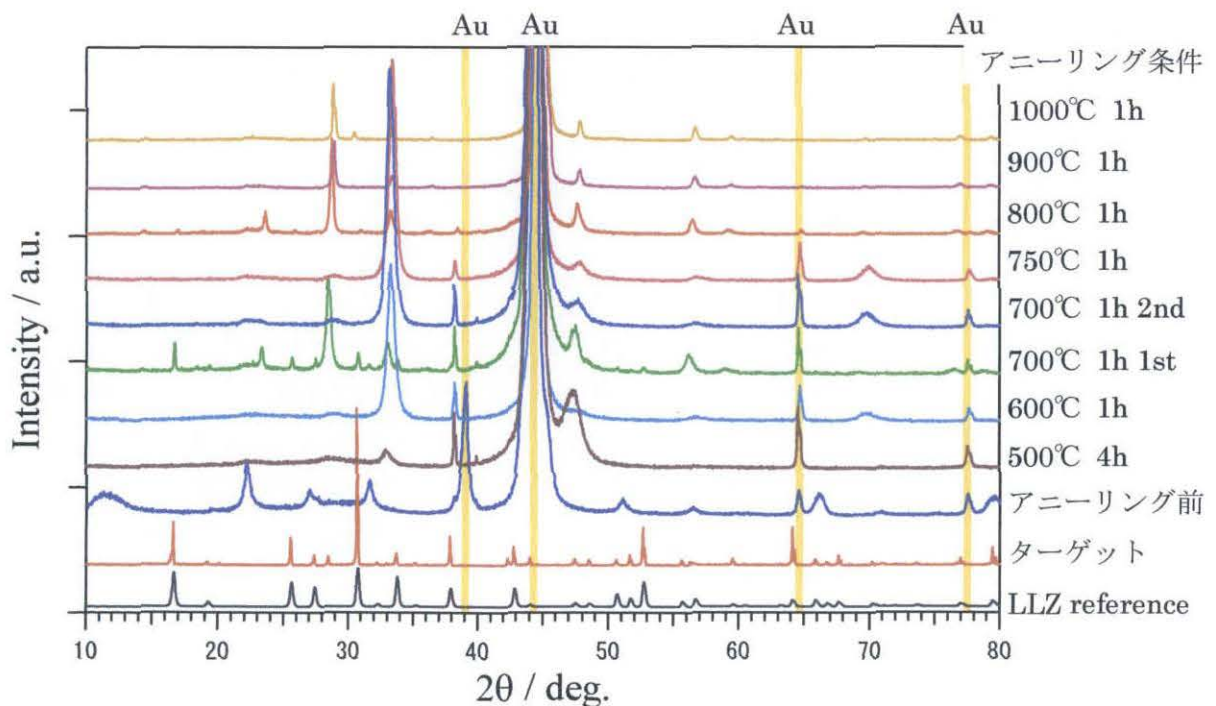


図 28 LLZ 薄膜の X 線回折図形 -1-

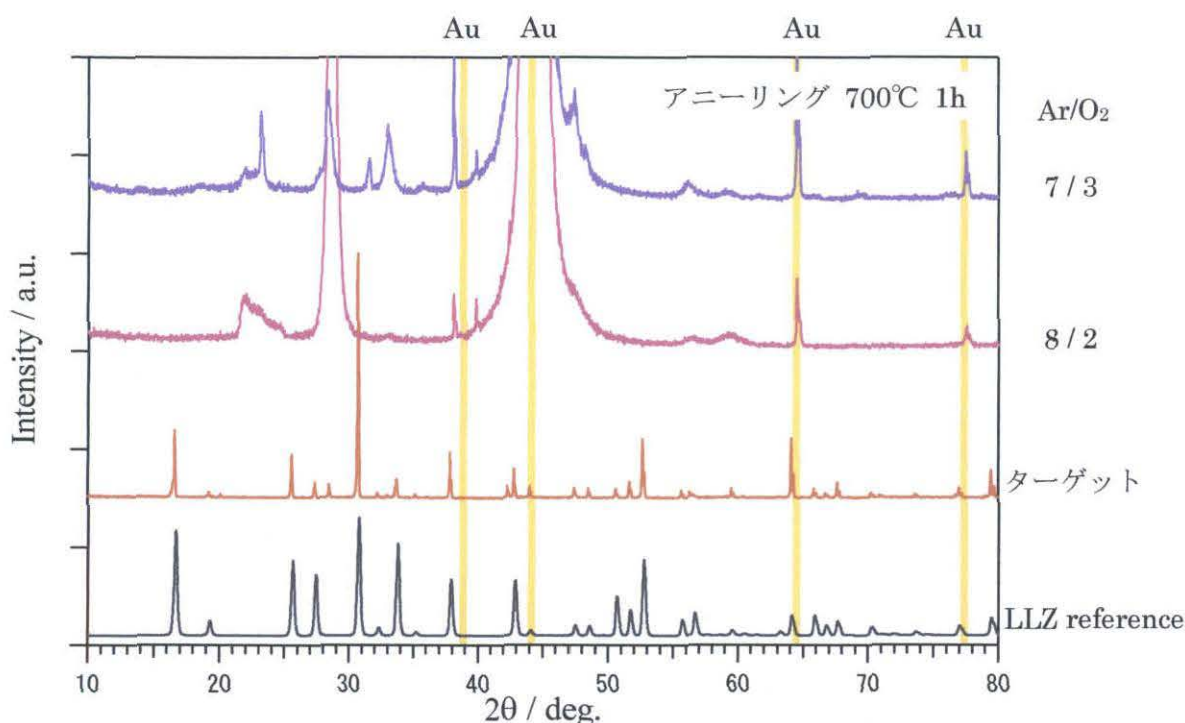


図 29 LLZ 薄膜の X 線回折図形 -2-

Ar ガス中にてスパッタ製膜し、500 - 1000℃の範囲で温度を振ってアニーリングを行ったところ、700℃にて不純物はあるものの LLZ のピークもはっきりと確認できた。そのためアニール温度を 700℃に固定し、再現性を取ろうとしたが同状態の膜を得ることが出来なかった。スパッタを行ったことによりターゲット組成に変化が生じたのではないかと考え、スパッタ後のターゲットの構造を XRD にて確認したが変化は見られなかった。そのため、スパッタリングガスに酸素を導入(分圧で 20%, 30%)して酸化雰囲気にてスパッタを行うことを試みた。得られた薄膜の X 線回折図形を図 29 に示した。スパッタガスの種類を変化させても、得られた薄膜には LLZ ターゲットの組成転写が起きていなかった。LLZ の薄膜化は非常に困難であり、合成の際に単一相が容易に得られないことから非常に温度に対してシビアな材料であるといえる。

### 3.5.5 シート化の検討 - 抵抗測定

LLZ の薄膜化が困難なため、Li イオン導電体のポリエチレンオキシド (PEO) をバインダーとして LLZ の膜を形成することとした。作製した膜の電気化学特性を交流インピーダンス法にて抵抗値を測定することで評価した。

