

# 水系電解質リチウム空気二次電池に 関する研究



平成 23 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

大村潤一郎

## 目次

### 第1章 序論

- 1-1 電池とは
- 1-2 電池の種類
- 1-3 電気自動車の蓄電池
- 1-4 金属／空気電池
- 1-5 リチウム空気電池
- 1-6 負極と正極
- 1-7 本研究の目的

### 第2章 本論

- 2-1 固体電解質に関して
  - 2-1-1 固相反応法による  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{P}_4\text{O}_{12}$  の合成フロー
  - 2-1-2 ゼルゲル法による  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{P}_4\text{O}_{12}$  の合成フロー
  - 2-1-3  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{P}_4\text{O}_{12}$  の同定と物性評価
  - 2-1-4  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{P}_4\text{O}_{12}$  の水溶液に対する安定性
- 2-2 空気極に関して
  - 2-2-1 銀ナノ粒子の作製フロー
  - 2-2-2 銀ナノ粒子のサイズ調査
  - 2-2-3 炭素電極への銀担持(1)
  - 2-2-4 炭素電極への銀担持(2)
  - 2-2-5 銀触媒空気極の作製
  - 2-2-6 銀触媒空気極の分極特性

### 第3章 結論

### 第4章 付録

- 4-1 固相法
- 4-2 ゼルゲル法
- 4-3 X線回折測定
- 4-4 交流インピーダンス測定
- 4-5 スパッタリング法
- 4-6 走査型電子顕微鏡(SEM)
- 4-7 定電流充放電測定

## 第5章 参考文献

## 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(Fig.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る。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しう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。

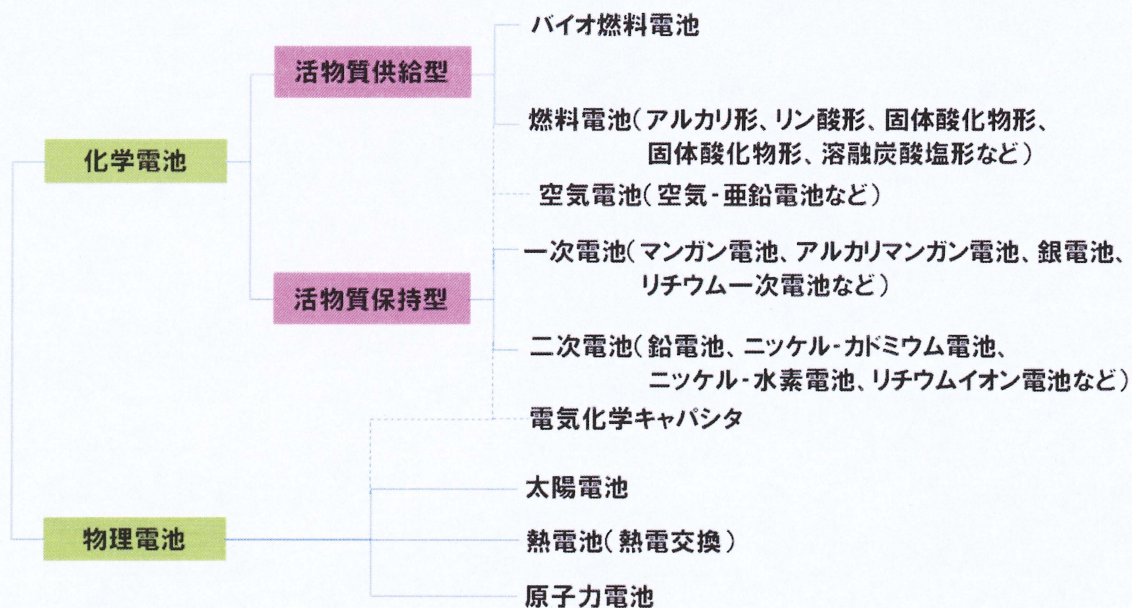


Fig. 1-1 主な電池の種類と分類 (『電池革新が拓く次世代電源』から引用)

### 1-3 電気自動車の蓄電池

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  $200 \text{ Wh/kg}$  (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  $700 \text{ Wh/kg}$ 、出力密度  $8,000 \text{ W/kg}$  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  $200 \text{ Wh/kg}$  であり (Fig.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  $400 \text{ Wh/kg}$  が限度と考えられる。したがって、 $700 \text{ Wh/kg}$  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。



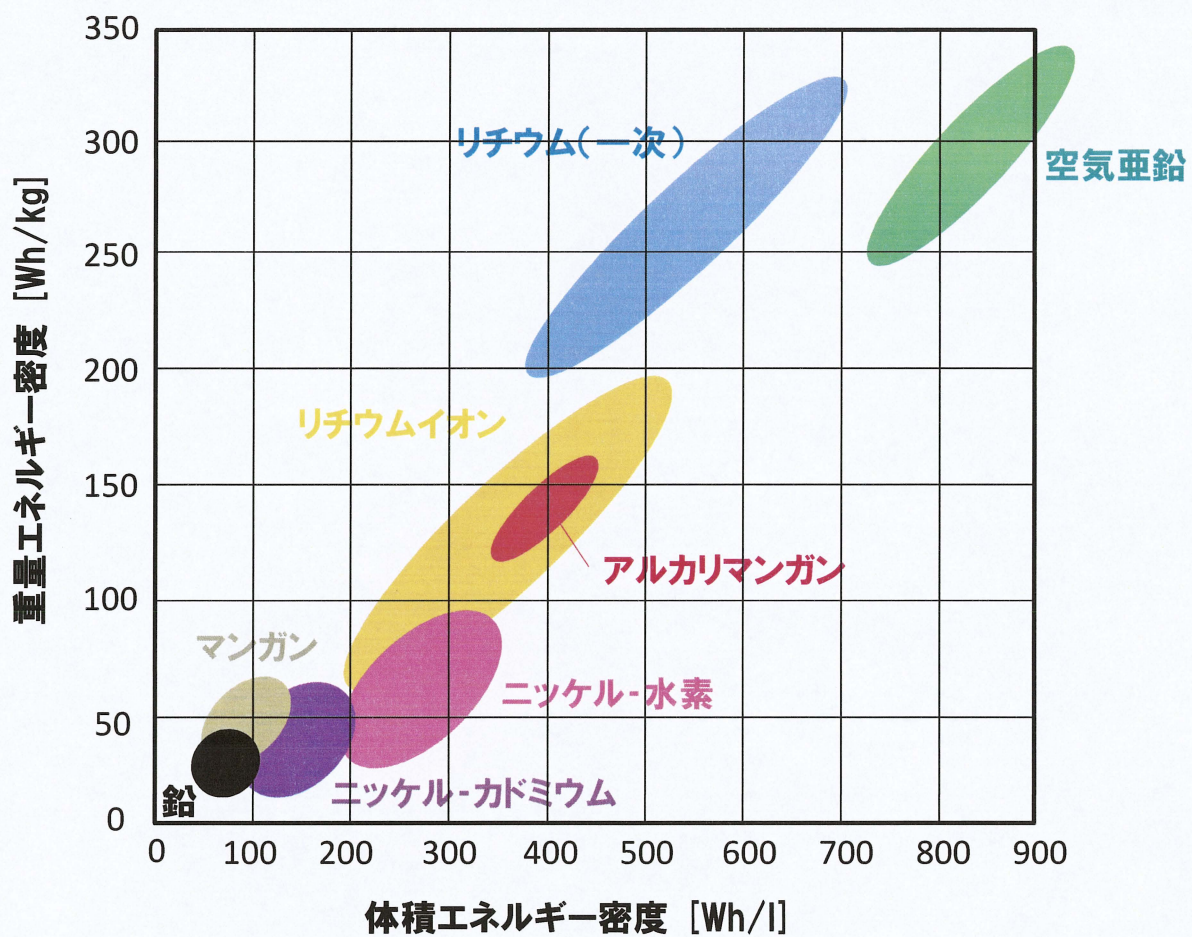


Fig.1-2 各種一次および二次電池のエネルギー密度

## 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 (Table.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。Table.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。

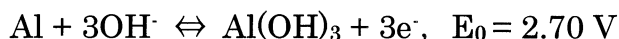
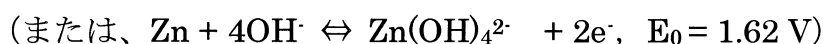
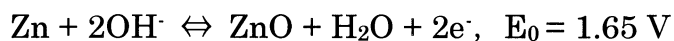
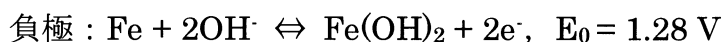
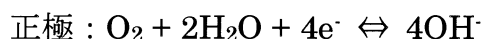


Table.1-1 各種金属／空気電池のエネルギー密度の計算値

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



Table.1-2 金属／空気電池の主な長所・短所

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>● 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</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>

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 CO<sub>2</sub> 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

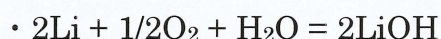
リチウム／空気電池は計算エネルギー密度が 11,140 Wh/kg と化学電池では最も高いエネルギー密度である。これは実用電池に考えられる負極金属の中で、リチウムが最も高い理論電圧と電気化学当量 (3860 Ah/kg) を持つためである。最初に報告されたリチウム／空気電池は電解質に水溶液を用いているために、リチウム電極と水とが反応し、保存性に問題があった。この問題をさけるために、電解質に非水溶液系溶媒を用いるという報告<sup>[4]</sup>、リチウム電極を水に安定な NASICON 型ガラスセラミックス;  $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$  で被覆するという報告がなされている。また、正極である空気極では、放電時には空気中にある酸素を還元して電池内部に取り入れ、充電時には電池内部から酸素を発生させるといったアルカリ型燃料電池の空気極と同じ構造を取る。



## 1-6 負極と正極

### ・リチウム複合負極

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 ( $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$ ) 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。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  $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$  はリチウム金属に不安定なため、リチウムと  $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$  の間に緩衝層を介在させる必要がある (Fig.1-3)。

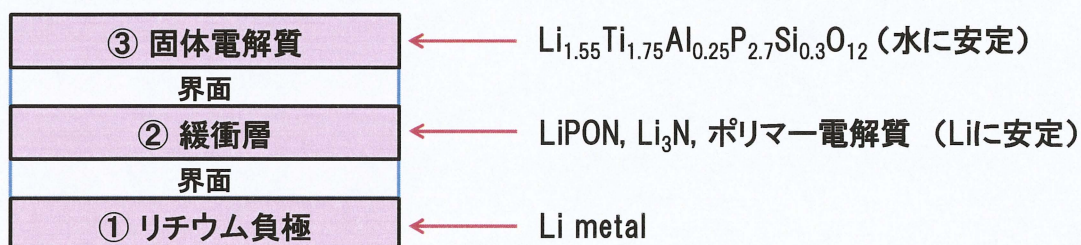


Fig.1-3 リチウム複合負極の構成

緩衝層には、リチウム金属に安定な窒化リチウム ( $\text{Li}_3\text{N}$ ) , リン酸リチウムオキシナイトライド ( $\text{LiPON}$  ;  $\text{Li}_{3.3}\text{PO}_{3.8}\text{N}_{0.24} \sim \text{Li}_{3.6}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.69}$ ) 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。



固体電解質には、NASICON 型酸化物  $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$  の他に高リチウムイオン導電性材のガーネット型酸化物(ex.  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ) も考えられている。

・ 正極

正極に用いられる空気極は、ガス供給層と反応層の二層構造からなる (Fig.1-4a)。空気に接するガス供給層は、カーボン及びバインダーからなり、カーボンとしては疎水性が強く、粒径が大きなものが望ましい。この種のカーボンを用いることによって、スムーズなガス拡散が可能となり、空気側からの水の混入や電解液側からの漏液を防ぐことができる。また、反応層は、電極触媒、高表面積カーボン及びバインダーからなる。高表面積カーボンを用いることによって、電極触媒の分散度が向上するとともに、カーボン自体も導電剤としてだけでなく触媒としても作用し、電極の活性が向上する。酸素還元(放電)反応は固相(カーボンまたは触媒)－液相(電解液)－気相(酸素)が互いに接触する三相界面 (Fig.1-4b) で進行する。そのため、反応層に用いられる電極触媒とカーボンは、粒子径が小さく高表面積なものが望ましく、多数の三相界面があることにより電極の活性は大きく向上する。

