

空気二次電池等革新電池技術の開発

三重大学大学院工学研究科

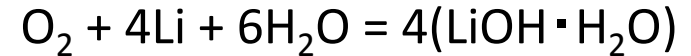
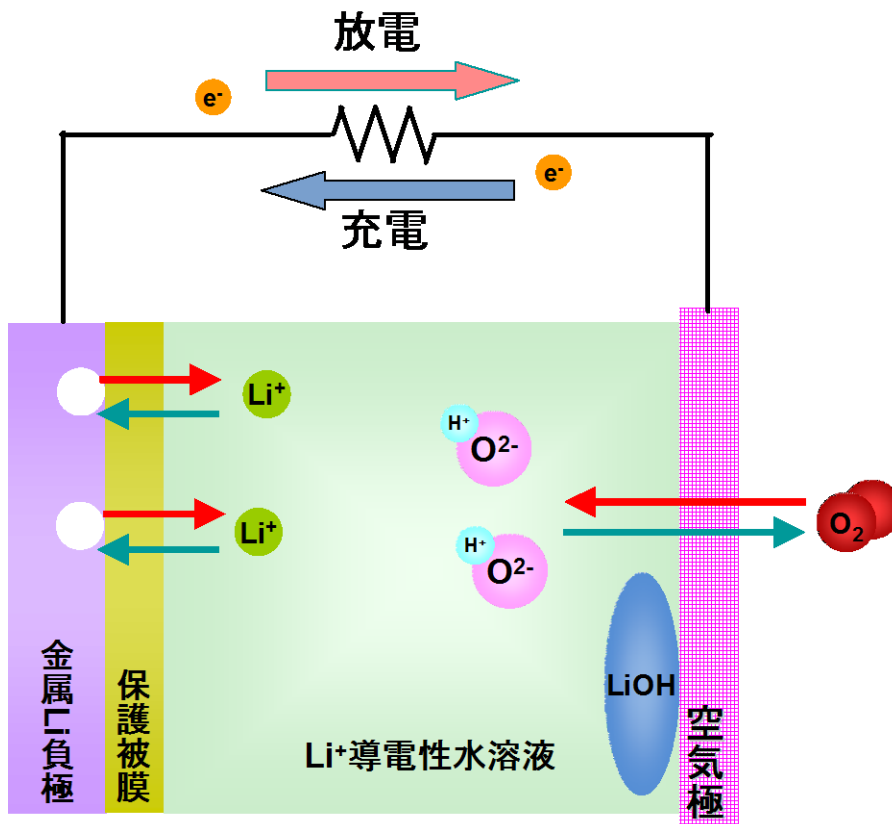
今西誠之、張 濤、大熊広和、
山本 治、武田保雄

Outline

1. 序論：水溶液系リチウム空気電池の特徴
2. セラミックス保護被膜の課題について
 - ①耐水化学的安定性
 - ②耐還元安定性
3. ペロブスカイト酸化物触媒の開発
4. 総括

水溶液系リチウム空気電池の特徴

水溶液系リチウム/空気電池の原理図



重量エネルギー密度(セル電圧
3.45Vとして)

フル放電時: 2204 Wh kg⁻¹

フル充電時: 2727 Wh kg⁻¹

平均: 2466 Wh kg⁻¹ (LIBの5倍以上)

・放充電で酸素が入出する

水酸化リチウムの溶解度

無水物 12.5 (25°C)

飽和時のpH=14.7

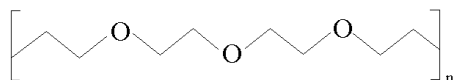
・放電に伴い強塩基性となる

・水酸化リチウムが析出する

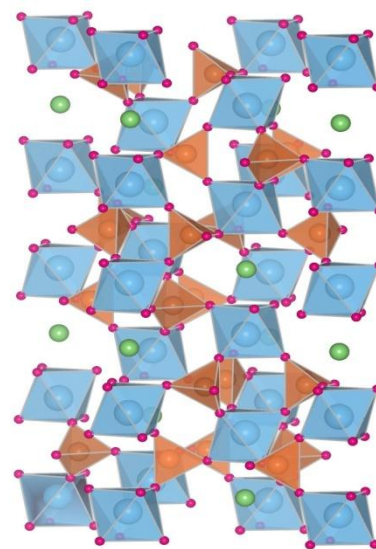
セル構成部材の紹介

固体電解質の候補材料

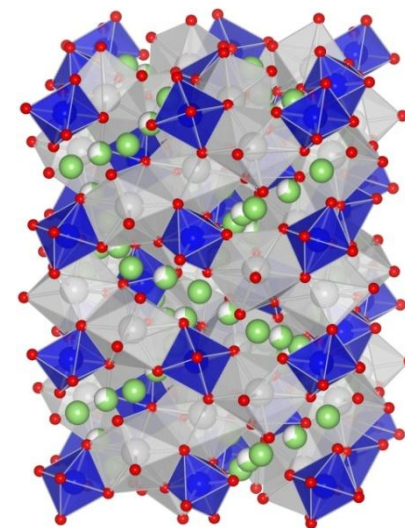
空気(O ₂)正極 カーボン+触媒
LiCl or LiNO ₃ 水溶液
第1層: 固体電解質(水に安定)
第2層: 固体電解質(リチウムに安定)
金属リチウム負極



PEO-LiTFSI
ドライポリマー



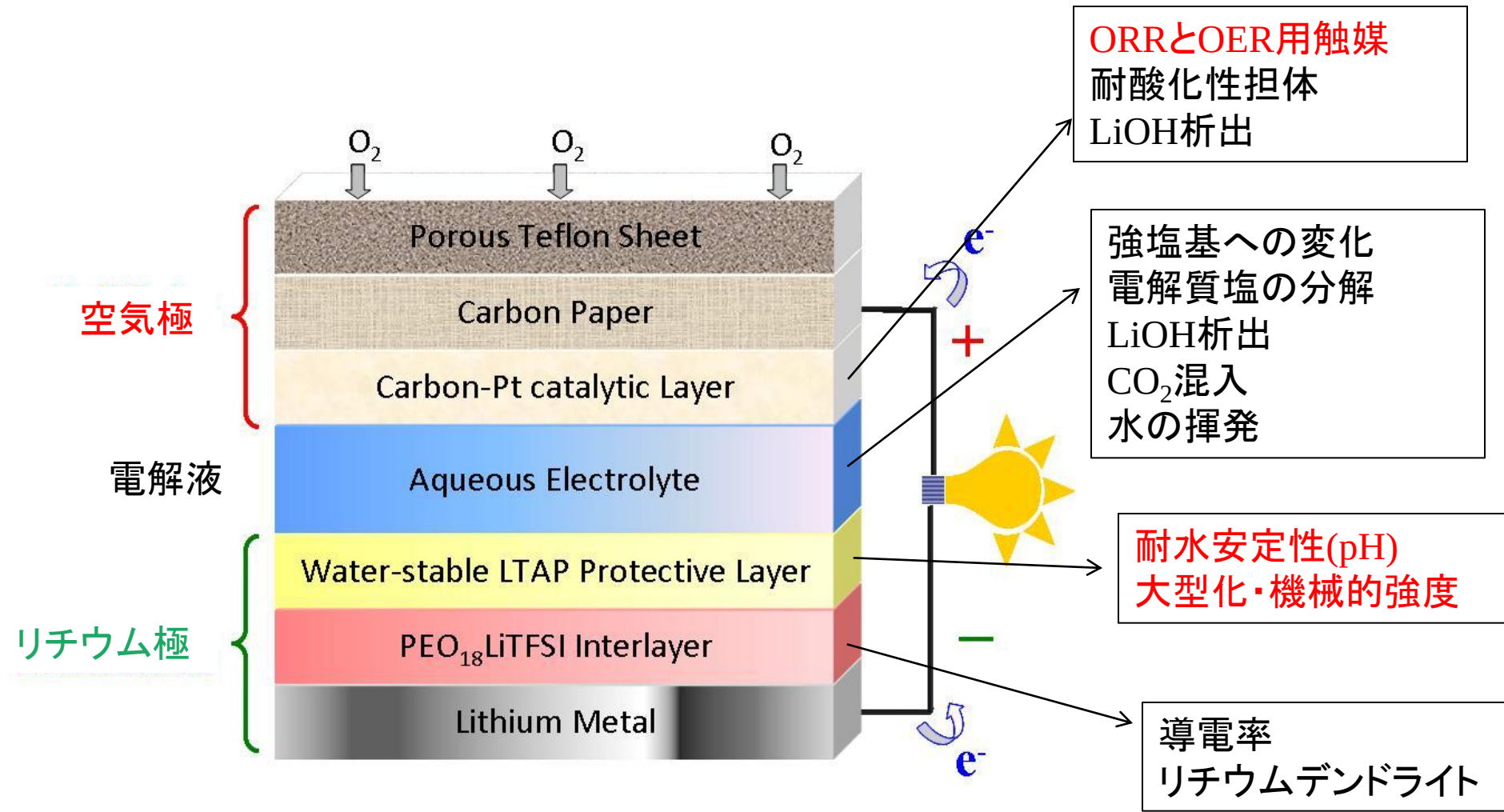
Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃
[NASICON型]



