

水溶液系リチウム／空気二次電池に 関する研究



平成 22 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

下西裕太

目次

1. 序論	・ ・ ・ 1
1-1 電池とは	・ ・ ・ 2
1-2 電池の種類	・ ・ ・ 2
1-3 電気自動車用の蓄電池	・ ・ ・ 3
1-4 金属／空気電池	・ ・ ・ 5
1-5 リチウム／空気電池	・ ・ ・ 7
1-5-1 非水溶液系リチウム／空気電池	・ ・ ・ 7
1-5-2 水溶液系リチウム／空気電池	・ ・ ・ 9
1-6 本研究の目的	・ ・ ・ 10
1-6-1 これまでの研究	・ ・ ・ 12
1-6-2 本研究の目的	・ ・ ・ 14
2. 本論	・ ・ ・ 15
2-1 固体電解質 LTAP のアルカリ性および酸性溶液中での安定性	・ ・ ・ 16
2-1-1 アルカリ性水溶液中での安定性	・ ・ ・ 16
2-1-2 酸性水溶液中での安定性	・ ・ ・ 18
2-1-3 酢酸系およびギ酸系中での安定性	・ ・ ・ 21
2-1-4 弱酸の電気化学的安定性	・ ・ ・ 25
2-2 酢酸系を電解液とした Li／空気電池特性の評価	・ ・ ・ 26
2-3 固体電解質 LTAP のリチウム塩飽和水溶液中での安定性	・ ・ ・ 31
2-3-1 リチウム塩飽和水溶液中での安定性	・ ・ ・ 33
2-3-2 リチウム塩添加による LiOH の解離抑制効果	・ ・ ・ 36
2-4 リチウム塩飽和水溶液を電解液とした Li／空気電池特性の評価	・ ・ ・ 40
2-5 固体電解質 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)の検討	・ ・ ・ 45
2-5-1 これまでの研究	・ ・ ・ 46
2-5-2 LLZ の合成および特性評価	・ ・ ・ 46
2-5-3 LLZ の水溶液中での安定性	・ ・ ・ 52
2-5-4 LLZ のリチウムに対する安定性	・ ・ ・ 56

3. 結論	・・・ 58
4. 実験方法	・・・ 61
4-1 浸漬実験の手順	・・・ 62
4-2 PEO 膜の作製方法	・・・ 63
4-3 リチウム／空気二次電池用複合負極の作製方法	・・・ 64
4-4 空気極の作製	・・・ 65
4-5 プロトタイプセルの作製	・・・ 66
4-6 溶液分析	・・・ 68
4-7 ゴル・ゲル法による LLZ の合成	・・・ 68
4-8 Powder bed 法	・・・ 70
5. 付録	・・・ 71
LTAP のインピーダンススペクトル／X 線回折測定／走査型電子顕微鏡(SEM) ／交流インピーダンス測定／スパッタリング法／ICP 測定／CV 測定／定電流 充放電測定／使用した試薬	
参考文献	・・・ 84
外部発表一覧	・・・ 86
謝辞	

1. 序論

1-1 電池とは

電池には、化学電池と物理電池があり、一般に電池とは化学電池をさす。物理電池は、光、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する装置であるが、化学電池とは化学反応（電気化学反応）に伴って遊離される自由エネルギーを、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、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、下記の組成からなる。

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、カルノーサイクルによって制約を受け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。

電池から自発的に電流が取り出されることを「放電」、放電とは逆方向に電圧をかけて電流を流すことで、電池に電流を送り込むことを「充電」と言う

1-2 電池の種類

一般的に電池は、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される（図 1-1）。さらに化学電池にも、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内、放電のみが可能な一次電池と、活物質が充電反応によって元の状態に戻ることが可能、すなわち充電が可能な二次電池（蓄電池といわれる）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（ハイブリッドキ

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。

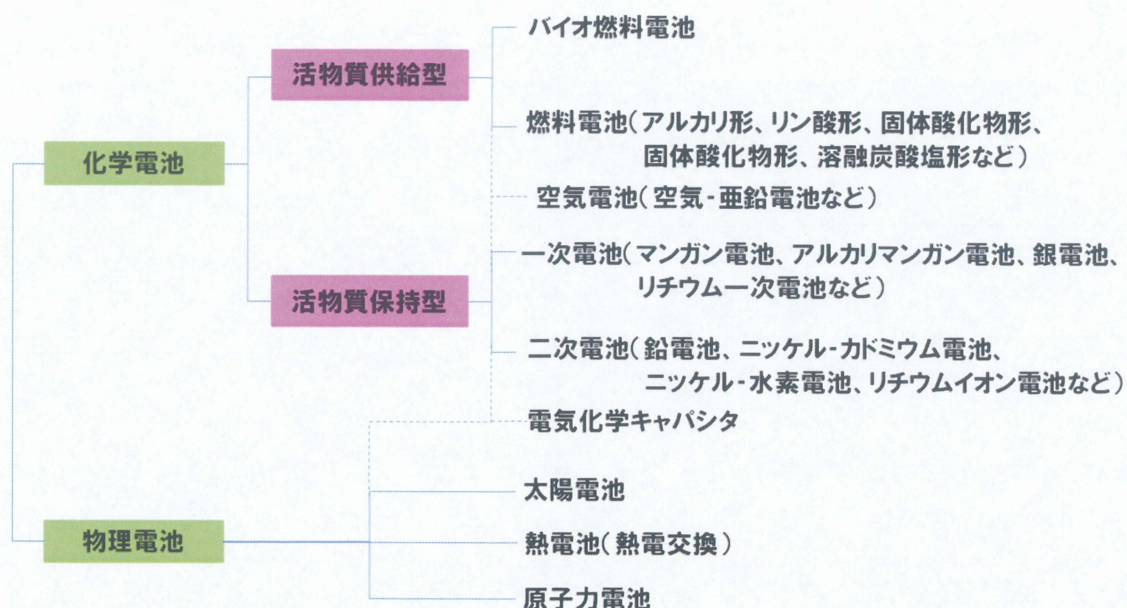


図 1-1. 主な電池の種類と分類 (『電池革新が拓く次世代電源』から引用^[1])

1-3 電気自動車用の蓄電池

Volta により化学電池が発明されて以来、200 年以上が経過するが、その間にいくつかの実用電池が発明されてきた。しかし、現在実用化されている電池の重量エネルギー密度は 200 Wh/kg (リチウムイオン二次電池) 程度で、計算上考えられる最大エネルギー密度 (リチウム/空気電池) の 1/50 にすぎない。化学電池は、その可能性としてはガソリンに匹敵するエネルギー密度をもつので (リチウム/空気電池)、自動車用エネルギー源としてのポテンシャルはあるといえる。問題は、高い出力密度を保ちながら、いかにして高いエネルギー密度を出すかである。すべての電池系では、出力をとると電池電圧が降下し、取り出せるエネルギーは減少する。電気自動車用電源としては、内燃機関自動車とほぼ同じ航続距離 (一回の充電で)、および充電時間 (ガソリンの充填時間) を達成するためには、エネルギー密度 700 Wh/kg、出力密度 8,000 W/kg が要求される。しかし、上述したように現在の実用電池の中で注目されているリチウム

イオン二次電池のエネルギー密度は約 200 Wh/kg であり（図 1-2）、将来的に改良が進んでもリチウムイオン電池系では 400 Wh/kg が限度と考えられる。したがって、700 Wh/kg を達成するには新規電池系を開発する必要がある。そのような高いエネルギー密度を追及すると、金属／空気電池に行き当たる。

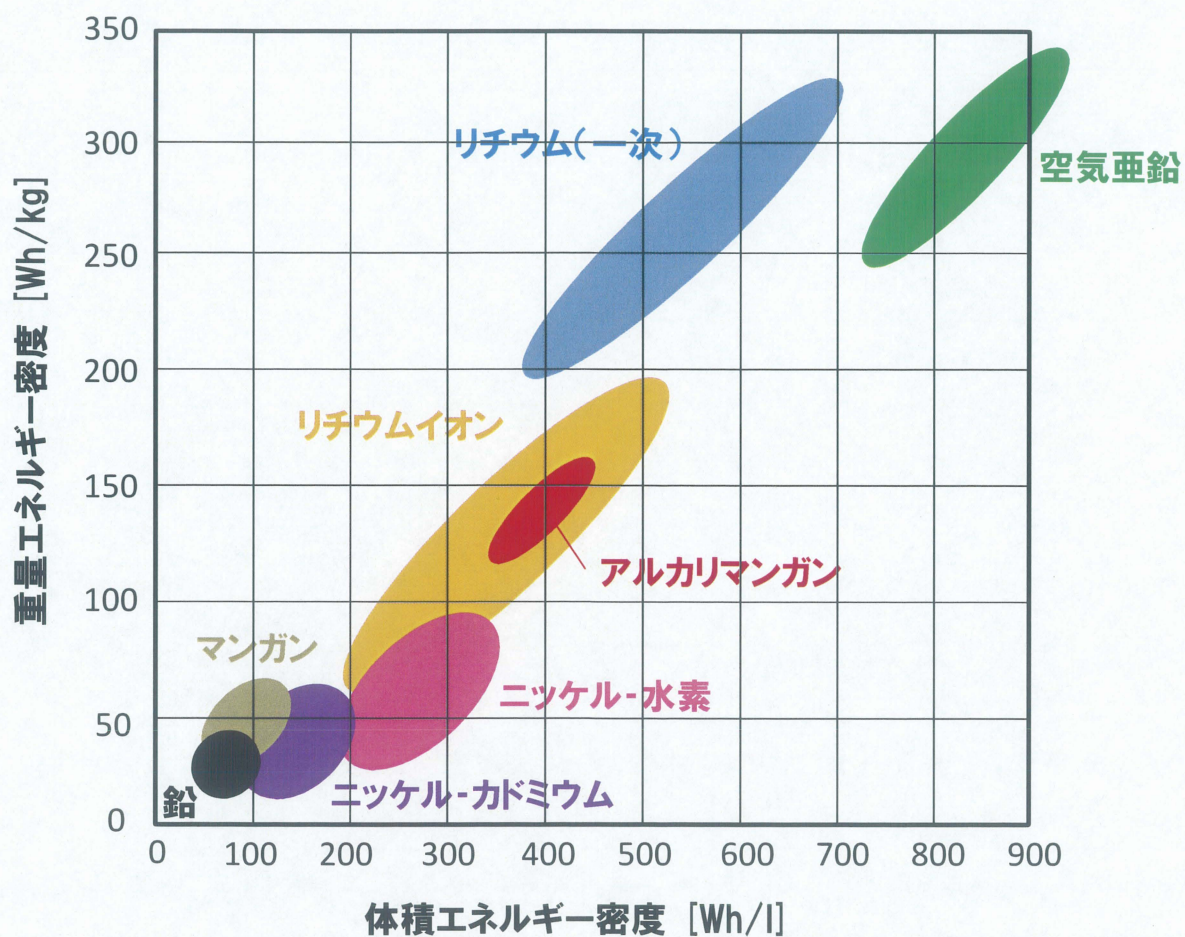


図 1-2 各種一次および二次電池のエネルギー密度（『電池革新が拓く次世代電源』から引用^[1]）

1-4 金属／空気電池

金属／空気二次電池とは、金属を負極活物質とし、空気中の酸素を正極活物質とした二次電池の総称である。この電池は、正極活物質が電池に内蔵されていないために、一般にかなり高いエネルギー密度を示す点に特長をもち(表 1-1)、1960 年代から、主として電気自動車用に、その研究開発が進められてきている。表 1-2 に金属／空気電池の主な長所・短所を示す。

正極は、燃料電池の場合と同様のガス拡散電極からなり、負極活物質には、鉄、亜鉛、アルミニウムなどの資源に富み、安価な金属が用いられている。一般的な電極反応および各負極別電池起電力、 E_0 は次のようになる。

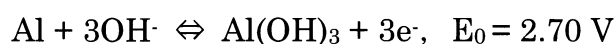
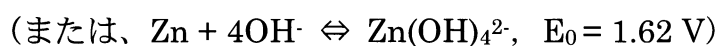
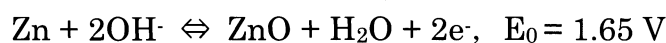
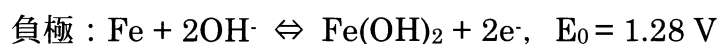


表 1-1 各種金属／空気電池のエネルギー密度の計算値

負極	正極	電圧 V	エネルギー密度	
			Wh/kg	Wh/L
Li	空気	3.10	11,140	6,440
Al		2.70	7,778	21,000
Na		1.965	2,289	2,289
Mg		2.92	3,219	5,601
Zn		1.62	1,328	9,482

※Li／空気電池の電圧は非水系の電解液を使用したときの値

表 1-2 金属／空気電池の主な長所・短所（『最新 電池ハンドブック』から引用
[2]）

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

ここで、金属／空気電池の中で、いくつか取り上げ現状を述べる。

鉄 - 空気二次電池は、電氣的充電方式を適用することが可能で、実測エネルギー密度が約 80 Wh/kg とこれまでに開発された電池の中では比較的高く、しかも充放電サイクル寿命が長い点に特長をもっているものの、充放電時の高い過電圧による異常な発熱、鉄の水素過電圧が低いことによる充電時の水素発生およびかなり大きい自己放電などに難点をもっていて、近年ではその研究開発は実施されていない。

負極に亜鉛を用いた亜鉛／空気一次電池は、補聴器用電源としてすでに多量に実用化されている。また、亜鉛／空気二次電池は高いエネルギー密度が期待できるので、電気自動車用電源として研究開発が進められてきた。問題は、電解液にアルカリを用いるため、空気中の CO₂ の除去、および、充電での Zn のデンドライト形成である。現在では、いわゆる二次電池としては難しいといわれている。電解質・電極を交換する（メカニカルチャージ）電池系が米国では開発されているが、電池反応で生成する酸化亜鉛から金属亜鉛を回収するのに電池から得られるエネルギーより多くのエネルギーを要するので、エネルギー変換装置としては意味をなさない。

アルミニウムは高い重量エネルギー密度を示し、体積エネルギー密度は最も高い興味深い負極材である。一般に電解液にはアルカリ（KOH 水溶液）が用いられている。アルミニウムは水溶液からは電解析出することができないので、

充電できない。負極のアルミニウムを放電後交換する方法（機械的充電方式）もあるが、アルミニウムを再生するには 15 kWh/kg のエネルギーを必要とするので、この系もエネルギー変換装置としては成り立たない。したがって、アルミニウム／空気電池は二次電池化する必要があるが、これまでに二次電池化の報告は見当たらない。最大の課題としては、Al またはその化合物の溶解度が高い非水系の電解質の開発である。

負極にリチウムを用いたリチウム／空気電池は、自然界で最も高いエネルギー密度を示す電池系である。詳細は次節で述べるが、電気自動車用電源の目標とするエネルギー密度 700 Wh/kg を達成するにはリチウム／空気電池が最も有望であるといわれている。

1-5 リチウム／空気電池

リチウム／空気電池は計算エネルギー密度が 11,140 Wh/kg と化学電池では最も高いエネルギー密度である。これは実用電池に考えられる負極金属の中で、リチウムが最も高い理論電圧と電気化学当量 (3860 Ah/kg) を持つためである。

最初に報告されたリチウム／空気電池は電解質に水溶液を用いているために、リチウム電極と水とが反応し、保存性に問題があった^[3]。この問題をさけるために、電解質に非水溶液系溶媒を用いるという報告^[4]、また、リチウム電極を水に安定な NASICON 型ガラスセラミックス； $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$ （以下 LTAP と呼称する）で被覆するという報告がなされている^[5]。次節でそれぞれの電池について詳しく述べる。

1-5-1 非水溶液系リチウム／空気電池

前述したように、非水溶液系電解質を用いたリチウム／空気二次電池を最初に報告したのは 1996 年米国の Abraham であり、電解質にゲルポリマーを用いている^[4]。この報告において初めてリチウム／空気電池が蓄電池として機能するということが示された。

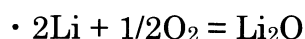
近年では、英国の Bruce らが電解質にプロピレンカーボネート、空気極に MnO_2 触媒を添加したナノカーボン粒子を使用したリチウム／空気二次電池を報告した。この報告において、50 サイクル後でリチウムイオン二次電池の約 4 倍となる 600mAhg^{-1} という魅力的な正極容量を示した^[6]。また、その後、ナノ

ワイヤー α - MnO_2 を触媒に使用し、容量、サイクル特性ともにさらに改善されたと報告された^[7]。その後も、現在に至るまで非水溶液系電解質を用いたリチウム／空気電池が主流であり、数多くの報告がなされている。

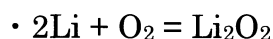
しかし、この系では過電圧が大きく（特に充電過程）、それに起因して、空気極に使用する炭素材料の酸化や電解液そのものの分解を引き起こしてしまう恐れがある。また、同時にエネルギー変換効率の低下も懸念される。したがって、この過電圧の低減は非水溶液系における大きな課題であり、空気極における反応生成物である Li_2O_2 または Li_2O の還元を促進する触媒の開発が必要となる。

さらに、非水溶液系における報告のほとんどは純酸素雰囲気下で得られたものであり、水分を含んだ空気を使用するとリチウム負極が早い段階で劣化することが報告されている^[8]。そのため、実用化を見据えたときに、水に対するリチウム負極の安定化は必須であるといえる。

一方で、この電池における電池反応は、



または



であり、空気極側に Li_2O または Li_2O_2 が生成する。この生成物は非水溶液系溶媒に対してほとんど溶解しないために、電極表面に析出してしまう（表 1-4 に本研究における溶解度の測定結果を示した）。そのため、正極の表面全体が Li_2O または Li_2O_2 で被覆されると、電極反応が阻害され、それ以上反応が進まなくなる。すなわち、この電池の容量は正極の表面積によって規定される。したがって、リチウム塩が可溶で、かつ Li_2O または Li_2O_2 の溶解度が高い溶媒系では高いエネルギー密度および過電圧の低下が期待できるが、もし、このような溶媒が見つからなければ、高いエネルギー密度のリチウム／空気二次電池は期待できないと考えられる。

表 1-4 種々の溶媒に対する Li_2O および Li_2O_2 の溶解度

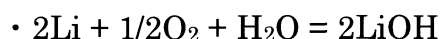
溶媒	温度(°C)	Li_2O の溶解度(g/100g)	Li_2O_2 の溶解度(g/100g)
水	25	6.93	12.03
	50	8.27	13.09
	70	11.54	17.12
PC	25	0.00154	0.00194
	50	0.00830	0.0136
	75	0.0105	0.167
EC	50	0.00622	0.0641
	70	0.00994	0.0142
イオン性液体Ⅰ	70	0.00448	
イオン性液体Ⅱ	25	0.1041	0.1558
	50	0.1038	0.1592
	70	0.1034	0.1590

イオン性液体Ⅰ = 1-Ethyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate

イオン性液体Ⅱ = 1-Hexyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate

1-5-2 水溶液系リチウム／空気電池

前述したように、2004 年米国の Visco によって、リチウム負極を水に安定なリチウムイオン伝導性ガラスセラミックス (LTAP) で被覆することにより、水溶液系電解質の利用が可能になると報告された¹⁰⁾。この系においては以下の電池反応にしたがって生成する反応生成物は電解質にかなり溶解する。



したがって、空気極上への反応物析出による反応の阻害が、非水溶液系と比較すると緩和される。また、一般的に充放電における過電圧も非水溶液系と比較すると小さく、空気中の水の影響はリチウム負極を被覆する構造をとるため問題がないといえる。

しかし、その一方で欠点もある。まず、水溶液系においては溶媒である水が反応に関与するために、非水溶液系と比較するとエネルギー密度が低下してし

まうことである。また、負極の保護材料に用いる LTAP はリチウム金属に不安定なため、リチウムと LTAP の間に緩衝層を介在させる必要がある（図 1-3）。

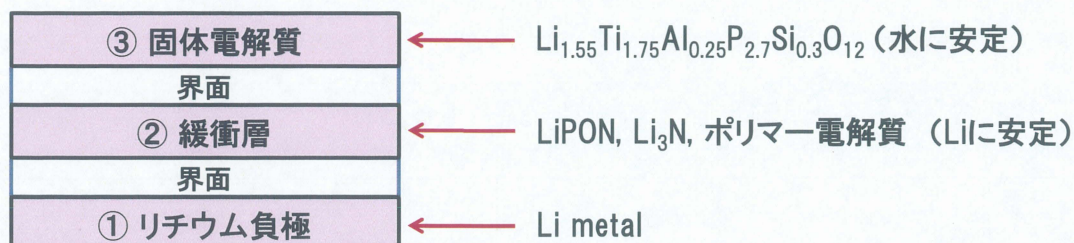


図 1-3 リチウム複合負極の構成

緩衝層には、リチウム金属に安定な窒化リチウム（ Li_3N ）、リン酸リチウムオキシナイトライド（LiPON； $\text{Li}_{3.3}\text{PO}_{3.8}\text{N}_{0.24} \sim \text{Li}_{3.6}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.69}$ ）またはリチウムイオン伝導性ポリマーが考えられている^[9,10]。

このように複雑な構造をとるため、エネルギー密度、出力密度が低下してしまうという問題がある。また、図 1-3 のように多くの界面が存在するため、充放電によってこれらの界面がどう変化するかということも今後の課題の一つである。

1-6 本研究の目的

前節までで述べたように、リチウム／空気電池は最も高いエネルギー密度を示す化学電池であり、電気自動車用電源への利用を考えたときに最も有望な電池系である。以下に前節まで述べた非水溶液系および水溶液系それぞれにおける主な利点・欠点を示した（表 1-3）。それらを踏まえた上で、本研究では電気自動車用電源に求められるエネルギー密度 700 Wh/kg を目標として、水溶液系リチウム／空気電池に着目した。

表 1-4 非水溶液系および水溶液系リチウム空気電池における長所・短所

	非水溶液系	水溶液系
長所	<ul style="list-style-type: none"> □ 電池の構造が単純 ⇒エネルギー密度の向上 □ 溶媒が反応に関与しない □ pHの影響がない 	<ul style="list-style-type: none"> □ 電解液が安価で不燃性 □ 大気からのH₂Oの侵入の問題がない □ 空気極での放電生成物の析出が緩和 □ 高い開回路電圧 □ 過電圧が小さい
課題	<ul style="list-style-type: none"> ■ リチウムデンドライトの問題 ■ 大気中のH₂O, CO₂の侵入による副反応 ■ 放電生成物の空気極への析出 ■ 大きな充放電過電圧 	<ul style="list-style-type: none"> ■ リチウム金属の保護が必要 ⇒エネルギー密度や出力密度の低下 ■ CO₂の侵入の問題 ■ リチウムデンドライトの問題

本研究において、リチウム負極を保護する固体電解質には水に安定かつ高いイオン伝導率を示す LTAP を使用している。また、緩衝層には、リチウムデンドライトが生成しづらいポリエチレンオキサイド（PEO）を用いており、電池全体としては以下のような構成となる（図 1-4）。

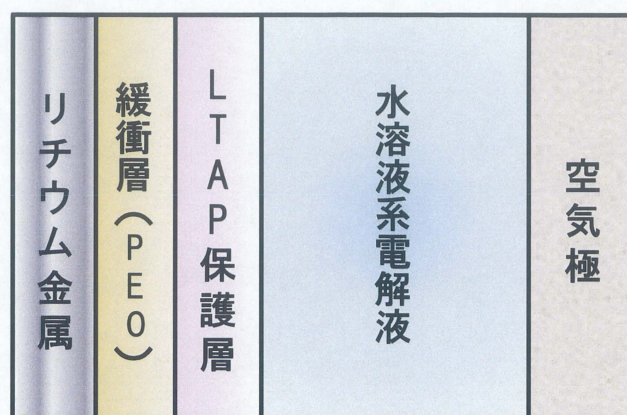


図 1-4 本研究における水溶液系リチウム空気電池の構成

図 1-4 に示したように保護被膜 LTAP は水溶液に接触しているため、LTAP は水溶液に対して長期間安定であることが必須である。また、水溶液系における電池反応 ($2\text{Li} + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{LiOH}$) にしたがって、放電に伴って LiOH が生成する。そして、水溶液に溶解すると解離して水溶液はアルカリ性に変化する。したがって、長期安定作動のためには LTAP はアルカリ性に対しても安定であることが求められる。

1-6-1 これまでの研究

先行研究で水に対して安定な固体電解質として知られている LTAP の中性水溶液および放電後のアルカリ性水溶液に対する安定性が調べられた^[12]。なお、この先行研究において、LTAP の浸漬は室温で行われた。

まず、中性水溶液に関しては、蒸留水、リチウム塩 (LiCl および LiNO_3) を含む水溶液ともに X 線回折上で構造の変化は確認されず、中性水溶液において LTAP は安定であることが確認された (図 1-5)。また、図 1-6 の表面観察の結果においても、いずれの水溶液に浸漬後も特に目立った変化は見られなかった。

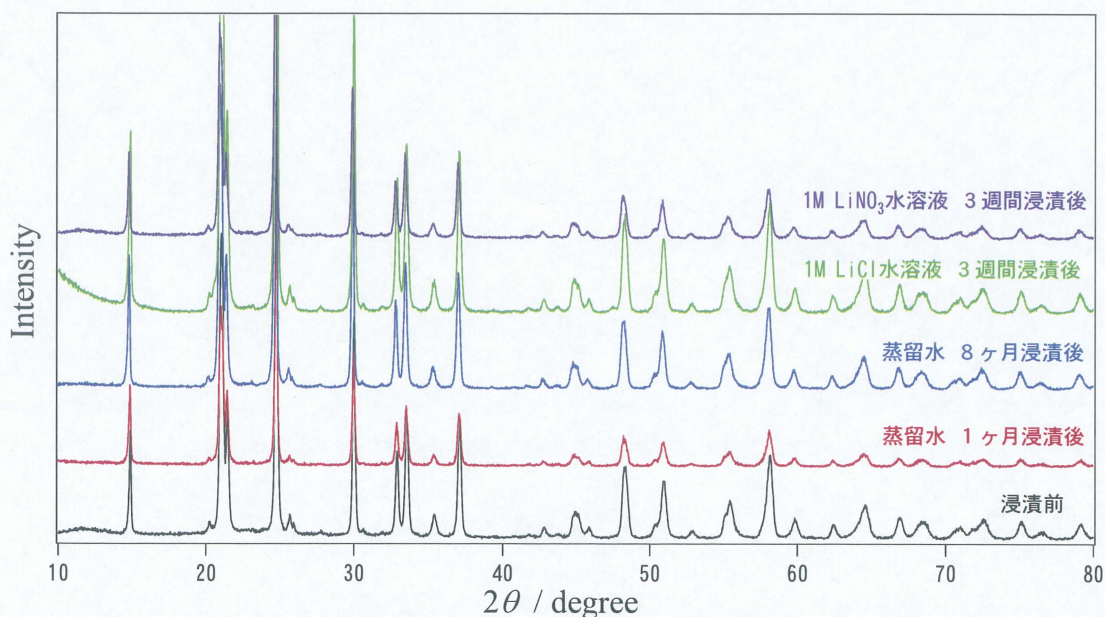


図 1-5 各種水溶液に浸漬させた LTAP の XRD パターン
(長谷川 聡 平成 20 年度修士論文から引用^[11])