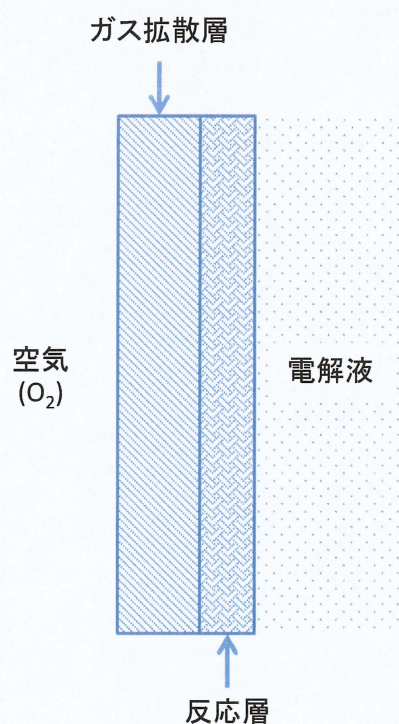


Fig.1-4a 空気極

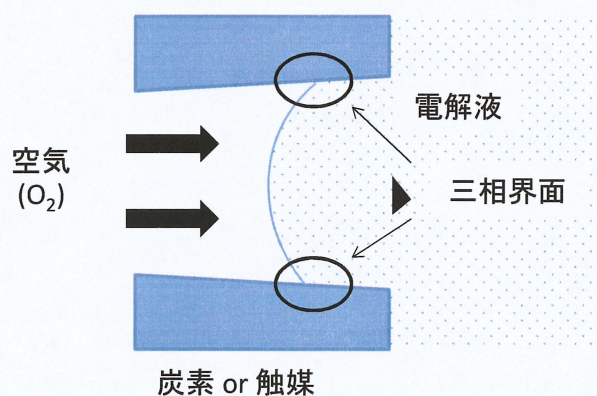


Fig.1-4b 三相界面



## 1-7 本研究の目的

負極側で用いられる固体電解質は、電池内部の抵抗成分を高く支配している。緩衝層のリチウムイオン伝導性ポリマー (約  $10^{-3} \text{ S/cm}^2$ ,  $60^\circ\text{C}$ )、水溶液系電解質 (約  $10^{-1} \text{ S/cm}^2$ ) の  $^\circ\text{C}$  導電率に比べ固体電解質  $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$  ( $10^{-4} \text{ S/cm}^2$ ) は低いリチウムイオン伝導性である。本研究では、市販 (オハラ社) のガラスセラミックス  $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$  と同様に水への安定性があり、さらにイオン導電性が高い固体電解質  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{P}_4\text{O}_{12}$  の合成および水溶液系電解質に対するその安定性の検討を行った。

また、空気電池の空気極の分極は、一般的に低電流密度でも大きく、空気電池のエネルギー効率の低下の原因となっている。酸素の酸化還元を促進する触媒は、Pt, Ag の貴金属系やポルフィリン、フタロシアニン系、ペロブスカイト型酸化物などの開発が進められている。本研究では、アルカリ型燃料電池の空気極用として広く使用されている銀触媒のリチウム空気電池用空気極への適応の可能性を検討した。ここでは、特にナノサイズ銀を反応層内に分散させることにより、分極低減の可能性を検討した。

## 2. 本論

## 2-1 固体電解質

### 2-1-1 固相反応法による $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{P}_4\text{O}_{12}$ の合成

試料の合成は固相反応法を用いて行った。出発物質として、 $\text{Li}_2\text{O}_3$  ((株)ナカライテスク)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  ((株)ナカライテスク)、 $\text{TiO}_2$  ((株)ナカライテスク)、 $(\text{NH}_4)_2\text{HP}_2\text{O}_5$  ((株)ナカライテスク)を用いた。これらを  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{P}_4\text{O}_{12}$  となる化学量論比で秤量し、アルミナ乳鉢を用いて粉砕、混合した。これを、加压成型(20φペレッター、約 6000 kg/cm<sup>2</sup>)、静水加压(150 MPa)を行った。その後、昇降温 5°C/min で 1000°Cにて 2 時間仮焼を行った。そして再度粉砕混合、成型加压をした後に本焼を行った。仮焼、本焼はマッフル型電気炉を使用し、アルミナるつぼに入れて行った。合成手順は Fig.2-1-1 に示す。

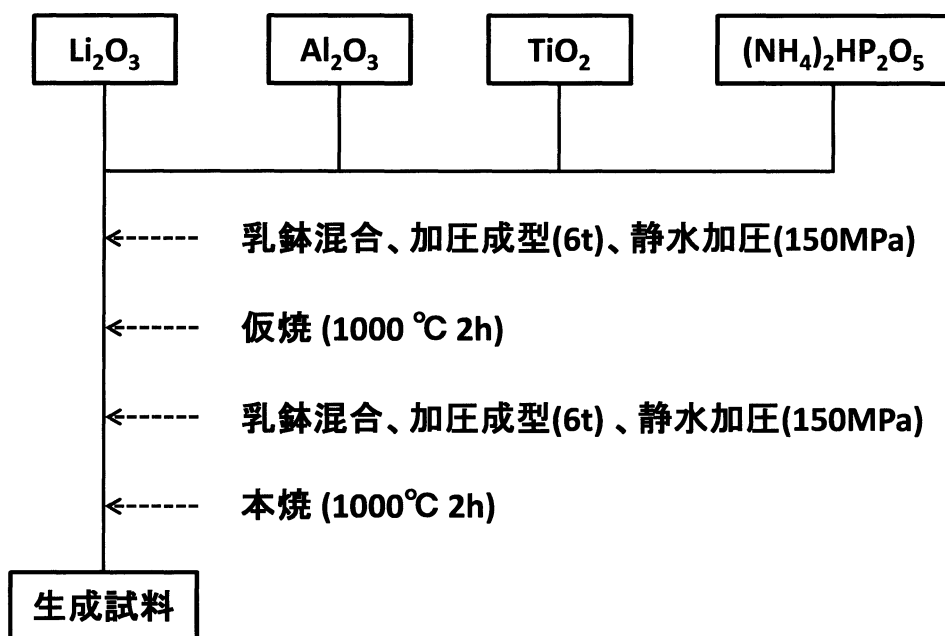
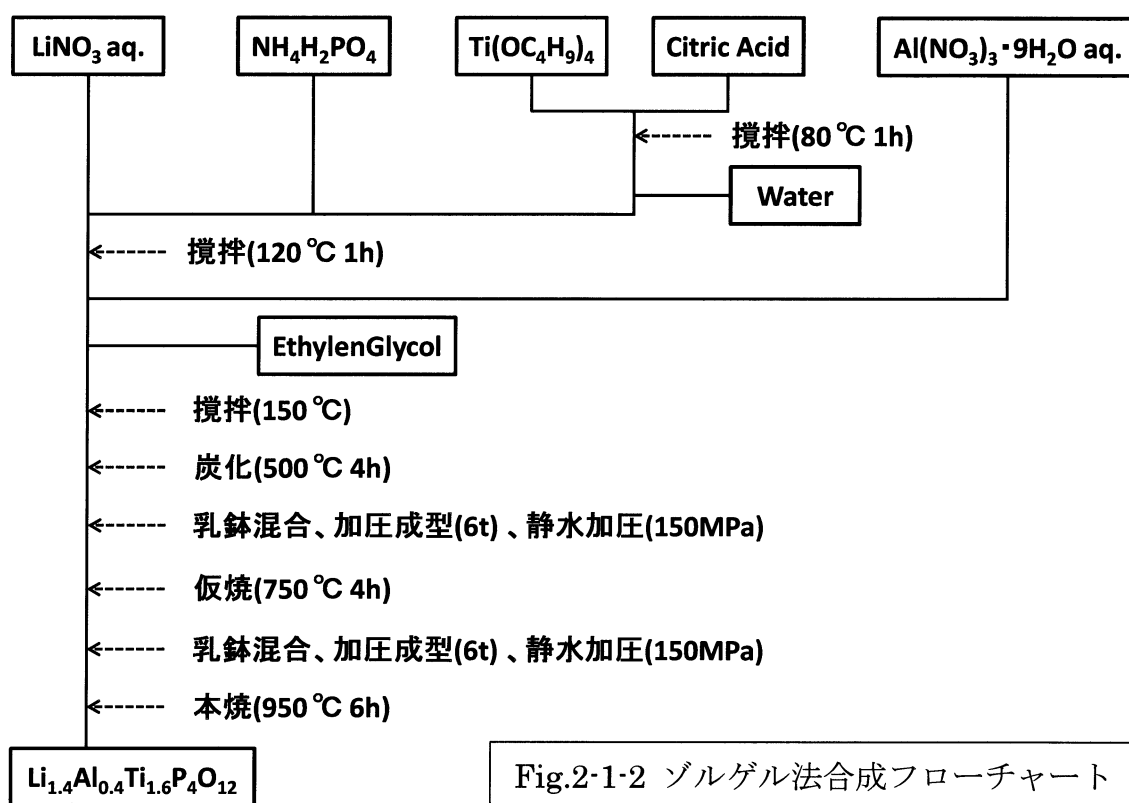


Fig.2-1-1 固相反応法合成フローチャート

## 2-1-2 ゼルゲル法による $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{P}_4\text{O}_{12}$ の合成

上記の固相反応法は合成方法が容易であるといった特徴があるが、それに対し、液相反応であるゼルゲル法は、焼成温度を低温できるため、高温反応に起因する生成物の組成ずれを減らすことが可能である。

出発物質には、 $\text{LiNO}_3$  ((株)ナカライテスク)、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ((株)ナカライテスク)、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  ((株)ナカライテスク)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ((株)ナカライテスク)、くえん酸 (Citric Acid (株)ナカライテスク)、エチレングリコール (Ethylene glycol (株)ナカライテスク)を用いた。まず、 $\text{LiNO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を水に溶解させた。また、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  は水に溶解させる際に、水と急激に反応して  $\text{TiO}_2$  を生成してしまうため、事前に  $\text{Ti}^{4+}$  相当量のくえん酸と混合し、ホットスターラーを用いて  $80^\circ\text{C}$  で 1 時間攪拌した。3 種類の水溶液を混合し、エチレングリコールを加え  $150^\circ\text{C}$  ドラフト内で攪拌した。白濁色のゲル状になるまで加熱攪拌した後、電気炉で  $150^\circ\text{C}$  4 時間乾燥させた。さらに水分を取り除くため、電気炉で  $500^\circ\text{C}$  4 時間乾燥させた。この際に硝酸によるガスが発生するためドラフトで焼成を行った。黒い塊をアルミナ乳鉢で粉砕、混合し、加圧成型( $12\phi$  ペレッター、 $6000\text{kg/cm}^2$ )、静水加圧( $150\text{MPa}$ )した後に、昇降温  $5^\circ\text{C/min}$  で  $750^\circ\text{C}$  にて 4 時間仮焼を行った。そして、再度先ほどと同条件で粉砕混合、成型加圧をした後に昇降温  $5^\circ\text{C/min}$  で  $950^\circ\text{C}$  にて 6 時間本焼を行った。仮焼、本焼はマッフル型電気炉を使用し、アルミナるつぼに Au 板を引いた上で行った。合成手順は Fig.2-1-2 に示す。