Li₇La₃Zr₂O₁₂
[Garnet型]

	導電率(S cm ⁻¹)	E _a (eV)	還元電位(vs.Li)
LLT	1 × 10 ⁻³ (bulk)	0.30~0.32	1.7
LATP	1 × 10 ⁻⁴	0.3	2.5
LLZ	2 × 10 ⁻⁴	0.3	Liに安定
PEO-LiTFSI	3 × 10 ⁻⁴ (60°C)	0.4(60°C)	Liに安定

リチウム空気電池各部材の課題

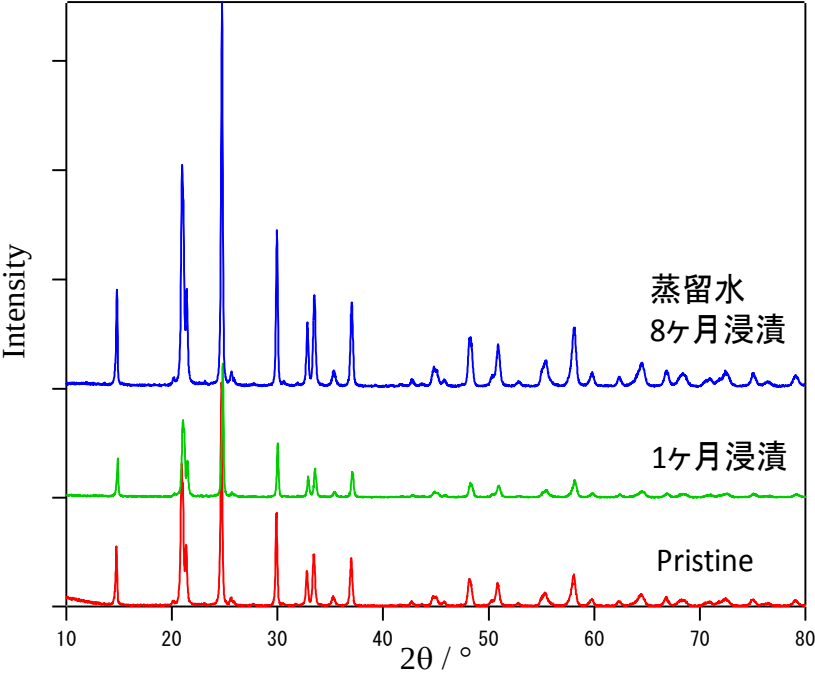


Outline

1. 序論：水溶液系リチウム空気電池の特徴
2. セラミックス保護被膜の課題について
 - ①耐水化学的安定性
 - ②耐還元安定性
3. ペロブスカイト酸化物触媒の開発
4. 総括

①LTAPの耐水化学的安定性

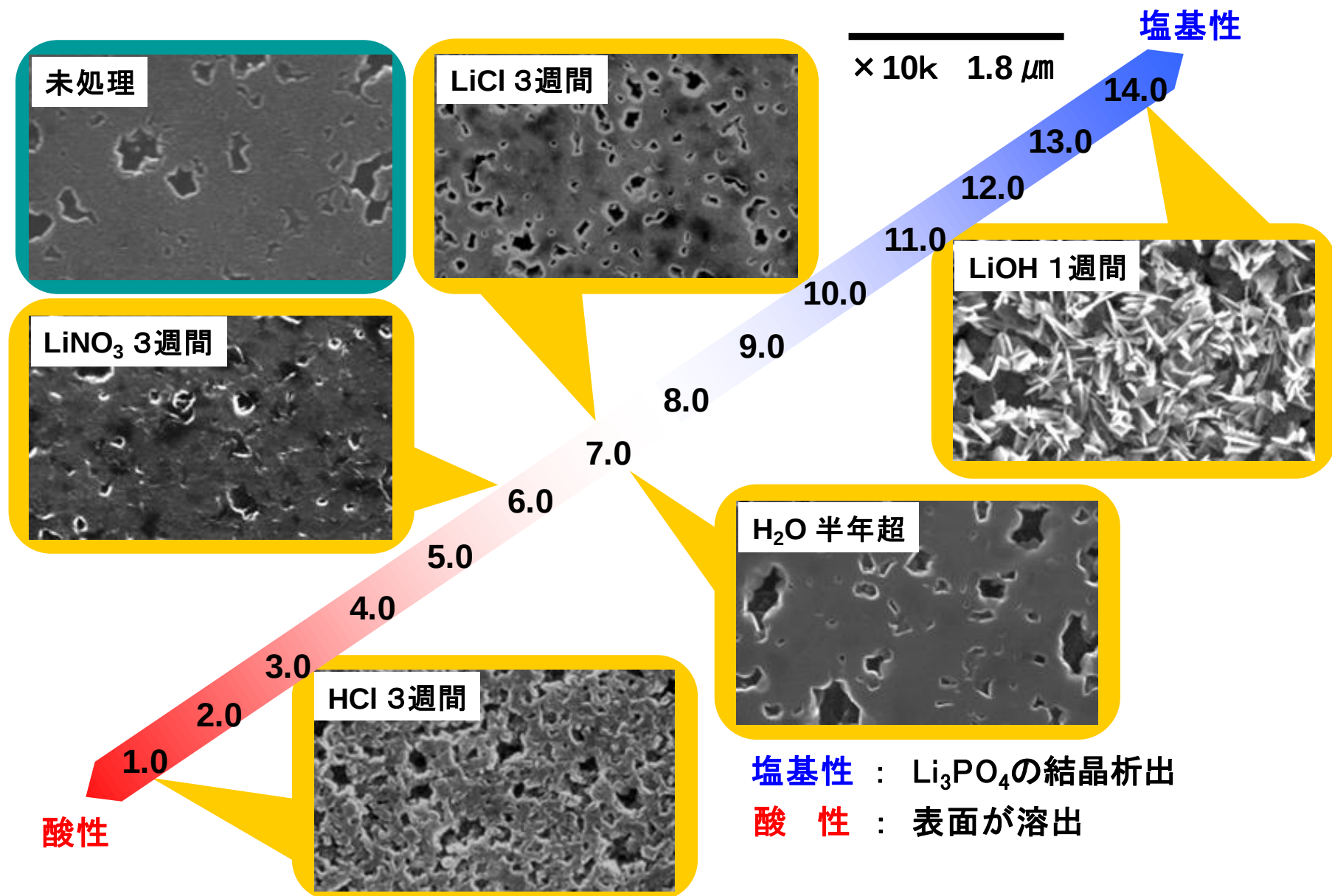
蒸留水およびリチウム正塩の水溶液



	Conductivity $\sigma_{25^\circ\text{C}}$ [S/cm]
pristine	1.00×10^{-4}
LiNO_3 水溶液	1.06×10^{-4}
LiCl 水溶液	0.94×10^{-4}
H_2O	4.90×10^{-5}