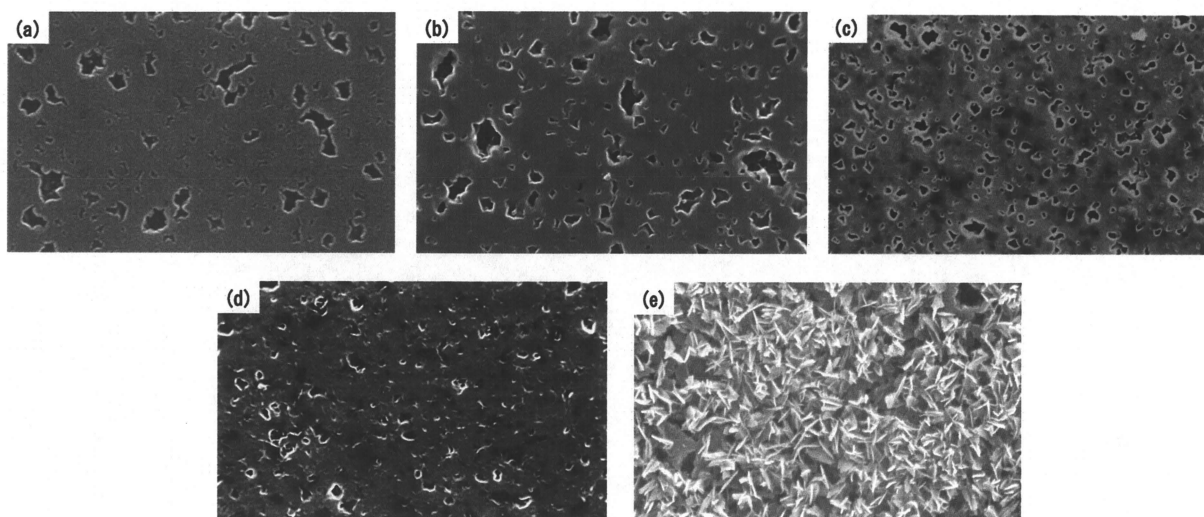


図 1-6 種々の水溶液に浸漬後の LTAP 表面の SEM 写真
(a)浸漬前, (b)蒸留水 8 ヶ月, (c)1M LiCl 水溶液 3 週間, (d)1M LiNO₃ 水溶液 3 週間, (e)1M LiOH 水溶液 1 週間 (長谷川 聡 平成 20 年度修士論文から引用^[11])

一方、アルカリ性水溶液 (1M LiOH aq.) においては X 線回折から反応による新たな生成物が見られ (図 1-5)、SEM 写真からも針状物質の析出が確認された (図 1-6)。

次に、電気化学的安定性を確認するために交流インピーダンス測定の結果から算出したイオン伝導率の変化を示す (表 1-5)。なお LTAP のインピーダンススペクトルに関しては付録 5-1 に記した。

蒸留水に浸漬した LTAP に関しては若干のイオン伝導率の低下が見られ、時間経過に伴って、値はさらに低下している。これは、水との反応によって生じた新たな粒界抵抗に起因していると考えられる。また、リチウム塩を含む水溶液においてはイオン伝導率の低下は観測されず、これらの水溶液において LTAP は安定に存在できると結論付けた。

一方で、アルカリ性水溶液においては一桁のイオン伝導率の低下が見られ、LTAP はアルカリ性に弱いと考えられる。

表 1-5 中性水溶液浸漬後のイオン伝導率
(長谷川 聡 平成 20 年度修士論文から引用^[11])

	イオン伝導率 $\sigma_{25^{\circ}\text{C}}$ [S cm^{-1}]
浸漬前	1.00×10^{-4}
蒸留水 (1month)	0.70×10^{-4}
蒸留水 (8months)	0.49×10^{-4}
1M LiNO_3 aq. (3weeks)	1.06×10^{-4}
1M LiCl aq. (3weeks)	0.94×10^{-4}
1M LiOH aq. (1week)	0.10×10^{-4}

1-6-2 本研究の目的

現在までに行われた研究結果によると、保護層である LTAP はリチウム塩を含む中性水溶液においては安定であるが、放電後のアルカリ性水溶液では反応してしまい、長期安定作動は困難という現状である。

以上を踏まえ、本研究ではまず、LTAP のアルカリ性水溶液における安定性を再確認すると共に、その上で LTAP が充放電による pH 変化に対して安定作動が可能な水溶液を開発することを目指した。

さらには、開発した水溶液系の電解液としての適性（理論エネルギー密度や耐酸化性など）および、実際に電池としたときの特性を検討していく。

最終的にはその電解液に適切な正極を探索することを目的として研究を進めた。

2. 本論

2-1 固体電解質 LTAP※のアルカリ性および酸性溶液中での安定性

1-6 で述べたように LTAP の水溶液に対する安定性は長期作動において非常に重要な要素となる。そこで、まず電解液と見立てた種々の水溶液に LTAP 薄板（または粉末）を一定期間浸漬させ、結晶構造および電気化学特性に変化が生じるかを調べた。浸漬期間は基本的に三週間とし、浸漬中は 50℃にて静置し、加速試験とした。実験手順の詳細は実験方法 4-1 に示す。

そして、種々の水溶液に浸漬後の LTAP を X 線回折測定（付録 5-2）によって構造変化の有無を調べた。また、走査型電子顕微鏡（SEM）観察（付録 5-3）により表面状態の考察も行った。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（付録 5-4）を用いて浸漬後の LTAP の抵抗値を測定し、リチウムイオン伝導率を算出した。抵抗測定時の電極には、LTAP 上にスパッタリング法（付録 5-5）で作製した Au 膜を用いた。

※ 本研究において使用した LTAP は組成比 $\text{Li}_{1.55}\text{Ti}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}_{2.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_{12}$ のガラスセラミックスであり、（株）オハラより提供して頂いたものである。薄板状（厚さ：250~300 μm ）と粉末状（平均粒径：1 μm ）の二種類があり、以後、特に記述がない限り LTAP は薄板状のものを使用する。

2-1-1 アルカリ性水溶液中での安定性

先行研究において、LTAP はリチウム塩を含む中性水溶液には安定であるが、放電後のアルカリ性水溶液中では反応するということが明らかにされた。そこでまず、室温で行われた先行研究での LTAP 浸漬実験を 50℃の加速試験で行い、アルカリ性水溶液に対する安定性を再確認した。X 線回折測定に用いた試料は、反応面積を増加することで変化を顕著に確認するために LTAP 粉末を使用した。

その結果として、図 2-1-1 より、 LiOH との反応によってリン酸リチウム（ Li_3PO_4 ）の生成が確認できた。LTAP は、その構造中にリン酸骨格を有していることから、 LiOH と反応してリン酸リチウムが表面に析出してきたと考えられる。また、そのときの LTAP 薄板の抵抗はバルク、粒界抵抗ともに増大し、さらに新たな粒界抵抗成分の発現によって、約 10 倍増加した（図 2-1-2）。

これらの結果より、やはり LTAP はアルカリ性水溶液に対して不安定であり、アルカリ性および中性水溶液は電解液として使用できないと考えられる。

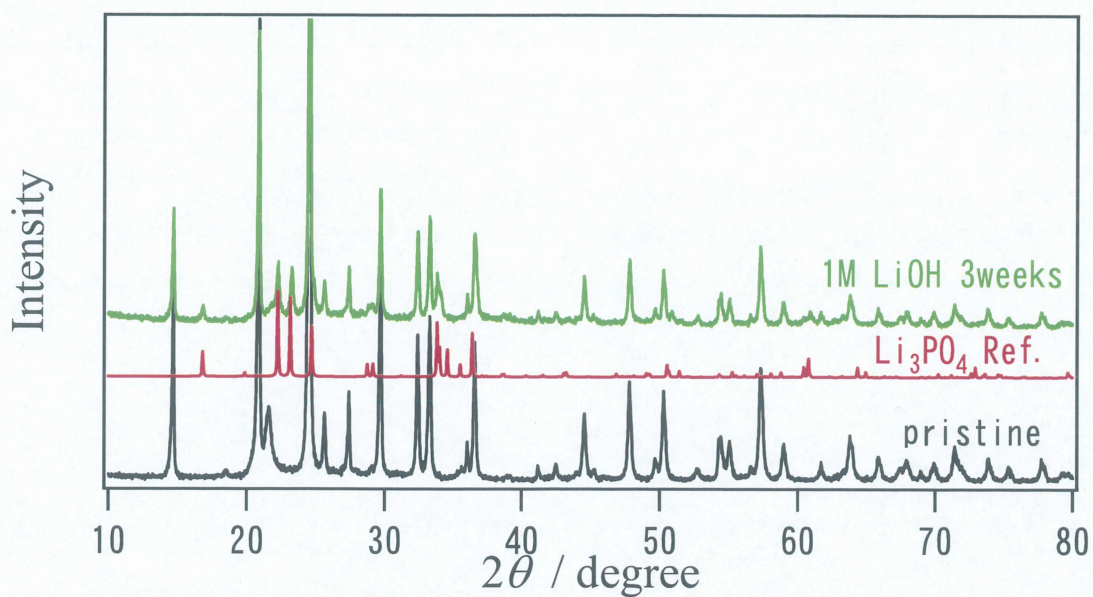


図 2-1-1 アルカリ性水溶液に浸漬させた LTAP 粉末の X 線回折パターン

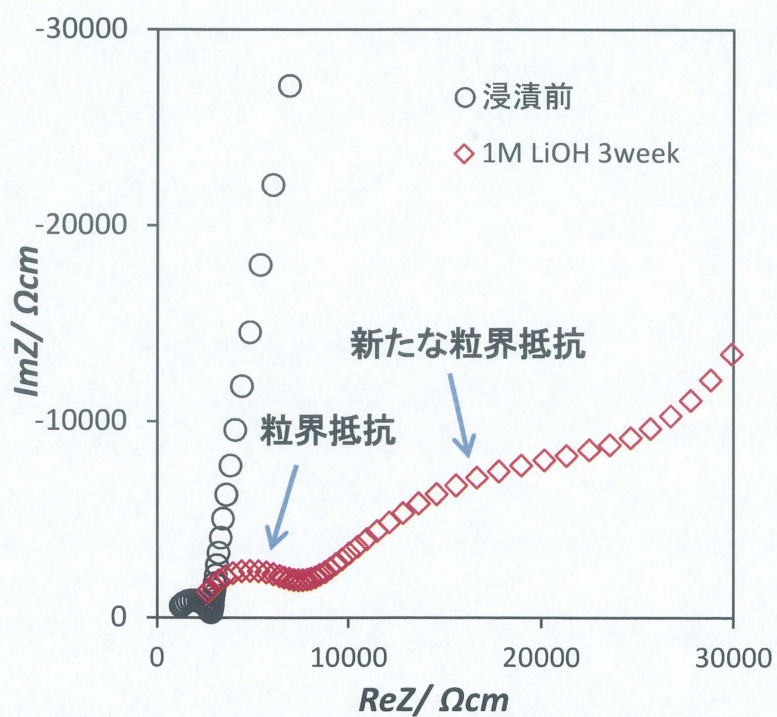


図 2-1-2 アルカリ性水溶液に浸漬前後での LTAP 薄板のインピーダンススペクトル

2-1-2 酸性水溶液中での安定性

2-1-1 から、LTAP はアルカリ性水溶液と反応してしまうという結論が得られた。現状ではリチウム負極の保護材料として適した材料は LTAP のみであるので、安定作動のためには新たな検討が必要となる。そこで次の試みとして、酸性水溶液を電解液に使用することで LTAP との反応の原因となる水酸化物イオン (OH^-) の生成を抑制できないかと考えた。

そこで、まず典型的な強酸である塩酸 (HCl) および弱酸の酢酸、ギ酸に対して LTAP の安定性を評価した。

まず、塩酸に浸漬後の LTAP 粉末の X 線回折パターンおよび LTAP 薄板の SEM による表面観察結果を示す (図 2-1-3, 2-1-4)。この結果から高濃度の塩酸においては LTAP の結晶が溶解し、ピークが消失しているのが確認できる。一方で、低濃度においては X 線回折上では変化は見られなかった。しかし、そのときの表面は、浸漬前に比べて粗雑さが増していた。X 線回折測定結果からも LiOH の結果と異なり、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 LTAP 表面が溶出したためではないかと考えられる。

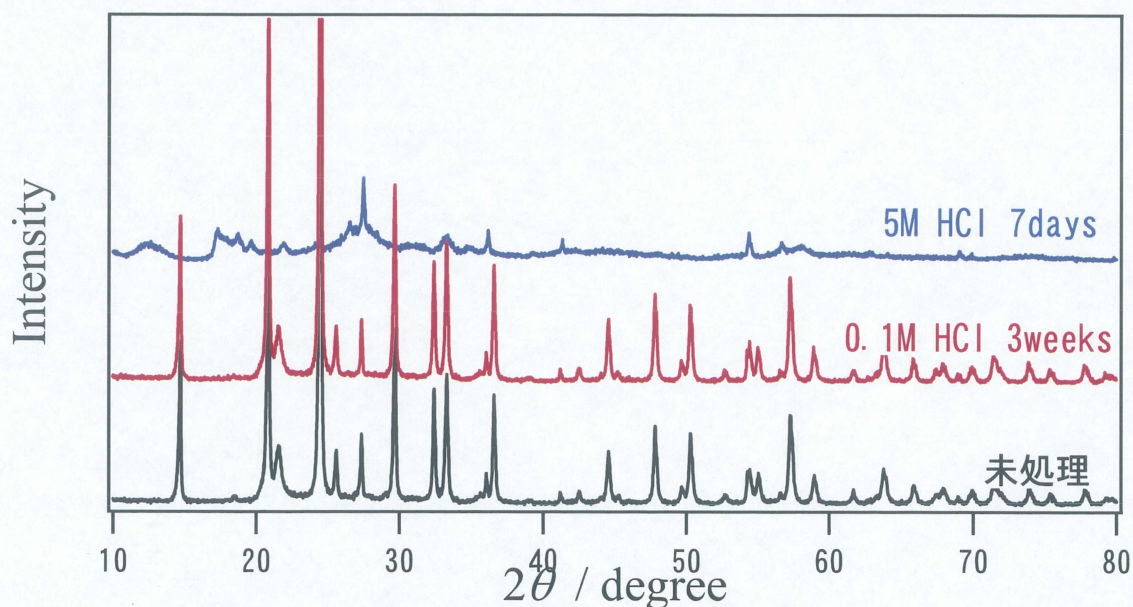


図 2-1-3 塩酸浸漬前後の LTAP 粉末の X 線回折パターン

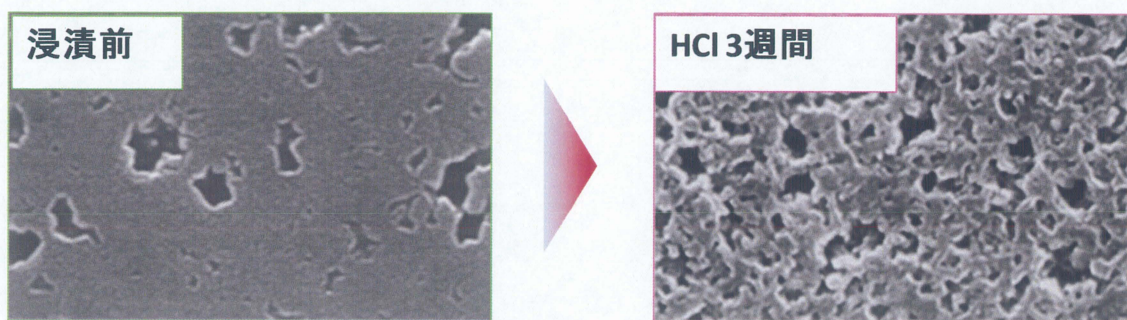


図 2-1-4 0.1 M HCl 浸漬前後の LTAP 薄板の SEM 写真
(長谷川 聡 平成 20 年度修士論文から引用^[12])

次に、弱酸である酢酸およびギ酸に対する安定性試験の結果を示す。X 線回折測定の結果からは、酢酸、ギ酸いずれにおいても特に変化は確認されなかった (図 2-1-5)。

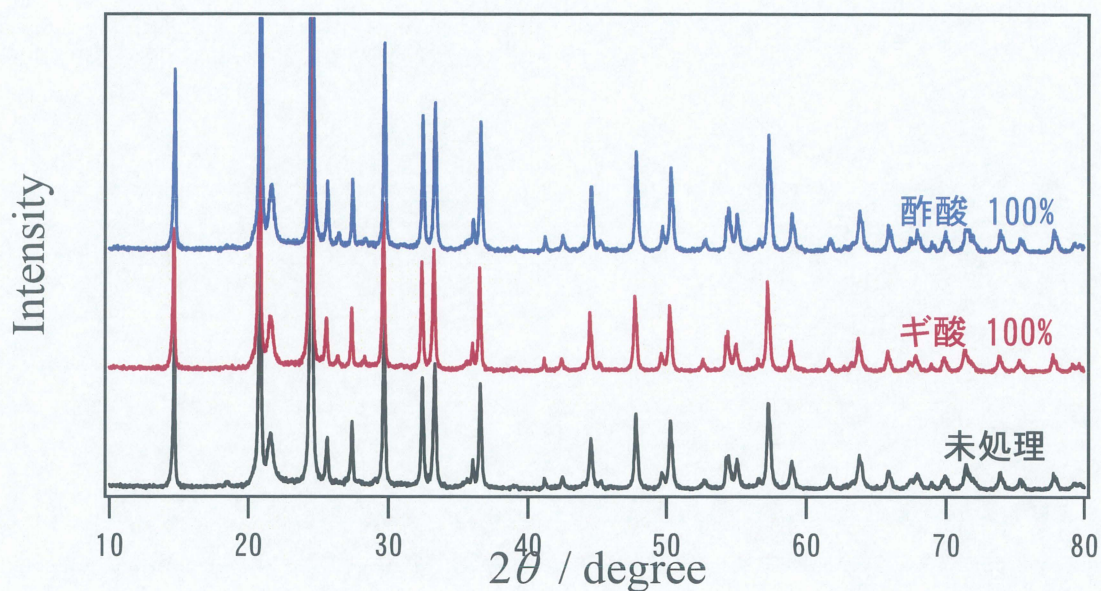


図 2-1-5 酢酸、ギ酸に四ヶ月浸漬後の LTAP 粉末の X 線回折パターン

一方、イオン伝導率に関しては、塩酸、酢酸、ギ酸いずれにおいても大きな低下が見られ（表 2-1-1, 2-1-2）、これは LTAP の分解、溶出に起因するものであると考えられる。

表 2-1-1 塩酸浸漬後の LTAP 薄板のイオン伝導率の変化

浸漬した溶液	イオン伝導率 $\sigma_{25^{\circ}\text{C}} / \text{S cm}^{-1}$
浸漬前	1.00×10^{-4}
0.1M HCl (3weeks)	0.03×10^{-4}

表 2-1-2 酢酸、ギ酸浸漬後の LTAP 粉末のイオン伝導率の変化

浸漬した溶液の組成	イオン伝導率 $\sigma_{25^{\circ}\text{C}} [\text{S cm}^{-1}]$ 4 months
未処理	1.63×10^{-4}
酢酸 100%	4.82×10^{-7}
ギ酸 100%	4.92×10^{-8}

以上から、LTAP はいずれの酸においても結晶構造上では変化が見られなかったが、イオン伝導率が大きく低下するという結果が得られた。さらに、その低下は強酸においてより顕著に見られ、酸性度によって低下度合が異なることが確認できた。結論として LTAP は酸に対しても安定ではなく、酸を電解液に使用することは難しいと考えられる。

2-1-3 酢酸系およびギ酸系中での安定性

これまでの結果において、LTAP はアルカリ性および酸性水溶液に対して不安定であり、安定作動が可能な電解液は見つかっていないというのが現状である。

そこで、次の検討として、2-1-2 において LTAP の溶出が起こっていた弱酸にリチウム塩を多量に添加することで、その溶出を抑制できないかと考えた。さらにこの溶液は緩衝溶液としての作用も果たし、放電に伴う pH 変化を抑制できるという利点もある。

その弱酸に求められる性質としては、①高エネルギー密度を達成可能な電気化学的当量であること、②放電生成物である弱酸のリチウム塩が十分な溶解度を有すること、③充放電の際に酸化分解しない電気化学的安定性を有することが挙げられる。

そこで、①の観点から当量の小さい弱酸であるギ酸および酢酸に着目した。以後、酢酸リチウムを飽和量溶解した酢酸水溶液を酢酸系、ギ酸リチウムを飽和量溶解したギ酸水溶液をギ酸系と呼称する。

まず、②の条件を確認するために、酢酸、ギ酸それぞれのリチウム塩を弱酸に飽和量添加した水溶液を作製し、ICP 測定（付録 5-6）を用いて溶解度を算出した（図 2-1-6, 2-1-7）。

その結果として、それぞれが溶媒 100 g に対して 15 g 以上溶解するという数値を示し、これは水溶液系における反応生成物である LiOH の溶解度（12.35 g/100g-H₂O^[12]）以上の十分な値であるといえる。

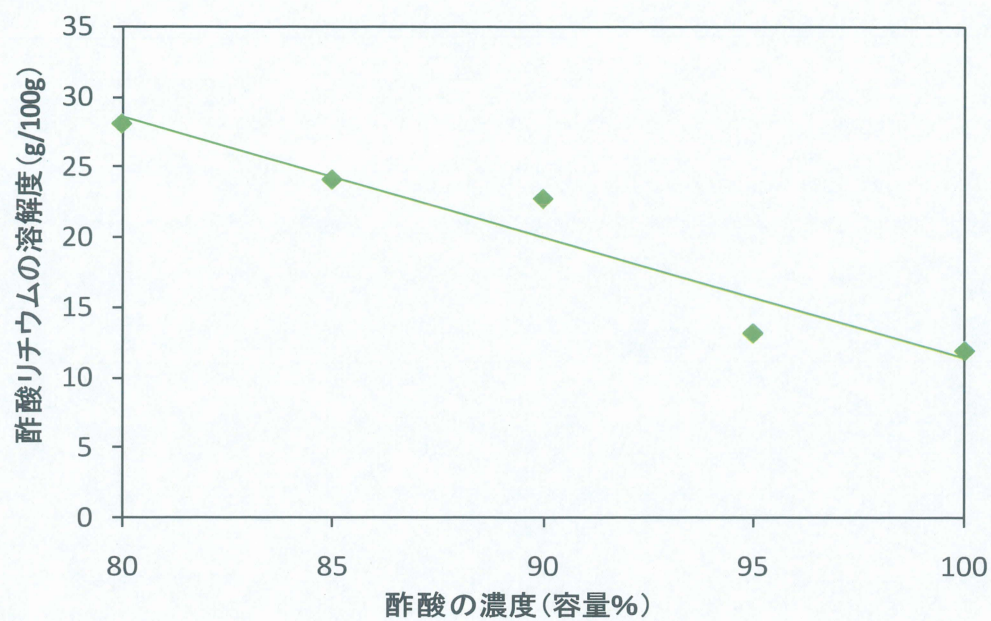


図 2-1-6 酢酸の濃度変化に対する酢酸リチウムの溶解度 (室温)

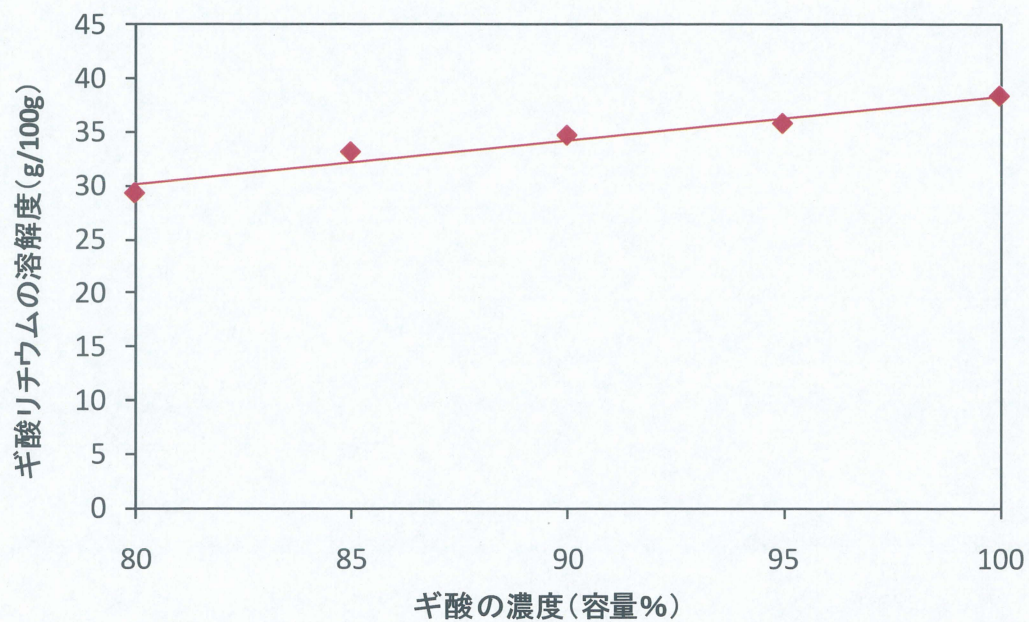


図 2-1-7 ギ酸の濃度変化に対するギ酸リチウムの溶解度 (室温)