### 2-1-3 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{P}_4\text{O}_{12}$ の同定と物性評価

合成した試料  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{P}_4\text{O}_{12}$  の同定には粉末 X 線回折測定(XRD)を用いて行った。測定には理学電気(株) ローターフレックス RU-200B 回転陰極型強力 X 線装置を用いた。この時の測定条件は  $\text{Cu-K}\alpha$  線( $\lambda_{\text{Cu}}=0.1542 \text{ nm}$ )、管電圧 40kV、管電流 200mA、測定角度  $10\text{-}80^\circ$  で行った。測定して得られた強度データは演算システム RINT2000 によりスムージング処理(単純移動平均法)、バックグラウンド除去(Sonneveld-Visser 法)、 $\text{K}\alpha_2$  除去、ピークサーチを行った。固相法で合成した  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{P}_4\text{O}_{12}$ 、およびゾルゲル法で合成した  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{P}_4\text{O}_{12}$  の XRD 測定結果を Fig. 2-1-3 に示す。Fig.2-1-3 より、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{P}_4\text{O}_{12}$  は副生成物が確認され、この固相法で合成することが出来なかった。しかし、ゾルゲル法で合成した  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{P}_4\text{O}_{12}$  は  $\text{LiTi}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  の reference と一致するため、単一相が得られることが分かった。

$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{P}_4\text{O}_{12}$  の物性評価には、Solartron(SI1260)を用いて交流インピーダンス法によりイオン伝導率を算出した。測定条件は、周波数  $10^6\text{--}0.1 \text{ Hz}$ 、振幅 10mV、温度  $25^\circ\text{C}$  で行った。測定のため、LTAP ペレットの両面に集電体として Au をスパッタリング(キャノンアネルバ製小型高周波スパッタリング装置)し、さらに Au 板により集電をとった。

25℃常温におけるインピーダンス測定の結果を Fig.2-1-3-2 に示す。固相法で合成した  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{P}_4\text{O}_{12}$  は  $\sigma = 1.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}^2$  と低いイオン導電率を示した。一方ゾルゲル法で合成した  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{P}_4\text{O}_{12}$  は  $\sigma = 1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}^2$  と高いイオン導電性を示した。これより、作製した  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{P}_4\text{O}_{12}$  はリチウム空気二次電池の作動温度である 60℃以上の条件下において、十分使用できるイオン導電性である。

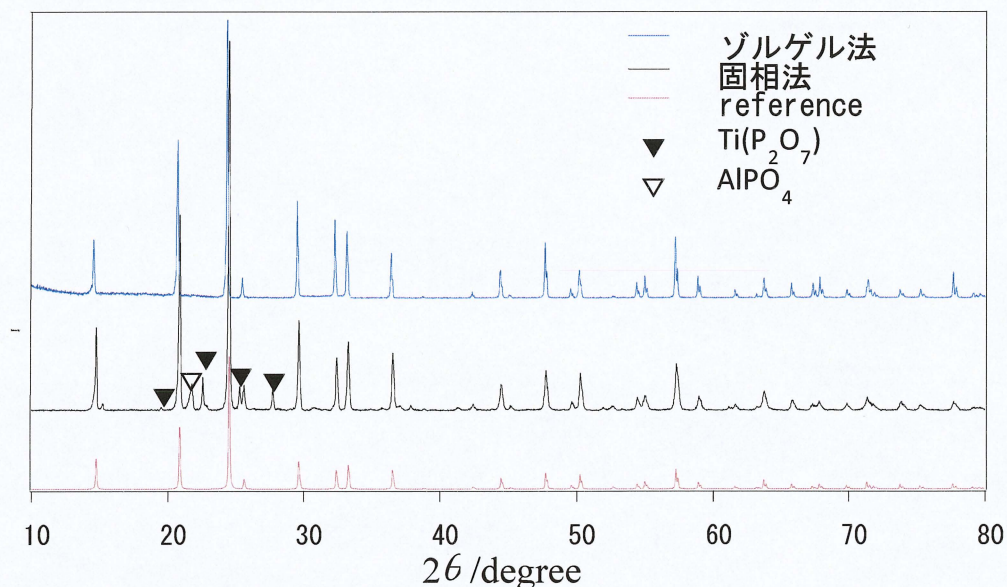


Fig.2-1-3-1 固相法及びゾルゲル法の XRD パターン

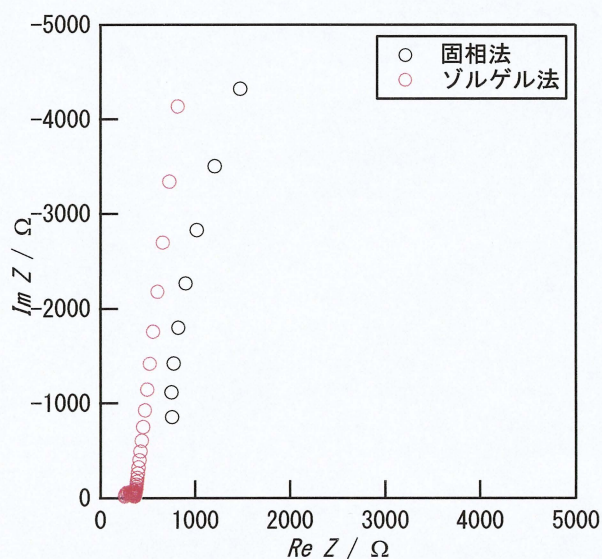


Fig.2-1-3-2 固相法及びゾルゲル法の 交流インピーダンス測定結果



#### 2-1-4 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{P}_4\text{O}_{12}$ の水溶液に対する安定性

リチウム空気二次電池の電解質に水溶液を用いることで様々な長所があることを示したが、水溶液系においては電池反応の進行 ( $2\text{Li} + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{LiOH}$ ) に従い、 $\text{LiOH}$  が生成する。従って、固体電解質  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{P}_4\text{O}_{12}$  (以下 LTAP とする) は強アルカリ水溶液中でも安定であることが求められる。LTAP の各種電解液中での安定性について確認した。

各種電解液にゾルゲル法で合成した LTAP ペレット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 1 週間とし、浸漬中は  $50^\circ\text{C}$  にて静置し、加速試験とした。浸漬後に、LTAP に付着している電解液を水で洗浄し、 $220^\circ\text{C}$  で減圧乾燥を行った。

LTAP の浸漬前後の XRD 測定結果を Fig.2-1-4-1, 2-1-4-3 に示す。また、LTAP の浸漬前後の交流インピーダンス測定結果を Fig.2-1-4-2, 2-1-4-4 に示す。

酸性水溶液 (0.1M  $\text{HCl}$ ) では LTAP の結晶構造の変化は見られなかったが、浸漬後のペレットから一部粉末が解離してしまった。これより、粒界抵抗が大幅に増加したと考えられる。塩基性水溶液 (1M  $\text{LiOH}$ ) では結晶構造が変化した。これより、塩基性水溶液では LTAP が分解してしまうことが分かった。また、中性水溶液の水、飽和硝酸リチウム水溶液、飽和塩化リチウム水溶液では LTAP の結晶構造の変化は見られなかった。水は酸性水溶液と同様に粒界抵抗が増加した。この結果から水の洗浄により、LTAP のペレットから粉末が物理的に解離するため、注意して洗浄する必要がある。そして、飽和硝酸リチウム水溶液、飽和塩化リチウム水溶液では抵抗値の変化が小さく安定であることが分かる。

