

学 位 論 文 の 要 旨

専攻名	材料科学 専攻	ふりがな 氏 名	すずき ようすけ 鈴木 洋介	印
学位論文題目 全固体リチウム酸素電池の正極反応の研究 (Electrochemical studies of oxygen electrode in all solid state lithium-oxygen batteries)				
<p>リチウムイオン電池は、実用化されている数ある電池の中でもエネルギー密度が高い電池である。しかし、昨今のエネルギーマネジメントに対する需要の増大に伴い、よりエネルギー密度が高い電池が要求されるようになってきている。リチウム酸素電池は、正極活物質に大気中の酸素を利用することから、従来のリチウムイオン電池に比べ 10 倍の理論容量を持つ。酸素電池はそのエネルギー密度の高さから、モバイル用や車載用への適用が期待されている。リチウムイオン電池、リチウム酸素電池には電解質として有機電解液が用いられているが、有機電解液は液漏れや、燃焼など、安全性について懸念がある。これに対して、酸化物固体電解質を用いた電池は、燃焼することもなく安全である。高いエネルギー密度を持つリチウム酸素電池について、より高い安全性、信頼性を持つ全固体型の酸素電池を研究した。</p> <p>本研究では、次々世代電池として期待される全固体型リチウム酸素電池のモデル電池を作製し、その基礎的知見を得ることを目的とする。固相/気相で形成される三相界面は、これまでに報告されている液系酸素電池とは異なるため、界面反応に関する基礎的研究に注力する。また、全固体型リチウム酸素電池に必要とされる固体電解質についても合わせて研究を行った。</p> <p>酸化物固体電解質 LATP 上に Pt をライン状に形成することによって、正極として Pt/固体電解質/酸素からなる反応場を形成し、Li イオンと酸素との反応について調査した。放電において、放電は 3 相界面以外でも継続的に進行し、放電生成物は Li_2O_2 であることが分かった。これは、リチウム酸素電池の放電生成物である Li_2O_2 は電子伝導性とイオン伝導性を持つことから、反応生成物を通じて放電反応が継続すると考えられる。この空気電池は $1 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ の電流密度において、放電電圧 2.4V と非常に過電圧が大きい。</p>				

ふりがな 氏 名	すずき ようすけ 鈴木 洋介	印
-------------	-------------------	---

固体電解質を用いる際に課題となる反応場の体積の減少を補う目的で、反応雰囲気である酸素を加湿し、反応性の向上を図った。加湿によって OER, ORR の過電圧の大幅な低減が可能となった。加湿酸素下での充電可能な容量は 60 、100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度にて 0.075mAh であった (Pt 重量当たりでは 1750mAh g^{-1})。

全固体リチウム酸素電池は、反応の基点となる生成物が生成されることによって、継続的な反応が進行する。これは、空気極における触媒量を大幅に低減できる可能性を示唆しており、より高いエネルギー密度を実現する可能性を持った電池といえる。さらに、反応雰囲気である酸素の加湿によって、液系に匹敵するほどの性能を得ることができる。固体電解質の利用による高い安全性と、1000Wh/L を超える容量を両立した固体型リチウム酸素電池の実現可能性を示した。

さらに、本研究の全固体空気電池開発において、固体電解質として LATP を用いたが、LATP はリチウム金属に対して不安定で、負極側に保護層としてポリマー電解質を用いている。固体電解質のうち、最近 Weppner の研究グループにより報告された、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ は室温で比較的高い伝導度 ($3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) を持つ材料として、着目されている。この材料は、金属 Li に接触させた場合においても化学的に安定であり、電池の充放電条件では電気化学的にも安定であると報告されている。しかしながら LLZ は緻密性が低く、空気電池用に使用する際には、酸素ガスの通過、やリチウムデンドライドの発生などの課題があった。

本研究では、リチウム酸素電池におけるリチウム金属利用を目的として、LLZ の緻密化を行った。固相法により作製した Al を 1.0wt% ドープした LLZ 焼結体の HIP 処理による緻密化を試みた。焼結体について、HIP 処理をすることによって相対密度を 91.5% から 99.1% に向上し、透過率 20% をもつ透光性の LLZ を作成することに成功した。この透光性 LLZ は、透過率が 30% を超える透明部分と、1% 以下の白色部分で構成されており、白色部は焼結体の内側にも存在している。この白色部には LiOH や Li_2CO_3 が存在しており、Li 金属蒸着による DC 試験において短絡を起こす。しかし、このような白色部を取り除いた透明部のみの測定においては、このような短絡は発生しない。このように、リチウム金属による短絡を起こさない透明かつ緻密な結晶体が得られることが分かった。以上より、緻密 LLZ を利用することによって金属とセラミックスのみで構築され、1000Wh/L を超える大容量と安全性を両立する全固体型リチウム酸素電池の実現可能性を示した。