- ・リチウムを含む化合物はたいてい水中で分解
- ・LTAPは蒸留水中でも長期間安定

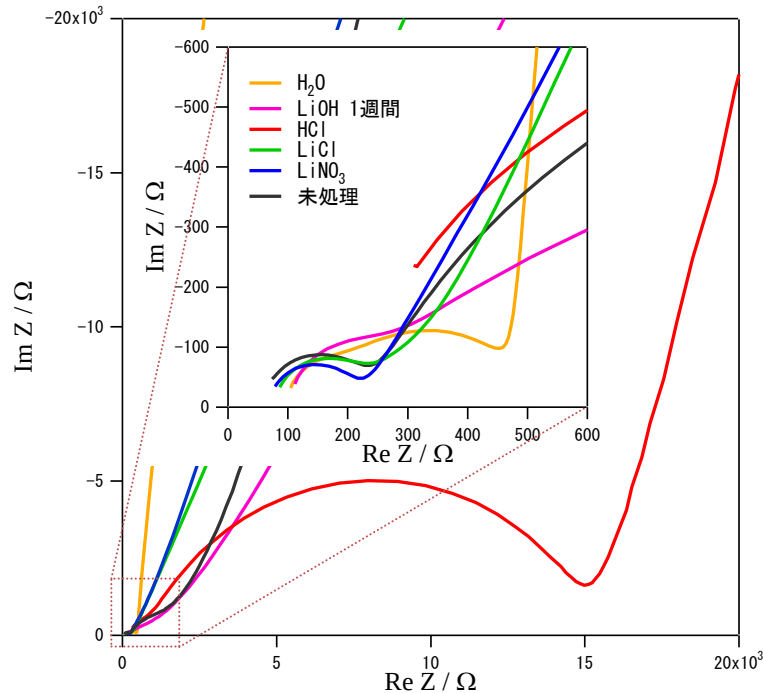
pHの影響－形状変化



pHの影響－導電率変化

* 測定セル: Au/Glass ceramics/Au

各種溶媒に浸漬後の導電率



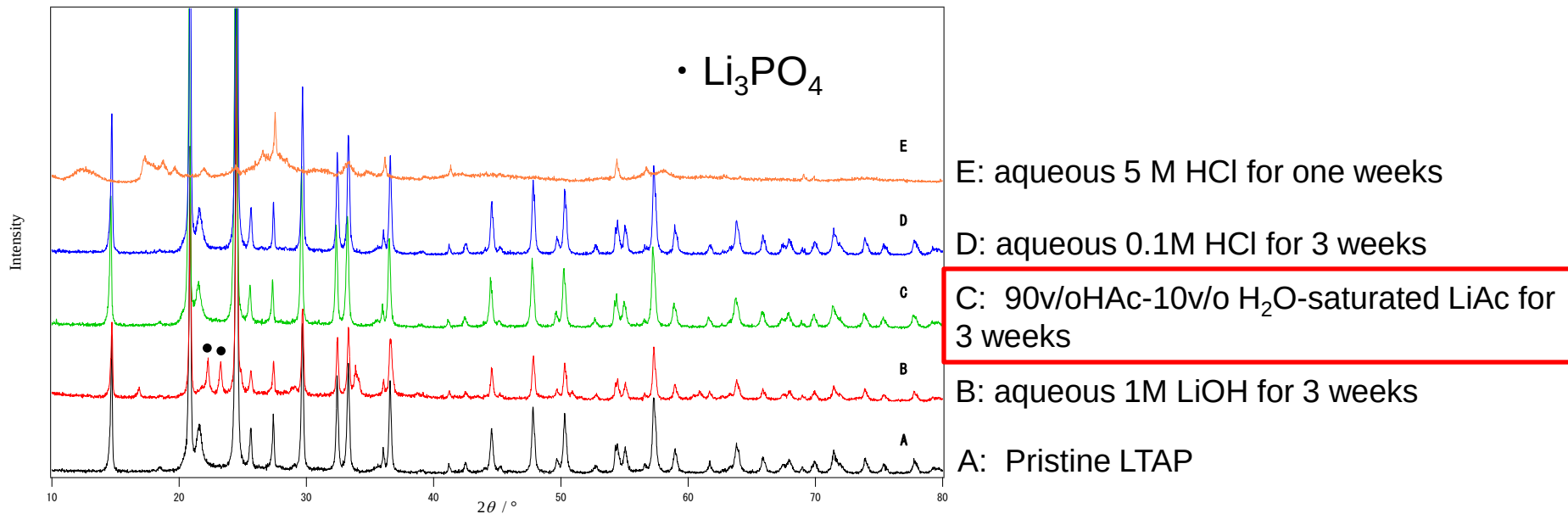
	導電率 $\sigma_{25^\circ\text{C}}$ [S/cm]	
浸漬前	1.00×10^{-4}	
H ₂ O	4.90×10^{-5}	×
LiNO ₃	1.06×10^{-4}	○
LiCl	0.94×10^{-4}	○
HCl	2.98×10^{-6}	×
LiOH	1.06×10^{-5}	×

Li⁺イオン存在下かつpHが中性域の溶液に対して安定である

しかし、リチウム-空気電池は放電と共にpH=15の強塩基性になる

緩衝溶液の電解液としての適用

LTAPの各種溶液への浸漬実験



浸漬した溶液 (50℃)	イオン伝導率 $\sigma_{25^\circ\text{C}} / \text{Scm}^{-1}$
浸漬前	1.00×10^{-4}
HCl 0.1M (3weeks)	0.03×10^{-4}
HAc100% (3weeks)	0.26×10^{-4}
HOAc 100vol% + sat.LiOAc	2.51×10^{-4}

酢酸/酢酸リチウム緩衝
溶液ではLTAPが安定に
存在

電解液として使用可能

中和でなく解離平衡への干渉による改善

目的

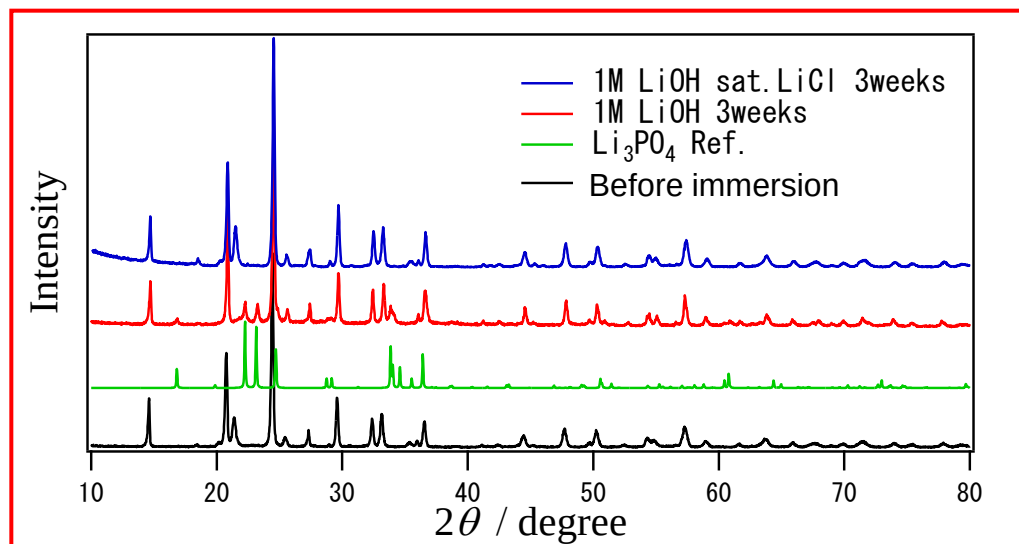
OH⁻ アニオンの削減

解離平衡

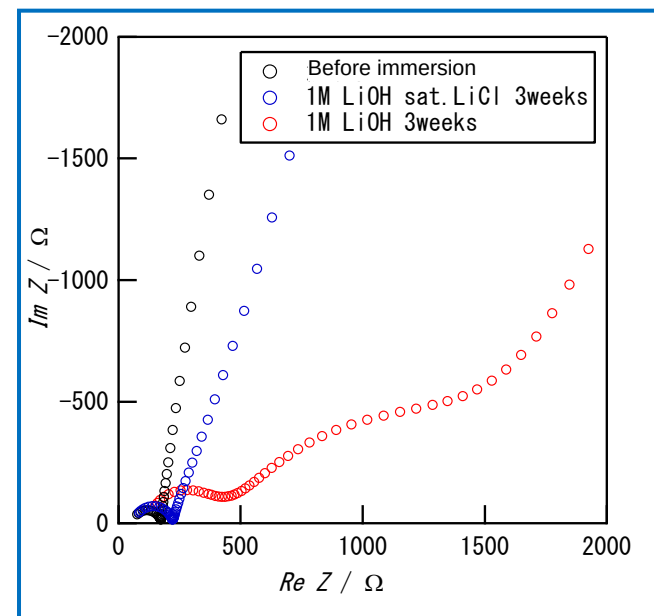


LiClを過剰量、LiCl水溶液に添加する

LTAP の安定性試験； LiOH(1 M)+LiCl 飽和 (19 M) 電解液



分解生成物Li₃PO₄ のピークなし



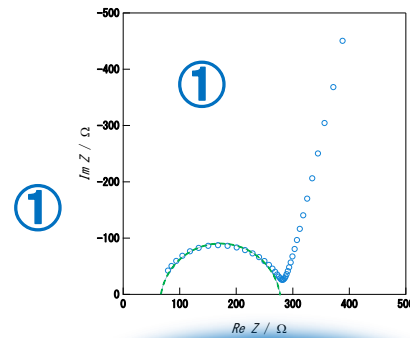
導電率に変化なし

過剰量のLiCl添加はLTAPのLiOH水溶液中での分解を抑制する

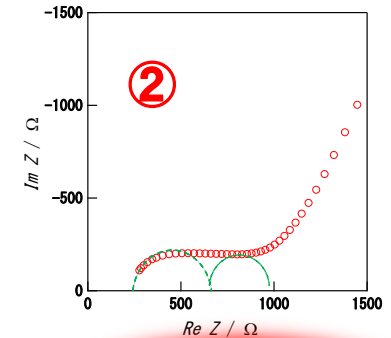
LTAP の安定領域 — pHと添加するLiClの量の影響

浸漬期間: 3 週間

pH	導電率 $\sigma_{25^\circ\text{C}} / \text{Scm}^{-1}$
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}