そこで、次に作製した酢酸系およびギ酸系における LTAP の安定性を 2-1 での実験手順にしたがって評価した。まず、X 線回折測定の結果を示す (図 2-1-8, 2-1-9)。なお、図中における水溶液はいずれもリチウム塩飽和であり、酢酸⇒HOAc, ギ酸⇒HOFo と表記している。

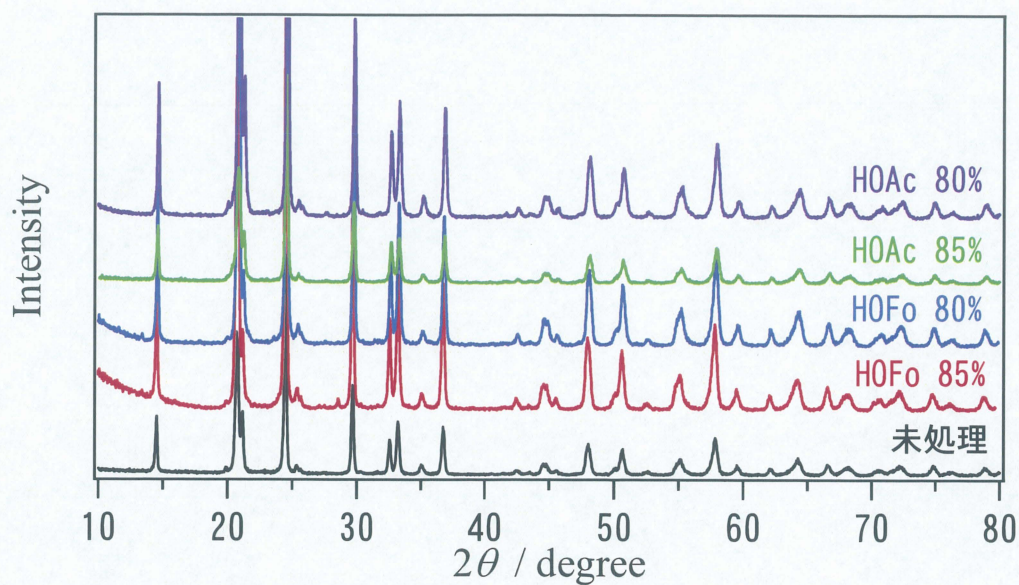


図 2-1-8 飽和弱酸水溶液に三週間浸漬後の LTAP 薄板の X 線回折パターン

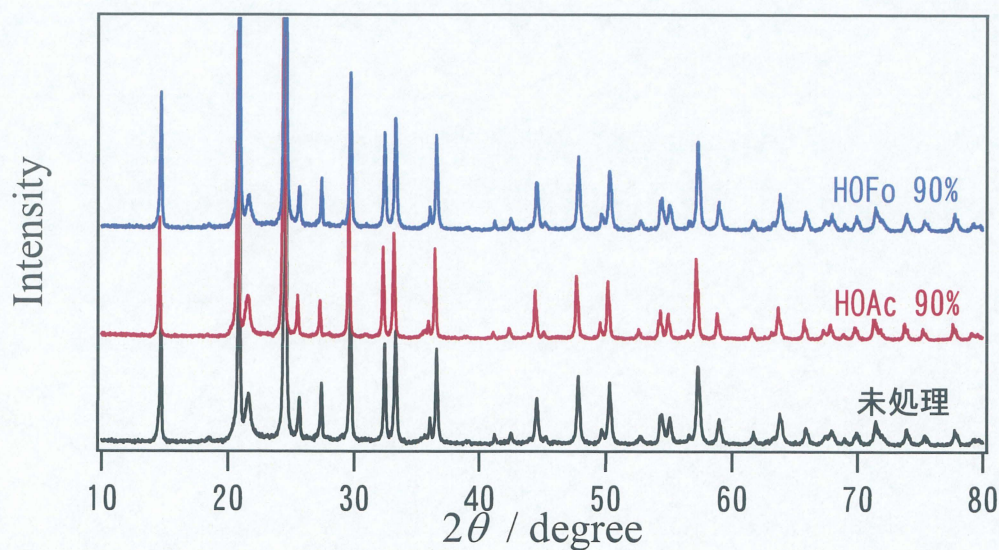


図 2-1-9 飽和弱酸水溶液に二ヶ月浸漬後の LTAP 粉末の X 線回折パターン

図 2-1-8, 2-1-9 より、結晶構造上の変化は特に見られなかった。2-1-2 のリチウム塩無添加の酢酸においても変化は確認されなかったため、この結果は当然であるといえる。そこで、次に電気化学的安定性をイオン伝導率の観点から確認した。その結果を表 2-1-3, 2-1-4 に示す。

なお、表中における sat.は「saturated = 飽和」を意味している。

表 2-1-3 飽和弱酸水溶液に浸漬後の LTAP 粉末焼結体のイオン伝導率の変化

浸漬した溶液の組成	pH	イオン伝導率 $\sigma_{25^\circ\text{C}} [\text{S cm}^{-1}]$ 3 weeks	イオン伝導率 $\sigma_{25^\circ\text{C}} [\text{S cm}^{-1}]$ 2 months
未処理		1.63×10^{-4}	1.63×10^{-4}
HOAc 80vol% + H ₂ O 20vol% + sat.LiOAc	3.82	1.73×10^{-4}	1.84×10^{-4}
HOAc 90vol% + H ₂ O 10vol% + sat.LiOAc	3.34	2.43×10^{-4}	1.61×10^{-4}
HOAc 100vol% + sat.LiOAc	2.28	2.51×10^{-4}	1.36×10^{-4}
HOAc 100vol%		2.65×10^{-5}	1.27×10^{-6}
HOFo 80vol% + H ₂ O 20vol% + sat.LiOFo	1.81	2.00×10^{-4}	1.85×10^{-4}
HOFo 90vol% + H ₂ O 10vol% + sat.LiOFo	1.76	1.97×10^{-4}	2.62×10^{-4}
HOFo 100vol% + sat.LiOFo		2.45×10^{-4}	未測定

表 2-1-4 飽和弱酸水溶液に浸漬後の LTAP 薄板のイオン伝導率の変化

浸漬した溶液	イオン伝導率 $\sigma_{25^\circ\text{C}} [\text{S cm}^{-1}]$ 3weeks
pristine	3.46×10^{-4}
HOAc 80vol% + H ₂ O 20vol% + sat.LiOAc	3.11×10^{-4}
HOAc 90vol% + H ₂ O 10vol% + sat.LiOAc	1.92×10^{-4}
HOAc 95vol% + H ₂ O 5vol% + sat.LiOAc	2.12×10^{-4}
HOFo 90vol% + H ₂ O 10vol% + sat.LiOFo	2.32×10^{-5}
HOFo 95vol% + H ₂ O 5vol% + sat.LiOFo	2.97×10^{-5}

表 2-1-3 から、リチウム塩を添加した酢酸およびギ酸では、いずれの濃度においてもイオン伝導率の低下が見られなかった。このことから、リチウム塩を添加することで溶出を抑制することが可能であると考えられる。

一方で、表 2-1-4 においては、酢酸系ではイオン伝導率はほとんど低下しなかったのに対して、ギ酸系においては低下が観測された。この原因については、酢酸系とギ酸系における pH の違いによるものであると推測した。

いずれにしても、リチウム塩を添加することで溶出を抑制でき、これらの水溶液中では LTAP が安定に存在しうると判断し、次に、酢酸系およびギ酸系の電解液への検討を行った。

2-1-4 弱酸の電気化学的安定性

前節で述べたようにリチウム／空気二次電池の電解液には、充放電の際、特に充電時に酸化分解しないことが求められる。そこで、サイクリックボルタモグラフィー (CV) を用いて、酢酸系およびギ酸系の耐酸化性を調べた (付録 5-7)。

CV 測定での電位走査範囲はリチウム／空気二次電池の充電電位である vs. Li/Li^+ において 4.0 V 付近、すなわち vs. NHE (標準水素電極) で 1.0 V 付近を調べた (図 2-1-10)。

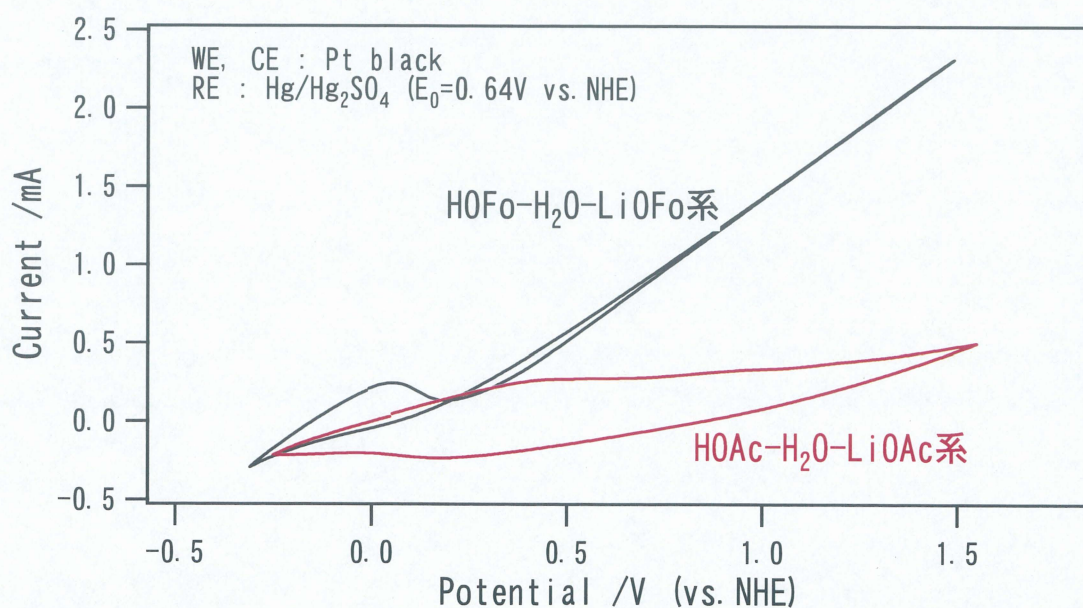
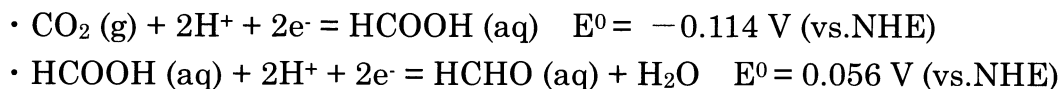


図 2-1-10 酢酸系およびギ酸系におけるサイクリックボルタモグラム

図 2-1-10 より、ギ酸系では分解反応に起因すると思われる酸化電流が 0 V 付近に観測された。おそらくギ酸系においては、以下のどちらかの反応が起こっていると考えられる^[12]。



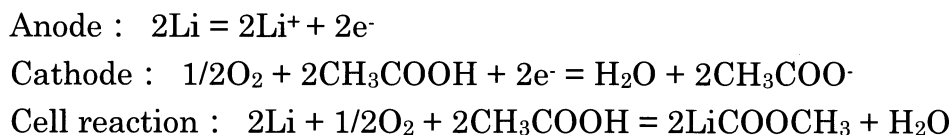
したがって、ギ酸系は電解液として使用することは不可能であると判断した。一方で、酢酸系において分解の兆候は 1.5 V まで見られず、酢酸はリチウム／空気二次電池に使用する上で、十分な耐酸化性を有していると考えられる。

2-2 酢酸系を電解液とした Li／空気電池特性の評価

ここまでで、酢酸リチウムを飽和量添加した酢酸水溶液（酢酸系）は、LTAP の安定性、および電気化学的安定性という点では電解液に適用可能であるという結論に至った。そこで、実際に酢酸系を電解液に使用したときの電池特性について検討した。

まず、酢酸系を電解液とした電池の理論エネルギー密度を算出し、EV 用の蓄電池に求められる性能を満足するかを確認した。

酢酸系を使用したときの電池反応は以下のようにになると考えられる。



この電池反応において、リチウムと酢酸の重量から算出した理論容量が約 400mAh/g となる。また、溶液の pH を 3、酸素分圧を 0.2 atm として計算した開路電圧が 4.08 V である。そして、二つの積から求めた理論エネルギー密度は約 1,600 Wh/kg と見積もられる。この数値は、現在最も高いエネルギー密度を示すリチウムイオン電池の計算エネルギー密度 450 Wh/kg の 3.5 倍であり、EV 用蓄電池に必要と考えられている 700Wh/kg の達成も可能である。

そこで、実際に電池を組んだときに充放電が可能であるか、さらには実際に

どれだけのエネルギー密度を達成することができるかを検討していく。

1-6 で記述したように、当研究室ではリチウム／ポリマー／LTAP という構成の複合負極を使用している。ポリマーおよび複合負極の作製手順については実験方法 4-2, 4-3 に示した。

定電流充放電において、電池の抵抗が大きいほど、その抵抗値と電流値の積によって算出される電圧降下（いわゆる I-R 降下）が大きくなり、エネルギー損失が生じてしまう。そこでまず、作製したリチウム複合負極の抵抗値を交流インピーダンス測定によって確認した。なお、測定には三極式のビーカーセルを用い、PEO を使用しているため測定は 60℃ にて行った（図 2-2-1）。

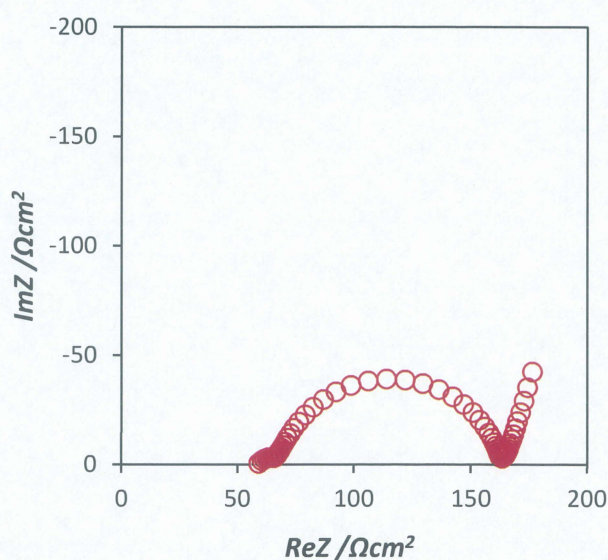
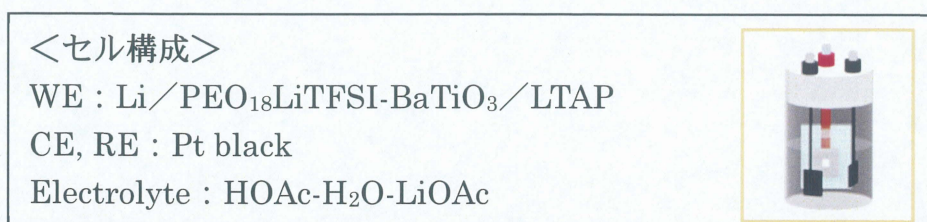


図 2-2-1 セル構成およびインピーダンススペクトル

図 2-2-1 から、電池の抵抗値は約 170 Ωcm² という結果が得られた。この抵抗値は、例えば 0.5mA/cm² という高電流を流したときに I-R 降下が 0.085V であり、充分小さい値であるといえる。そこで次に、図 2-2-1 と同様のセルを用いて

定電流充放電を行った（付録 5-8）。測定には、白金黒電極を参照極（酸素の酸化還元電位が基準）に用い、電流密度を変化させたときのリチウム側（負極）、白金黒側（正極）それぞれの時間経過における電圧の変化を調べた（図 2-2-2）。

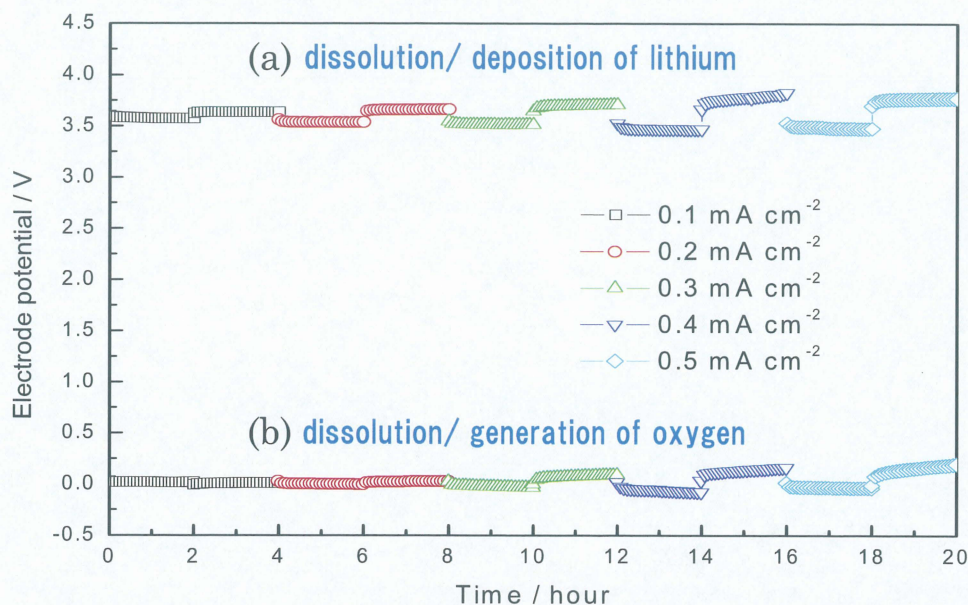


図 2-2-2 リチウム電極および空気極の異なる電流密度における時間-電圧曲線
(a) リチウムの溶解析出反応, (b) 酸素の酸化還元反応

図 2-2-2 から、酢酸系電解液は可逆的な充放電が可能であることが確認された。また、(a)のリチウムの溶解析出反応において、 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ という高い電流密度でも分極は $0.2 \sim 0.3\text{ V}$ というある程度低い値を示した。一方、(b)の酸素の酸化還元についても分極は $0.1 \sim 0.2\text{ V}$ と小さかった。以上の結果から、酢酸系を電解液としたリチウム／空気二次電池は、負極、正極ともに分極が小さく、高いエネルギー変換効率が期待できる。

最後に、当研究室において考案されたプロトタイプセルの構成および電池特性について述べる。

まず、セル構成を図 2-2-3 に示す。

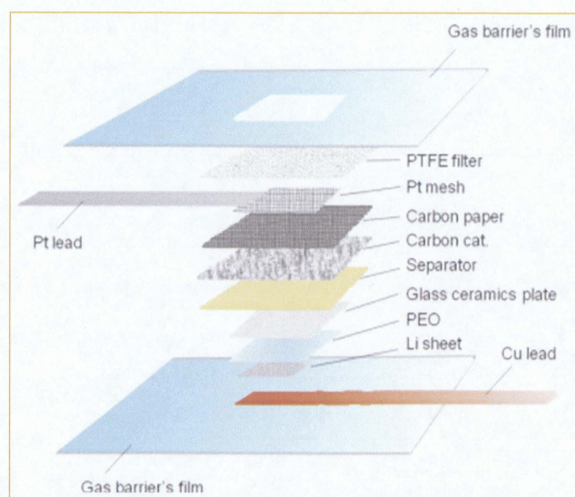


図 2-2-3 プロタイプリチウム／空気二次電池の構成

このセルはラミネートタイプであり、正極側は空気を外部から取り込めるようにポーラスな構造をとっている。空気極には燃料電池用として一般的に知られている白金担持カーボンを使用し、触媒層とガス拡散層の二層構成になっている。空気極およびプロトタイプセル作製の詳細については、実験方法 4-4, 4-5 に記した。

以上の構成で作製したプロトタイプセルがどれだけのエネルギー密度を達成可能であるかを定電流充放電測定によって評価した (図 2-2-4)。

なお、この測定は電解液に使用している酢酸の揮発を抑制するために、3 atm の高圧容器の中で 60℃にて行われたものである。

<セル構成>

Li/PEO₁₈LiTFSI-BaTiO₃/LTAP/HOAc-H₂O-LiOAc/C-Pt

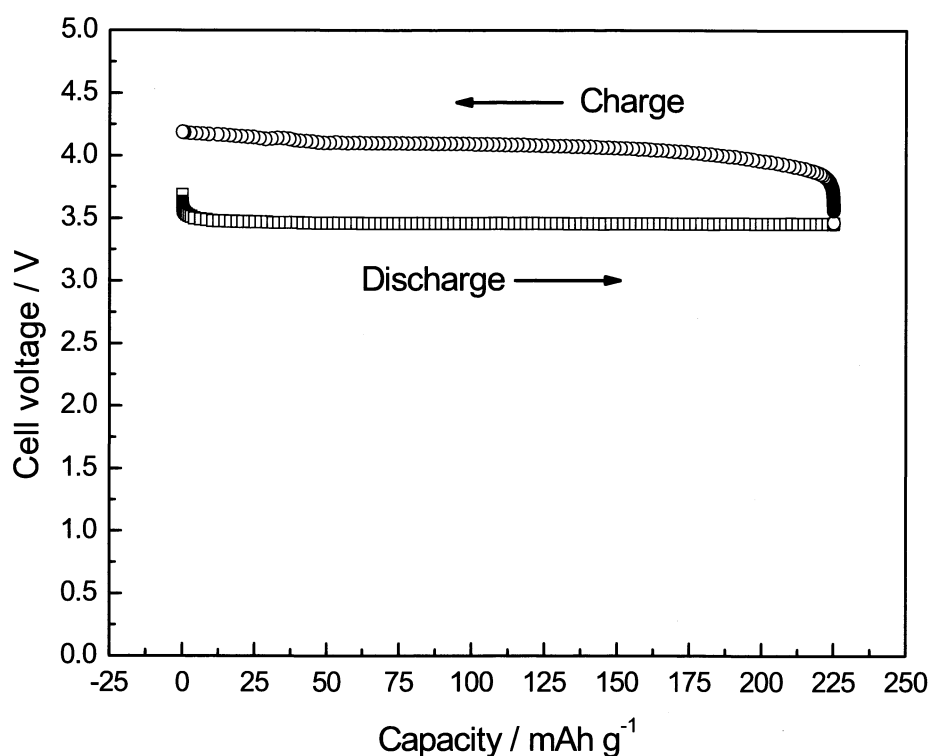


図 2-2-4 プロタイプリチウム／空気二次電池の充放電特性（当研究室のポストドクター 張涛の発表論文から引用^[13]）

図 2-2-4 の結果より、酢酸の重量から算出した放電容量が 225 mAh/g であり、放電電圧（3.46 V）との積から求めた重量エネルギー密度は 779 Wh/kg という数値が得られた。これはコバルト酸リチウム（LiCoO₂）を正極とした一般的なリチウムイオン二次電池の電極容量×電圧から求めたエネルギー密度 380 Wh/kg の約二倍であり、非常に高い値を達成することができたといえる。

また、前述したように酢酸系を電解液としたリチウム／空気二次電池の理論容量は 400 mAh/g であり、今回の測定においてはその 56%しか得られていない。その原因としては、酢酸の揮発および空気極触媒の問題が主であると考えられる。したがって、酢酸系を電解液としたリチウム／空気二次電池は、未だ研究段階ではあるものの、今後の改良によってはさらなる高エネルギー密度を達成可能な魅力的な系であるといえるだろう。

2-3 固体電解質 LTAP のリチウム塩飽和水溶液中での安定性

前節までで酢酸系を電解液としたリチウム／空気二次電池の検討を行い、その結果としてエネルギー密度 779 Wh/kg という高い値を得ることができた。しかし、この系では以下に示すように酢酸が反応に関与するため、エネルギー密度が低下してしまい、最大でも 1,600 Wh/kg が限界となってしまう。

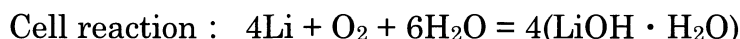
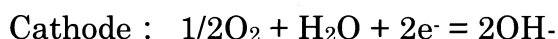
<酢酸系における電池反応>



また、その理論値および実測値は酢酸とリチウムの重量のみから算出したものである。しかし、実際には、空気極、リチウム塩を含めた電解液、セパレーター、集電体、容器などの重量を含めて算出する必要がある、それによってかなりエネルギー密度が低下することが危惧される。したがって、EV 用蓄電池の目標である 700 Wh/kg を達成するためには、さらなる高エネルギー密度の電池系を検討する必要がある。

ここで、以下の電池反応に示した電解液中で水のみが反応に関与する系のエネルギー密度について考える。この系において、水、リチウム、酸素の重量から算出した理論容量は 638 mAh/g、リチウムの活量を 1, pH=7 と仮定し、計算した開路電圧は 3.85 V であり、それらの積から求めた理論エネルギー密度は 2,456 Wh/kg となる。

<水溶液系における電池反応>



この値は酢酸系と比較すると 1.5 倍高い値であり、酢酸系以上の高エネルギー密度電池を開発するために、この系を再検討することにした。

2-1-1 で述べたようにこの系においては、放電に伴って電解液がアルカリ性に変化し、リチウム負極の保護材料として用いている LTAP が侵されてしまうという問題がある。酢酸系においては、酢酸にリチウム塩を加えた緩衝溶液とすることで LiOH の生成を抑制し、安定性を確立した。

そこで、今回のアプローチとしては、水に過剰のリチウム塩を溶解した水溶液を電解液とすることで、放電に伴って生成する LiOH の解離を抑制できないかと考えた (図 2-3-1)。

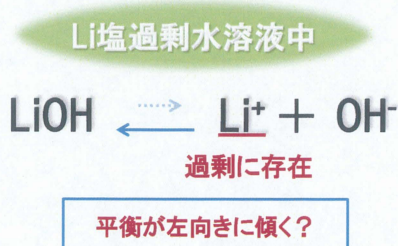


図 2-3-1 LiOH 解離抑制のイメージ

今回使用するリチウム塩にはある程度高い溶解度が求められるため、常温および高温で高い溶解度を有するリチウム塩には塩化リチウム (LiCl), 硝酸リチウム (LiNO₃), 過塩素酸リチウム (LiClO₄) などが考えられる (表 2-3-1)。