LLZ とバインダーの PEO の重量比を任意に変化させたシートのインピーダンススペクトルを図 30 に示す。

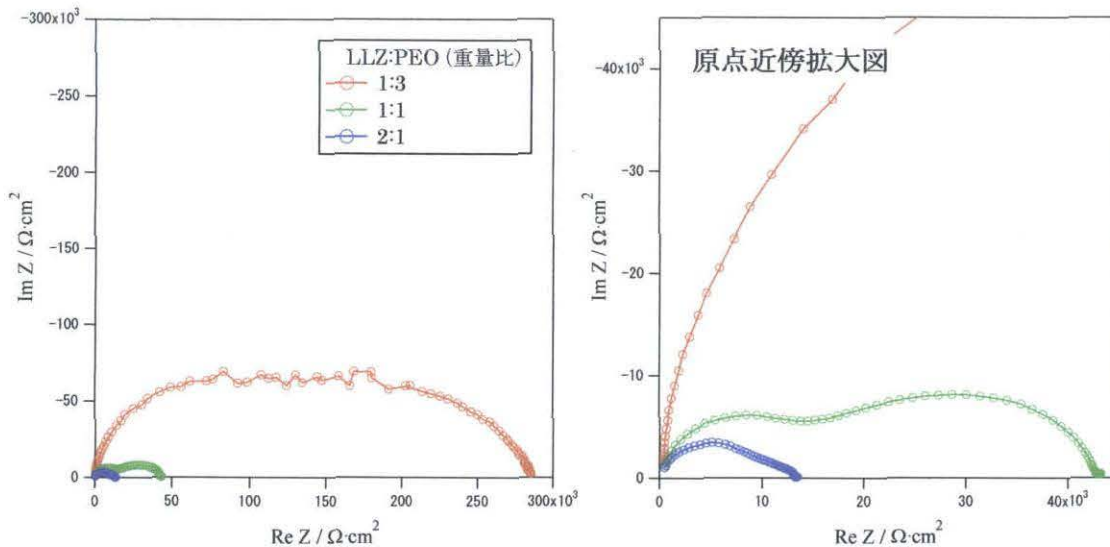


図 30 Li/LLZ:PEO sheet/Li セルのインピーダンススペクトル(25℃)

LLZ の割合が小さくなるにつれてシートの抵抗値は減少の傾向が見られた。ここで、LLZ の PEO への分散具合が抵抗値に大きく影響するのではないかとこの予測のもと、LLZ をボールミル (BM) 粉砕 (400 rpm, 30min, 乾式) し粒径を細かくし、抵抗値の一番小さかった混合比のシートを作製した。そのシートのインピーダンススペクトルを図 31 に示す。

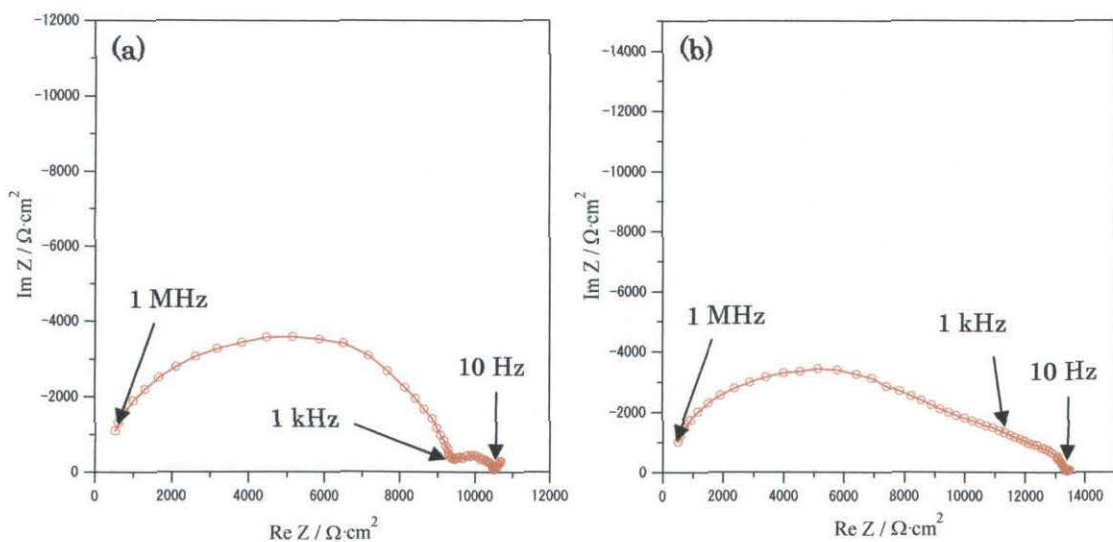


図 31 Li/LLZ:PEO sheet/Li セルのインピーダンススペクトル(25℃)  
(a) LLZ BM 粉砕あり (b) LLZ BM 粉砕なし

実際、BM 粉砕を行い、粒子を細かくした方の全体の抵抗はわずかながら低



下が見られた。抵抗が小さくなったとは言うものの、高周波側の半円成分は一定で、低周波側の半円成分が小さくなったことが全体の抵抗低減に繋がっている。ここで、PEO のみのシートのインピーダンススペクトルを図 32 に示す。