抵抗変化なし



抵抗増大

LTAPはpHが10以下で安定

LiOH (M)	LiCl (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

LTAPの安定領域

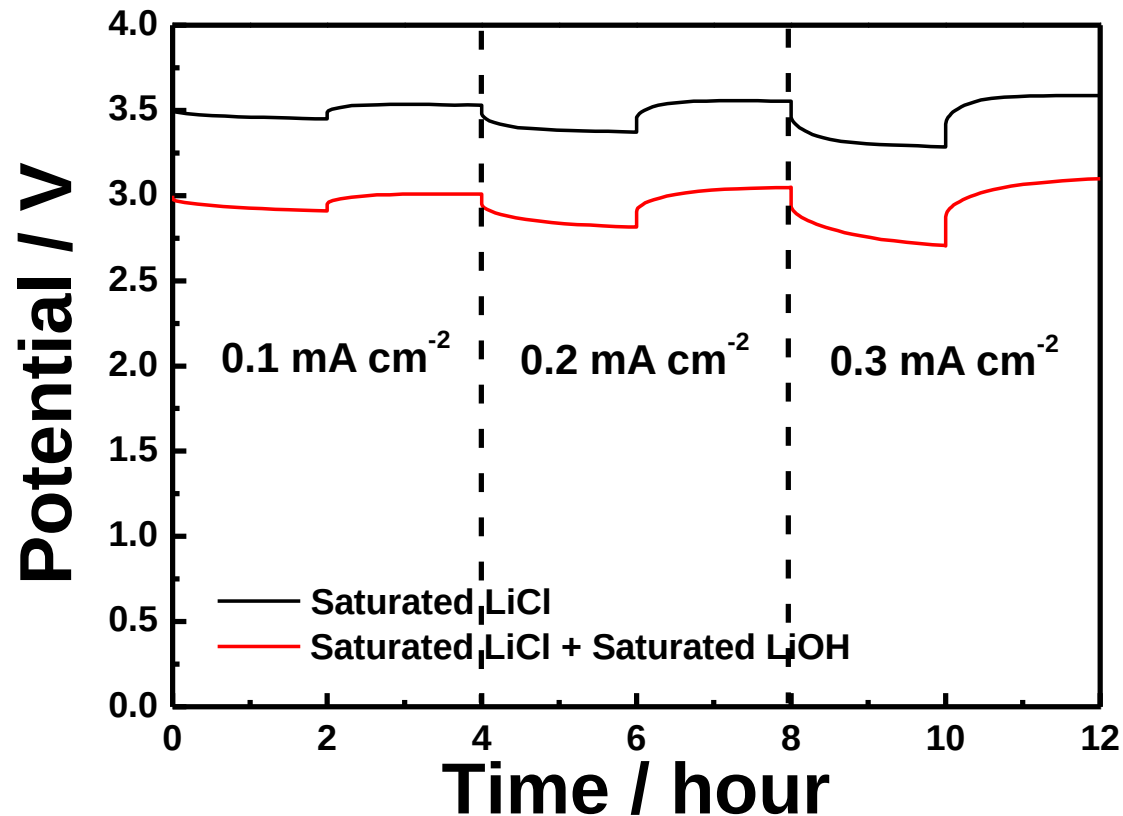
$\text{LiCl} > 8\text{M}$
 $\text{pH} < 10$

飽和LiCl水溶液を用いた場合のセルの分極

負極: $\text{Li}/\text{PEO}_{18}\text{LiTFSI}-10 \text{ wt\% Al}_2\text{O}_3/\text{LTAP}$

正極: Pt, air

電解質: 飽和 LiCl または 飽和 LiCl + 飽和 LiOH

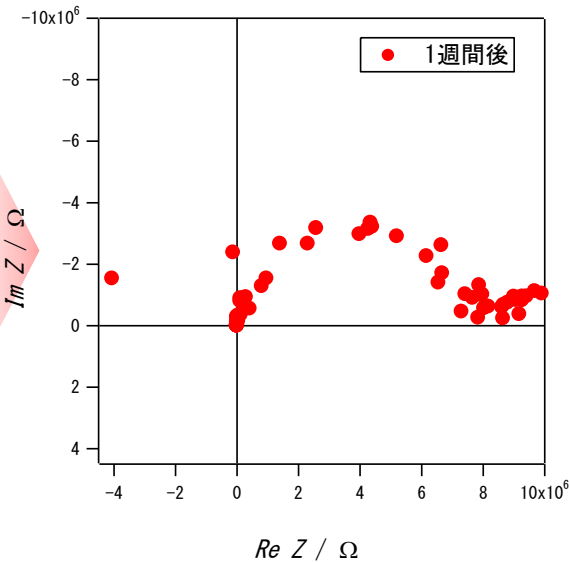
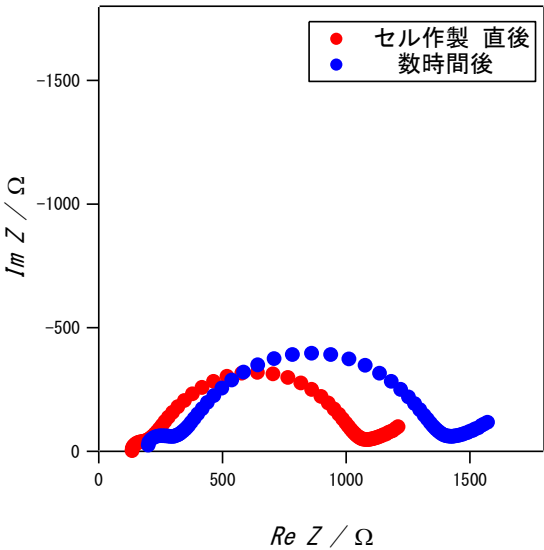
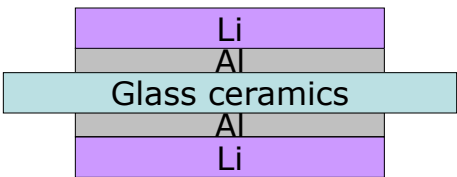


電圧は3Vまで低下するが、分極の程度は同じ。
LiOH由来の問題を解決可能。

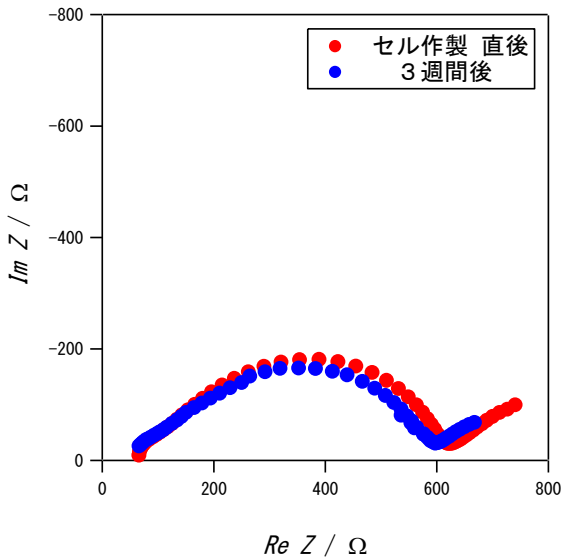
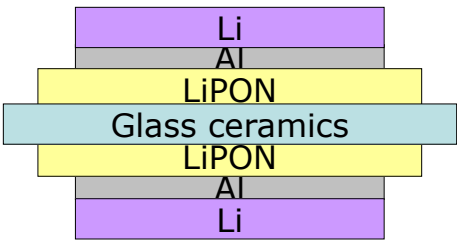
②LTAPの耐還元安定性

緩衝層有無によるLTAPの化学的安定性の差

LiPON膜のない系



LiPON膜のある系



LiPON膜のある系では
LTAPの劣化が
抑制される

ガーネット型構造のリチウムイオン導電体

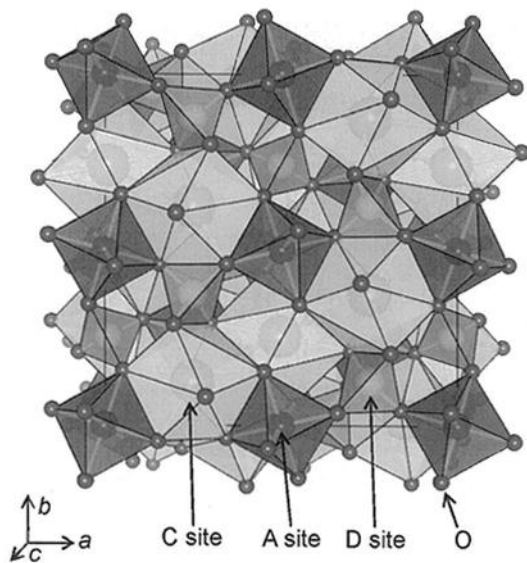


図1 Crystal structure of ideal garnet-type with structural formula $\{C_3\}[A_2](D_3)O_{12}$. The C (Wyckoff notation: 24c), A (16a), and D (24d) sites are the cation sites, which are surrounded by oxygen atoms in dodecahedral, octahedral, and tetrahedral coordinations, respectively. The structure images were drawn by VESTA⁵⁾.