表 2-3-1 各種リチウム塩の溶解度 (第五版 電気化学便覧から引用^{[12])})

リチウム塩の種類	20℃での溶解度 (g/100g-H ₂ O)	60℃での溶解度 (g/100g-H ₂ O)
LiCl	83.5	98.4
LiNO ₃	70.1	175
LiClO ₄	56.1	92.3

表 2-3-1 に記した三種類のリチウム塩が高い溶解度を有するとともに、入手が容易であるが、LiClO₄ は安全性の問題から使用を見合わせた。LiCl, LiNO₃ に関してはどちらも安全性, 扱いやすさ, コストの面で差異がないため、まずはより当量の小さい LiCl を用いて研究を進めた。

2-3-1 リチウム塩飽和水溶液中での安定性

まず、LiCl を飽和に溶解した水溶液（約 19 M）を作製し、一晩攪拌した後、LiOH を添加し溶解させることで LiOH-LiCl 系水溶液とした。その LiOH-LiCl 系水溶液に対する LTAP の安定性を 2-1 に記した実験手順にしたがって評価した。図 2-3-2 に X 線回折測定の結果を示す。

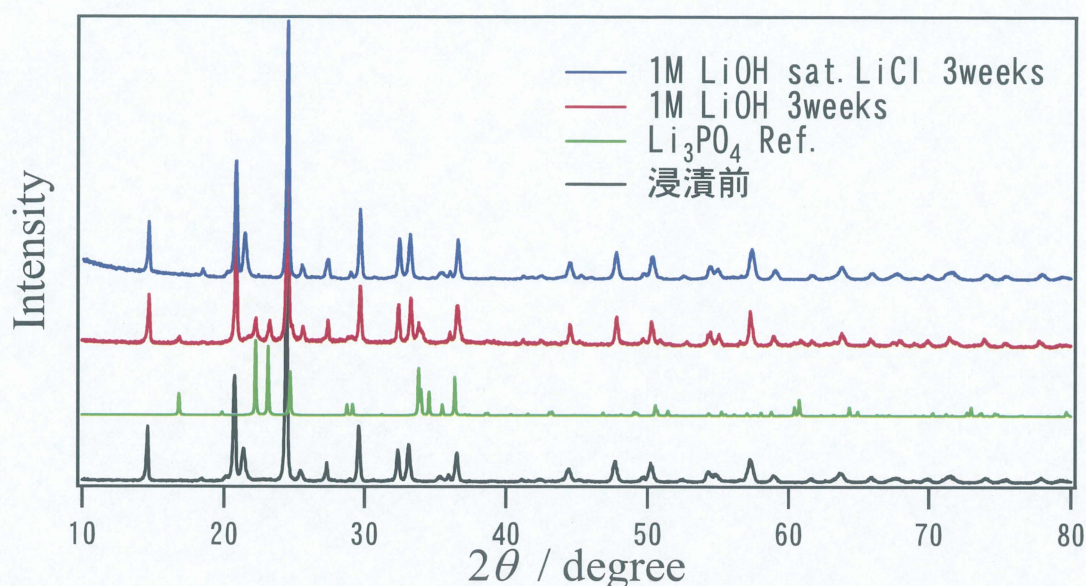


図 2-3-2 LiOH-LiCl 系水溶液に浸漬後の LTAP の X 線回折パターン

2-1-1 で述べたように、LiCl 無添加の LiOH 水溶液においては LTAP と反応してしまい、Li₃PO₄ が表面に生成することが確認されている。しかし、LiCl を飽和量添加した LiOH 水溶液においては、X 線回折上ではその反応による Li₃PO₄ の生成が見られなかった。このことは LiCl を飽和量添加することで LiOH との反応を抑制できている可能性を示唆している。

また、このときの表面状態を確認するために、SEM 観察を行った（図 2-3-3）。その結果として、(c) の LiCl-LiOH 系に浸漬後では、(b) の LiCl 無添加における針状生成物（Li₃PO₄）は見られず、表面に変化は生じなかった。

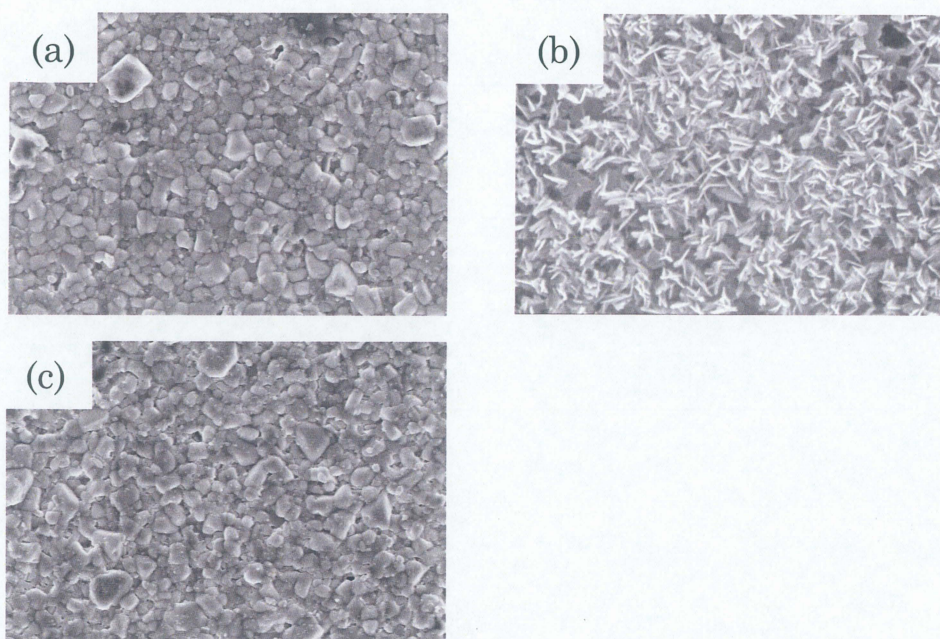


図 2-3-3 種々の水溶液に浸漬後の LTAP 表面の SEM 写真
(a) 浸漬前, (b) 1M LiOH 水溶液 1 週間, (c) 5M LiOH sat. LiCl 水溶液 3 週間

以上の結果から結晶構造的に安定であると結論付け、次に、交流インピーダンス法によって電気化学的变化を確認した (図 2-3-4)。

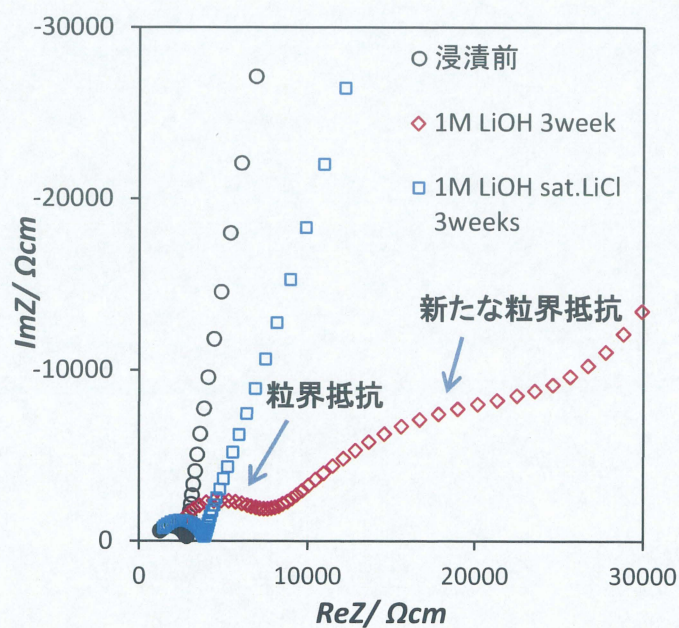


図 2-3-4 LiOH-LiCl 系水溶液に浸漬後 LTAP のインピーダンススペクトル

図 2-3-4 に示したように、LiCl 無添加の LiOH 水溶液中においては、LTAP のバルク、粒界抵抗ともに増大し、さらに新たな粒界抵抗と考えられる抵抗成分の発現が確認され、抵抗値全体として約 10 倍増加した。それに対して、LiCl を添加した LiOH-LiCl 系では、新たな抵抗成分の発現は見られず、バルク、粒界抵抗のいずれもほとんど変化はなかった。

ここまでの結果から、LTAP は LiOH-LiCl 系水溶液において、結晶構造および電気化学的に安定であると考えられるが、さらなる安定性を確認するために、LiOH, LiCl とともに飽和量添加した水溶液に対する長期安定性を評価した (図 2-3-5)。

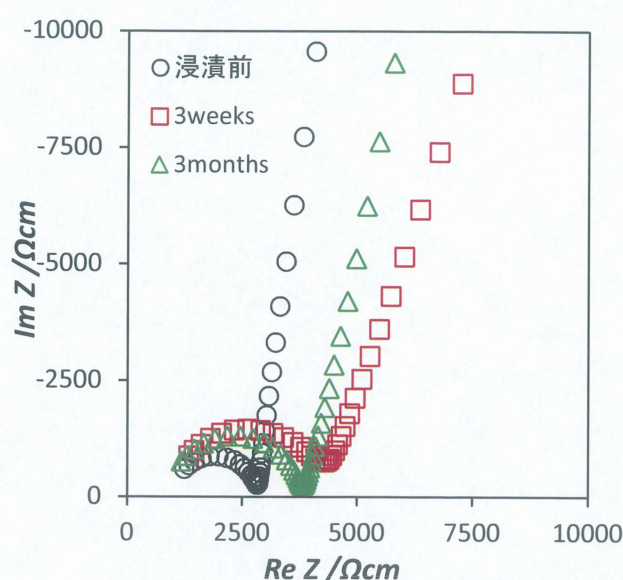


図 2-3-5 LiOH, LiCl 飽和量添加水溶液に浸漬後 LTAP のインピーダンススペクトル

表 2-3-2 LiOH, LiCl 飽和量添加水溶液に浸漬後 LTAP のイオン伝導率

浸漬期間 (50℃)	イオン伝導率 $\sigma_{25^\circ\text{C}} / \text{Scm}^{-1}$
浸漬前	3.46×10^{-4}
3weeks	2.42×10^{-4}
3months	2.59×10^{-4}

図 2-3-5, 表 2-3-2 から、LiOH 濃度および浸漬時間を増大させても、浸漬 LiCl 無添加において見られた抵抗の増加は確認されなかった。若干抵抗が増加しているとも考えられるが、これは実験上の誤差および提供して頂いている LTAP の個体差に起因していると思われる。

以上の結果から、LiCl を飽和量添加した LiOH 水溶液中では LTAP は安定に存在できると結論付けた。

2-3-2 リチウム塩添加による LiOH の解離抑制効果

前項の LiCl を飽和量添加した LiOH 水溶液中で LTAP が安定に存在できるという結果を受け、本項では LiCl の添加によって溶液中で何が起きているのかを調べた。

2-3 で述べた本節での狙いは、リチウム塩を添加することで LiOH の解離を抑制することが可能であるかということである。前項での LTAP が安定に存在できているという結果を見る限りでは解離を抑制していると思われる。しかし、ただ単に加えた LiOH が溶解していないという可能性も考えられる。

そこでまず、LiCl を様々な濃度で溶解させ、そこに LiOH を飽和量添加した水溶液を作製した。そして、ICP 測定、塩素イオン計、pH メータを用いて、それぞれの溶液のリチウム濃度、塩化物イオン濃度および pH を分析した。さらに、その結果から LiOH-LiCl 水溶液中の LiOH 濃度、LiCl 濃度、pH を算出した(図 2-3-6)。算出における詳細は実験方法 4-6 に記述した。

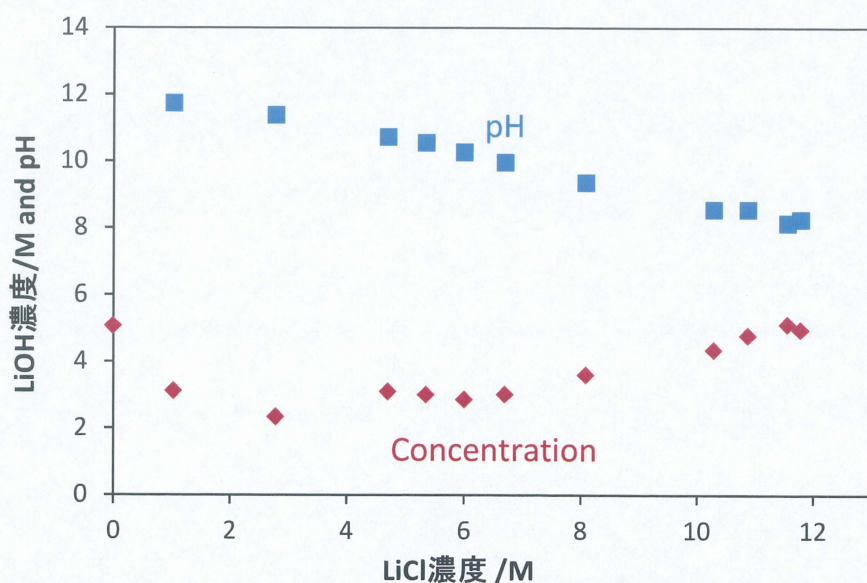


図 2-3-6 LiOH-LiCl 系水溶液のそれぞれの濃度および pH

図 2-3-6 より、いずれの水溶液においても 2 M 以上の LiOH が溶解していることが確認できる。このことから LiOH が溶解していないために LTAP が安定に存在できていたという懸念は払拭された。また LiOH が溶解しているにも関わらず、そのときの pH はほとんど上昇していない。このことは LiCl の存在によって LiOH が水溶液中で解離せずに中性分子として存在していることを示唆している。またそれは、LiCl 濃度が低下するに伴い、pH が上昇しているという結果からも窺える。以上より、LiCl の添加によって LiOH の解離、すなわち pH の上昇を抑制することができ、それが LiOH-LiCl 系水溶液中で LTAP が安定に存在できる要因であると考えられる。

ここまでの結果として、LiCl を飽和に添加した LiOH 水溶液中で LTAP は長期間安定であった。しかし、実際に電解液としての使用を考えたときに、エネルギー密度という観点から、添加するリチウム塩の量は少量であることが望まれる。図 2-3-6 において、LiCl 濃度が低くなるにしたがって pH が上昇するという結果が得られたことから、必要な LiCl 濃度を定めるにはまず、LTAP が安定に存在できる pH 領域を確認する必要がある。そこで、LTAP が安定に存在する境界と思われる pH = 9~12 付近の水溶液に対する安定性を評価した（表 2-3-3, 図 2-3-7）。

表 2-3-3 異なる pH の水溶液に浸漬後 LTAP のイオン伝導率

pH	イオン伝導率 $\sigma_{25^{\circ}\text{C}} / \text{Scm}^{-1}$
浸漬前	3.46×10^{-4}
9.36	2.51×10^{-4}
9.75	1.91×10^{-4}
10.72	1.18×10^{-4}
12.01	0.53×10^{-4}

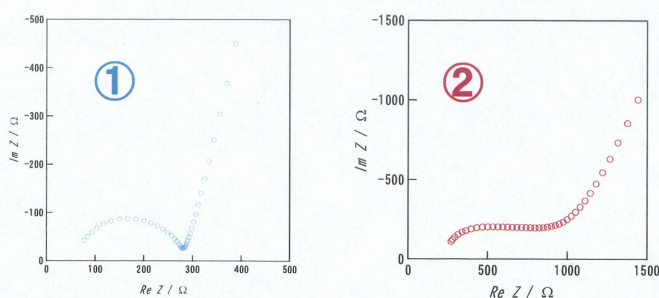


図 2-3-7 異なる pH の水溶液に浸漬後 LTAP のインピーダンススペクトル

表 2-3-3 中 ①の pH の水溶液に浸漬後 LTAP は図 2-3-7 の①に示すような形状のインピーダンススペクトルを示した。イオン伝導率の値においては若干低下しているが、2-3-1 項の最後で述べたようにこれは実験上の誤差および LTAP の個体差と考えられる。一方で、表 2-3-3 中の②で示した pH の水溶液に浸漬後の LTAP については、インピーダンススペクトルにおいて明らかに新たな抵抗成分の発現が見られる (図 2-3-7 ②)。これは 2-1-1 で記した 1M LiOH 水溶液との反応と酷似しており、この pH 領域では LTAP は OH⁻と反応してしまうと考えられる。

以上の結果より、LTAP が安定に存在できる pH 領域はおおよそ pH=10 以下であると推測した。

そこで、次に pH=10 以下を保持するために必要な LiCl 量を調べた (表 2-3-4)。

表 2-3-4 LiOH-LiCl 系水溶液における LiCl 添加量と pH 値の相関

添加したLiOH濃度(M)	添加したLiCl濃度(M)	pH
5 (sat.)	1	11.73
	3	11.37
	5	10.72
	8	9.96
	10	9.36
	15	8.55
	19 (sat.)	8.14

表 2-3-4 から、LiOH が飽和量存在する水溶液中において、LTAP が安定に存在可能な pH=10 以下を保持するためには、LiCl を 8 M 以上添加する必要があると考えられる。ただし、pH=10 付近で LTAP が安定であることを確認できたのは三週間 (50℃) という短期間なので、長期安定性という点を考慮するとそれ以上の添加が必要という可能性は十分に考えられる。いずれにしても LTAP の長期安定性を見据えた LiCl 添加量の検討は今後の課題の一つである。

ここまでで、LiCl を添加することで LiOH の解離を抑制できるという結論に至った。そこで次に、LiOH 解離抑制効果が他のリチウム塩を試用した場合においても見られるかを確認した。LiCl 以外のリチウム塩としては、表 2-3-1 で示したように LiNO₃ が最適と考えられるため、LiNO₃ を用いて同様の安定性評価を行った (図 2-3-8, 図 2-3-9)。

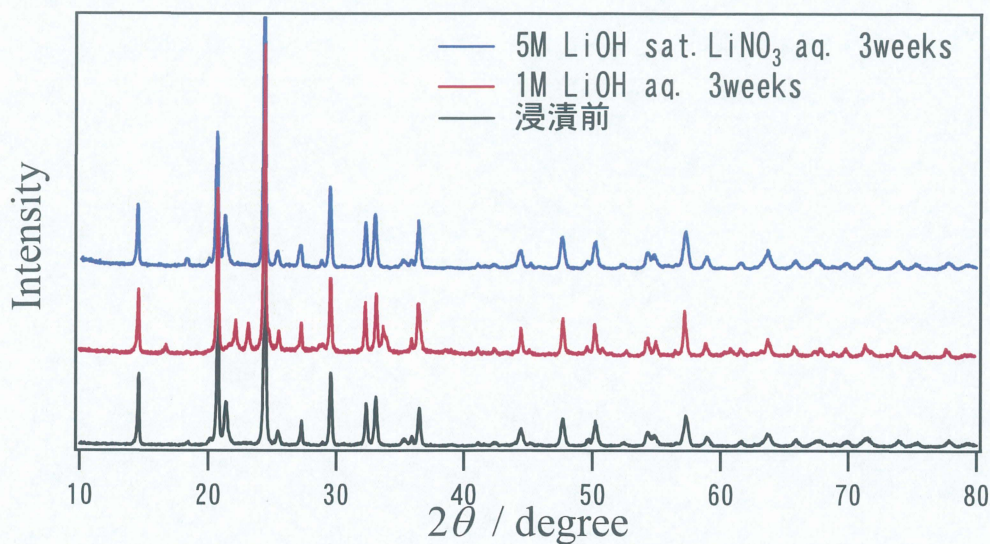


図 2-3-8 LiOH-LiNO₃系水溶液に浸漬後 LTAP の X 線回折パターン

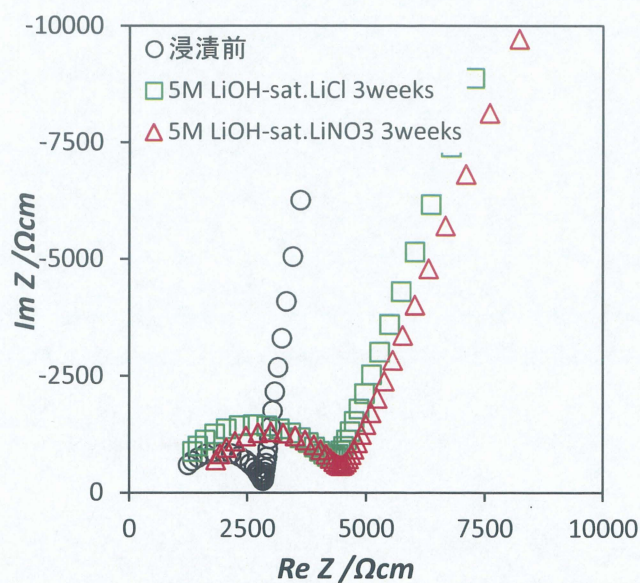


図 2-3-9 LiOH-LiNO₃系水溶液に浸漬後 LTAP のインピーダンススペクトル

まず、図 2-3-8 の X 線回折測定の結果において、リチウム塩無添加水溶液中で見られた OH^- との反応による Li_3PO_4 の生成は確認されなかった。また、図 2-3-9 のインピーダンススペクトルにおいても新たな抵抗成分の発現はなく、 $\text{LiOH}\cdot\text{LiCl}$ 系に浸漬後と同程度の抵抗値を示した。これらの結果から、 LiNO_3 においても LiCl と同様の LiOH 解離抑制効果が得られるということが結論付けられた。

因みに、今回の実験に使用した水溶液には LiOH および LiNO_3 を飽和量 (15.6 M) 添加し、そのときの pH は 9.79 を示した。この値は LiCl のときと比較すると若干高い値であり、その原因は現時点で不明であるが、LTAP の安定性という観点では十分な pH 値であるとはいえない。なお、リチウム塩の選択においては充放電の際に分解しないことなども考慮する必要がある、今後の課題の一つであるが、LTAP の安定性という観点において最も適切なリチウム塩は LiCl であると考えられる。

2-4 リチウム塩飽和水溶液を電解液とした Li/空気電池特性の評価

前項までで LiCl が最も適切なリチウム塩であるという結論に至ったため、本項では LiCl を使用したときの電池特性を評価する。まず、充放電を行うにあたって電池の抵抗を調べるため、実験方法 4-3 の手順にしたがってリチウム複合負極を作製し、三極式のビーカーセルを用いて交流インピーダンス測定を行った (図 2-4-1)。なお、PEO を使用しているため測定は 60°C にて行った。

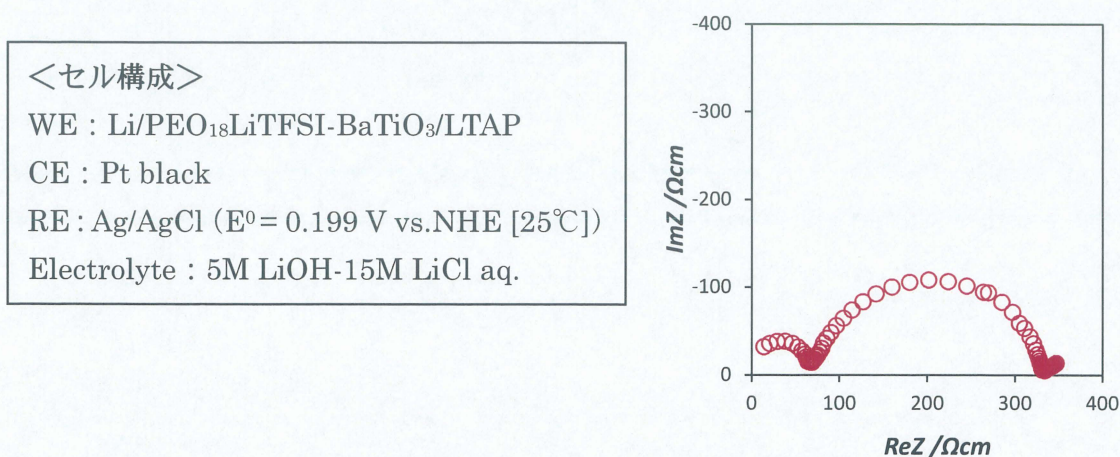


図 2-4-1 セル構成およびインピーダンススペクトル

その結果として、セルの抵抗値は $335\ \Omega\text{cm}$ を示した。この値は以前作製したセルと比較すると若干高い値であるが (2-3 節参照)、これは複合負極の作製上の問題であり、この抵抗値から算出される IR 降下は電流密度 $0.5\ \text{mAcm}^{-2}$ において $0.17\ \text{V}$ であり、充放電を行う上で問題はないと判断した。

そこで次に、同様のセルを用いて充放電測定を行い、Ag/AgCl を参照電極として電流密度を変化させたときのリチウム負極側の分極を調べた (図 2-4-2)。

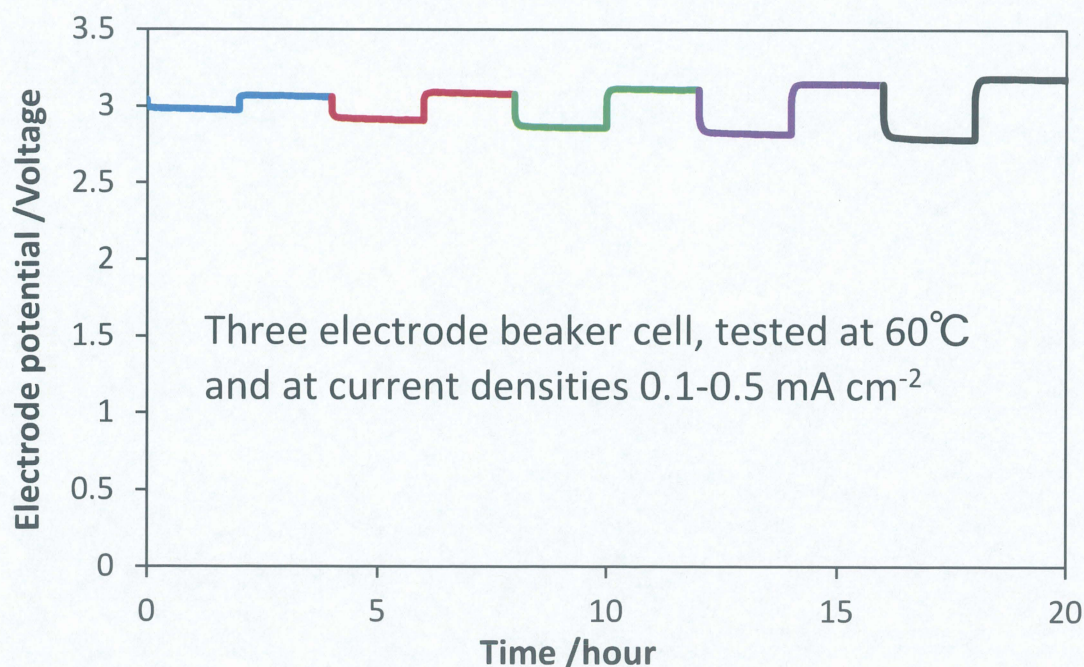


図 2-4-2 リチウム電極の異なる電流密度における時間-電圧曲線

図 2-4-2 より、LiOH-LiCl 系水溶液を使用したときのリチウム負極側の分極は、 $0.1\ \text{mA/cm}^2$ で $0.09\ \text{V}$ 、 $0.5\ \text{mA/cm}^2$ で $0.39\ \text{V}$ という酢酸系を用いた場合と同程度の低い値を示した。したがって LiOH-LiCl 系を電解液としたセルの負極側の分極は小さく、電解液としての適用に問題はないと考えられる。