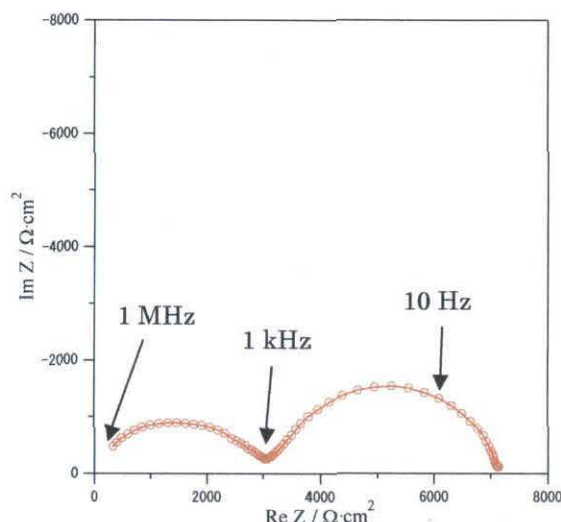


図 32 Li/PEO/Li セルのインピーダンススペクトル(25°C)

Li/PEO/Li で低周波側に現れている半円は Li/PEO 界面( $R_i$ )である。高周波側の半円は PEO バルク抵抗( $R_b$ )に帰属される。Li/PEO 界面抵抗をバルクも含めた全抵抗における割合  $R_i/(R_b+R_i)$  であらわすと、0.56 となる。一方、図 31(a)にも同様の解釈を適用して  $R_i/(R_b+R_i)$  を計算すると、0.13 で Li/PEO 界面抵抗の減少がうかがえる。

さて、本項では PEO をバインダーとして LLZ のシートを作製が目的であったが、バインダーが LLZ の 2 倍量も占めているシートを LLZ シートと称することは少々無理があるように思われる。しかし、バインダーとして使用した PEO 側からこれらの現象を考えると、非常に面白い結果と言える。通常の PEO では Li 金属との界面抵抗が全抵抗の過半数を占めているのに対し、PEO:LLZ=2:1 のものではその界面抵抗が全抵抗のおよそ 1/10 程度になる。LLZ 粒子を混合したことでバルクに関する抵抗値は増加しているが、バルク抵抗は界面抵抗と違い、厚みを薄くする等で物理的に小さくすることが可能である。今回の、LLZ を用いた PEO との混合シート化の検討は非常に有益な結果が得られたと考えられる。

# 第4章 総括



#### ◇ガラスセラミックスの安定性

ガラスセラミックスの水に対しては、Li イオン導電率の若干の低下は見られるが長期安定性が保証された。各種水溶液に対する安定性は、pH に依存する形となった。強酸・強塩基の下での安定性は乏しいが、中性付近での安定性はかなり高いということが分かった。

#### ◇LiPON の電解質特性と中間層としての機能

作製した LiPON 薄膜は、均一な緻密膜であり Li イオン導電率、活性化エネルギーとも一般に報告がなされている値との一致が認められた。また、ガラスセラミックス上に製膜することでガラスセラミックスとリチウムの直接接触による還元反応を抑制でき、中間層として非常に有効な材料である。

#### ◇リチウム金属/固体電解質複合負極の特性

ガラスセラミックスと LiPON を使用した Li-Al/LiPON/Glass ceramics/aqu. 1M LiCl/Pt セルの OCV はおよそ 3.6 V と  $4\text{Li} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 4\text{LiOH}$  の電池反応式から得られる起電力とほぼ対応しており、電流（約  $140 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  まで）を取り出しても大きな分極が起きなかった。このことから、本研究で用いた複合負極は水溶液系であっても安定して作動できることが確認できた。

また、1 週間の水溶液中での安定を保ちガラスセラミックスがセパレータとして機能していることも確認できた。故に、本研究で作製したリチウム金属/固体電解質複合負極は水に対して安定な負極であると言える。

#### ◇新規保護被膜電解質 LLZ の可能性

LLZ の合成には一応成功しており、イオン導電率も良い結果が得られた。種々の水溶液に浸漬後の X 線回折測定では安定性が認められたが詳細については今後の検討課題である。