理想的なガーネット構造

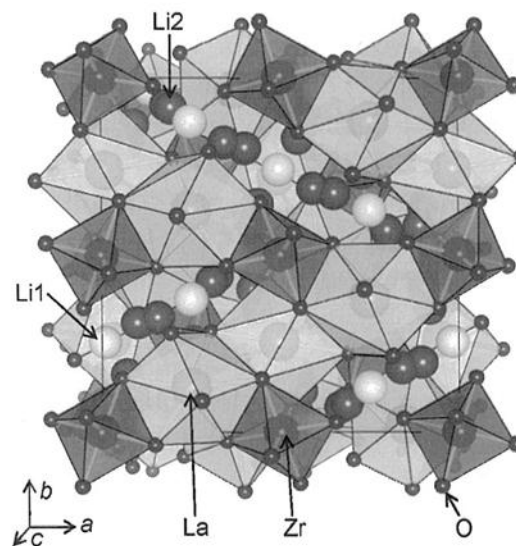


図3 Crystal structure of cubic garnet-related type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ³⁰⁾. Li1 and Li2 atoms are located at the tetrahedral and distorted octahedral sites, respectively, in the interstices of garnet-type framework structure.

立方晶 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ の
結晶構造

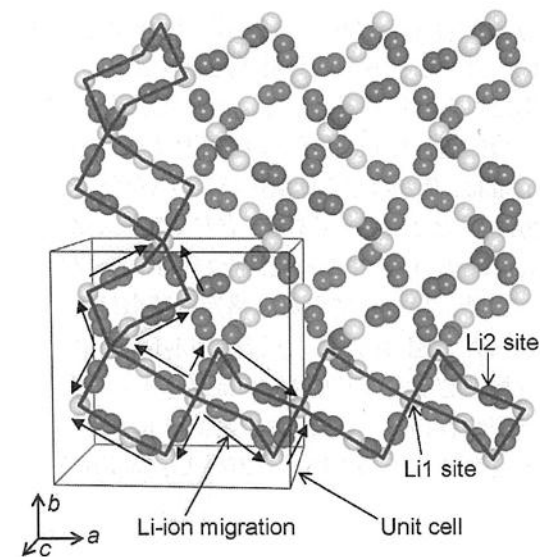


図5 Li-ion conduction pathway in cubic $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. Three-dimensional network is formed by the basic unit of loop.

立方晶 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ の
Liイオン導電パス

秋本、阿波加 「次世代型蓄電池のためのリチウムイオン伝導体の開発」 マテリアルインテグレーション、Vol.25, No.3, p1-7(2011)から引用

garnet型酸化物イオン導電体 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)の開発

LLZの過去の研究まとめ 

相の同定、導電性の違いなど不明な点が多い

	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}

リチウムの高温揮発を抑えるなど合成法を工夫し、組成を制御して、試料の合成と分析を行った。

仕込組成比	$\text{Li}_{8.05}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12.525}$ (c-LLZ-8)	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (c-LLZ-7)	$\text{Li}_{7.7}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12.35}$ (t-LLZ-8)	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (t-LLZ-7)
アニール温度 (°C)	1180	1180	800	800
結晶系	Cubic	Cubic	Tetragonal	Tetragonal
Li 分析組成	5.96	6.0	7.5	7.0
La 分析組成	3.23	3.1	3.1	3.1
Zr 分析組成	2.00	2.0	2.0	2.0
Al 分析組成	0.23	-	-	-

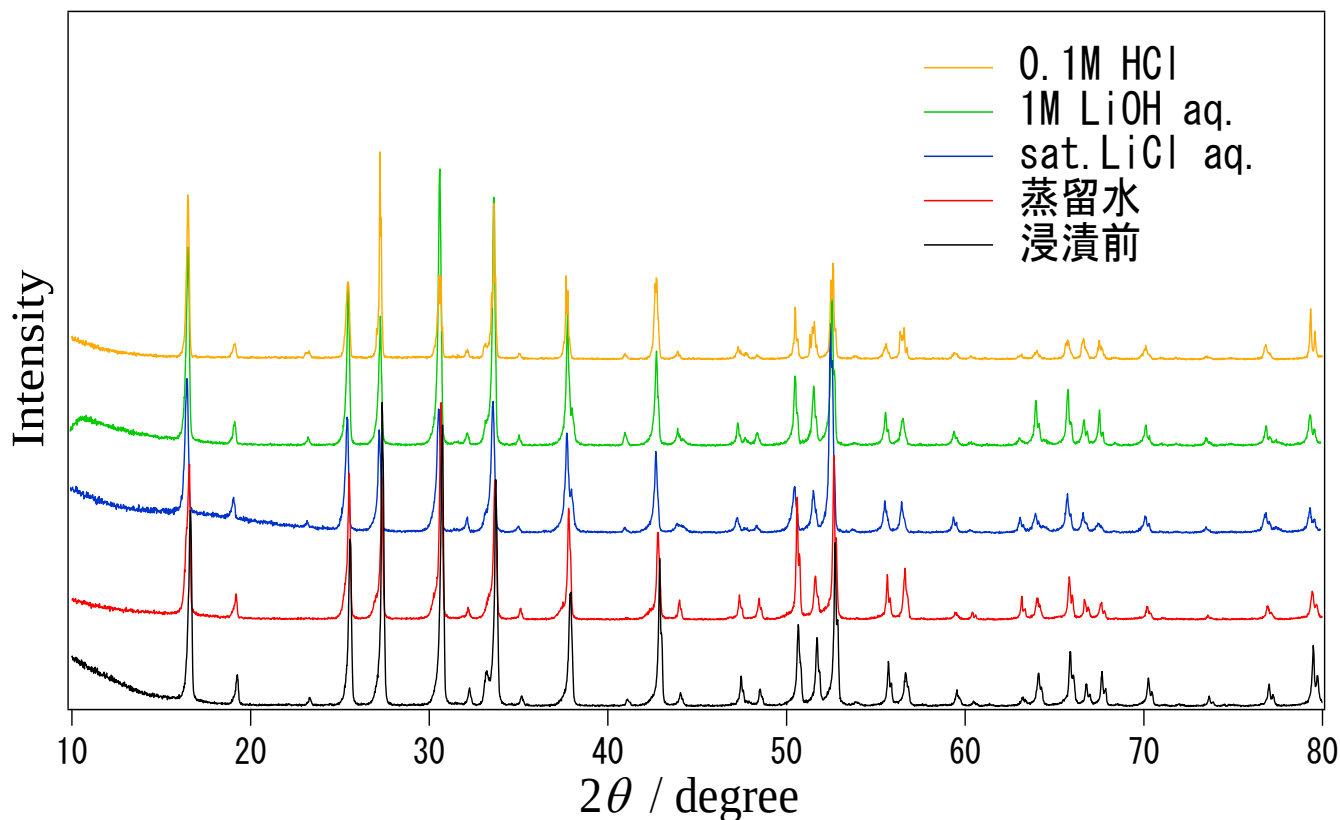
高温立方晶の組成: $\text{Li}_6\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{11.5}$

低温正方晶の組成: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

(低温立方晶の組成: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{11.5}(\text{CO}_3)_{0.5}$)

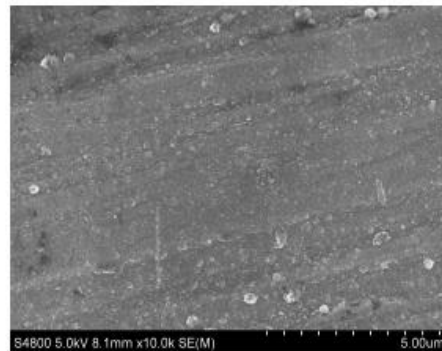
水溶液との安定性(1)