また、図 2-4-2 の測定において使用した充放電 5 サイクル後のセル状態を交流インピーダンス測定によって調べた (図 2-4-3)。

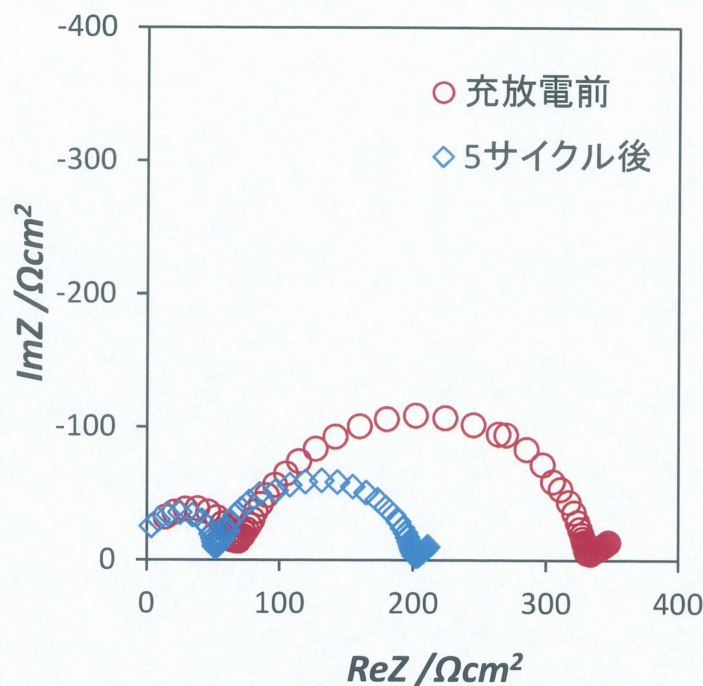


図 2-4-3 充放電によるリチウム複合負極の変化

図 2-4-3 より、5 サイクル後のセルの抵抗値が低減していることが確認された。この結果において、抵抗値が小さくなっている低周波側の大きな半円には、Li / PEO, PEO / LTAP 間の界面抵抗、および電荷移動抵抗が含まれていると考えられる^[13]。この半円が充放電後に低減した原因としては、充放電前の測定において予熱が充分でなかったため、もしくは、充放電前の時点で界面の接触性が良好でなく、それが充放電によって改善されたためであると推測した。

いずれにしても、数サイクルの充放電によってリチウム複合負極の構造が破壊されるという問題はないと考えられる。

そこで、次に空気極を含めたフルセルでの評価を行う。まず、空気極には酢酸系の場合と同様に、白金担持カーボンを用いたガス拡散正極を使用した（実験方法 4-4 参照）。作製した空気極の白金担持量を算出した結果、1.1 mg/cm²であった。この担持量は一般的な触媒担持量と比較すると少ないと考えられるが、この空気極を用いてフルセルを作製した。

また、今回はリチウムデンドライトの抑制およびリチウム複合負極の抵抗をより低減するために、PEO に添加するフィラーにはチタン酸バリウム (BaTiO₃)

ではなく、イオン液体 [N-メチル-N-プロピルピペリジニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル) イミド⇒以後 PP13 と呼称] を使用した^[14]。

そして、流量を反応に必要な最小限の酸素量に制御可能なタイプのフルセルを用いた (図 2-4-4)。

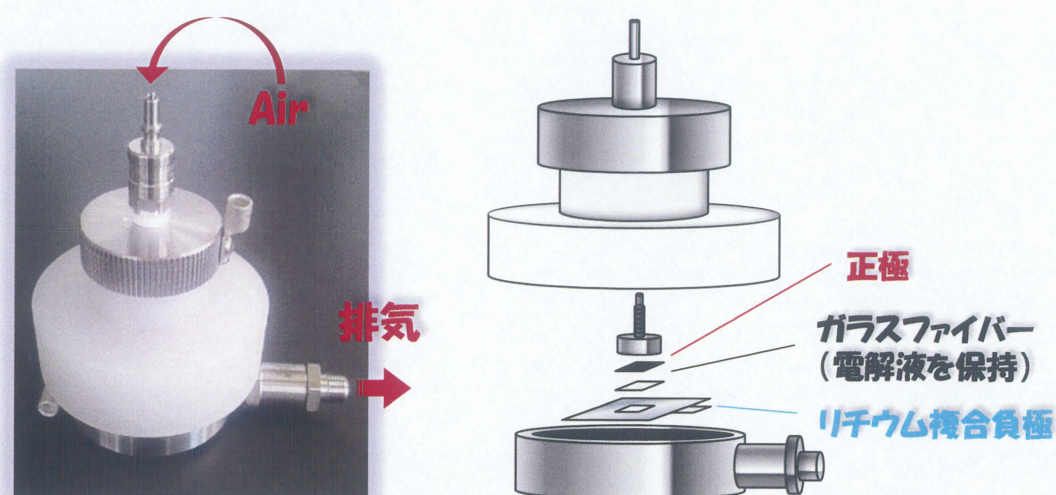


図 2-4-4 フルセルのセル構成

図 2-32 のフルセルを用いて、まずはフルセルの抵抗値を交流インピーダンス測定によって求めた (図 2-4-5)。

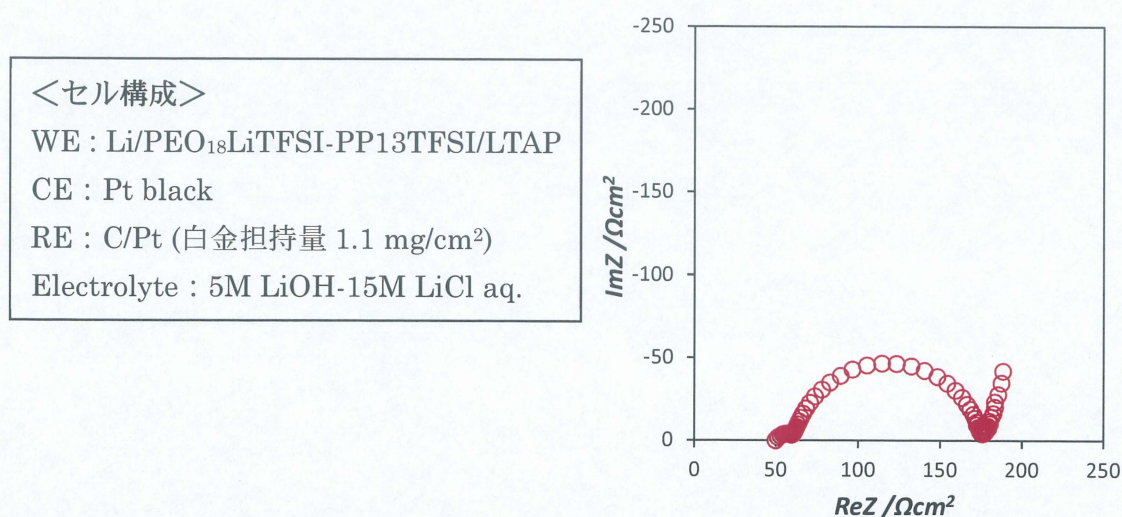


図 2-4-5 フルセルのセル構成およびインピーダンススペクトル

図 2-4-5 より、フルセルの抵抗値は $177 \Omega \text{cm}^2$ を示し、電流密度 0.5mAcm^{-2} において IR 降下が 0.1V 以下であり、充分小さい抵抗値であるといえる。そこで次に、このフルセルを使用して充放電測定を行い、 60°C で大気中の空気を 0.05ml/min の流量で流しながら、 $0.1 \sim 0.6 \text{mA/cm}^2$ に電流密度を変えたときのフルセルの分極を調べた (図 2-4-6)。

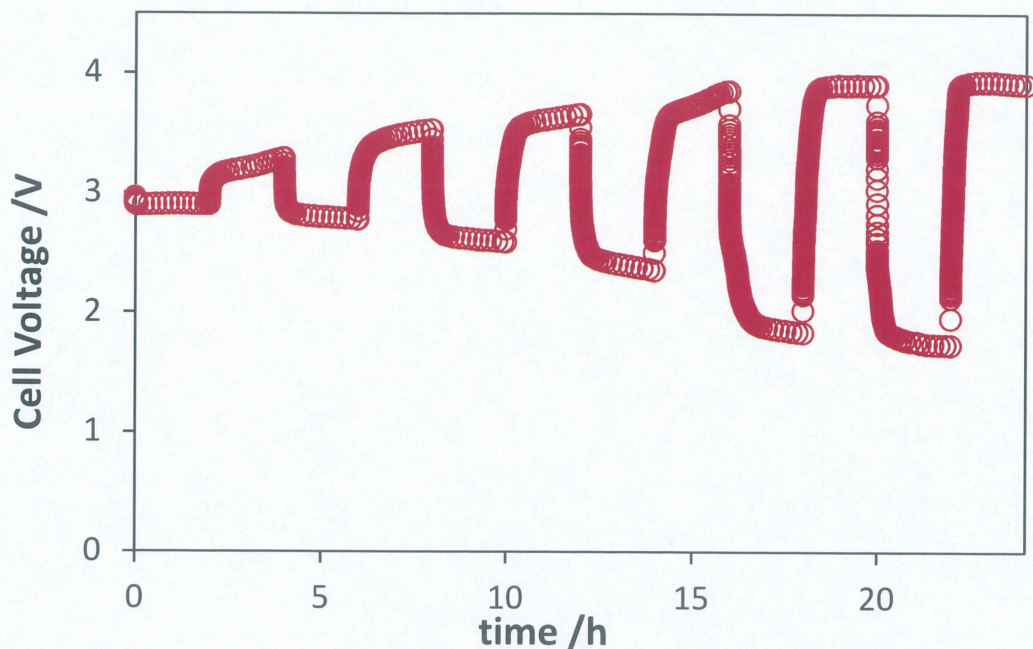
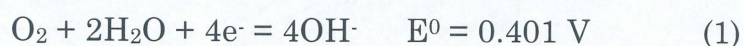


図 2-4-6 フルセルの異なる電流密度における時間-電圧曲線

図 2-4-6 から、フルセルの分極は非常に大きいという結果が得られた。図 2-4-2 において LiOH-LiCl 系水溶液を使用したときの負極側の分極は小さいことが確認されている。したがって、この結果においては空気極側に問題があると考えられる。その原因としては、一つは白金触媒の担持量が少ないこと、もう一つは LiOH-LiCl 系においては白金が適切な触媒でないという可能性が挙げられる。

また、開路電圧について、計算上では $\text{pH}=8.55$ のとき 3.76V となるが、結果は 2.96V とかなり低い値を示した。この値は PEO 中のリチウムイオン活量、PEO/LTAP および LTAP/電解液間の接触電位を考慮しても低すぎる値である。したがって、これは正極上で起こっている反応は、



ではなく、



であると考えられる^[15]。

(2)の反応はアルカリ性水溶液を使用する亜鉛／空気電池において起こることが知られており、過酸化水素イオンの分解活性の高い触媒を使用することで $[\text{HO}_2^- \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{OH}^-]$ の反応によって過酸化水素イオンは容易に分解する。この開路電圧の低下はエネルギー密度の観点から大きな損失となるため、この点も考慮する必要がある。

以上を踏まえて、LiOH-LiCl 系水溶液に適した触媒は、①の反応を促進する触媒、もしくは HO_2^- の分解活性の高い触媒を考慮して選択する必要がある、今後の大きな課題であるといえる。

2-5 固体電解質の検討 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)の検討

ここまでリチウム金属を保護する固体電解質に LTAP を使用し、それに適した系として酢酸系および LiOH-LiCl 系を検討してきた。それは現状で、水に対する安定性および高いイオン伝導率という点で LTAP が最も適切であると考えられるからである。

近年、リチウムに対して安定であり、高いイオン伝導率を有するガーネット型固体電解質 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (以後 LLZ と呼称) が報告された^[16]。この固体電解質が LTAP の代替材料として使用可能ならば、リチウムに対して安定であるために、LTAP を用いた場合に必要とされた緩衝層が不必要となる (図 2-5-1)。

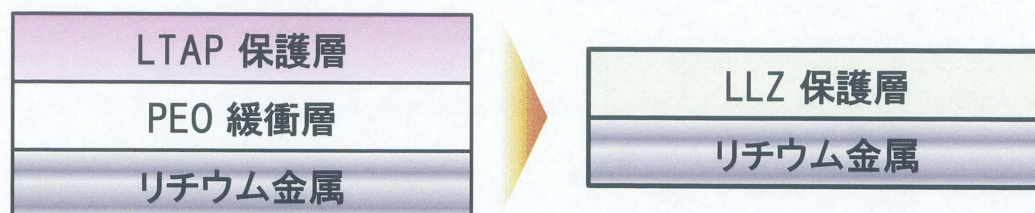


図 2-5-1 LTAP 系および LLZ 系における複合負極の構成

すなわち、緩衝層として使用している PEO が不必要となることで常温作動が可能になるということが最大の利点として挙げられる。しかし、LLZ の水溶液中での安定性は未知であるため、まず本研究においては LLZ を合成し、水溶液に対する安定性を評価することを目指した。

2-5-1 これまでの研究

これまでの LLZ に関する報告は、固相法による合成のみであり、いずれも合成温度が 1000℃ 以上であった^[16-18]。この焼成温度ではリチウムの揮発による化学量論比からの組成ずれが懸念される。そこで、これまで当研究室においてゾル・ゲル法を用いた低温での合成が検討されてきた^[19]。その結果として、LLZ には立方晶と正方晶のものが存在し、また、立方晶においても高温域（1100℃ 付近）と低温域（450℃ 付近）で生成する二種類が存在することが確認された（表 2-5-1）。

表 2-5-1 LLZ のそれぞれの結晶構造におけるイオン伝導率

	正方晶	低温立方晶	高温立方晶
イオン伝導率 $\sigma_{25^\circ\text{C}} (\text{Scm}^{-1})$	約 2×10^{-7}	約 6×10^{-7}	約 2×10^{-4}

本研究において、LLZ はリチウム負極の保護材料としての利用を目的としているために、高いイオン伝導率が求められる。そこで、表 2-5-1 に示したように、 10^{-4} オーダーの高いイオン伝導率を示す高温域で生成する立方晶に焦点を当てた。また、先行研究において合成した高温域立方晶 LLZ は不純物を多く含み、それに起因して焼結体の強度に問題があった。したがって、本研究では高温域立方晶を単一相で合成し、その水溶液安定性を調べることを目的とした。

2-5-2 LLZ の合成および特性評価

先行研究における LLZ の合成法を参考に、ゾル・ゲル法を用いて合成を行っ

た^[19]。出発物質には LiNO_3 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を使い、高温での焼成によるリチウム揮発を考慮し、定量比より LiNO_3 を 10 mol% 過剰に添加し ($\text{Li} : \text{La} : \text{Zr} = 7.7 : 3 : 2$)、混合した。その試料にクエン酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) およびエチレングリコール ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) をそれぞれ出発原料の 2 倍モル量加え、蒸留水に完全溶解させた。さらに加熱し、ゲル化させたのち 350°C で 5h 乾燥させた。

そして、乾燥後の粉末を加圧成型および静水加圧した後、 800°C で 20h 焼成した。この時点で、正方晶 LLZ が生成していると考えられるため、X 線回折測定により確認した。

さらにその後、高温域立方晶を作製するために、 1180°C で 36h 焼成した。このとき、高温焼成によるリチウム揮発を抑制するために、Powder bed 法を適用した (実験方法 4-8)。なお、実験手順のフローチャートおよび詳細は実験方法 4-7 に示した。

まず、 800°C 、20h 焼成後の時点で正方晶 LLZ が生成しているかを X 線回折測定によって確認した (図 2-5-2)。

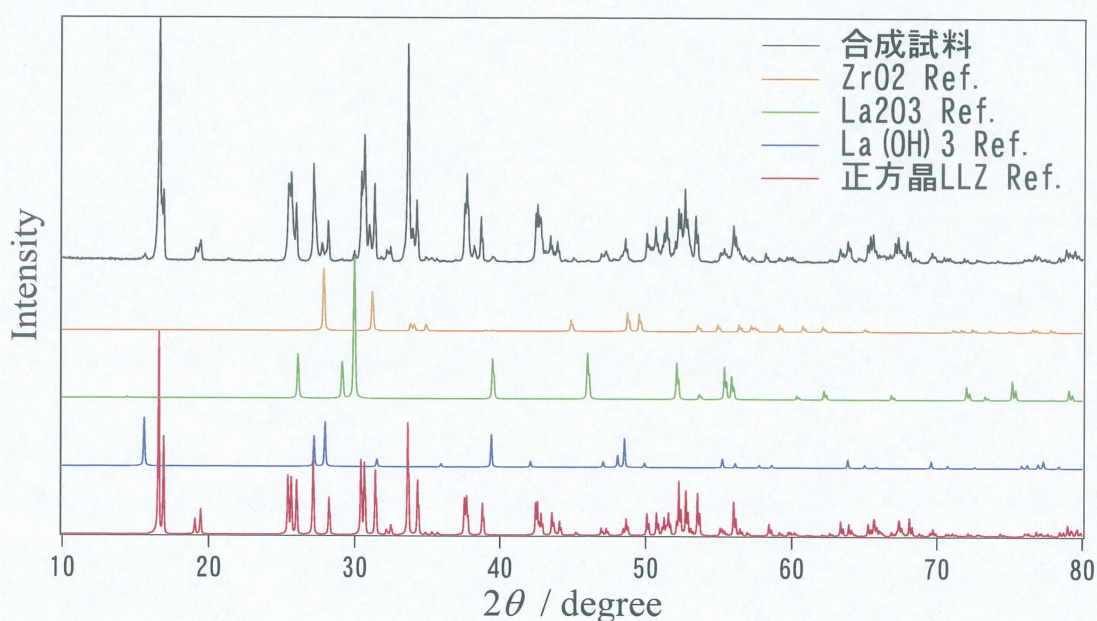


図 2-5-2 800°C 、20h 焼成後の LLZ の X 線回折パターン

その結果、ランタンおよびジルコニウムの酸化物、パイロクロア型化合物 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ など多くの不純物を含んでいるが、正方晶 LLZ の生成が確認された。

次に、1180℃、36h 焼成後に立方晶 LLZ が生成しているかを X 線回折測定によって確認した (図 2-5-3)。

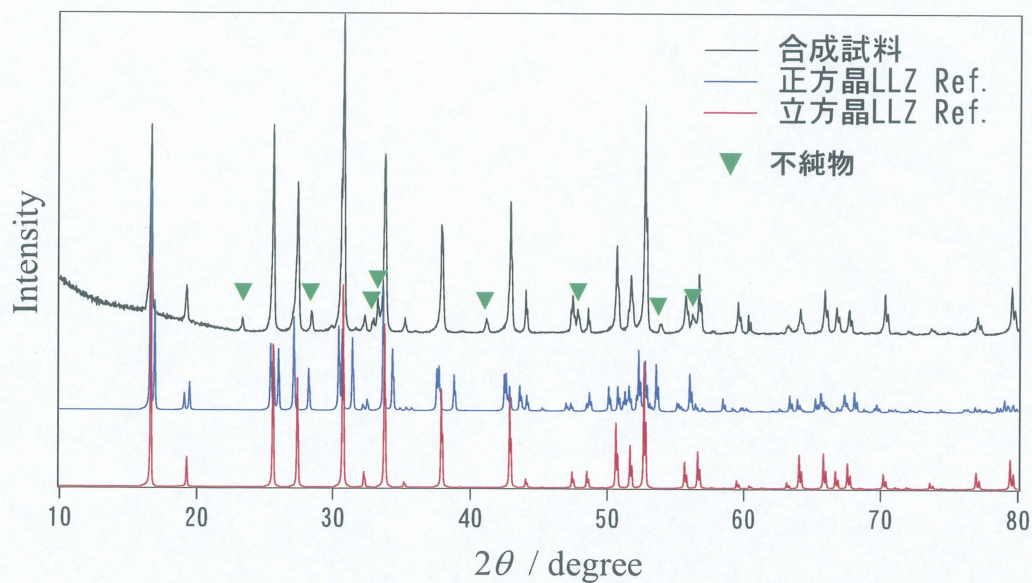


図 2-5-3 1180℃、36h 焼成後の LLZ の X 線回折パターン

図 2-5-3 の結果において、未だ多くの不純物を含んでいるものの X 線回折上では立方晶 LLZ が生成していることが確認できた。そこで次に、合成した LLZ のイオン伝導率が 10^{-4} 付近の値を示すかどうかを確認した (図 2-5-4)。その方法としてはスパッタリング法で作製した Au 膜を電極とし、Au/LLZ/Au の対称セルで交流インピーダンス測定を行った。なお、LLZ のインピーダンススペクトルの解析は付録 4-1 に記した LTAP のスペクトル解析と同様に扱うものとする [18]。

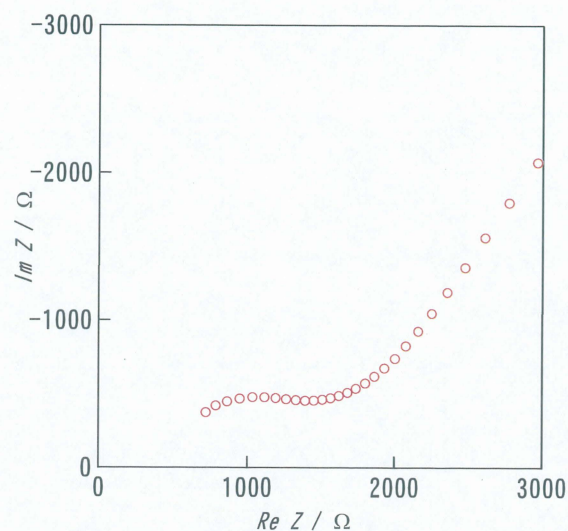


図 2-4-4 合成した LLZ のインピーダンススペクトル

図 2-4-4 から算出したイオン伝導率は $0.71 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ となり、文献値と比較すると低い値を示した^[16,18]。これは明らかに不純物の影響であり、それに起因してペレットの強度も非常に脆いものであった。以上の結果をうけて、単一相合成のためには合成方法の見直しが必要であると判断した。

まず、現時点で生成している不純物にはランタンやジルコニウムの酸化物およびパイロクロア型 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が含まれており、これらは全てリチウム揮発による組成ずれに起因するものと考えられる。すなわち、出発物質のリチウム源の過剰添加および、Powder bed 法による揮発抑制効果が不十分と考えられる。これまでの合成では Powder bed 法での 1180°C 焼成後にペレットが露出しており、このことから抑制効果が不十分ということが裏付けられる (図 2-5-5)。



図 2-5-5 焼成前後のペレットの写真

合成方法の見直しとして、まず、出発物質の LiNO_3 の添加量を 10 mol% から 15 mol% に増加した。さらに、Powder bed 法において、約 1g 使用していた粉末の量を約 3.5 倍に増やして検討した。なお、以後これまでの LiNO_3 の添加量 10 mol% 過剰のものを $(\text{Li}_{7.7}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12.35})$ LLZ-7.7, 15 mol% 過剰に添加したものの $(\text{Li}_{8.05}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12.525})$ を LLZ-8.05 と表記する。

この方法で同様に合成を行い、800℃, 20h 焼成後および 1180℃, 36h 焼成後に X 線回折測定を行った。また、その後交流インピーダンス測定によってイオン伝導率を算出した。まず、X 線回折測定の結果を図 2-5-6 および図 2-5-7 に示した。