LLZ とバインダーとして PEO を用いたシートについて予備的な検討を行った。このシート（LLZ : PEO=1 : 2）のリチウム金属との界面抵抗は、PEO のみのシートのおよそ 1/4 であった。

Li 金属との界面抵抗が低いことは複合負極にとって有益であり、新たな保護被膜電解質として十分に使用可能な材料であると言える。

## 参考文献

- [1] 辰巳国昭 他, 電池革新が拓く次世代電源, (株)エヌ・ティー・エス, 2006.
- [2] D. A. J. Rand, “Battery Systems for Electric Vehicles: State of Art Review,” *J. Power Sources* **4** 101 (1979).
- [3] K. F. Blurton and A. F. Sammells, “Metal/Air Batteries: Their Status and Potential—A Review,” *J. Power Sources* **4** 263 (1979)
- [4] David Linden 編, 高村 勉 監訳, 最新 電池ハンドブック, 朝倉書店, 1996.
- [5] H. F. Bauman and G. B. Adams, “Lithium-Water-Air Battery for Automotive Propulsion,” Lockheed Palo Alto Research Laboratory, Final Rep., COO/1262-1, Oct. 1977.
- [6] W. P. Moyer and E. L. Littauer, “Development of a Lithium-Water-Air Primary Battery,” *Proc. IECEC*, Seattle, Wash., Aug. 1980.
- [7] W. N. Carson and C. E. Kent, “The Magnesium-Air Cell,” in D. H. Collins(ed.), *Power Sources*, 1966.
- [8] R. P. Hamlen, E. C. Jerabek, J. C. Ruzzo, and E. G. Siwek, “Anodes for Refuelable Magnesium-Air Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, **116** 1588 (1969).
- [9] P. G. Bruce et al., *Angew. Chemie. Int. Ed.*, **47** 4521-4524 (2008).
- [10] Seyed Reza Younesi et al., Lithium oxygen batteries; challenges and possibility, Abs. 465, PRiME 2008 Meeting, Honolulu, ECS.
- [11] J. S. Thokchom, B. Kumar, “Water Durable and Mechanically Resilient Lithium Ion Conducting Membranes from the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  Glass-Ceramic and Its Composite with Polyethylene,” *J. Electrochem. Soc.*, **154** A331-A336 (2007).
- [12] J. R. Rea et. al., “High ionic conductivity in densified polycrystalline lithium nitride,” *Materials Reserch Bulletin*, **14** 6 841-846 (1979).
- [13] X. Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison Jr., and F. X. Hart, “A stable Thin-Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride,” *J. Electrochem. Soc.*, **144** 524 (1997).
- [14] 長谷川 聡, リチウムイオン導電性固体電解質 LiPON の合成と評価, 平成 18 年度卒業論文
- [15] Werner Weppner et. al., “Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** 7778-7781 (2007).
- [16] Y. Hamon et. al., “Influence of sputtering conditions on ionic conductivity of LiPON thin films,” *Solid State Ionics*, **177** 257-261 (2006).
- [17] P. G. Bruce, A. R. West, “The A-C Conductivity of Polycrystalline LISICON,  $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ , and a Model for Integranular Constriction Resistances,” *J. Electrochem. Soc.*, **130** 662-669 (1983).

## 外部発表一覧

### 学会発表

1. リチウム/空気二次電池用固体電解質複合 Li 負極に関する研究, 今西誠之, 長谷川聡, 謝健, 松村忠朗, 山本治, 平野敦, 武田保雄, 電気化学会第 75 回大会, 山梨大学 (H20.3.29-31)
2. Lithium Anode for Lithium-air Secondary Batteries, N. Imanishi, S. Hasegawa, A. Hirano, J. Xie, Y. Takeda and O. Yamamoto, IMLB2008, Tainjin, China (June 22-28, 2008)
3. Stability of Li/PEO-LiTFSI/Glass ceramics (LATP) with Water for Li-air Secondary Batteries, Tao Zhang, Nobuyuki Imanishi, Satoshi Hasegawa, Atsushi Hirano, Jian Xie, Yasuo Takeda and Osamu Yamamoto, PRIME2008, Honolulu, Hawaii (October 12-17, 2008)
4. Li/PEO-LiTFSI/glass ceramics (LATP) composite anode for lithium-air secondary batteries with aqueous electrolyte, T. Zhang, N. Imanishi, S. Hasegawa, A. Hirano, J. Xie, Y. Takeda and O. Yamamoto, 第 49 回電池討論会, 堺 (H20.11.5-11.7)
5. リチウム/空気二次電池に関する研究-リチウムイオン導電性固体電解質の安定性, 長谷川聡, 下西裕太, 張濤, 今西誠之, 平野敦, 武田保雄, 山本治, 第 49 回電池討論会, 堺 (H20.11.5-11.7)