LLZはLiとLaを含む酸化物なので固体塩基である。リチウムイオン導電体が種々のpHの溶液に対し、どの程度安定なのかは重要な問題である。固体塩基ならば、酸性水溶液では不安定であろうし、Liとプロトンとの交換反応も起こりうる。そのような観点から、種々の水溶液との安定性について検討した。

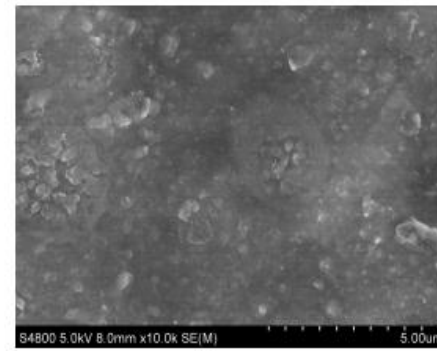


各種水溶液に浸漬後のLLZのX線回折パターン: XRDの観測内では大きな変化はない

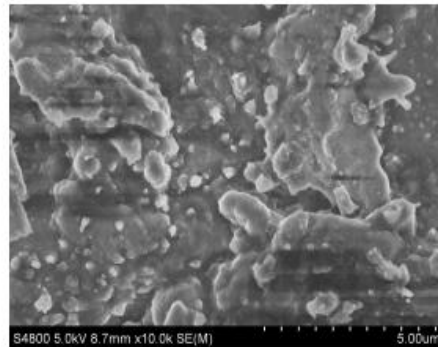
水溶液との安定性(2)



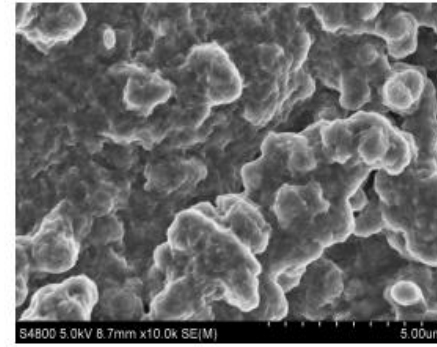
(a) pristine



(b) LiCl saturated aqueous solution



(c) 0.1M HCl aqueous solution



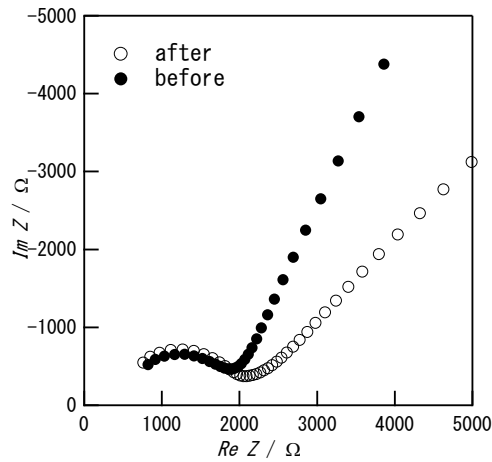
(d) 1M LiOH aqueous solution

×10K

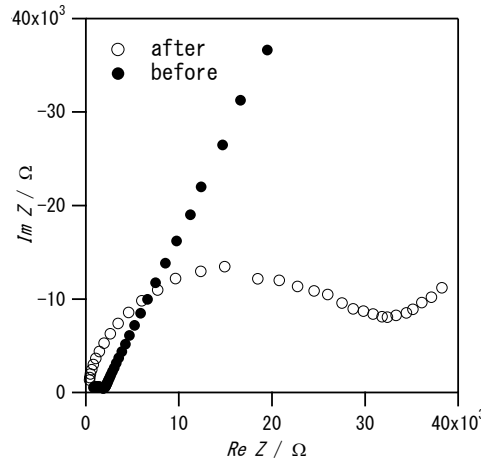
c-LLZ焼結体を50℃、1週間、各種水溶液に焼結体を保持した後のSEM写真:(a)未処理、(b)飽和LiCl水溶液、(c) 0.1 M HCl水溶液、(d) 1 M LiOH 水溶液。

LiCl飽和水溶液では大きな変化は見られないが、0.1 M HCl水溶液や1 M LiOH水溶液ではその組織上に際だった変化が見られる。予想どおり、c-LLZはある濃度以上のアルカリや酸には不安定であることが分かる。

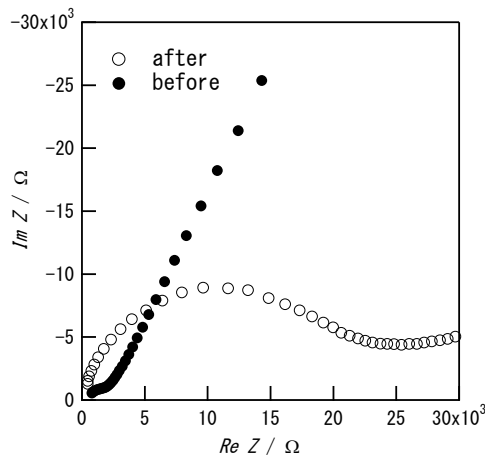
水溶液との安定性(3)



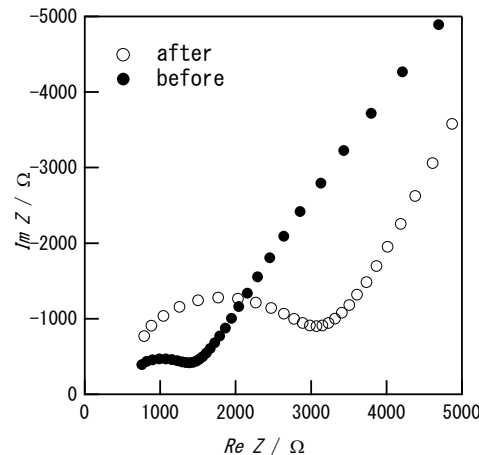
(a) 飽和LiCl水溶液



(b) 純水



(c) 0.1 M HCl水溶液



(d) 1 M LiOH 水溶液

(a) LiCl飽和水溶液の場合、粒内の抵抗も、粒界の抵抗も特に変化を示していない。

(b)(c) 0.1 M HCl水溶液の場合もH₂Oの場合もバルクの導電率に関しては、あまり大きな変化はない。粒界抵抗が大きくなっている。

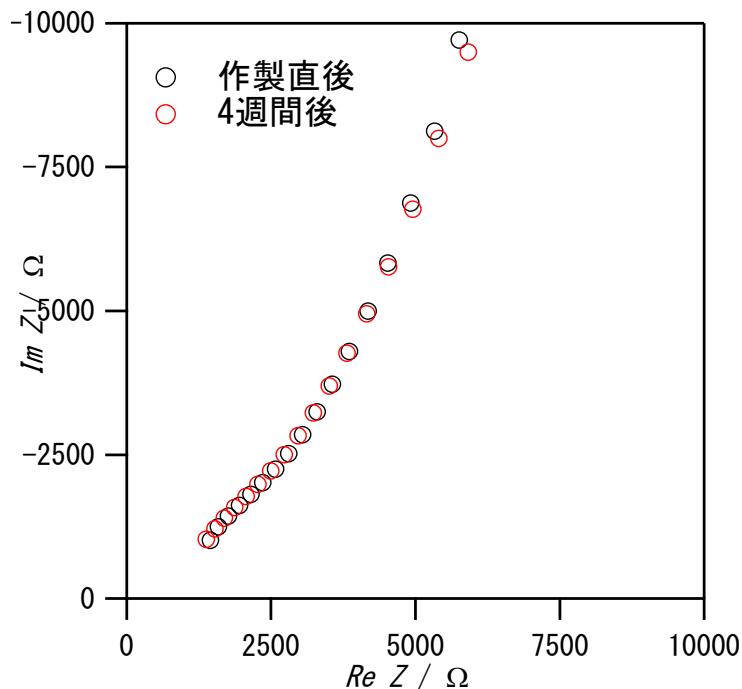
(d) 1 M LiOHに浸漬後のc-LLZ-8のバルク導電率は $5.8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (25°C)で、ほぼ処理前と同じであるが粒界導電率が $7.9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ と小さくなっている。