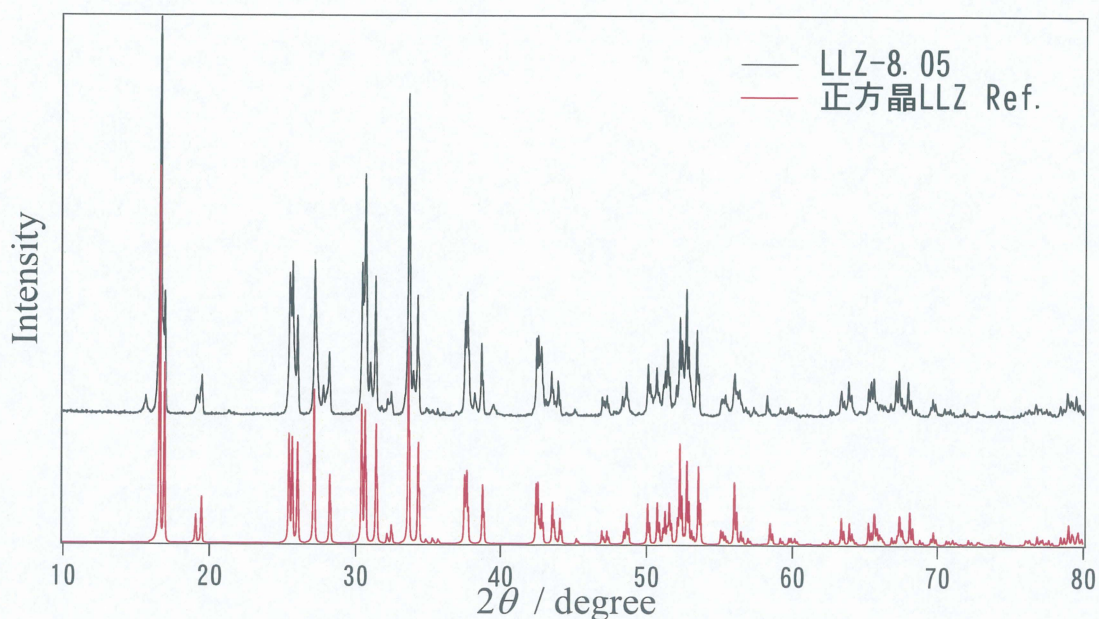


図 2-5-6 800℃, 20h 焼成後 LLZ-8.05 の X 線回折パターン

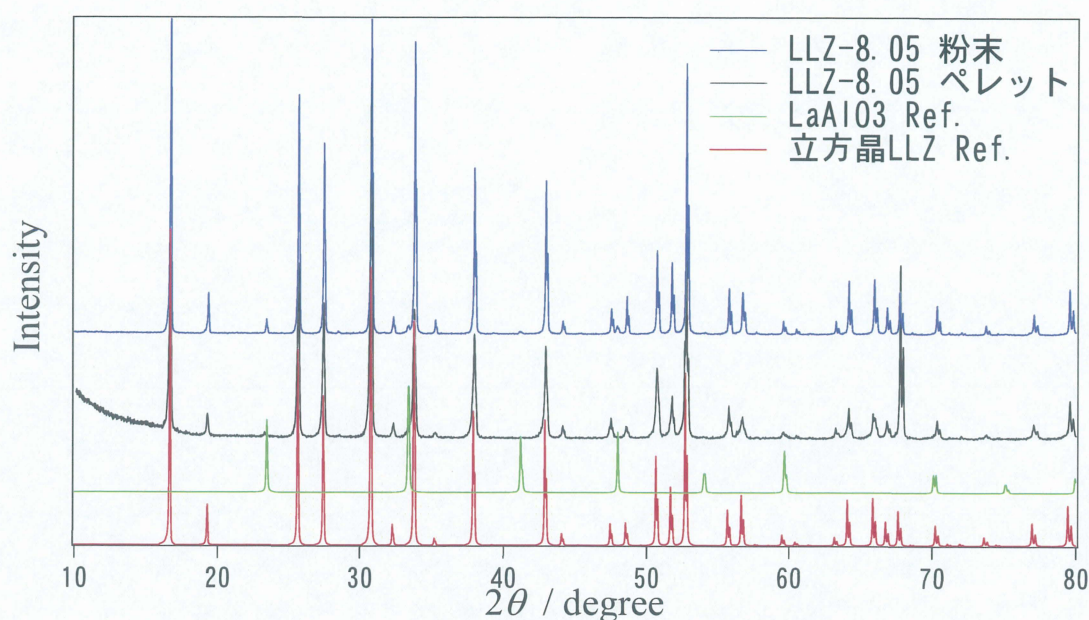


図 2-5-7 1180℃, 36h 焼成後 LLZ-8.05 の X 線回折パターン

まず、図 2-5-6 において、リチウム量を過剰にすることで 800℃, 20h 焼成の段階で LLZ-7.7 と比較してかなり不純物が減少したことが確認できる。

また、図 2-5-7 から、1180℃, 36h 焼結後で単一相に限りなく近い LLZ を合成することができた。しかし、粉碎混合したのち粉末の状態で測定すると、不純物であるランタンアルミネート (LaAlO_3) が検出された。出発物質に Al は含まれていないため、原因はアルミナるつぼにあると考えられる。LLZ-8.05 のペレットは直接るつぼと接触していないので、おそらく何度か使用している内に、るつぼ表面にリチウムアルミネート (LiAlO_2) が形成され、それが高温による焼成で揮発しペレットに侵入したのではないかと考えられる。

次に、合成した LLZ-8.05 の交流インピーダンス測定結果を示す (図 2-5-8)。

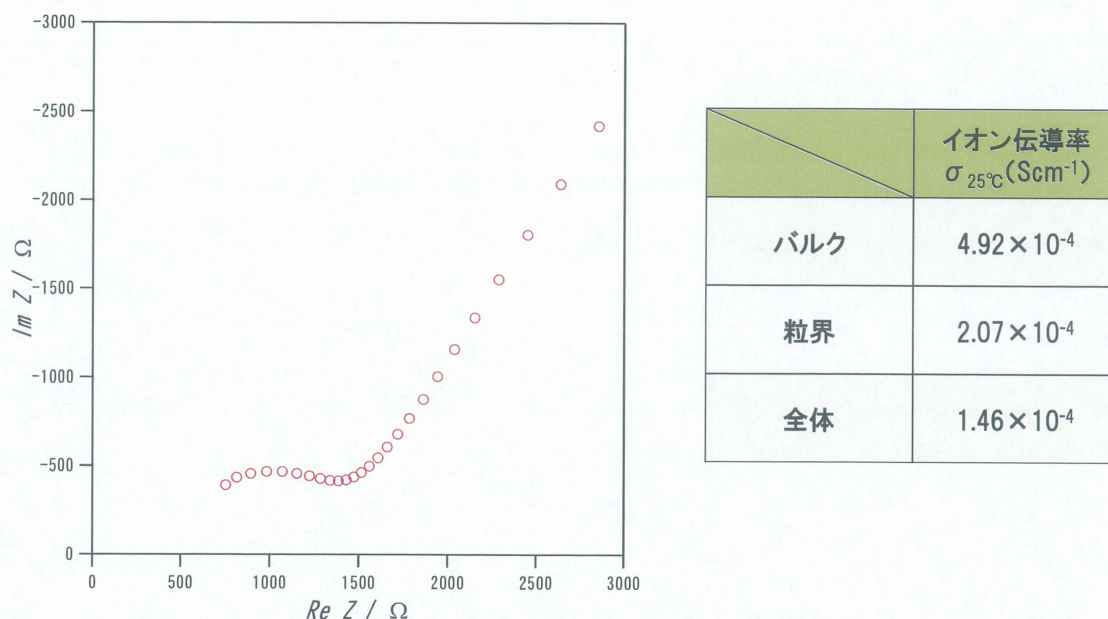


図 2-5-8 合成した LLZ-8.05 のインピーダンススペクトルおよびイオン伝導率

図 2-5-8 に記したイオン伝導率を報告されている値と比較すると、バルクに関しては同程度であるが、粒界のイオン伝導率が若干劣っている^[16]。これは粒界に存在する抵抗の高い不純物 LaAlO_3 による粒界の分離に起因していると考えられる。

LaAlO_3 を含まない単一相を合成可能ならば、その後の評価においても理想的であるが、アルミナるつぼを使用している現在の実験系においては実質不可能であり、合成系の大幅な改善が必要となる。したがって、イオン伝導率の値としては 10^{-4} オーダーの高い値を達成しており、十分な強度も有しているため、 LaAlO_3 に関しては無視して水溶液に対する安定性の評価を行っていく。

2-5-3 LLZ の水溶液中での安定性

前項までで、単一相に近い LLZ を合成することができたため、ここからは LLZ が水溶液に対する安定性を有しているか評価し、リチウム／空気二次電池の保護材料として利用可能であることを検討していく。評価対象には、蒸留水、中性水溶液 (LiCl 飽和水溶液)、アルカリ性水溶液 (LiOH 水溶液) 酸性水溶液 (HCl)

を用いた。なお、浸漬手順および評価の方法としては、2-1 冒頭において記述した手法にしたがって行った（実験方法 4-1 も参照）。ただし、浸漬温度は 50℃、浸漬期間は一週間とした。

まず、X 線回折測定によって、各水溶液に浸漬後の構造上の変化を調べた（図 2-5-9）。

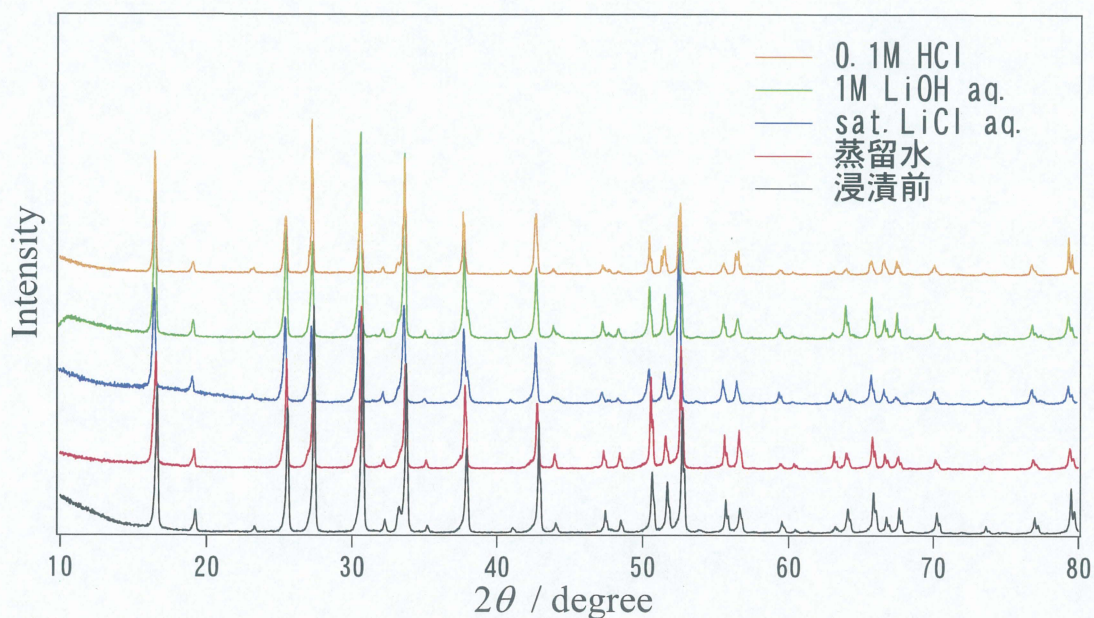
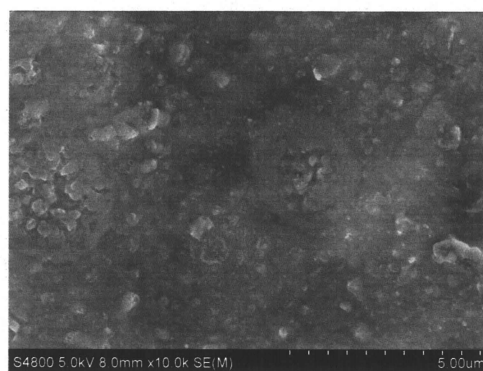


図 2-5-9 各種水溶液に浸漬後の LLZ-8.05 の X 線回折パターン

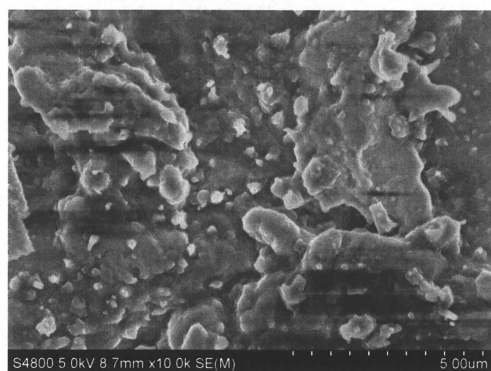
図 2-5-9 より、いずれの水溶液に浸漬後も結晶構造上の変化はなく安定であると考えられる。そこで、次に SEM 観察によって LLZ の表面状態を確認した（図 2-5-10）。



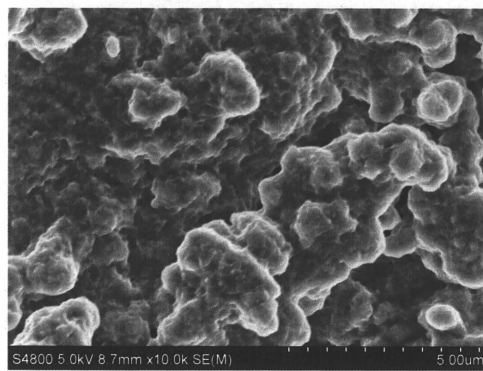
pristine



LiCl saturated aqueous solution



0.1M HCl aqueous solution



1M LiOH aqueous solution

図 2-5-10 各種水溶液に浸漬後の LLZ-8.05 の表面写真

SEM 観察による結果から、中性である LiCl 飽和水溶液においては特に変化は見られなかった。しかし、酸性およびアルカリ性水溶液においては反応による何らかの変化が生じている。この変化は X 線回折上では検出されなかったが、おそらく酸性およびアルカリ性水溶液に対して LLZ は不安定であると考えられる。それを確認するために交流インピーダンス測定による抵抗変化で評価した (図 2-5-11)。

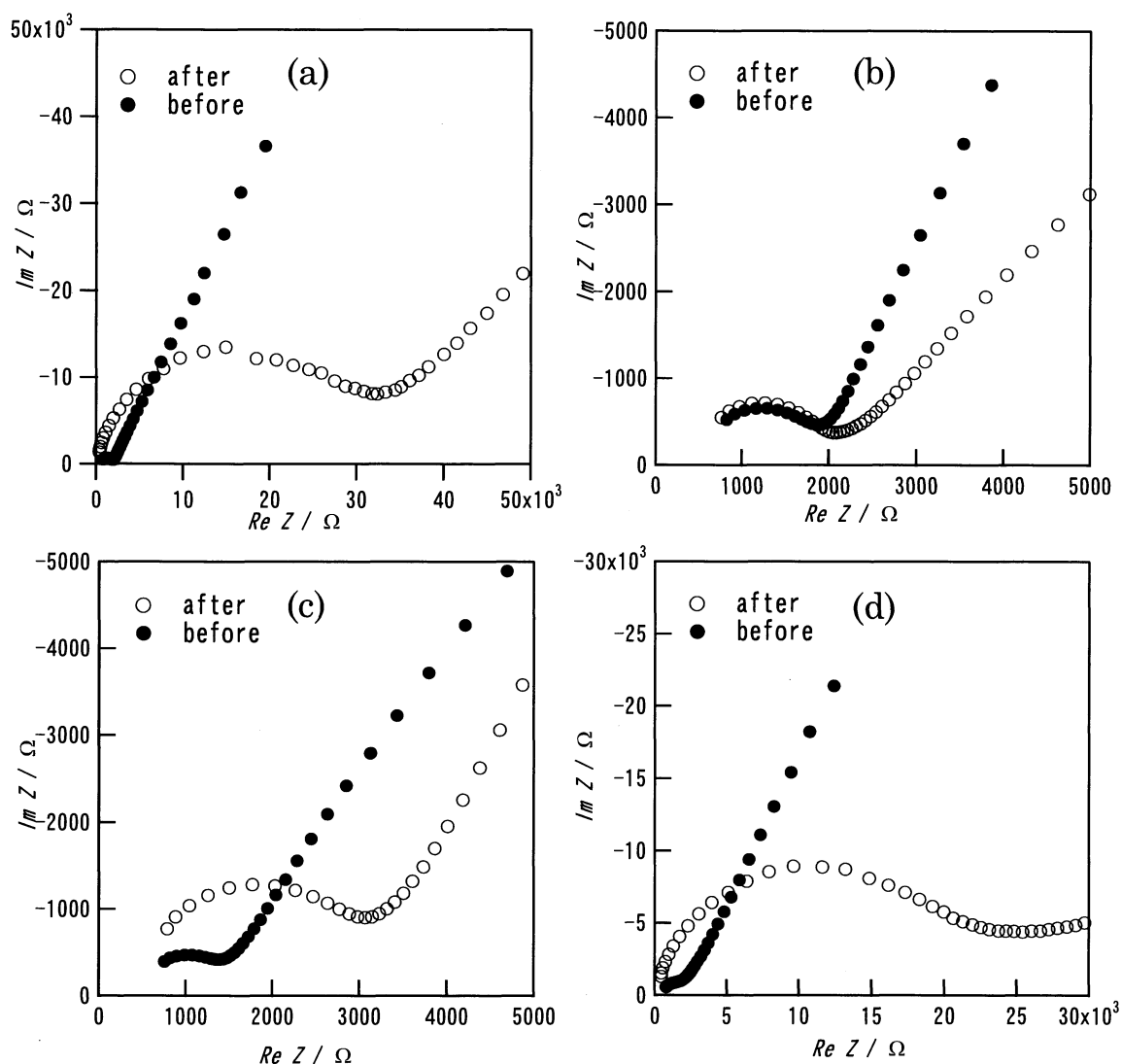


図 2-5-11 各種水溶液に浸漬前後 LLZ のインピーダンススペクトルの変化
(a) 蒸留水浸漬前後, (b) sat. LiCl aq. 浸漬前後, (c) 1M LiOH aq. 浸漬前後 (d) HCl 浸漬前後

まず、蒸留水に浸漬前後において抵抗値が大きく増加した。含まれている不純物の影響という可能性も考えられるが、今回の結果において LLZ は水に対して安定であるとは考えられない。また、アルカリ性および酸性水溶液については、図 2-5-10 での表面写真において変化が表れており、その結果に伴って抵抗が増加した。ただし、アルカリ性における抵抗の増大は LTAP における結果と

比較すると数倍小さいため、LTAP と比較すると耐アルカリ性は LLZ の方が高いと考えられる。このことは LLZ の X 線回折測定において反応が確認されなかったことから裏付けられる。

最後に、LiCl 飽和水溶液については抵抗値にほとんど変化がなく、この水溶液中において LLZ は安定であると考えられる。2-3 で述べたように、本研究におけるリチウム／空気二次電池で使用する電解液の候補としては、LiCl 飽和水溶液を検討している。そして、その水溶液に対して LLZ が安定であることが確認できたため、LLZ は新規保護材料として有用であると考えられる。

2-5-4 LLZ のリチウムに対する安定性

前項において、電解液として検討している飽和 LiCl 水溶液に対する LLZ の安定性を確認することができた。そこで次に、新規保護材料として LLZ を検討する最大の利点であるリチウムに対する安定性を評価した。評価の方法としては Li/LLZ/Li の対称セルを作製し、交流インピーダンス測定によって抵抗値の経時変化を調べるという手法で行った。なお、作製したセルは室温で一ヶ月保存した。その結果を図 2-5-12 に示す。

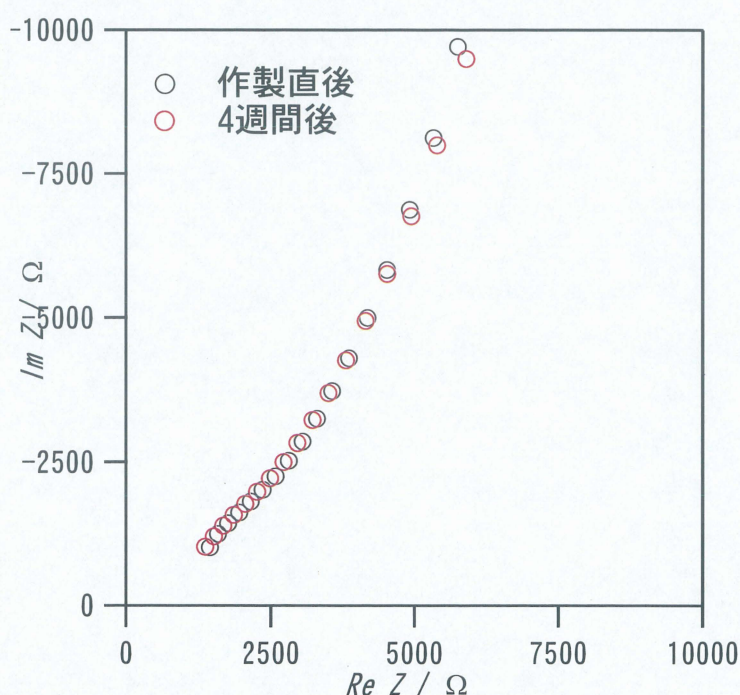


図 2-5-12 Li/LLZ/Li の対称セルの時間経過に伴う抵抗値の変化

図 2-5-12 の結果において、長期間リチウムと接触しても LLZ の抵抗および界面抵抗に変化はなく、LLZ は安定であるということが確認できた。それに対して LTAP ではリチウムとの十数時間の接触において抵抗値が 2 倍程度増大している (図 2-5-13)。

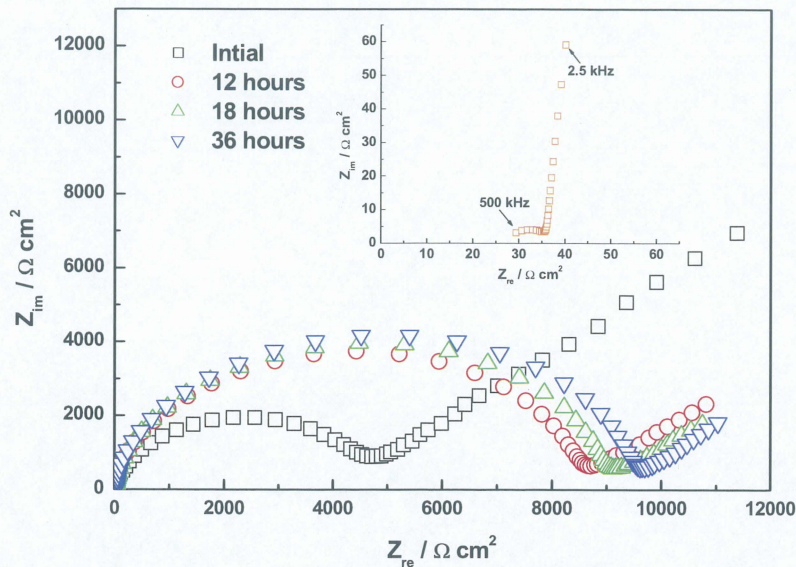


図 2-5-13 Li-Al/LTAP の界面抵抗の経時変化^[20]

以上の結果から、接触という観点において LLZ はリチウムに対して安定であると考えられ、保護材料として期待できる。しかし、実際に保護材料として使用するためには、水溶液を透過しない高い密度や、抵抗軽減に向けた薄膜化、さらには直流電流を流しても安定であることなどが今後の課題として挙げられる。

3. 結論

◆ LTAP の水溶液中での安定性

LTAP の水溶液中での pH 安定性として、まず、リチウム塩 (LiCl , LiNO_3 など) を添加した中性水溶液において安定であることが確認された。また、アルカリ性においては LTAP の分解、酸性においては表面の溶出が確認され、イオン伝導率が大きく低下した。なお、LTAP が安定に存在可能なアルカリ性領域は、おおよそ pH10 以下であるという結論が得られた。

したがって、LTAP を保護材料として水溶液系リチウム／空気二次電池の長期安定作動のためには、放電反応に伴うアルカリ性への変化を抑制可能な系の開発が必須となる。

◆ 酢酸系電解液

アルカリ性への変化を抑制する一つのアプローチとして酢酸に酢酸リチウムを溶解した緩衝溶液を提案した。そして、この水溶液中では酢酸リチウムの存在によって酸において起こる溶出が抑制でき、LTAP が安定に存在可能であることが確認できた。また、酢酸系は充放電の際に酸化分解せずに充放電可能であり、リチウム電極、電解質の重量から算出した重量エネルギー密度として 779 Wh/kg を達成することができた。この値はリチウムイオン二次電池の約 1.5 倍であり、EV 用蓄電池の目標値 700Wh/kg を上回った非常に高い値であるといえる。

◆ リチウム塩飽和水溶液系

さらなる高エネルギー密度電池開発に向けて、水のみが反応に関与する系であるリチウム塩飽和水溶液電解質を提案し、過剰のリチウム塩の添加によって LiOH の解離による pH 変化抑制を試みた。

結果として、リチウム塩の添加により pH 変化を抑制でき、LTAP が安定に存在可能であることが確認できた。そして使用するリチウム塩には、当量および溶解度の観点から LiCl が最も適切であると考えられた。さらに LiCl の 8 mol/l 以上の添加で LTAP が安定に存在可能な pH10 以下に抑制できることが示された。また、この系では充放電時の負極側の分極も大きくないため、非常に期待できる系であると思われる。

◆ 水および金属リチウムに安定な固体電解質 LLZ

LTAP の代替材料の候補として、リチウムに対する安定性および高いイオン伝導率を有する固体電解質である LLZ をゾルゲル法によって合成し、水溶液への安定性を評価した。

まず、ゾルゲル法での合成においては、Powder bed 法の適用およびリチウム源の過剰添加によって、単一相に限りなく近い LLZ を合成でき、イオン伝導率も $1.5 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ を示した。

水溶液安定性については、LTAP と同様にアルカリ性および酸性において不安定であり、LiCl 飽和水溶液に対して安定であることが確認された。なお、耐アルカリ性については反応生成物が確認されなかったこと、およびイオン伝導率の低下度合から、LTAP 以上であると思われる。

リチウム安定性については長期の接触においても抵抗値の変化は見られず、リチウムに対して安定であると結論付けた。

以上から、LLZ は LTAP の代替材料として非常に有用であり、今後の展開が期待できるものである。

4.実験方法

4-1 浸漬実験の手順

まず、粉末に関しては溶液に浸漬後、吸引濾過によって洗浄・乾燥し、X線回折測定を行った。さらに、加圧成型・静水加圧の後、1000℃、12h焼結した。その後、スパッタリング法によりAu電極を作製し、交流インピーダンス測定を行った(図4-1)。

一方で、薄板に関しては浸漬後、蒸留水で洗浄したのち、約100℃で10h減圧乾燥した。そして、X線回折測定を行ったのち、粉末と同様にAuスパッタリング電極を作製し、交流インピーダンス測定によって評価した(図4-2)。