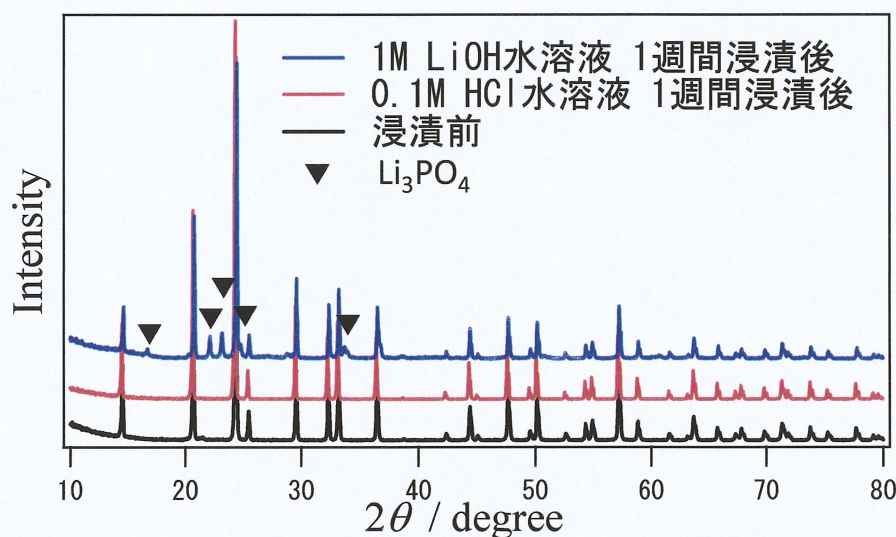


Fig.2-1-4-1 酸塩基溶液浸漬前後の XRD パターン



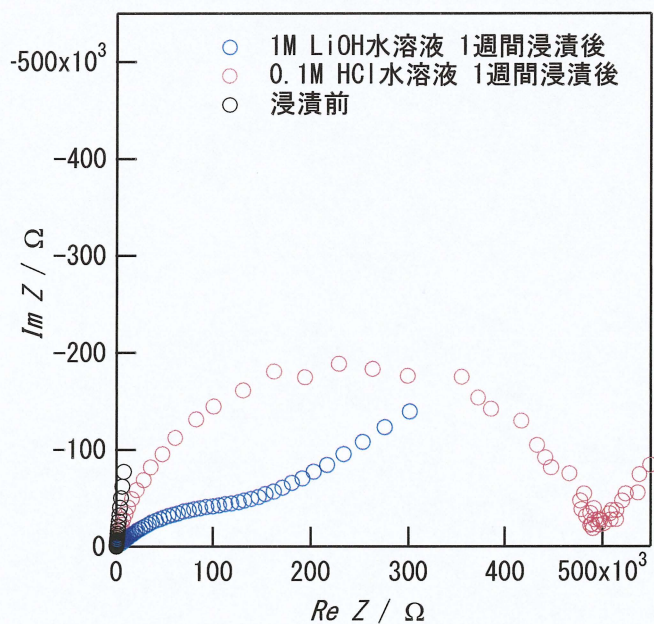


Fig.2-1-4-2 酸塩基溶液浸漬前後の交流インピーダンス測定結果

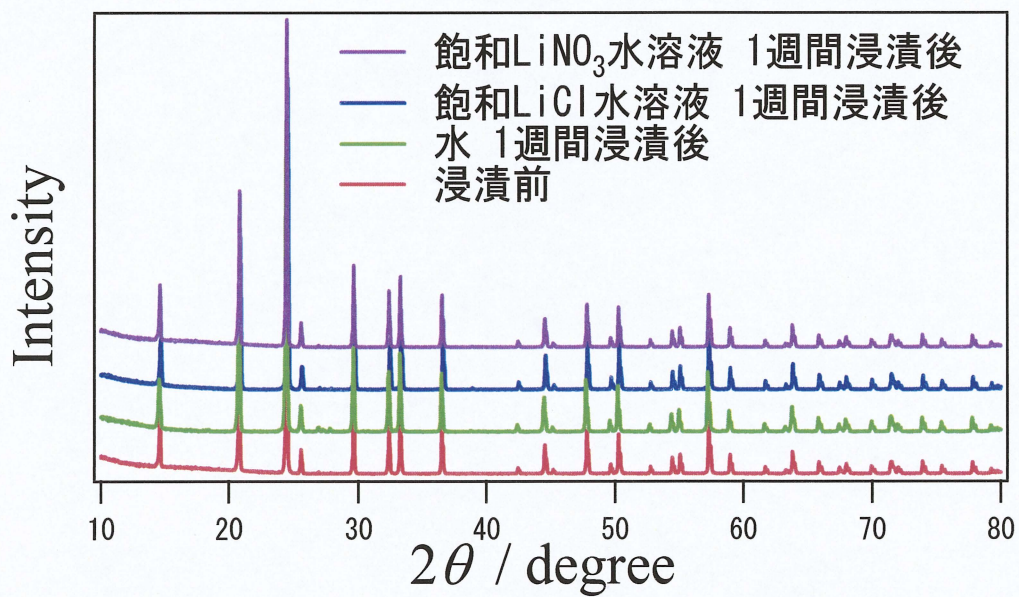


Fig.2-1-4-3 中性溶液浸漬前後の XRD パターン



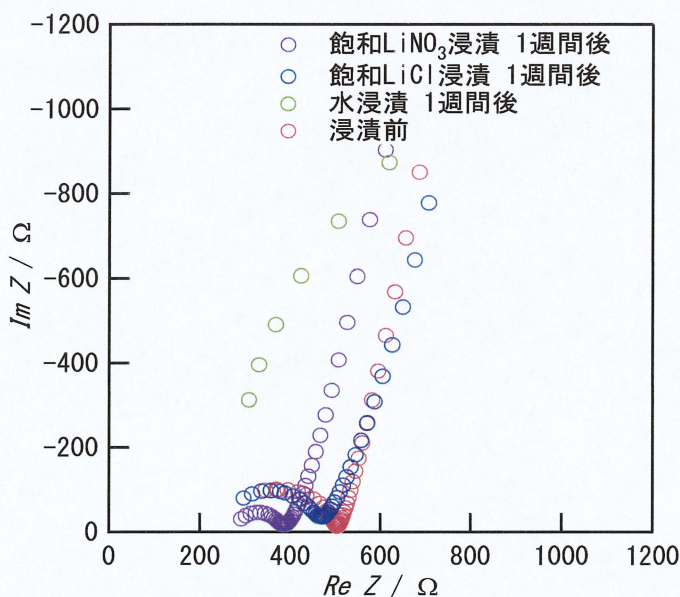


Fig.2-1-4-4 中性溶液浸漬前後の交流インピーダンス測定結果

下西 裕太(22 年度修士論文)はガラスセラミック  $\text{Li}_{1.55}\text{Ti}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}_{2.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_{12}$  (オハラ社製)の水溶液安定性について検討し、 $\text{LiOH}$  飽和溶液に  $\text{LiCl}$  を飽和させた水溶液中では、安定であることを報告しているため、ゾルゲル法で作成した LTAP の  $\text{LiOH}$ - $\text{LiCl}$  飽和水溶液中での安定性を検討した(Fig.2-1-4-5,2-1-4-6)。

ガラスセラミックス  $\text{Li}_{1.55}\text{Ti}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}_{2.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_{12}$  同様、飽和塩化リチウム水溶液に飽和量  $\text{LiOH}$  を加えた溶液での安定性が確認された。また、飽和硝酸リチウム水溶液に飽和量  $\text{LiOH}$  を加えた溶液に対しても安定であることが確認された。LTAP の浸漬前後の XRD 測定結果を Fig.2-1-4-7 に示す。また、LTAP の浸漬前後の交流インピーダンス測定結果を Fig.2-1-4-8 に示す。

これらの結果より、ゾルゲルで合成した LTAP はリチウム電極の保護膜としての適応性が確認できた。



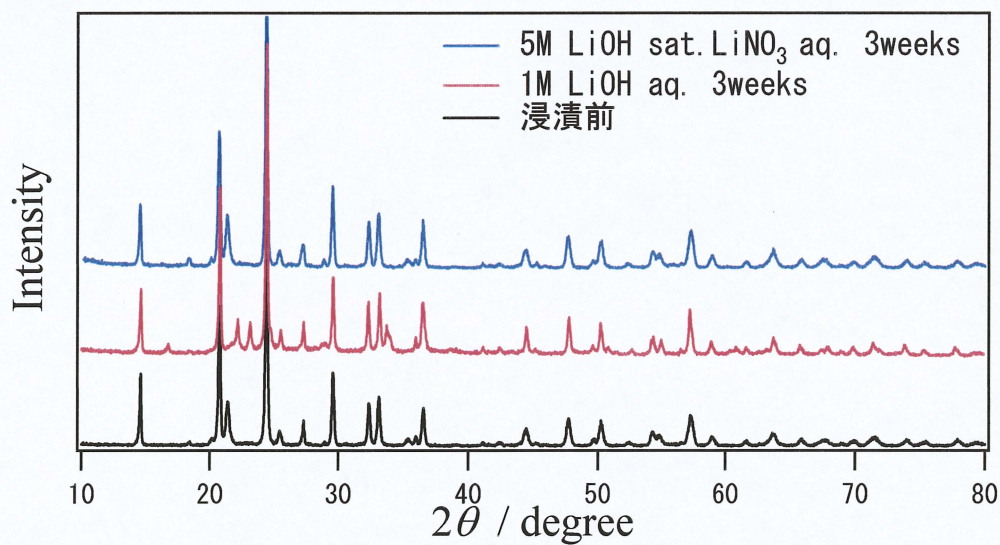


Fig.2-1-4-5  $\text{Li}_{1.55}\text{Ti}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}_{2.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_{12}$  浸漬前後の XRD パターン  
下西 雄太(22 年度修士論文)

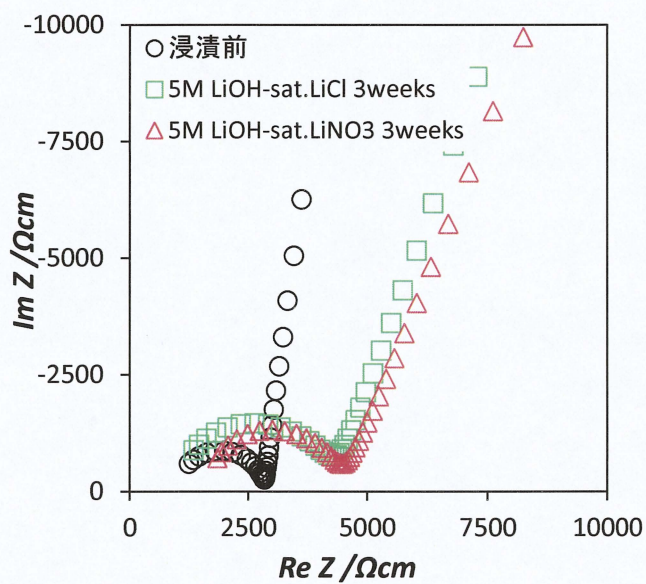


Fig.2-1-4-6  $\text{Li}_{1.55}\text{Ti}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}_{2.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_{12}$  浸漬前後のインピーダンス測定結果  
下西 雄太(22 年度修士論文)



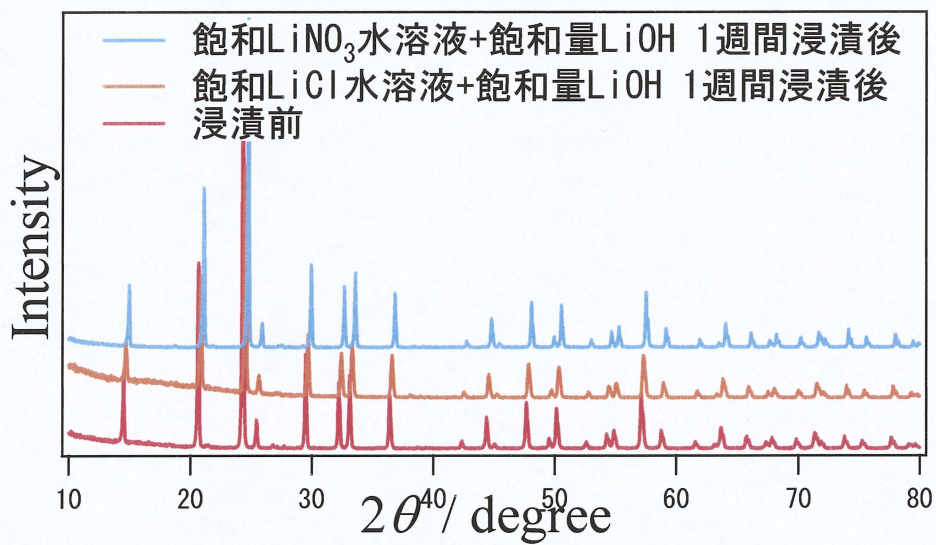


Fig.2-1-4-7 中性溶液に飽和量 LiOH を添加浸漬前後の XRD パターン

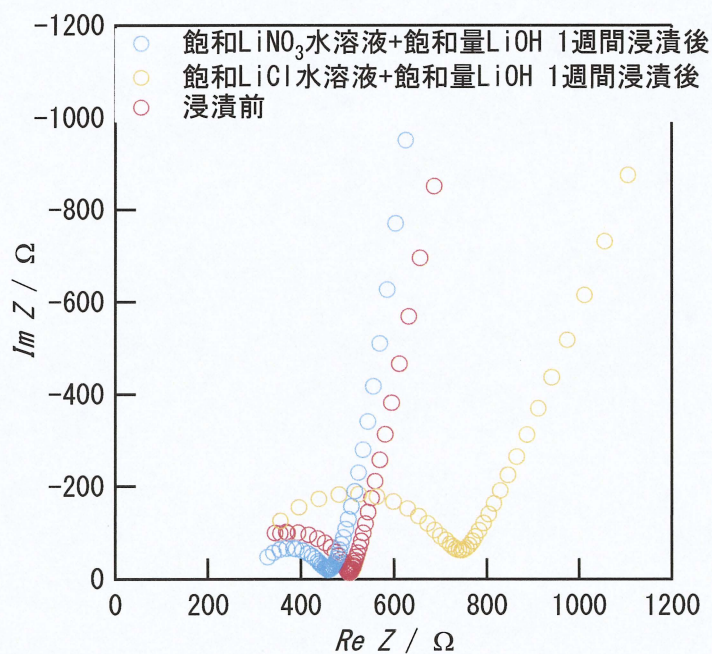


Fig.2-1-4-8 中性溶液に飽和量 LiOH を添加浸漬前後のインピーダンス測定結果

## 2-2 空気極

### 2-2-1 銀ナノ粒子の作製法

ここでは、銀ナノ粒子の作製方法を示す。 $\text{AgNO}_3$ ((株)ナカライテスク) 水溶液に還元剤となる  $\text{Na}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3)$  ((株)ナカライテスク) 水溶液を銀イオンの配位量を混合し、ホットスターラーで  $100^\circ\text{C}$  2 時間撹拌を行った。これより銀コロイドを得た。さらに、24 時間室温で乾燥させて銀粒子を作製した。 $\text{AgNO}_3$  1mM、20mM に対し、銀イオンの配位量分(3 倍)にそれぞれ  $\text{Na}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3)$  18mM、141mM を添加した。合成手順は Fig.2-2-1 に示す。

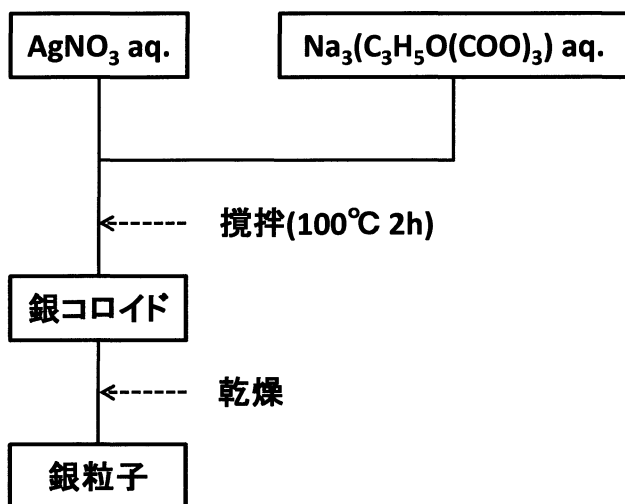


Fig.2-2-1 銀ナノ粒子作製フローチャート

### 2-2-2 銀ナノ粒子のサイズ調査

空気極触媒となる銀粒子の微粒子化は、触媒反応活性点を大きくできるため非常に重要である。

作製した銀コロイドは  $\text{AgNO}_3$  水溶液 1mM で作製したものは緑がかった乳白色、20mM で作製したものは茶色となった。

作製した溶液が銀コロイドであるかを確認するため、吸光度測定を行った。吸光度測定には紫外可視分光光度計(JASCO V-570)を使用した。この時の測定条件は、走査速度  $400 \text{ nm/min}$ 、測定波長  $200\text{--}1200 \text{ nm}$  で行った。測定用のセルは石英ガラスセルを用いた。



吸光度測定結果を Fig.2-2-2 に示す。1mM、20mM のどちらも  $\lambda_{\max} = 430\text{nm}$  に銀コロイド特有のピークを確認できた。