粒界の不純物のコントロールで広いpH領域で安定なLLZの焼結体を得ることが出来るかも知れない。

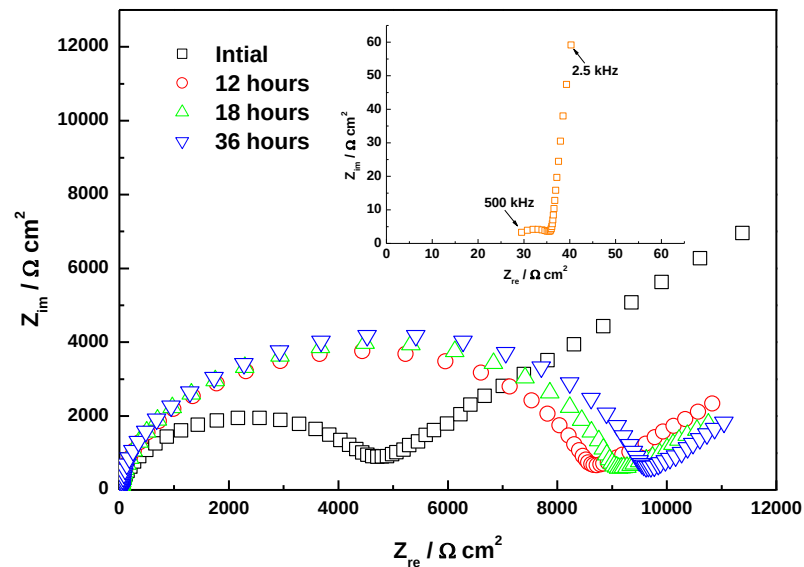
c-LLZ焼結体を50°C、1週間、各種水溶液に焼結体を保持した前後の交流インピーダンス図 (25°C)

LLZのリチウム金属に対する安定性

Li/LLZ/Liの対称セルを作製、交流インピーダンス測定により抵抗値の経時変化を調べる



Li/LLZ/Liの対称セルの時間経過に伴う抵抗値の変化



(参考) Li-Al/LTAPの界面抵抗の経時変化

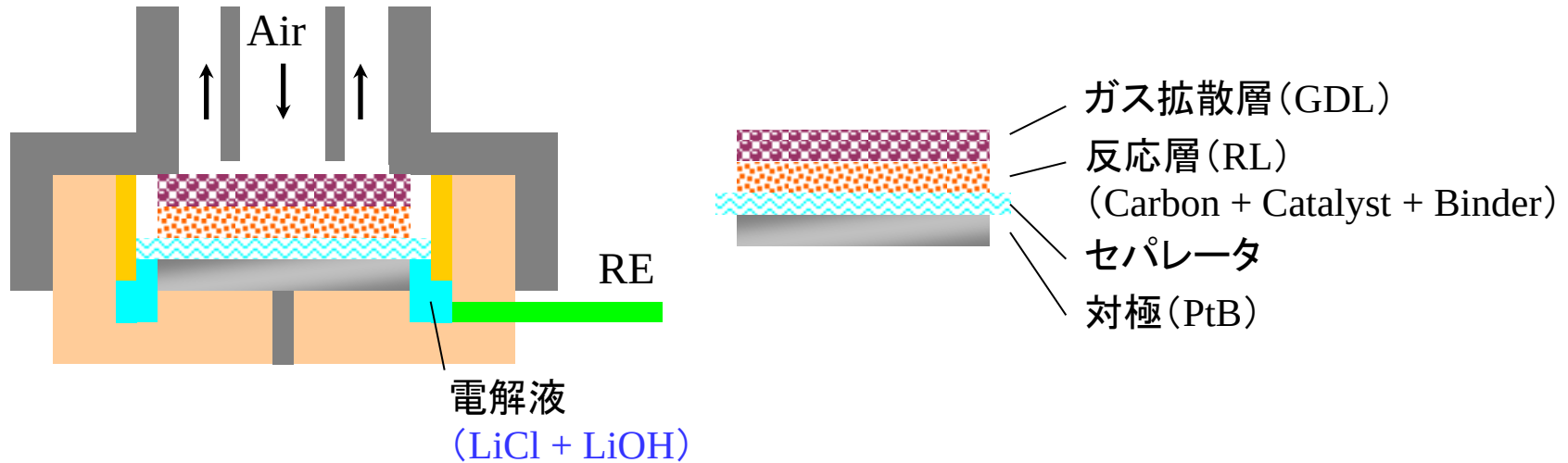
長期間リチウムと接触してもLLZの抵抗および界面抵抗に変化はなく、LLZは安定であるということが確認できた。それに対してLTAPではリチウムとの十数時間の接触において抵抗値が2倍程度増大している。LTAP: $Li_{1.55}Ti_{1.75}Al_{0.25}P_{2.7}Si_{0.3}O_{12}$

Outline

1. 序論：水溶液系リチウム空気電池の特徴
2. セラミックス保護被膜の課題について
 - ①耐水化学的安定性
 - ②耐還元安定性
3. ペロブスカイト酸化物触媒の開発
4. 総括

空気極評価用セルと電解液の選定

【エアフロー-UFO型セル】



【電解液の選定】

- ・充放電中における電解液のpH安定性
- ・Li保護層 $\text{La}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$ (LTAP) は中性～弱アルカリ性水溶液で安定



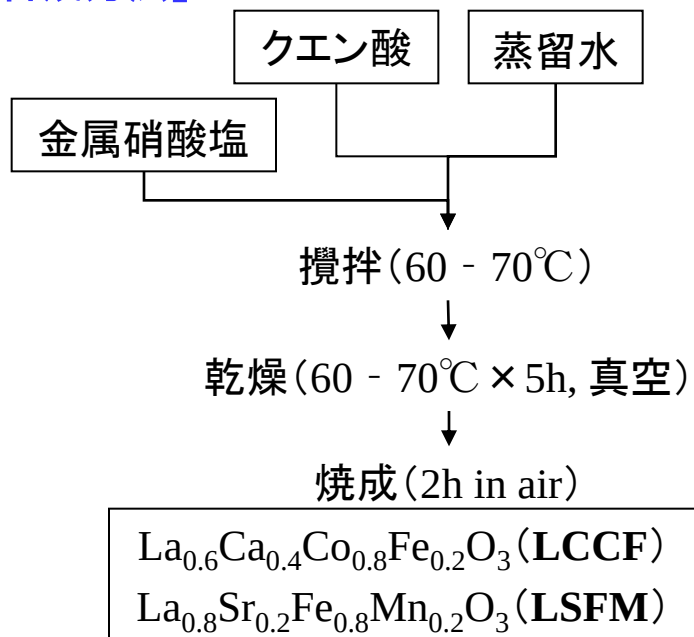
高濃度のLi塩を含む飽和LiOH電解液
(LiOHの解離を抑制→pH緩衝溶液)



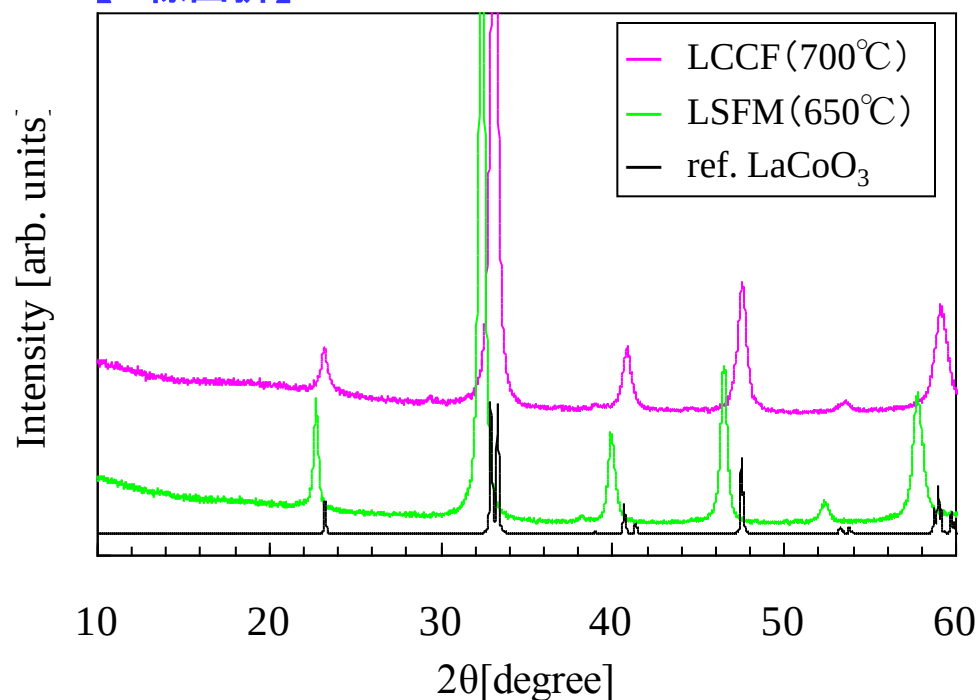
ペロブスカイト酸化物(LCCF, LSFM)の合成

【合成方法】

CA method



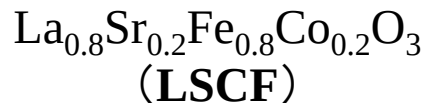
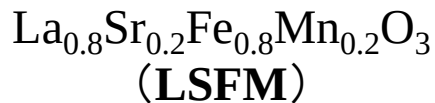
【X線回折】