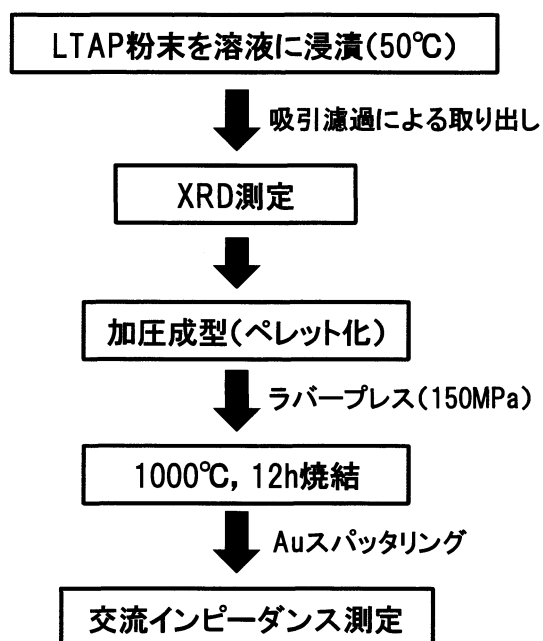


図 4-1 LTAP 粉末における測定手順

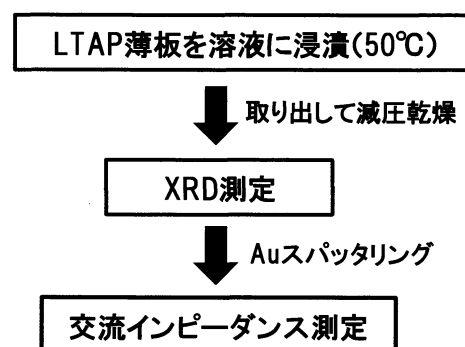


図 4-2 LTAP 薄板における測定手順

4-2 PEO 膜の作製方法

PEO（ポリエチレンオキサイド）膜の作製にあたって、まず PEO は分子量 60 万，リチウム塩にはリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiTFSI）を使用し、 $\text{Li}/\text{O} = 1/18$ になるように秤量した。また、 Li/PEO 間の界面抵抗を低減するために、全体の 10 wt% のチタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）をフィラーとして添加した^[13]。さらに、それらをアセトニトリル中で攪拌し、分散させたのち、テフロンシャーレにキャストした。そして、完全に溶媒を揮発させた後、 110°C 、10h 減圧乾燥を行った。作製フローチャートを図 4-3 に示す。

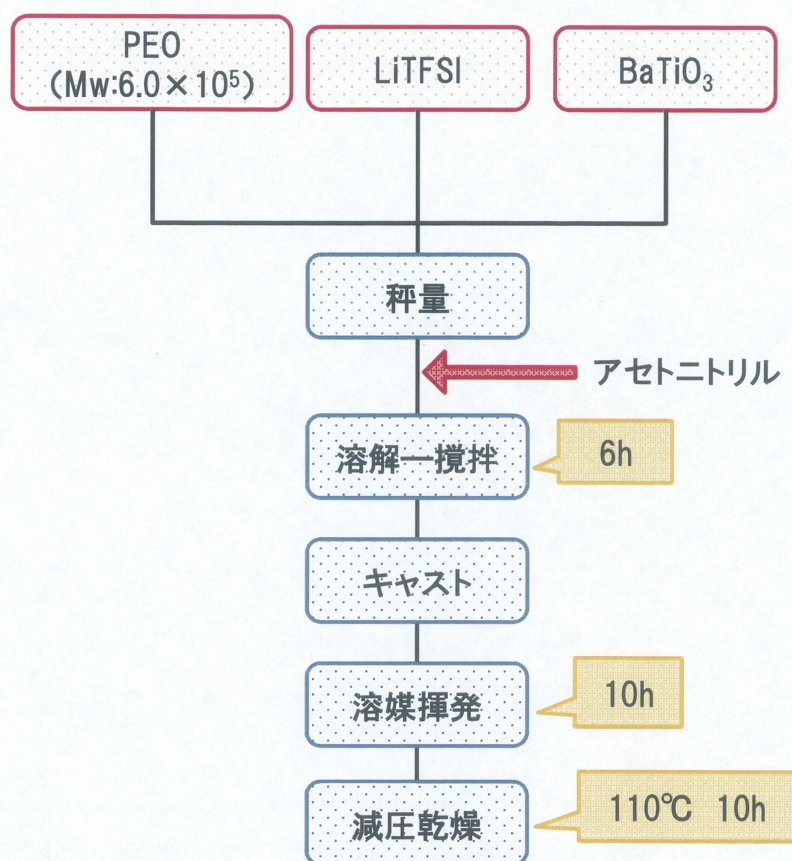
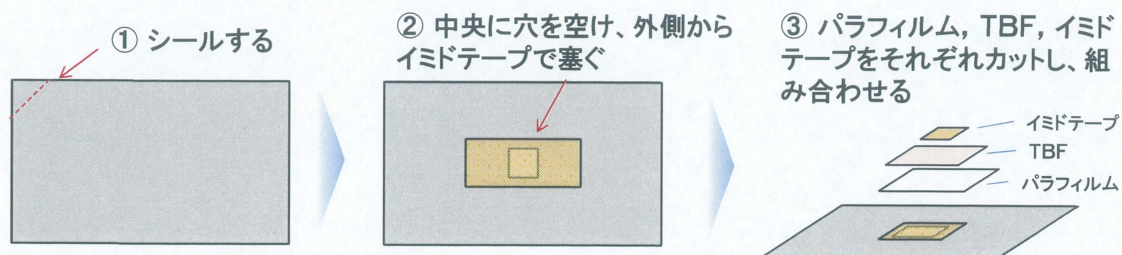


図 4-3 PEO 膜の作製フローチャート

4-3 リチウム空気二次電池用複合負極の作製方法

※以下の数字の単位は mm

- ① アルミラミネートフィルム (40×60) を二枚重ねて、一角をシールする。
- ② その片側の中央に 5×5 の穴を開け、イミドテープで塞ぐ。
- ③ パラフィルムを 15×15, TBF (熱接着フィルム ; 3M 製) を 13×13, イミドテープを 5×5 にカットし、組み合わせる。

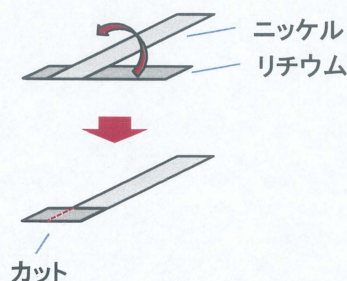


- ④ TBF を 15×40, ニッケル箔を 5×40 にカットし、TBF を四つ折りにしてニッケルを挟む。

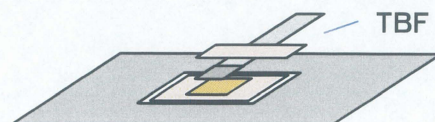
↓グローブボックスへ搬入

- ⑤ リチウムを 5×12~3 (5mm のニッケルを完全に挟み込める長さ) にカットし、ニッケルを挟んで、余った部分をカットする。
- ⑥ リチウムで挟んだニッケルをラミネートフィルムに接着する。

- ⑤ リチウムでニッケルを挟み余った部分をカットする



- ⑥ ニッケルをラミネートフィルムに接着



- ⑦ $\text{PEO}_{18}\text{LiTFSI-10\%BaTiO}_3$ (膜厚 : $200\mu\text{m}$) を 8×8 (リチウムの 5 mm より大きく LTAP の 10 mm より小さければよい) にカットする。
- ⑧ PEO と LTAP を組み込みシールする。

⑧ PEOとLTAPを組み込み、シールする



↓グローブボックスから取り出し

⑨ 真空パックする。

⑩ 熱処理 (60℃, 15min → 80℃, 15min → 98℃, 12min → 80℃, 30~40min) を行う。

※TBF の部分を接着するため

⑪ 自然降温

※使用の際には、窓の部分のイミドテープを剥がし、パラフィルムと TBF を切り取る。

4-4 空気極の作製

まず、バインダーとして使用する PTFE 乳液 (60 wt%) を作製後の空気極全体の 20wt%になるように秤量したのち、超音波分散装置を用いて蒸留水中に分散させた。その後、白金担持カーボンを加え、超音波分散装置で約 10 分間分散し、スラリーを作製した。

作製したスラリーを市販のカーボンペーパー (PTFE 5%含有) に塗布し、室温で約 2 h 乾燥させた。さらに、80℃で 2 h 乾燥して完全に水分を除去した後、重量を量り、白金触媒の担持量を算出した。そして最後に 1~2 MPa でプレスした。作製フローチャートを図 4-4 に示す。なお、作製時の分散には株式会社エスエムテーク製超音波分散機 UH-50 を使用した。

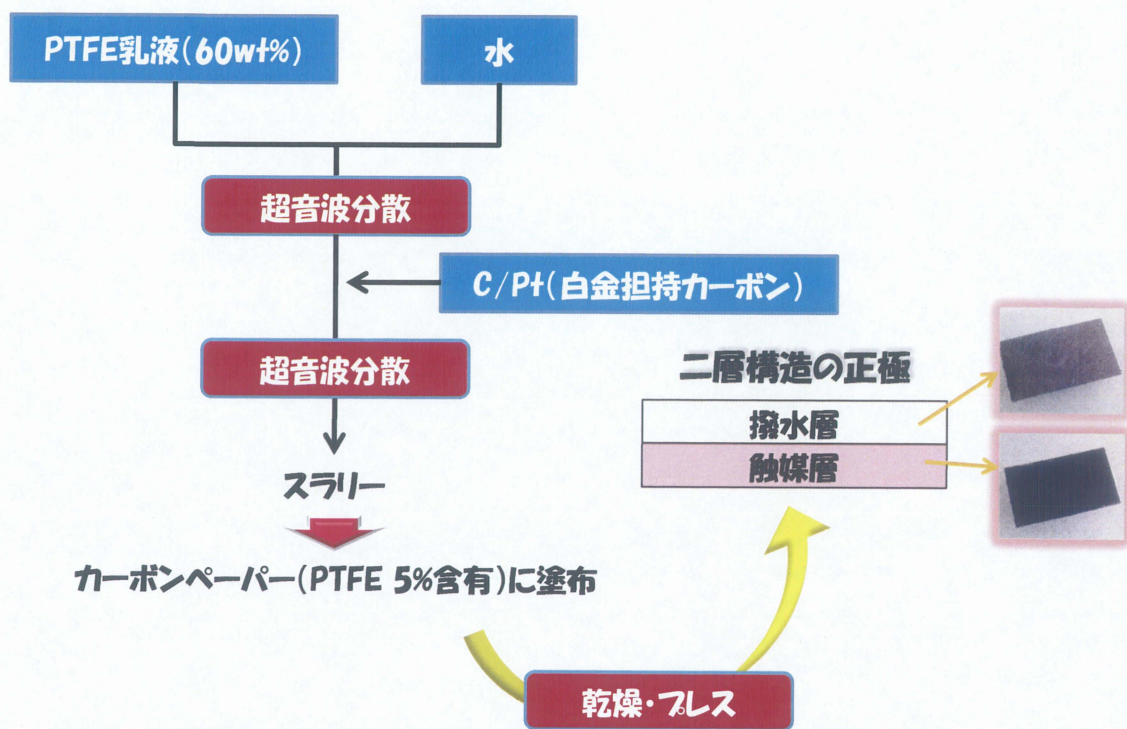
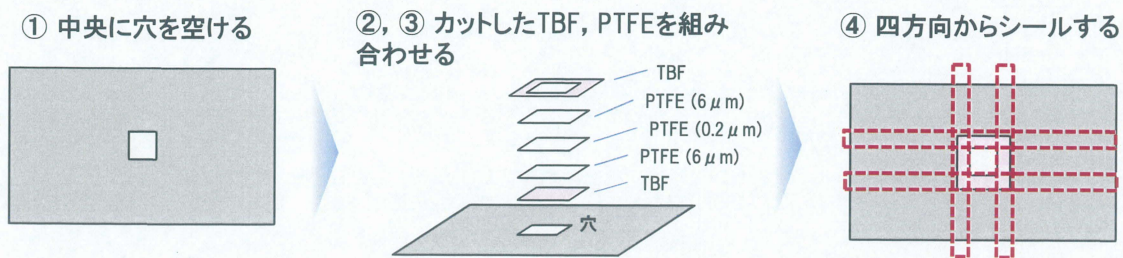


図 4-4 空気極の作製フローチャート

4-5 プロトタイプセルの作製

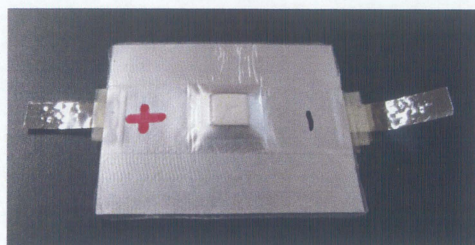
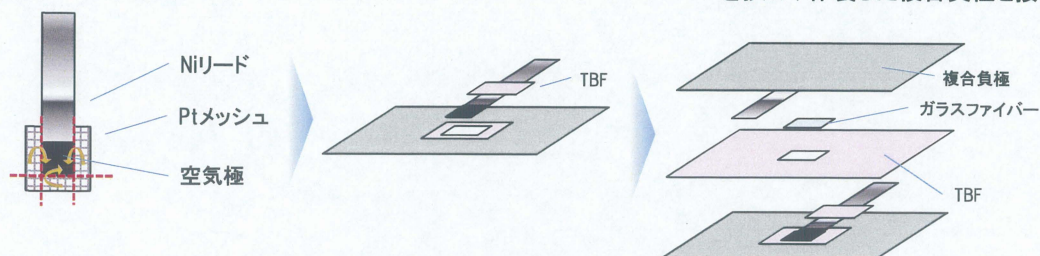
※以下の数字の単位は mm

- ① アルミラミネートフィルム (40×60) の中央に 5×5 の穴を空ける。
- ② 多孔質 PTFE を (6 μ m を二個), (0.2 μ m を一個) 10×10 にカットし, 組み合わせる。
- ③ TBF を 13×13, 10×10 にカットし, 13×13 の中央に 5×5 の穴を空ける。
- ④ 多孔質 PTFE と TBF を組み合わせて, PTFE シートで挟み, 4 方向からシールしてアルミラミネートフィルムに PTFE を固定する。



- ⑤ 作製した空気極を Ni リードと溶接した Pt メッシュで固定する。
 ⑥ 空気極を固定した Ni リードを①～④で作製したラミネートフィルムに接着する。
 ⑦ 中央に 5×5 の穴を開けた TBF および電解液を染み込ませたガラスファイバー (5×5) を間に挟み、作製した複合負極と接着する。

- ⑤ Ptメッシュで空気極を固定する ⑥ Niリードをラミネートに接着 ⑦ 電解液を染み込ませたガラスファイバーを挟み、作製した複合負極と接着



4-6 溶液分析

まず、作製した LiOH-LiCl 系水溶液の沈殿物を除去するために、水溶液を濾過した。そしてその濾液を希釈した水溶液中のリチウム量を ICP 測定によって分析した。ICP 測定で検出したリチウムには以下の四種類が含まれていると考えられる。

- ① LiOH が解離したリチウムイオン
- ② LiCl が解離したリチウムイオン
- ③ 中性分子として存在する LiOH のリチウム
- ④ 中性分子として存在する LiCl のリチウム

まず、④に関しては現状でこれを解析する方法がないため、今回の分析においては LiCl が完全に解離すると仮定し、④はゼロと見なす。

次に、②は溶液中の塩化物イオン濃度 (Cl^-) とイコールであるため、塩素イオン計によって算出できる

さらに、①に関しては溶液の pH から求められる OH 濃度とイコールであるため、pH メータによって算出可能である。

最後に③は、トータルのリチウム量から①と②を差し引くことで求められる。

以上のようにして、LiOH 濃度 (①+③) および LiCl 濃度 (②+④) を規定した。なお、塩素イオン計は笠原理化学工業株式会社製 CL-5Z, pH メータは株式会社堀場製作所製 D-51 を使用した。

4-7 ゾル・ゲル法による LLZ の合成

出発物質には LiNO_3 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用い、高温での焼成によるリチウム揮発を考慮し、定量比より LiNO_3 を 10 mol% 過剰に添加し ($\text{Li} : \text{La} : \text{Zr} = 7.7 : 3 : 2$)、混合した。その試料にクエン酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) およびエチレングリコール ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) をそれぞれ出発原料の 2 倍モル量加え、蒸留水に完全溶解させた。

さらに約 100°C で 3h 程度加熱し、ゲル化させたのち 350°C で 5h 乾燥させた。そして、乾燥後に粉碎混合した粉末を加圧成型および静水加圧した後、 800°C で 20h 焼成した (昇降温 $5^\circ\text{C}/\text{min}$)。なお、焼成は金板を敷いたアルミナるつぼ中で行った。この時点で、正方晶 LLZ が生成していると考えられるため、焼成したペレットを粉碎混合したのち、X 線回折測定によって確認した。

さらにその後、高温域立方晶を作製するために、再度、加圧成型および静水

加圧を行ったのち、1180℃で 36h 焼成した (5℃/min)。このとき、高温焼成によるリチウム揮発を抑制するために、Powder bed 法を適用した(次項 4-8 参照)。なお、以下に実験手順のフローチャートを示す (図 4-5)。

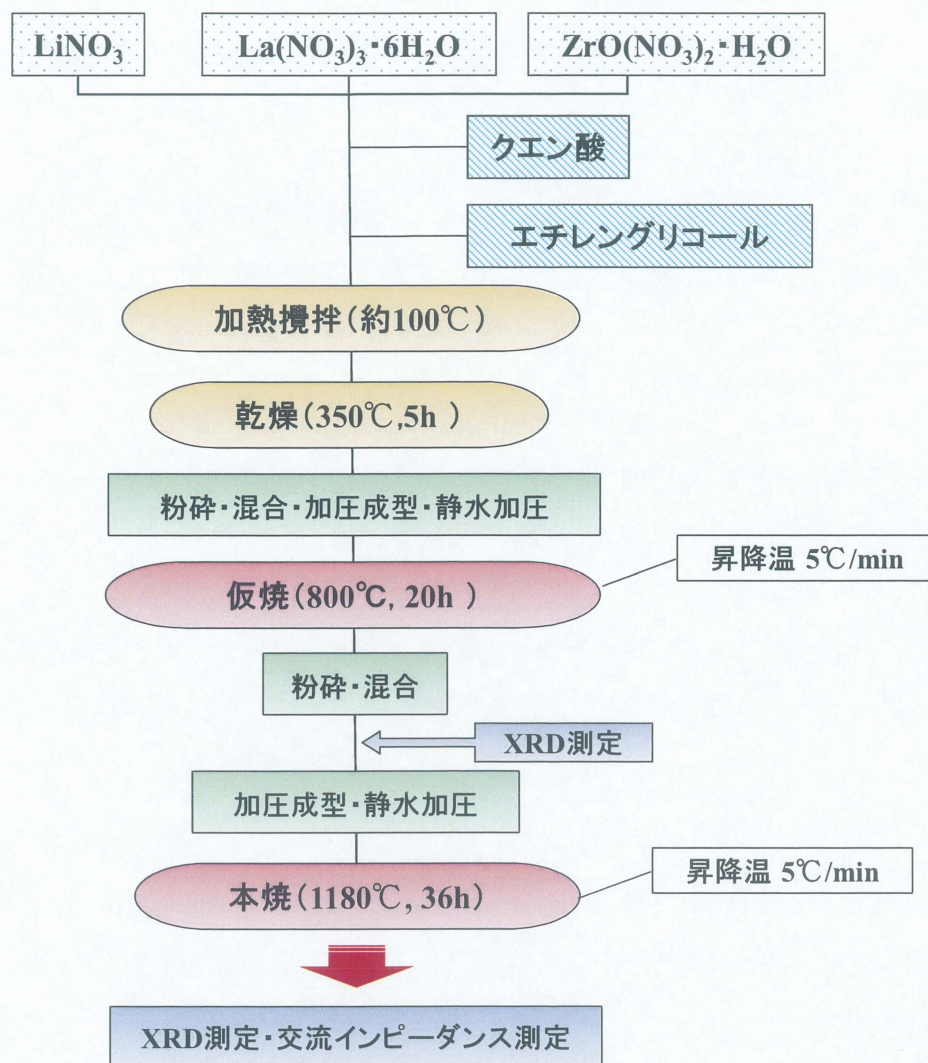


図 4-5 LLZ の合成フローチャート

4-8 Powder bed 法

Powder bed 法とは、蒸気圧の高い物質を含む試料を合成する際に、同種の粉末の中に埋め込んで組成のずれをコントロールする方法である。LLZ の合成においてはリチウムが 900℃ 付近で揮発してしまい、組成ずれが生じてしまうため、Powder bed 法を適用し、リチウム揮発の抑制を試みた。

本合成においては、800℃、20h 焼成後の粉末を加圧成型したペレットを同種の粉末に埋め込ませた状態で 1180℃、36h の焼成を行った。図 4-6 にそのイメージ図を示す。

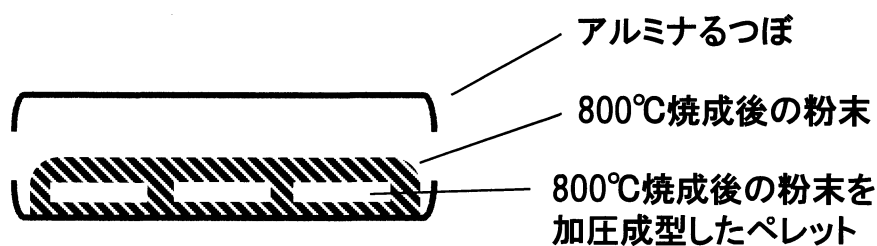


図 4-6 本合成における Powder bed 法のイメージ図

5.付録

5-1 LTAP のインピーダンススペクトル

まず、水溶液安定性評価において、比較対象となる浸漬前の LTAP 自体の抵抗値について述べる。LTAP 薄板のインピーダンススペクトルの例を図 5-1 に示す。

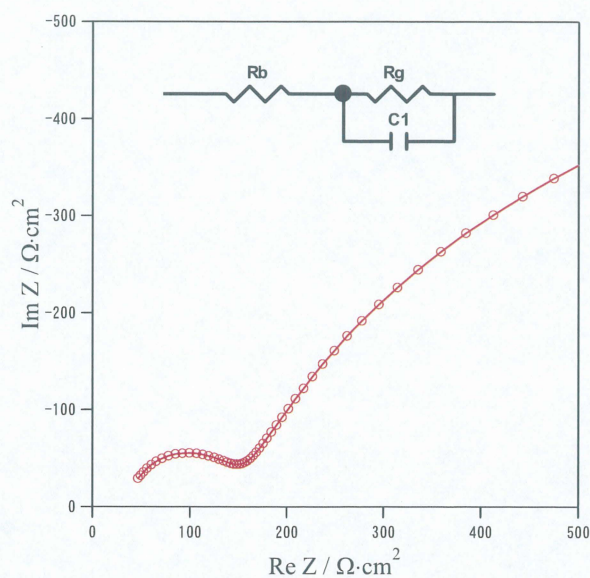


図 5-1 浸漬前の LTAP のインピーダンススペクトル(25℃)と等価回路

図 5-1 のスペクトルにおける高周波側の小さな半円は、LTAP 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 LTAP のバルク抵抗(R_b)に帰属する。この R_b と R_g の和を LTAP の全抵抗(R_t)とする^[21]。本論文において、特に記述がない限りイオン伝導率は LTAP の全抵抗 (R_t) から算出した値のことを意味する。また、 R_b, R_g の数値を計算する際には、図 5-1 中に示した等価回路を用いてフィッティングを行った。

5-2 X線回折測定

X線回折法は、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。

X線回折装置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 2θ 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 5-2 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。

本研究では、理学電気株式会社製の「ロータレックス RU-200B」回転対陰極形強力X線装置 (最大出力 12kW、60kV-200mA) を使用して行った。X線元には、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 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した。測定にはガラス製の試料ホルダーを用い、管電圧 40kV、管電流 200mA で作動させて測定を行った。測定時の諸条件を表 5-1 に示す。

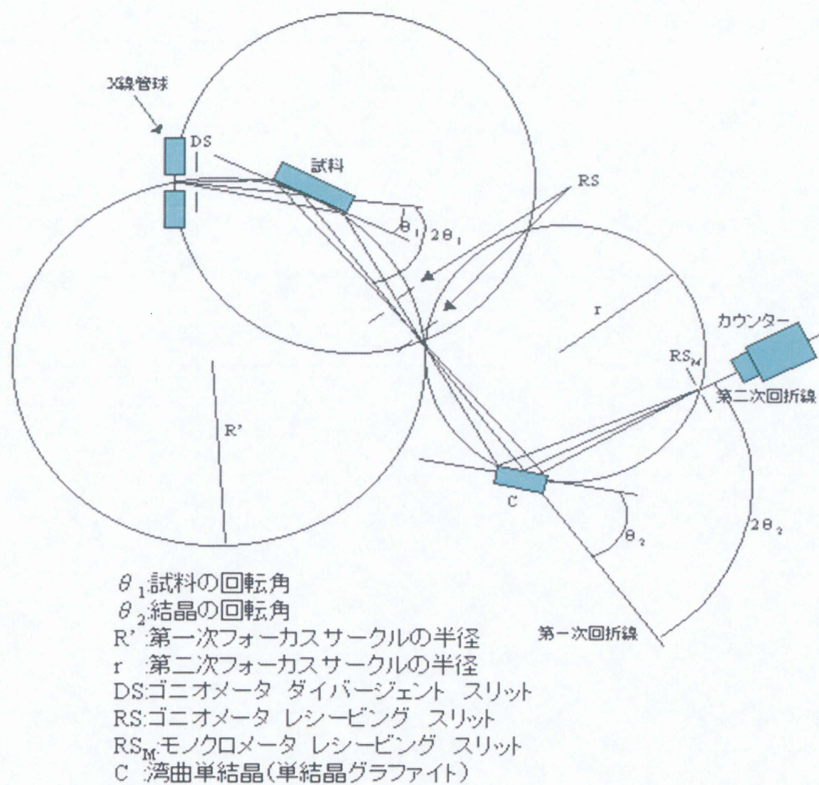


図 5-2 XRD 原理図

表 5-1 X 線回折測定の場合

X 線源	CuK α
管電圧	40kV
管電流	200mA
ダイバージェントスリット(DS)	1deg
レシービングスリット(RS)	0.15mm
スキャタリングスリット(SS)	1deg
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

5-3 走査型電子顕微鏡(SEM)

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 5-3 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。この信号を TV モニターに表示する。試料は専用の台に両面テープで固定する。導電性のない試料をそのまま観察すると、試料表面上に電化が蓄積され、異常なコントラストを示す現象(チャージアップ)を起こすため、導電性を持たせるために、イオンスパッタリング装置で3~5分間ほど金蒸着し、試料表面を金でコーティングする。金は蒸着しやすく、2次電子の放電効率がよく、像がきれいに見える。本研究では金の蒸着は行わず、試料をカーボンテープで接着後、Ag ペーストを塗布することで導電性を確保した。なお、(株)日立製作所製走査型電子顕微鏡 S-4800 (SEM:Scanning Electron Microscope:8)を用いて観察を行った。