作製した銀粒子の大きさを確認するため、走査電子顕微鏡(scanning electron microscope, SEM)による観察を行った。(株)日立製作所製走査型電子顕微鏡 S-4800 を使用した。SEM 観察のためガラス板の上で 24 時間乾燥させ、吸着性を高めるため減圧乾燥を室温で 3 時間行った。そして、試料とガラス板との間に Ag ペーストを塗布することで導電性を確保した。

SEM 観察結果を Table.2-2-2 に示す。AgNO<sub>3</sub> 水溶液 1mM で約 150nm の銀ナノ粒子を確認できました。AgNO<sub>3</sub> 水溶液 20mM で約 1-3 $\mu\text{m}$  の円盤状の銀粒子を確認した。

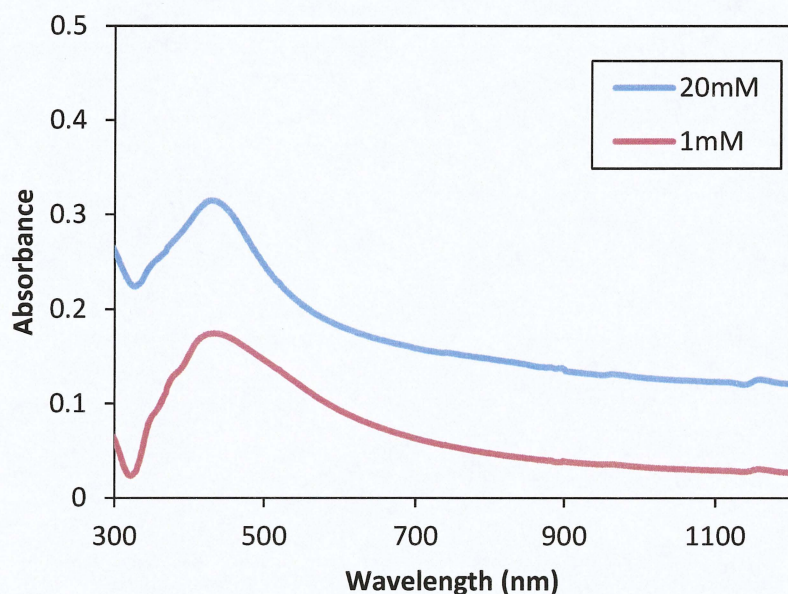


Fig.2-2-2 吸光度測定

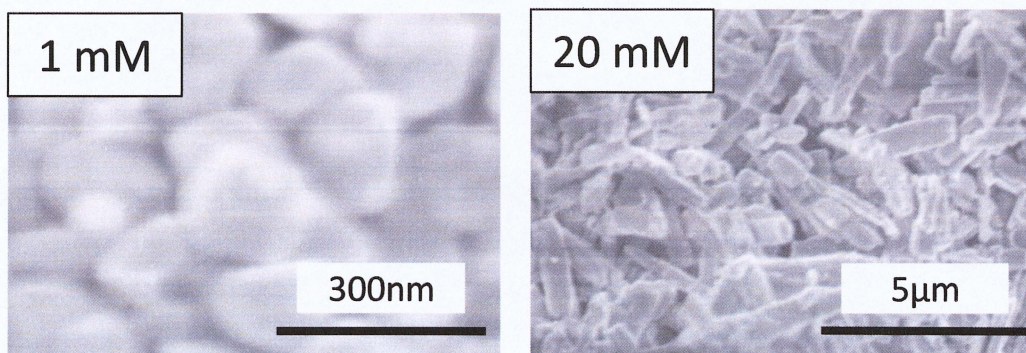


Fig. 2-2-2 銀微粒子の SEM 観察

### 2-2-3 炭素電極への銀担持(1)

前節で確認した銀微粒子作成法を用い、粒子径が小さく高表面積であり、材料自体に触媒活性があり、触媒を高分散担持できるカーボンプラックの一種であるケッチェンプラック(KB EC-600JD)上への銀微粒子の担持を試みた。KBを0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で超音波分散表面処理したのち、 $\text{AgNO}_3$ を加え $\text{Ag}^+$ をKB上に化学吸着させた後、 $\text{Na}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3)$ によりAgを還元させてKB表面に析出させることを検討した。硝酸銀水溶液(1mM)と硫酸処理したKB( $\text{KB}_{\text{acid}}$ )を分散させた溶液に $\text{Na}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3)$ 溶液(18mM)を添加したのち吸引濾過して得られた銀担持KBを60℃で乾燥させて目的の試料を得た。

KBへの銀の担持状態はSEM観察により行った。 $\text{KB}_{\text{acid}}$ 、 $\text{KB}_{\text{acid}}+\text{Ag}(0.33\text{mg/ml})$ 、 $\text{KB}_{\text{acid}}+\text{Ag}(0.03\text{mg/ml})$ のSEM観察結果をFig.2-2-3aに示した。 $\text{KB}_{\text{acid}}+\text{Ag}(0.33\text{mg/ml})$ は $\text{KB}_{\text{acid}}$ と違いが見受けられず、銀の析出を確認できなかった。これは、 $\text{KB}_{\text{acid}}+\text{Ag}(0.33\text{mg/ml})$ 混合溶液が乳白色にならないことから、KBがAg粒子形成を阻害する原因となると考えられる。 $\text{KB}_{\text{acid}}+\text{Ag}(0.03\text{mg/ml})$ 混合溶液が乳白色となり、銀の析出を確認できた。さらに、堀場製作所製エネルギー分散型X線分析装置(EDX)を用いて、元素分布マッピングを行った。EDXでの確認結果をFig.2-2-3bに示す。これより、SEMで確認した白い粒状のものが銀と同定できた。しかし、SEM観察より銀の担持量が少ないことから、KBがあることで還元されにくいと考えられる。



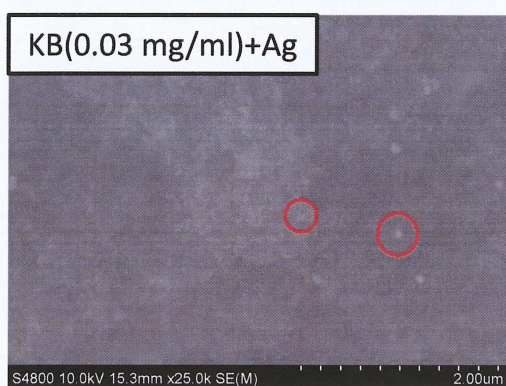
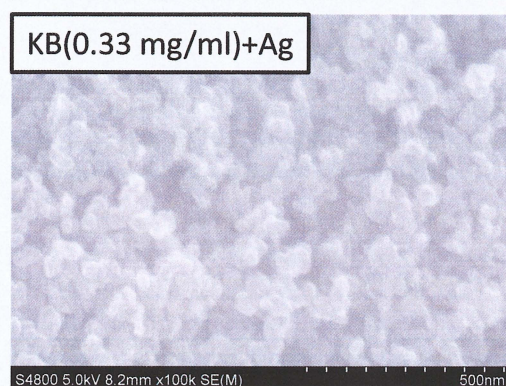
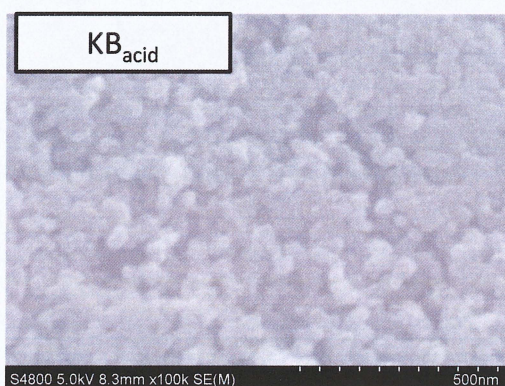
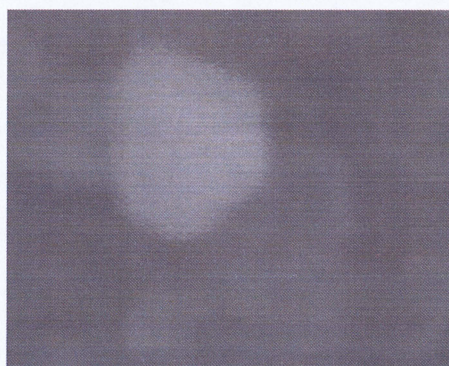


Fig .2-2-3a SEM 像



電子顕微鏡像 1



Ag La1

Fig .2-2-3b KB(0.03mg/ml)+Ag の銀粒子確認のための SEM 及び EDX 像

#### 2-2-4 炭素電極への銀粒子の担持

2-2-3 の炭素電極への銀担持法では、KB へ担持できる銀の量が少なかった。そこで、作製方法を大幅に変更して、KB への銀担持量の増加を目指した。

水(15ml)に KB(0.8g)を超音波分散(超音波洗浄器, (株)エスエヌディー)を用い分散し、 $\text{AgNO}_3$  水溶液(0.15M)と混合し、攪拌した。そこに  $\text{NaOH}$ (0.1M)を 1ml 徐々に滴下して、1 時間エージングを行い、乳白色の KB+Ag 分散液を得た。KB+Ag 分散液から固相を遠心分離機(AS ONE, ミクロ遠心機 MCD-2000)を用いて分離した。この時の測定条件、測定方法を以下に示す。KB+Ag 分散液をマイクロチューブに入れ、遠心分離(8000rpm 10 分)を行い、マイクロピペットで上澄み液を除去した後に、同量の水を加え、ボルテックスミキサー(Scientific Industries, VORTEX-GENIE 2)でペレットを砕いた。この遠心分離操作を 2 回行った。その後、遠心分離をして上澄み液を除去し、恒温槽で乾燥(50℃)させた。さらに減圧乾燥器(AS ONE, VACUUM OVEN AVO-250N)で減圧乾燥(100℃ 5 時間)を行い目的の試料を得た。作製手順を Fig.2-2-4a に示す。

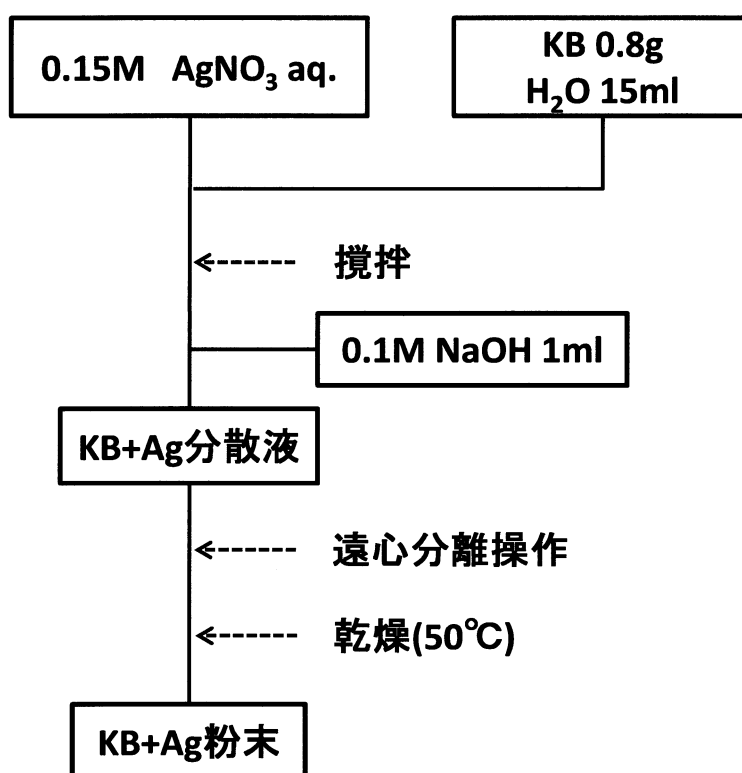


Fig.2-2-4a 銀担持炭素電極作製フローチャート



試料の同定は XRD 測定により行った。XRD 測定結果を Fig.2-2-4b に示す。これより、KB に銀が十分担持されていることが確認できた。

また、試料中の銀の粒子サイズと分散度の確認を SEM 観察により行った。今回は銀の確認のために反射電子線を照射して確認した。SEM 観察結果を Fig.2-2-4c に示す。これより、銀のサイズが疎らではあるがナノオーダーで得ることができ、十分に分散されていることが確認できた。