### 発表論文

1. Lithium anode for lithium-air secondary batteries, Nobuyuki Imanishi, Satoshi Hasegawa, Tao Zhang, Atsushi Hirano, Yasuo Takeda, Osamu Yamamoto, *J. Power Source*, **185** 1392-1397 (2008).
2. Study on lithium/air secondary batteries - Stability of NASICON-type lithium ion conducting glass-ceramics with water, Satoshi Hasegawa, Nobuyuki Imanishi, Tao Zhang, Jian Xie, Atsushi Hirano, Yasuo Takeda, Osamu Yamamoto, *J. Power Source*, in Press.
3. Li/polymer electrolyte/water stable lithium conducting glass ceramics composite for lithium-air secondary batteries with an aqueous electrolyte, T. Zhang, N. Imanishi, S. Hasegawa, A. Hirano, J. Xie, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Sammes, *J. Electrochem. Soc.* **155** A965 (2008).

## 謝辞

私が、このエネルギー変換化学講座に配属されて早3年の月日が経とうとしています。右も左も分からない研究室生活が始まり期待と不安でいっぱいだった日の事を懐かしく思います。そんな私が、今こうして論文をまとめあげることが出来たのも、多くの方々のご指導、ご協力、ご支援のおかげであります。この場を借りて深く感謝申し上げます。

教授の武田先生には、本研究を進めるにあたりたくさんのアドバイスを頂き有難うございました。リチウム/空気電池と言う壮大な研究テーマを与えて頂き、その期待に応えるべく結果を出そうと必死に喰らいついたのですが思ったような成果を挙げる事ができなくて残念です。

准教授の今西先生には、電気化学特にインピーダンスについて懇切丁寧に教えて頂き有難うございました。NEDO プロジェクトに携わらせて頂き、少しでも力になりたいと思い精一杯努力したつもりですが、思うように研究が進められなくて悔しい限りです。

助教の平野先生には、測定装置や実験方法について教えていただきました。また、PCの設定やトラブル時にも適切な処置をして頂き大変参考になりました。本当に有難うございました。

名誉教授の山本先生には、日々の研究活動におきまして終始直接のご指導を頂きました。このような私でも学会で発表をこなすことが出来たのも、日々の山本先生のご指導ご鞭撻があったからこそであります。本当にお世話になりました。心から感謝申し上げます。

技官の市川先生には、実験用セルの作製やSEM撮影等、技術的な面でご支援頂きました。いつも快く引き受けて下さって本当に有難うございました。

事務官の近藤さんには、掃除の時や備品の発注等でお世話になりました。円滑な研究室生活が送れたのも近藤さんのお陰です。有難うございました。

研究員の謝さん、張さんとは、良く似たテーマで研究を行っていたこともあって、よく研究について相談させていただきました。私自身の英語力が乏しいためあまり伝わっていなかったかもしれませんが、大変勉強になりました。有難うございました。

花井さんには、特に研究に対する取り組み方を学ばせていただきました。また、実験的なことも然り、個人的な相談事にもものって頂き感謝しております。

上野さんには、1年という短い期間でしたがお世話になりました。頂いたアドバイスはこれからの社会人生活で役に立てたいと思います。有難うございました。

最後になりますが、私に実験を教えてくださった先輩方、共に遊び、頑張った同期、後輩の皆さん、本当にありがとうございました。

平成 21 年 3 月

長谷川 聡