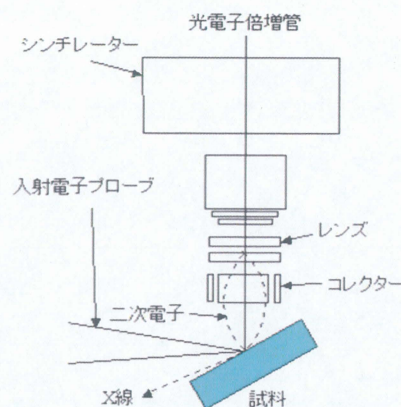


図 5-3 電子顕微鏡の原理図

5-4 交流インピーダンス測定

交流インピーダンス測定法では、三端子電極の作用極と参照極の間の E ($R-W$) に僅かな電圧の交流成分 (≤ 10 mV) を乗せ、周波数を 100 kHz 程度から ~ 1 MHz まで変えて電流とその位相差を測定する。反応気体中の三端子電極に交流を加えると、電極反応による電圧と電流の位相のずれを信号として読み取る。交流インピーダンス測定では、等価回路との対応によって抵抗成分と容量成分がわかるので、その結果を電気化学的に解釈する。等価回路は、電極/電解質の界面抵抗と反応抵抗を電気回路に置き換えたものであって、抵抗成分と容量成分を並列においた回路として解析する。等価回路の例を図 5-4 に示す。この解析から、電解質のオーム抵抗と電極反応に基づく抵抗が得られる。オーム抵抗には、電解質自体の抵抗の他、電解質の粒界抵抗、電極抵抗などが含まれる。電極反応の抵抗には、反応体がイオンになる反応、あるいはその逆反応の過程、反応体が電極に到達する拡散などが含まれる。この他、電解質、電極、電気化

学反応の容量成分も得られる。

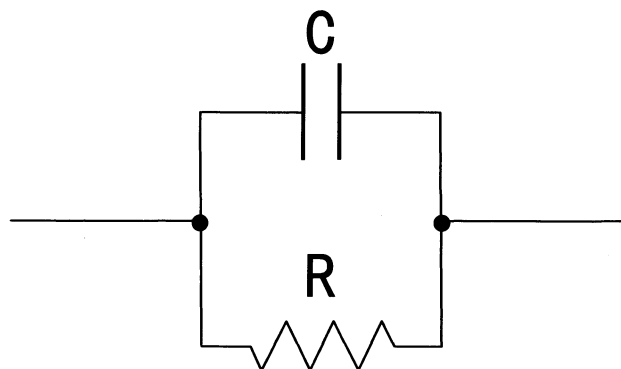


図 5-4 等価回路 R：電極反応抵抗, C：電解質/電極間の二重層容量

交流インピーダンス測定の結果を図示する方法として Cole-Cole プロットによる複素平面表示法がある。その例を図 5-5 に示す。インピーダンス $Z (=Z' + jZ'')$ の実数成分 Z' を横軸に、虚数部分 Z'' を縦軸にとると、1 つあるいはいくつかの円弧が得られる。円弧の原点に最も近い側は周波数が高く、周波数が小さくなると原点から遠ざかる。電解質のオーム抵抗、反応、拡散などの情報は、

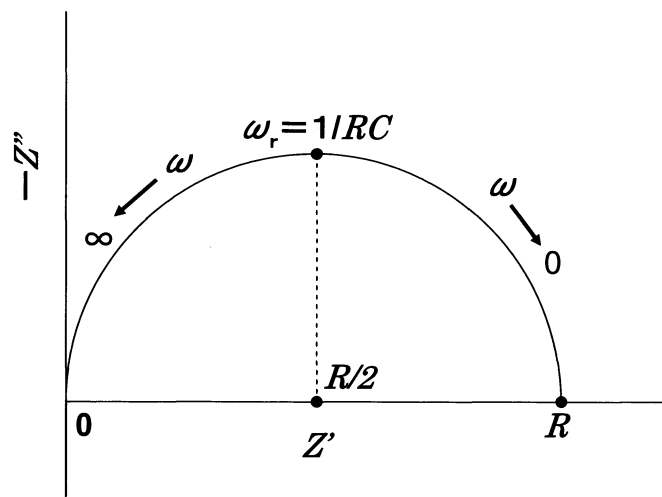


図 5-5 複素平面表示

虚数軸(電流成分)と実数軸(抵抗成分)の直交座標を使うと、円弧あるいは直線になる。円弧が実数軸を切る二つの交点の距離(直径)が電解質のオーム抵抗あるいは反応抵抗 R_E であり、縦軸の頂点からは容量成分 C_E が得られる。

本実験では、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 とポテンショスタット/ガルバノスタット Solatron1287 を組み合わせて使用し、測定制御・データ解析用ソフトウェアとして Scribner-Associates, Inc. ZPlot for Windows を使用した。

測定条件は以下の通り行った。

- ・ 周波数 $10^6 \sim 0.1 \text{ Hz}$
- ・ 振幅 10 mV
- ・ 温度 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ を 10°C 毎に測定（昇温，降温）

Cole-Cole プロットに円弧が観測される場合は、円弧をフィッティングさせることにより試料の抵抗値を求め、導電率の値を算出した。

5-5 スパッタリング法

スパッタリングとは、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。特徴として、膜の吸着力が強く、比較的高融点材料の作製が可能である。

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、試料のイオン伝導率測定のため、このスパッタリング法を用いて Au 電極を作製した。なお、スパッタリング装置はキャノンアネルバ製小型高周波スパッタリング装置を使用した。

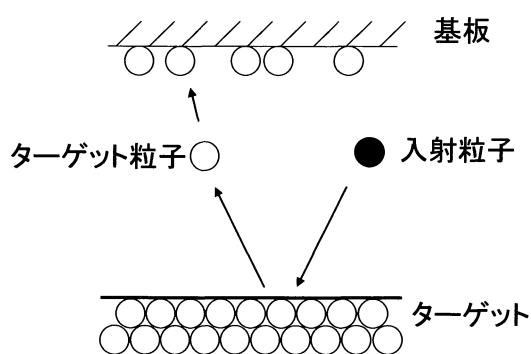


図 5-6 スパッタ現象のイメージ図

<測定条件>

- 出力：20W
- ガス：Ar
- ガス圧：0.4 Pa
- 成膜時間：10 min

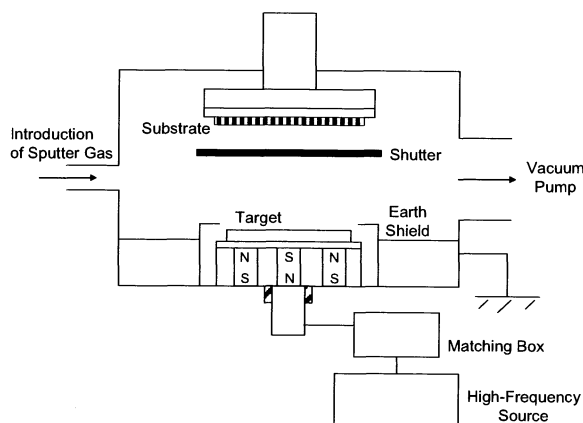


図 5-7 スパッタリング装置の概略図

5-6 ICP (Inductively Coupled Plasma) 測定

⇒誘導結合プラズマ発光分析

ICP (Inductively Coupled Plasma) は、光源に誘導結合高周波プラズマを利用する発光分光分析法であり、試料にエネルギーを与えることで発光させ、放出された光を分光器により元素特有のスペクトル線に分け、そのスペクトル線の有無と強度を測定することにより試料に含まれる元素の特性、定量分析を行う。

プラズマ生成過程は、誘導コイルを流れる電流 I によって磁界 H が形成され、高周波磁界の時間変化率に比例し電場 E が発生する。この電場により電子イオンの加速が生じ、高速電子とアルゴン原子との衝突によってアルゴン原子がイオン化される。電子発生量が電子消滅量より大きくなりプラズマが発生する。イオンや電子の生成と消滅（再結合、拡散、ガス流などによる）とが、釣り合った状態でプラズマが維持される。高周波電流が流れている導体の断面における電流密度は表面層ほど大きくなる。この現象を表皮効果という。

周波数が高いほどまた、伝導性の良いプラズマほど、プラズマの加熱が周辺部に集中する。キャリアーガスの導入により管中心部の温度はいっそう低下してドーナツ状のプラズマが形成される。

ICP の特徴としては以下のことが挙げられる。

- ①多くの元素に対して検出限界が低く、極めて高感度である。
- ②プラズマが高温であること、ドーナツ状の穴に試料が入り、その残留時間が比較的長いことから、原子吸光分析のような化学干渉はほとんどない。

- ③自己吸収が少なく、検量線の直線範囲が 5~6 桁に及び、いわゆるダイナミックレンジが極めて広い。
- ④同一条件で多くの元素を励起でき、主成分原子、中成分元素、微成分元素まで多くの元素を同時に定量することができる。
- ⑤使用しているガスが不活性なアルゴンであるため爆発の危険性が無く安全である。

本研究では、さらに精度と正確度を上げるために内部標準法を用いている。ICP 発光分光分析では試料の粘度の差によって試料導入が不安定になる場合があるからである。内部標準法は分析対象元素のスペクトル線（分析線）の他に、試料中に一定量含まれている他の元素スペクトル線（内部標準線）を選び、これらの線対の強度比を測定して、これらを検量線の Y 軸に用いる方法である。

本研究では、測定には島津製作所社製 ICPS - 1000IVを用い、イットリウム元素(Y)で内部標準法を行い、試料中のリチウム量を測定している。

5-7 サイクリックボルタモグラム (CV) 測定

作用電極の電位を時間とともに一定速度でゆっくり変化させれば、そのとき得られる電流－時間曲線はそのまま電流－電位曲線に対応する。このようにして電流－電位曲線を測定する方法は、一般には、ボルタンメトリー (voltammetry) とよばれる。物質によって反応する電位が異なるので電位からは反応物の定性分析が、電流からは濃度に依存するため定量分析に利用できる。このように、ボルタンメトリーによって比較的簡単に物質の定性分析や定量分析を行うことが出来る。また、この測定は電極反応の解析にも大変有用である。

時間に比例して電位を変化させ、その時に流れる電流を電位－電流曲線として記録する方法を電位走査法 (potential sweep method) というが、繰り返して電位走査する場合はサイクリックボルタンメトリー (CV) と呼ばれる。これは、反応の起こる電位、反応の速さ、反応生成物の反応性など、電極表面で起こっている反応を定性的に把握することもできる最も手っ取り早い方法の一つであり、電気化学分野のみならず無機化学、分析化学、生化学、高分子化学など様々な分野でよく利用される。

<原理>

今、 $R \rightleftharpoons O + ne^-$ で表される単純な可逆系の電極反応の場合を考えると、得られる電流-電位曲線（サイクリックボルタモグラム(cyclic voltammogram)という)を図 5-8 に示す。電流ピークが生じるのは、過電圧の増大に伴って反応量が減少して電流が小さくなる効果によると説明される。すなわち、電位をアノード側に走査すると、過電圧の増大につれて R の酸化速度は増大し電流は大きくなる。電流の増大は電極表面における R の減少をもたらす、ついには 0 となり、電流は拡散支配となる。電位を比較的速い一定速度で走査するので、拡散層の厚さは一定とはならず、アノード分極の増大につれて大きくなる。その為、拡散層における反応物の濃度勾配が小さくなり、単位時間当たりに反応物が電極表面に補給される量が少なくなる。この結果、電流は小さくなる。また、電位走査をカソード方向に反転した後、カソード過電圧が増大すると、還元電流ピークが現れる。これはアノード走査中に電極近傍で生成した酸化体が還元されるためである。

このような可逆系においては、25℃でのピーク電流 (peak current) i_p 、ピーク電位 (peak potential) E_p (アノードピーク電位 E_{pa} 、カソードピーク電位 E_{pc}) および波電位 (half-peak potential、ピーク電流の半分の値を与える電位をいう) $E_{p/2}$ はそれぞれ次のような式で表される。

$$i_p = 269n^{3/2}AD^{1/2}Cv^{1/2}$$

$$E_p = E_{1/2} \pm 1.109RT/nF = E_{1/2} \pm 0.0285/n \quad (+:E_{pa}, -:E_{pc})$$

$$|E_p - E_{p/2}| = 2.2RT/nF = 0.0565/n$$

ここで、 $E_{1/2}$ はポーラログラム (polarogram) における半波電位 (half-wave potential) である。単位は i_p (A)、 A (cm^2)、 D (cm^2/s)、 c (mol/dm^3)、 v (V/s)、 E_p 、 E_{pa} 、 E_{pc} 、 $E_{1/2}$ (V) である。

これに対して、 $R \rightarrow O + ne^-$ で表される不可逆系の電極反応の場合には 25℃で次式となる。

$$i_p = 299n(\alpha n_a)^{1/2}AD^{1/2}cv^{1/2}$$

$$E_p = E_{1/2} \pm (RT/\alpha n_a F) \{0.780 + \ln(D^{1/2}/\bar{k}^0) + 1/2 \ln(\alpha n_a Fv/RT)\}$$

$$(+:E_{pa}, -:E_{pc})$$

$$|E_p - E_{p/2}| = 1.857RT/\alpha n_a F = 0.0477/\alpha n_a$$

ここで α は移動係数、 n_a 律速段階で移動する電子数であり、 \bar{k}^0 は電位に無関係な速度定数 (標準速度定数) である。

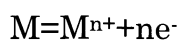
なお、サイクリックボルタンメトリーにおいては、電極反応の可逆性は電位走査速度 v の大きさによって変わり、 v が大きい場合に不可逆であっても、 v を小さくすると可逆の場合に近づいてくる。可逆性の目安としては、25℃において $D_R=D_O=10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ 、 $\gamma_R=\gamma_O=1$ および $\alpha=0.5$ のとき、 v (V/s) と $k^0(\text{cm/s})$ の大きさによって、次のように与えられている。

可逆(reversible)系： $k^0>0.3(nv)^{1/2}$ のとき

準可逆(quasi-reversible)系： $0.3(nv)^{1/2}>k^0>2\times 10^{-5}(nv)^{1/2}$ のとき

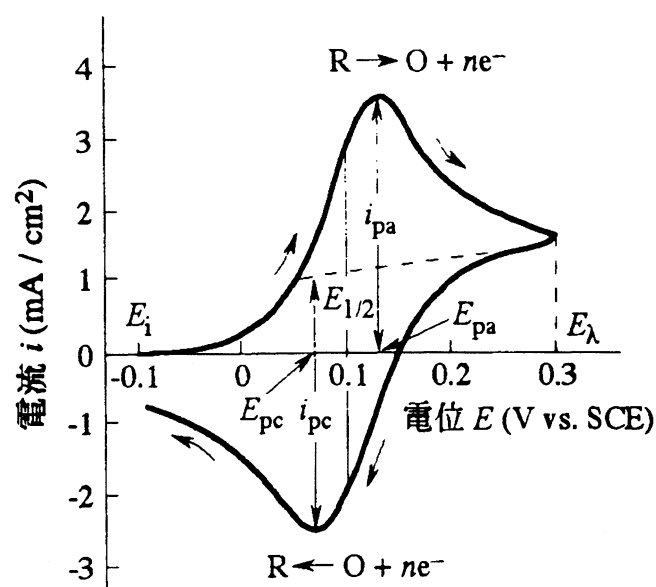
不可逆(irreversible)系： $k^0<2\times 10^{-5}(nv)^{1/2}$ のとき

一般に、サイクリックボルタモグラムの解釈するには分極の加減、電位走査速度の加減、攪拌の有無、濃度変化などが役立つ。例えば、分極の増大につれていつまでも電流が増大するのは、溶媒や支持電解質の分解、電極の溶解などが考えられる。溶媒の分解ならば電極から気泡の発生がみられることが多く、また、電極 M の溶解ならば、



の平衡電位の近傍から電流が立ち上がるのが普通である。水素原子の吸着や薄い酸化物層形成の場合には、ピークの面積から求めた電気量がほぼ一定であり、ピークの面積は電位走査速度にだいたい比例する。さらに、電解液を攪拌することによって、攪拌の影響を受けにくい被膜の形成などと、攪拌の影響が大きい溶液からの反応物の補給とを区別できる。

なお、本研究における測定には、北斗電工製スタンダードボルタンメトリーツール HSV-100 および、北斗電工製 VMP3 (Versatile Multichannel Potentiostat) を使用した。



E_i : 初期電位 E_λ : 反転電位

図 5-8 可逆な電極反応 $R \rightleftharpoons O + ne^-$ に対するサイクリックボルタモグラム

5-8 定電流充放電測定

この測定は一定値の電流を流して、そのときの電池の電圧を記録していく方法である。電池の内部などの他因子において酸化還元反応の電位は変化するので反応の起こるその材料が持つ正確な電位の決定は難しいが、電池としての性能を見る際にこの測定は最も一般的である。本研究ではナガノ BTS2004W(株式会社 ナガノ)を用いて測定を行った。なお、測定は 60°C にて 1 時間程度予熱した後で行った。

使用した試薬

試薬名	製造元
LiOH · H ₂ O	ナカライテスク (株)
HCl (無鉄)	ナカライテスク (株)
CH ₃ COOH (99%)	ナカライテスク (株)
HCOOH	ナカライテスク (株)
CH ₃ COOLi	ALDRICH
HCOOLi (98%)	ALDRICH
PEO (M _w : 6 × 10 ⁵)	ALDRICH
LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	WAKO
BaTiO ₃ (平均粒径 : 0.1 μm)	堺化学工業 (株)
PTFE 乳液	三井・デュポン フロロケミカル(株)
白金担持カーボン	田中貴金属 (株)
LiCl (無水)	ナカライテスク (株)
LiNO ₃	ナカライテスク (株)
N-メチル-N-プロピルピペリジニウム ビス (トリフルオロメタンスルホン) イミド	関東化学 (株)
La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	ナカライテスク (株)
ZrO(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	ナカライテスク (株)
C ₆ H ₈ O ₇ (クエン酸)	ナカライテスク (株)
C ₂ H ₆ O ₂ (エチレングリコール)	ナカライテスク (株)

参考文献

- [1] 電池革新が拓く 次世代電源, 株式会社 エヌ・ティー・エス
- [2] 最新 電池ハンドブック, ダヴィッド・リンデン 編, 高村 勉 監訳
- [3] E.L.Littauer and K. C. Tsai, Journal of Electrochemical Society, 124, 850 (1977)
- [4] K.M.Abraham and Z.Jiang, Journal of Electrochemical Society, 143, 1 (1996)
- [5] S.J.Visco, E.Nimom, B.Katz, L.C.D.Jonghe, M.Y.Chu. IMLB 12th Meeting, Abstract 53, (2004)
- [6] T.Ogasawara, A.Debart, M.Holzapfel, P.Novak, P.G.Bruce, J.Am.Chem.Soc., 129, 1390 (2006)
- [7] A.Debart, A.J.Paterson, J.Bao, P.G.Bruce, Angew Chem. Int Ed., 47, 4521(2008)
- [8] S.R.Younesi, K.Ciosek, and K.Edstrom, PRiME 2008 Meeting, Abstract #465, Honolulu (2008)
- [9] S.J.Visco, E.Nimom, B.Katz, L.C.D.Jonghe, M.Y.Chu. ECS 210th Meeting, Abstract 0389 (2006)
- [10] T.Zhang, N.Imanishi, S.Hasegawa, A.Hirano, J.Xie, Y.Takeda, O.Yamamoto and N.Sammes, Journal of Electrochemical Society, 155, A965 (2008)
- [11] 長谷川 聡, 三重大学修士論文 (平成 20 年度)
- [12] 第 5 版 電気化学便覧, 電気化学協会 編

- [13] T.Zhang, N.Imanishi, S.Hasegawa, A.Hirano, J.Xie, Y.Takeda, O.Yamamoto, and N.Sammes, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12, A132 (2009)
- [14] S.Liu, N.Imanishi, T.Zhang, A.Hirano, Y.Takeda, O.Yamamoto, J.Yang, *Journal of Electrochemical Society*, 157, A1092 (2010)
- [15] E.Yeager, *Electrochim. Acta* 29, 1527 (1984)
- [16] Ramaswamy Murugan, Venkataraman, Thangadurai, and Werner Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 7778 (2007)
- [17] J.Awaka, N.Kijima, H.Hayakawa, J.Akimoto, *Journal of Solid State Chemistry*, 182, 2046 (2009)
- [18] A.Kaeriyama, H.Munakata, K.Kajihara, K.Kanamura, Y.Sato, and T.Yoshida, *Electrochem. Soc. Transaction*, 16, 175 (2009)
- [19] 戸田 昌治, 三重大学修士論文 (平成 21 年度)
- [20] T.Zhang, N.Imanishi, S.Hasegawa, A.Hirano, J.Xie, Y.Takeda and O.Yamamoto, PRiME ECS 214th Meeting 2008, Abstract 1247, Honolulu (2008)
- [21] P. G. Bruce, A. R. West, *Journal of Electrochemical Society*, 130, 662 (1983)

外部発表一覧

《学会発表》

国内学会 5 件

- [1] 電気化学会第 76 回大会, 京都大学 (京都), (H21.03.29-31)
- [2] 第 38 回東海若手セラミスト懇話会, 鳥羽シーサイドホテル (三重), (H21.07.09-10)
- [3] 2009 年東海地区ヤングエレクトロケミスト研究会, 三重大学 (三重), (H21.09.04)
- [4] 第 50 回電池討論会, 国立京都国際会館 (京都), (H21.11.30-12.02)
- [5] 第 51 回電池討論会, 愛知県産業労働センター (愛知), (H22.11.09-11)

国際学会 4 件

- [1] 4th International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells, 横浜シンポジア (神奈川), (H21.08.02-06)
- [2] 第 2 回電動車用先進蓄電池国際会議, 学術総合センター (東京), (H21.11.25-28)
- [3] 218th ECS Meeting, Las Vegas (USA), (H22.10.10-15)
- [4] 3rd International Congress on Ceramics, グランキューブ大阪 (大阪), (H22.11.14-18)

《発表論文》

筆頭 3 報

[1] A study on lithium/air secondary batteries-Stability of NASICON-type glass ceramics in acid solutions

Y.Shimonishi, T.Zhang, P.Johnson, N.Imanishi, A.Hirano, Y.Takeda, O.Yamamoto, N.Sammes

Journal of Power Sources 195, 6187 (2010)

[2] Synthesis of garnet-type $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12-1/2x}$ and its stability in aqueous solutions

Yuta Shimonishi, Akiharu Toda, Tao Zhang, Atsushi Hirano, Nobuyuki Imanishi, Osamu Yamamoto, Yasuo Takeda

Solid State Ionics, Volume 183, Issue 1, 11 February 2011, Pages 48-53

[3] A study on lithium/air secondary batteries – Stability of the NASICON-type lithium ion conducting solid electrolyte in alkaline aqueous solutions

Yuta Shimonishi, Tao Zhang, Nobuyuki Imanishi, Dongmin Im, Dong Joon Lee, Atsushi Hirano, Yasuo Takeda, Osamu Yamamoto, Nigel Sammes

Journal of Power Sources, In Press, Accepted Manuscript, Available online 12 February 2011

連名 2 報

[1] A novel high energy density rechargeable lithium/air battery

Tao Zhang, Nobuyuki Imanishi, Yuta Shimonishi, Atsushi Hirano, Yasuo Takeda, Osamu Yamamoto and Nigel Sammes

Chem. Commun., 46, 1661, 2010

[2] Stability of a Water-Stable Lithium Metal Anode for a Lithium-Air Battery with Acetic Acid-Water Solutions

Tao Zhang, Nobuyuki Imanishi, Yuta Shimonishi, Atsushi Hirano, Jian Xie, Yasuo Takeda, Osamu Yamamoto and Nigel Sammes

Jornal of electrochemical society, 157, A214 (2010)

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。 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の合成において、的確なアドバイスを多数いただき、そのお陰で、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ をゾル・ゲル法で合成することができ、学会発表・論文発表に繋げることができました。

准教授の今西先生には、電気化学、特にインピーダンスや CV 測定について懇切丁寧に教えて頂きました。また、リチウム／空気電池に関するアドバイスや、研究室外の仕事や発表などを通して、私が成長する機会を数多く与えて頂き有難うございました。

助教の平野先生には、特に X 線回折測定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有難うございました。

名誉教授の山本先生には、本研究室で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。数多くのデータを出し、それらを学会発表、論文発表に繋げることができ、同時に研究者として成長を遂げることができたのは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。装置の不具合が多々ありましたが、市川先生のお陰で無事に良い実験データを得ることができました。

事務官の小倉さんには、学会の出張費の処理や雑務関連で数多くお世話になりました。円滑な研究室生活が送れたのも小倉さんのお陰です。有難うございました。

花井さんには、研究に関して数多くのことを教えて頂きました。どんなに忙しいときでも快く対応して頂き、有難うございました。研究者として、また、人間として本当に尊敬できる方だと思っています。

上野さんには、研究やそれ以外の分野についても、数多くのことを教えて頂き有難うございました。細かな質問にもいつも真摯に対応して頂き、本当に感謝しております。

西岡さんには、結晶構造や電気化学などの理論的な分野に関して、指導頂き、有難うございました。

張さんには、リチウム空気電池に関して、数多くのことを教えて頂き、有難うございました。張さんが築いた研究の礎がなければ、研究成果を残すことはできなかったと思っています。本当に有難うございました。

また、現在は卒業された先輩方や後輩達、そして三年間ともに過ごした同期、みなさんのおかげで、充実した三年間を過ごすことができました。大変なはずの研究に楽しみながら取り組むことができたのはみなさんがいてくれたからこそだと思っています。みなさんとの出会い、共に過ごした日々は忘れません。心から感謝申し上げます。

OB 会でお互い成長した姿でみなさんと再び会えることを楽しみにしております。

そして最後に、学生生活を支えてくれた家族に心から感謝申し上げます。

平成 23 年 3 月