さらに、KB と Ag の重量比を測定するため高温処理(700℃ 3 時間)を行った。高温処理前(KB+Ag)と後(Ag)の重量から、KB:Ag = 6:1 となった。なお、Ag は高温酸素雰囲気下で一部  $\text{Ag}_2\text{O}$  に変化してしまうため、簡易的な比較となる。

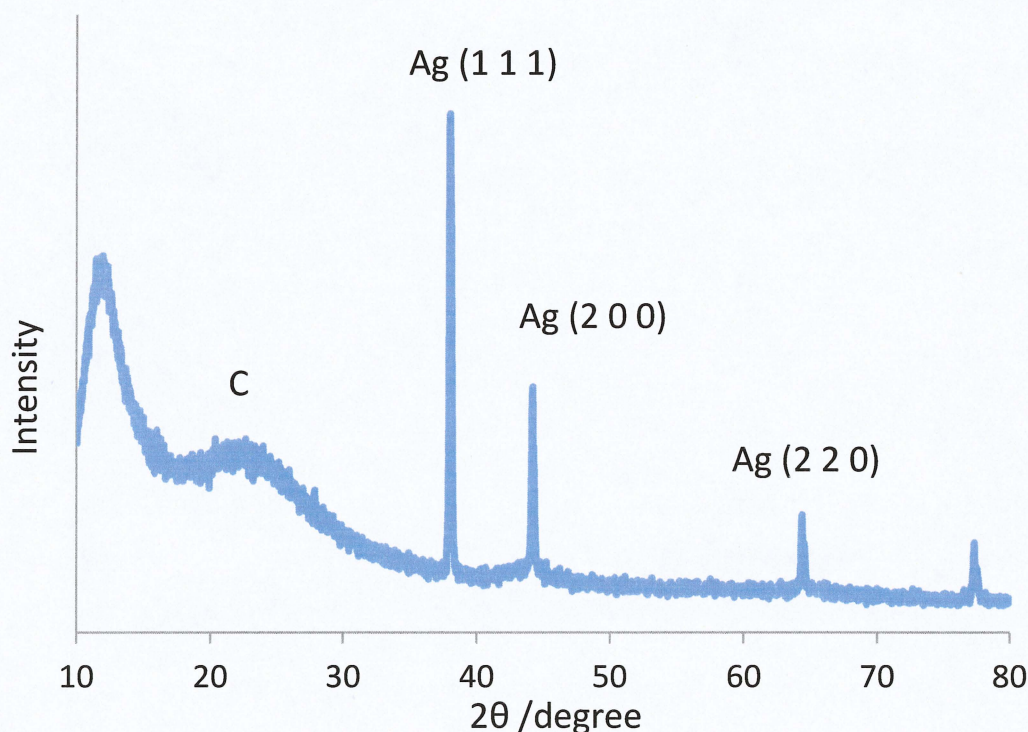


Fig.2-2-4b 銀担持炭素電極の XRD 図



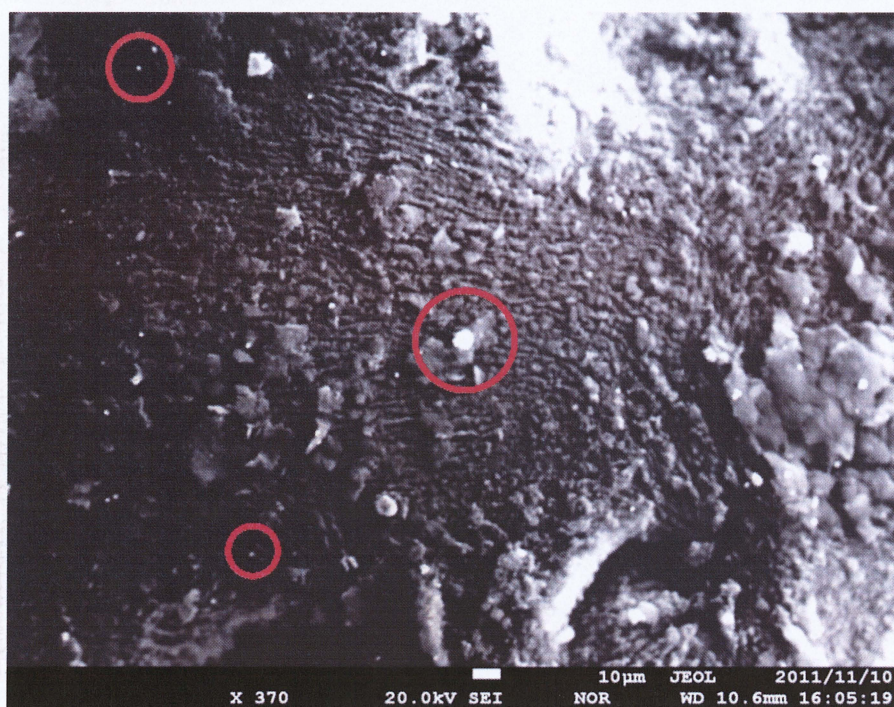


Fig. 2-2-4c 銀担持炭素電極の SEM 観察

#### 2-2-5 銀触媒空気極の作製

2-2-4 で作製した KB+Ag 粉末試料を用いて空気極(反応層)を作製した。KB+Ag 粉末と結着剤となる PTFE 分散液(水に対して 5%希釈)を 85:15 の重量比で混合した。混合には超音波分散機を用いた。少量の水を加え、OUTPUT 4 で 40 分水に馴染むまで分散させた。これを恒温槽で 100℃乾燥を行い、反応層粉末を得た。この粉末を 12φに切り抜いた Ti メッシュ(ニラコ,チタン 100mesh)にペレッターを用いて 32MPa で圧着させ、ペレッターに入れたまま恒温槽で 360℃ 1 時間温めてヒートプレス (64MPa) を行い、1 時間空気中で冷熱させて、反応層を作製した。反応層作製方法を Fig.2-2-5a に示す。

測定用セルは三極式セルを用いた。スクリーカップ(マルエム)の蓋に電極用に日立工機製電動ドリル(B 6S)を用いて 6.5mm、6.5mm、1.5mm の 3 つの穴を開けた。

作用極となる空気極は外部の空気が入り出りできるよう L 字型のプラスチックを用いた。反応層とガス拡散層(12φ)を重ね合わせ、ニッケル線で集電を取った。ここでニッケル線は電解液と反応するため接触は防いだ。L 字型のプラスチックとスクリーカップの接続部にはガラス棒(外径 10mm、長さ 60mm)を使用した。



参照極には水銀・酸化水銀電極(インターケミ, アルカリ参照電極 Hg/HgO)を用いた。対極には白金黒を用いた。白金黒は、抵抗が小さく反応面積が広いいため、作用極の性質を見ることに適していると考え使用した。白金黒の作成方法は、電気化学反応を用いて行った。電極として白金板(1×1 cm)と白金線(10mm)をスポット溶接したものを 2 つ用意した。電解液として、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6(1\text{g})$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}(10\text{mg})$ 、水(30ml)を混合したものを用いた。電極と電解液で 2 極式セルを作製し、電流 60mA を 5・10 分流した。その後、電極を水洗い、 $\text{H}_2\text{SO}_4(0.1\text{M})$ で洗浄、水洗いを行い、白金黒を作製した。

電解液には飽和  $\text{LiNO}_3$  水溶液に飽和量の  $\text{LiOH}$  を溶解させたもの(sat. $\text{LiNO}_3$  aq. + sat. $\text{LiOH}$ )を用いた。水系リチウム空気電池での電極反応は、下記に示すように、反応の進行に伴い  $\text{LiOH}$  が生成するが、前章で検討した L T A P はアルカリ溶液中では分解するので、その分解を抑制するために  $\text{LiNO}_3$  を飽和量添加した。

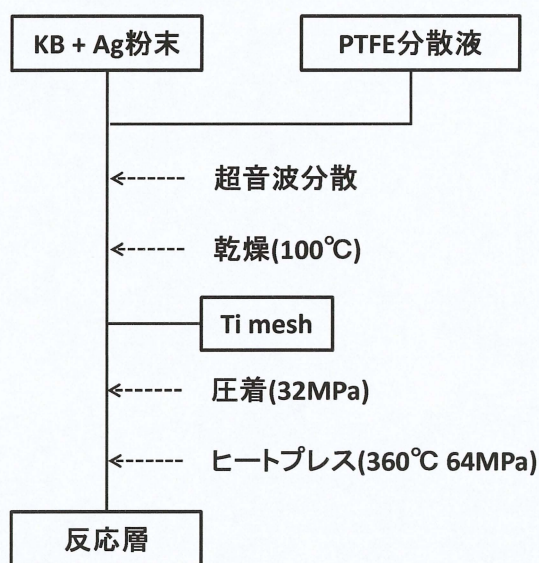


Fig.2-2-5a 反応層作製フローチャート

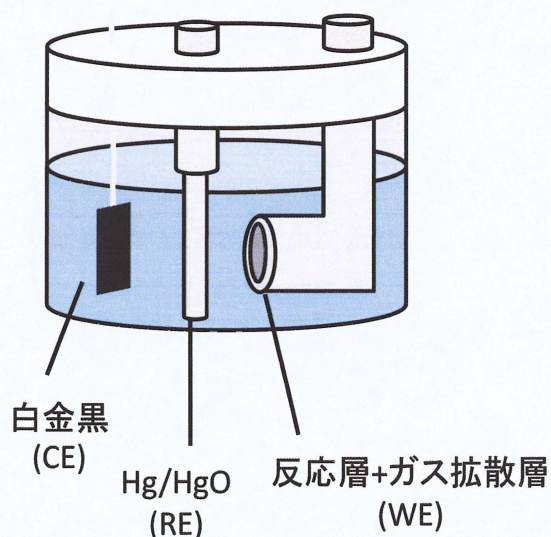


Fig.2-2-5b 空気極評価用三極式セル

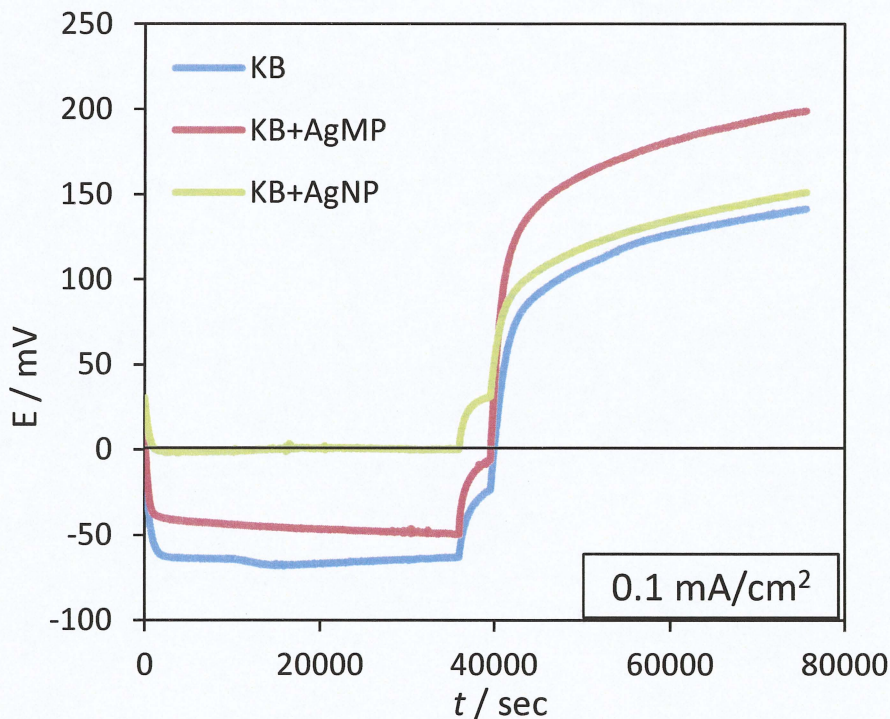


## 2-2-6 銀触媒空気極の分極特性

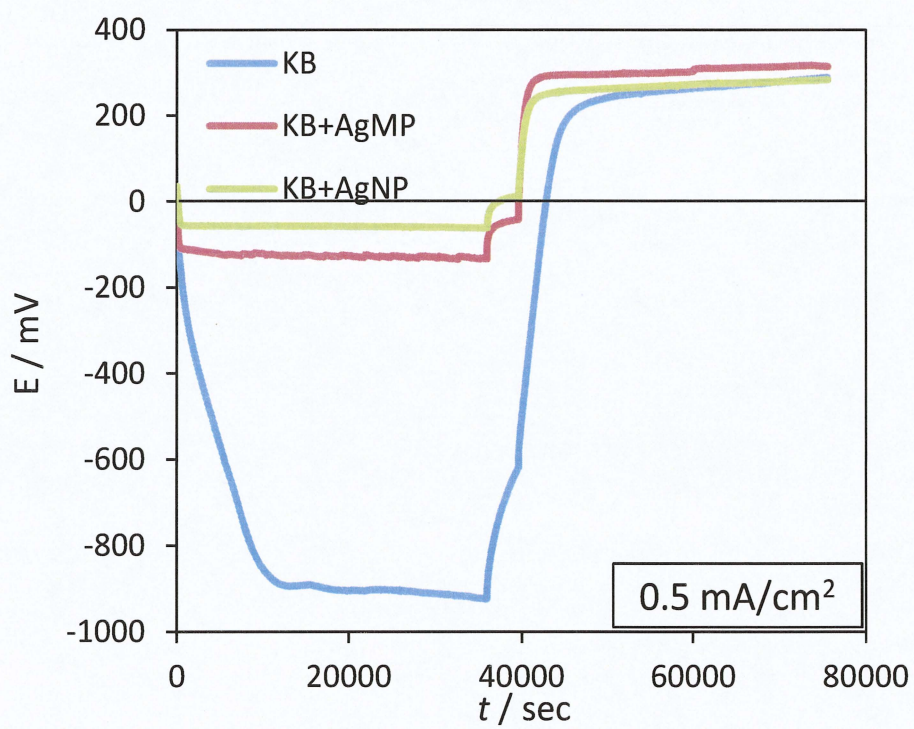
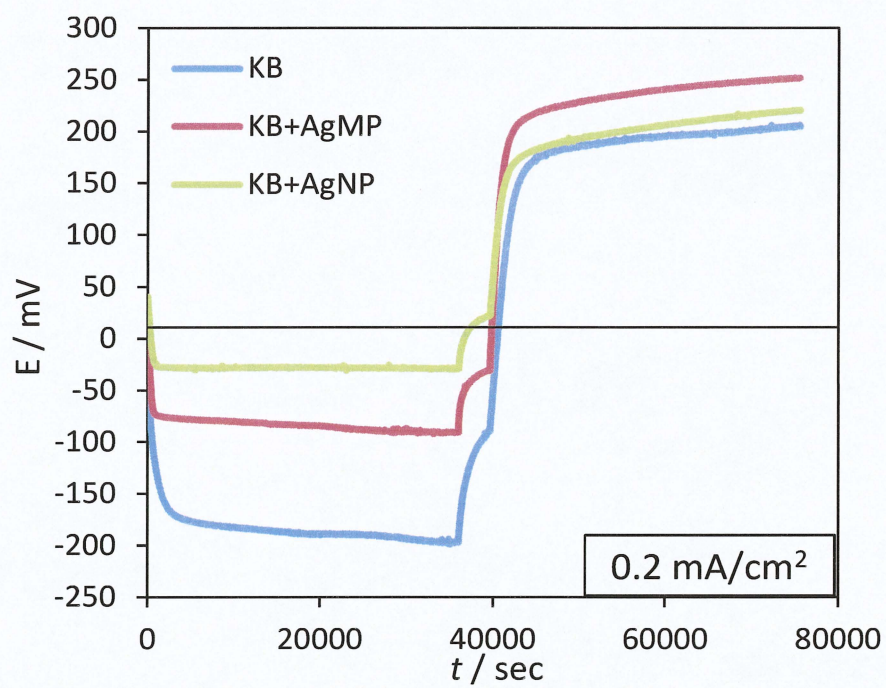
2-2-5 で作製した銀触媒空気極(KB+AgNP)の特性の比較には、定電流充分極特性を調べた。比較として、反応層に銀を添加しない KB (KB 85%, PTFE 15%) と、銀(ナカライテスク, 粒径  $1\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$ )と KB との混合物(KB 55%, Ag 30%, PTFE 15%)を用いた。こちらの反応層を、KB、KB+AgMP と記す。

電流密度  $0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0\text{ mA/cm}^2$  で測定した。各電流密度で放電 10 時間、休止 1 時間、充電 10 時間を行った。分極測定結果を Fig.2-2-6 に示す。

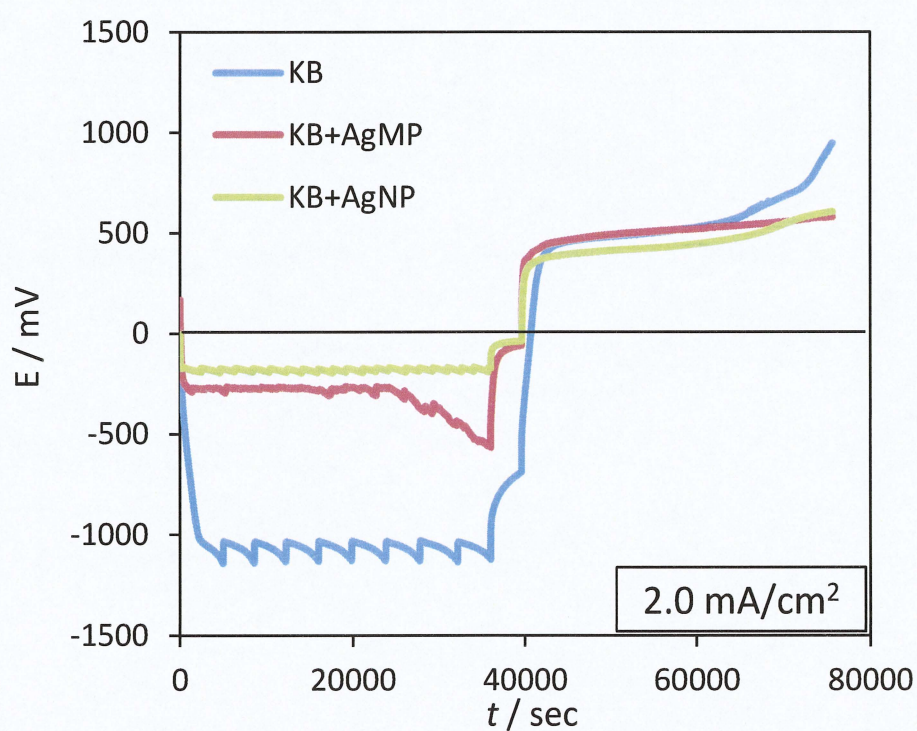
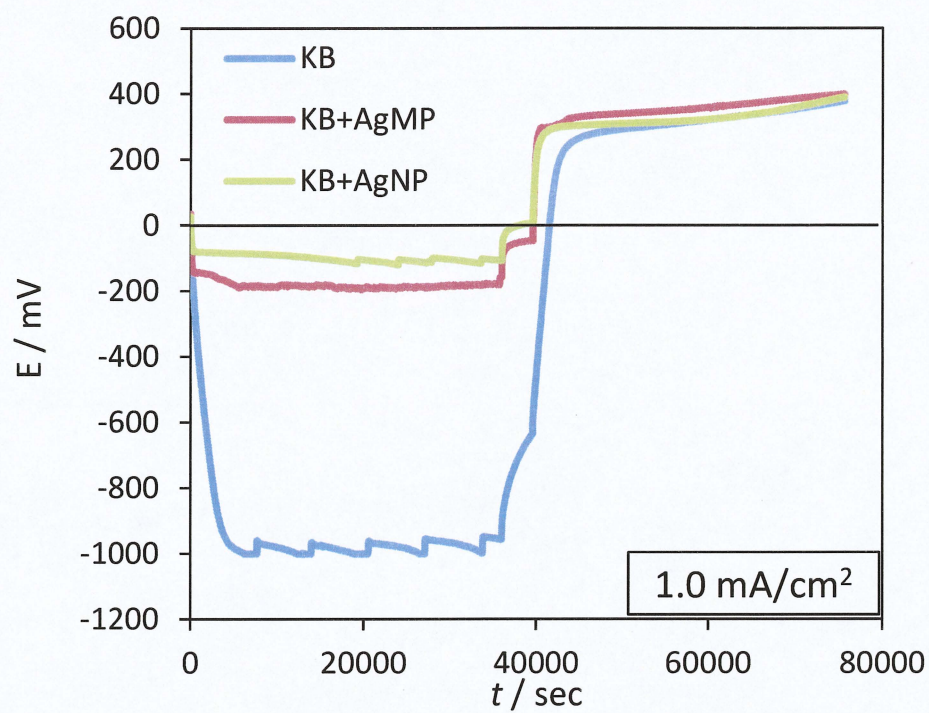
$0.1\text{--}2\text{ mA/cm}^2$  において KB、KB+AgMP に対し KB+AgNP 空気極の過電圧の減少を確認できた。これより、KB への銀の添加によって触媒能を有すること、銀の粒子径を小さくすることで、反応活性面積が大きくなり、触媒能の向上が確認できた。特に、酸素酸化触媒特性の向上が伺えた。













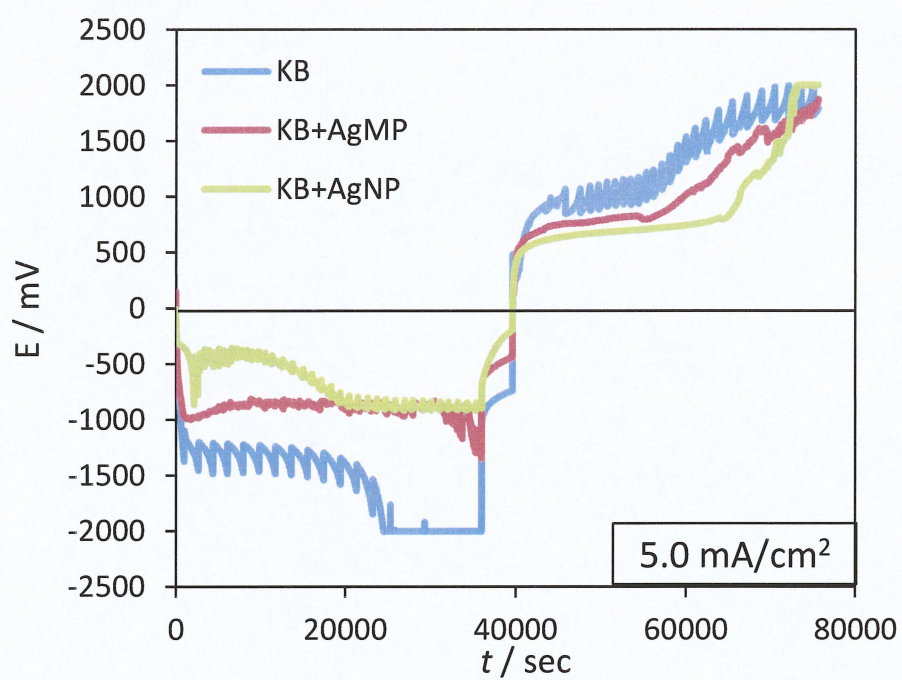


Fig.2-2-6 銀触媒空気極の分極特性の比較

## 3. 結論



・ゾルゲル法で作成した  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{P}_4\text{O}_{12}$  は室温で  $\sigma = 1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}^2$  と高いイオン導電率を示した。

・ $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{P}_4\text{O}_{12}$  は飽和塩化リチウム、飽和硝酸リチウムに飽和量水酸化リチウムを加えた水溶液に安定であることが確認できた。水溶液系のリチウム空気二次電池の固体電解質として利用に期待できる。

・カーボンブラック (KB) に銀微粒子を担持することにより、 $0.1 \sim 2 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度範囲で飽和硝酸リチウムに飽和量水酸化リチウムを加えた水溶液中で酸素還元に対する優れた触媒特性を示した。

以上の結果より、水に安定なりチウムイオン導電性固体電解質 L T A P で被覆したりチウム金属負極、飽和硝酸リチウムに飽和量水酸化リチウムを加えた水溶液系電解質、銀担持カーボンブラック空気極を用いることにより、優れたリチウム空気二次電池の開発の可能性が期待できる。

## 4. 付録



#### 4-1 固相法

固相法(セラミックス法)は、酸化物、炭酸塩、硝酸塩などの粉末原料を所定の組成となるように秤量、混合した後、熱処理を行って試料を合成する方法である。原料には大気中で安定であり、かつ熱処理によって容易に酸化物になるものを用いる。おもに単純酸化物を原料として用いる事が多いが、アルカリ金属系のように空気中では酸化物が不安定な元素については、空気中で安定な炭酸塩や硝酸塩が原料として用いられる。また、希土類酸化物のように空気中の水蒸気を吸いやすいものなどは秤量前に試薬を熱処理しておく必要がある。

所定の組成になるように試料を秤量した後、乳鉢あるいはボールミルを用いて原料が十分に均質になるように混合する。混合は乾式、湿式とあるが混合性が良好な湿式混合を行うことが望ましい。この混合された原料を一軸プレスあるいは静水圧プレスを用いて圧粉し、粉末同士の密着性を上げて成型体を作製する。この成型体を焼成して試料の合成を行う。

反応を進行させるためには、焼成時間の延長と短時間の焼成後、再粉砕によって新たな界面を作り、さらに仮焼成を繰り返す方法がある。しかし、一般に用いられる粉末は約  $1\mu\text{m}$  から数  $10\mu\text{m}$  であり、この粉末粒径程度の拡散距離には、数 10 時間から数 100 時間程度の時間が必要となる。さらに、試料全体の均質化には、より以上に時間が必要であると考えられることから、焼成時間を延長して反応を進行させるより、数時間の焼成を行った後、試料を粉砕することによって新しい界面をつくりだし、再び焼成によって反応を進行させた方が効率的であることが多い。

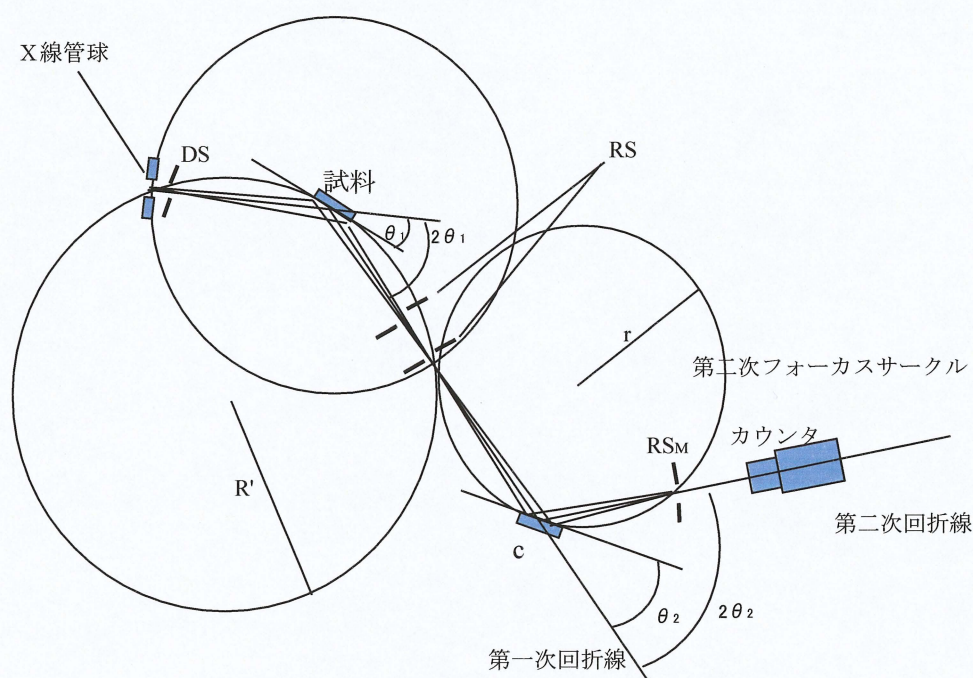
#### 4-2 ゼルゲル法

ゾル・ゲル法はガラスやセラミックスを作製する比較的新しい方法である。一般的なガラスの作製法(熔融法)は  $1000^{\circ}\text{C}$  を越える高温において原料を熔融し、急激に冷却することで再固化させる。ファインセラミックスもまた粉体を  $1000^{\circ}\text{C}$  を越える高温で焼結(粉体焼結)する事により得る。これに対してゾル・ゲル法では溶液から出発し、加水分解、縮重合などの化学反応を経てゲル(ゼリー状の固体)を作製し、熱処理をすることにより内部に残された溶媒を取り除き、さらに緻密化を促進させることによりガラスやセラミックスを得る。この為、他の方法と比較して低温で容易に作製することが可能となる。

### 4-3 X線回折測定

測定には理学電気(株) ローターフレックス RU-200B 回転陰極型強力 X 線装置(最大出力 12 kW;60 kV-200 mA)を用いた。この時の測定条件は Table4-2-1 に示し、また、この X 線回折測定の光学系のシステムの簡単な図を Fig.4-2-1 に示す。

測定して得られた強度データは演算システム RINT2000 によりスムージング処理(単純移動平均法)、バックグラウンド除去(Sonneveld-Visser 法)、 $K\alpha_2$  除去、ピークサーチを行った。



- $\theta_1$  : 試料の回転角
- $\theta_2$  : 結晶の回転角
- $R'$  : 第一次フォーカスサークルの半径
- $r$  : 第二次フォーカスサークルの半径
- DS : ゴニオメータ ダイバージェントスリット
- RS : ゴニオメータ レシービングスリット
- $RS_M$  : モノクロメータ レシービングスリット
- C : 湾曲単結晶 (単結晶グラフアイト)

Fig. 4-2-1 X線回折測定システム



Tale 4-2-1 X 線回折測定 の条件

X 線源	CuK $\alpha$
管電圧	40 kV
管電流	200 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°
スキッターリングスリット (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	5° /min
サンプリング幅	0.02° 連続スキャン

#### 4-4 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( $\leq 10 \text{ mV}$ )を乗せ、周波数を  $100 \text{ kHz}$  程度から $\sim 1 \text{ MHz}$  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。

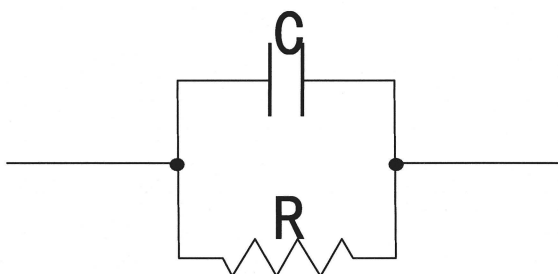


図 5-4 等価回路 R：電極反応抵抗，C：電解質/電極間の二重層容量

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

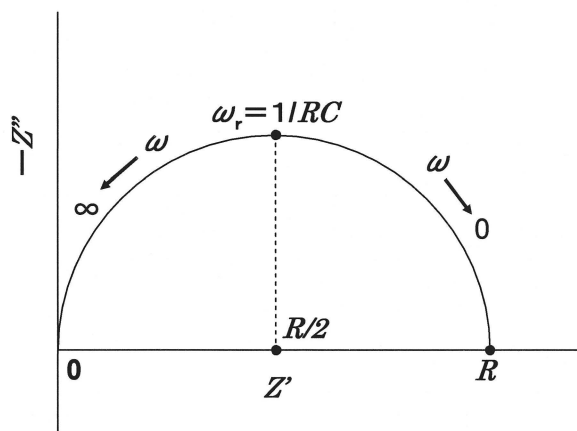


図 5-5 複素平面表示



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、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ostat/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  $10^6 \sim 0.1$  Hz
- ・振幅 10 mV
- ・温度  $20 \sim 80^\circ\text{C}$  を  $10^\circ\text{C}$  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。

#### 4-5 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。

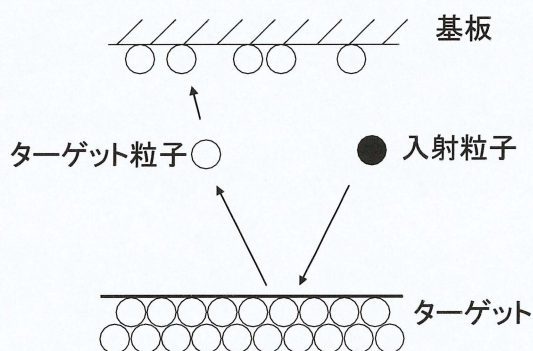
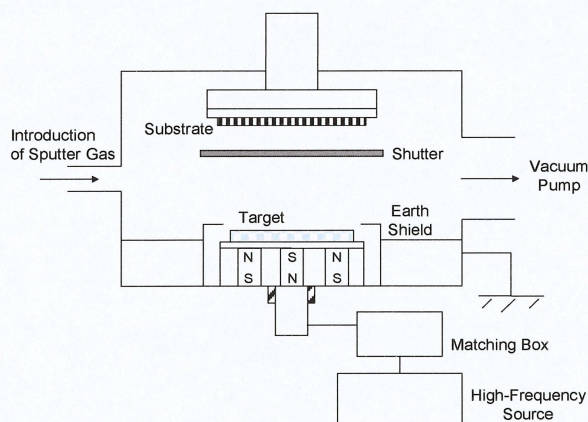


図 5-6 スパッタ現象のイメージ図



#### <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



#### 4-6 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。

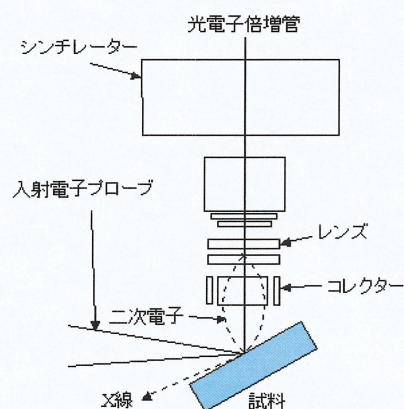


図 5-3 電子顕微鏡の原理図

#### 4-7 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。

## 参考文献

1. 長谷川 聡、三重大学博士前期課程論文、平成 20 年度
2. 下西 雄太、三重大学博士前期課程論文、平成 22 年度
3. 林 政彦、正代 尊久、Electrochemical Society of Japan, Volume 78 No.6, June 2010, Pages 529-539
4. 電池革新が拓く 次世代電源, 株式会社 エヌ・ティー・エス
5. 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
6. Xiaoxiong Xu, Zhaoyin Wen, Jianguo Wu, Xuelin Yang, Solid State Ionics, Volume 178, Issues 1-2, 31 January 2007, Pages 29-34
7. T.Wang, M.Kaempgen, P.Nopphawan, G. Wee, S.Mhaisalkar, M.Srinivasan, Journal of Power Sources, Volume195,18 January 2010, Pages 4350-4355



## 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。

理事長の武田先生には、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。 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{P}_4\text{O}_{12}$  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、 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{P}_4\text{O}_{12}$  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分極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、学会発表などを通して、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。研究と共に学会発表や英語の指導の面倒を見て頂いたことで、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。

特任教授の堀場先生には、電池化学の幅広い知見を教えて頂きました。卒業間近に聴講した講演では電池から社会について教えて頂き有難うございました。

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。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。

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、ご指導頂き、有難うございました。

大隈さんには、電気化学やセルの作成方法など、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。

上地さんには、触媒化学において、ご指導いただき有難うございました。特に実験器具の使用方法を細かく教えて頂いたことで、日々の確認作業を怠らずに行うことが出来ました。

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 24 年 3 月