【粒子サイズ、比表面積】

	LCCF	LSFM	LSCF(購入品)
SEM image			
Specific Surface Area [m ² g ⁻¹ , BET]	21.0	24.2	1.79

ペロブスカイト酸化物触媒を用いた空気極



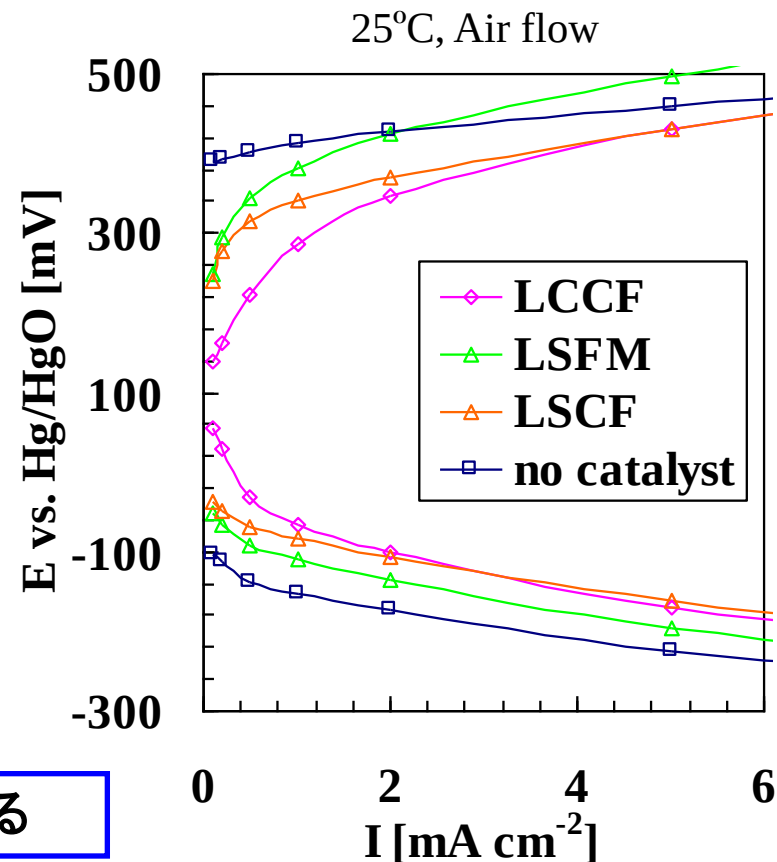
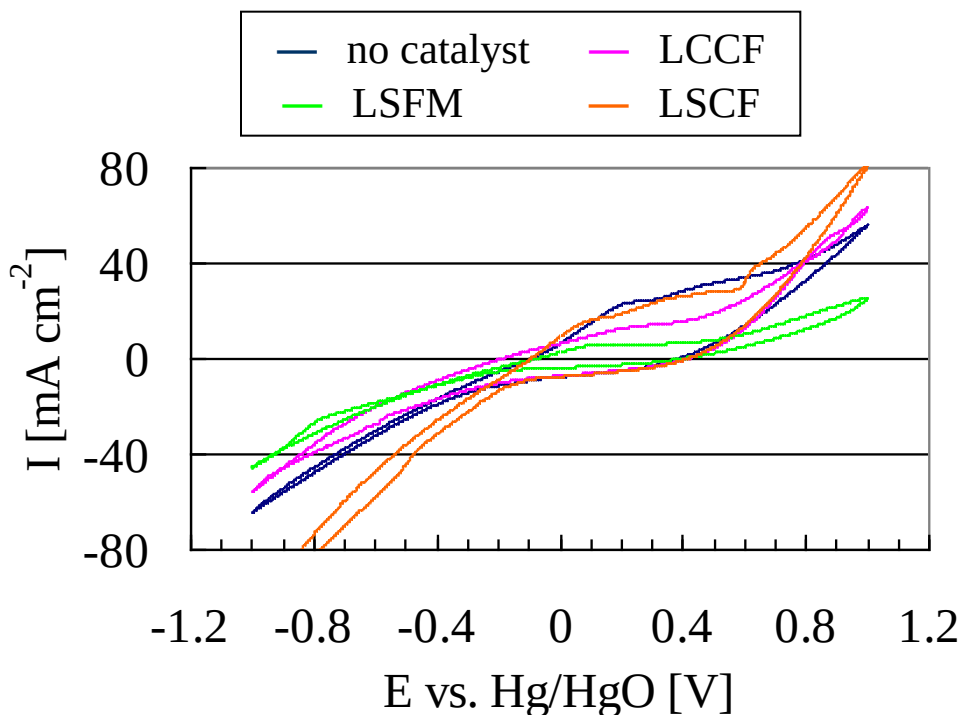
【cell】 GDL / RL / 10 M LiCl + sat.LiOH / PtB

RE : Hg/HgO

【CL】 KB /catalyst /PTFE = 55 /30 /15 (mass%)

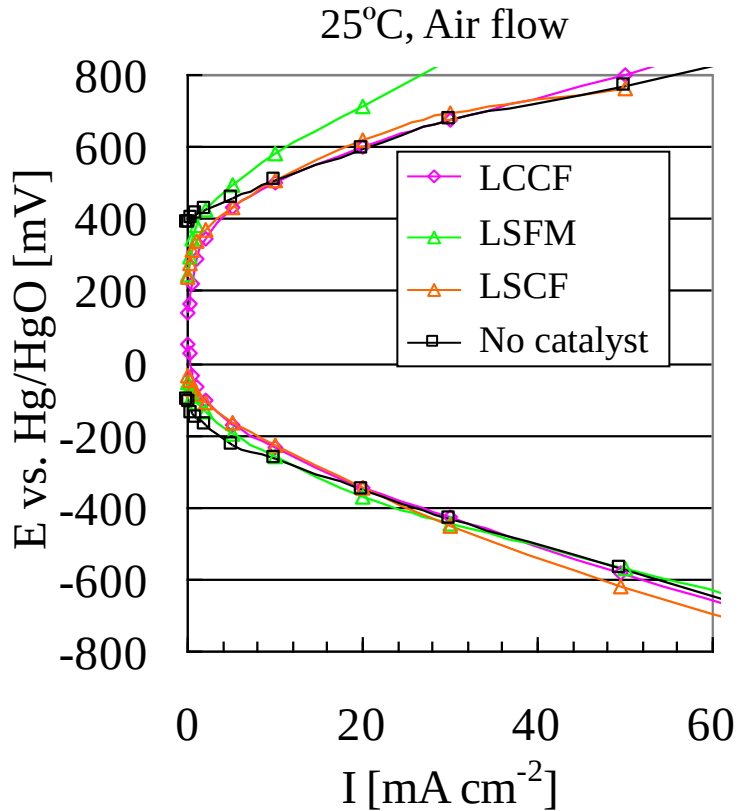
thickness : 0.3 mm

【GDL】 CP



ペロブスカイト触媒の存在は分極を低減する

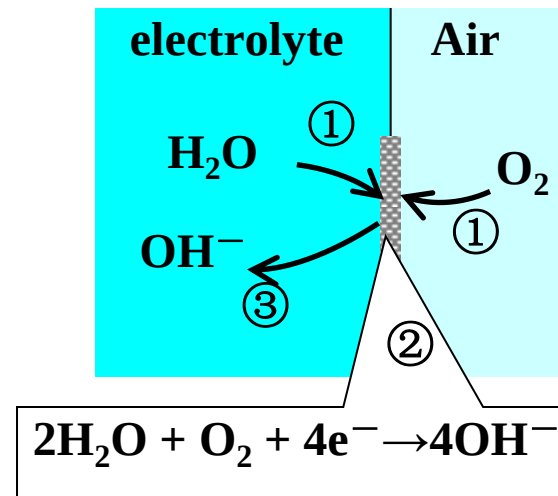
より高い電流密度における分極特性



電流密度が大きくなると、ペロブスカイト型酸化物を含む電極と含まない電極とで過電圧は同程度



拡散過程①or③が律速と考えられる



拡散速度を高める工夫ないしは、三相界面(電極反応面積)の増大＝電流密度の低下を達成しなければならない。

総 括

1. LTAPの水溶液に対する安定性は、 $\text{pH} < 10$ で達成される。あらかじめ LiCl を8M以上溶解させておくことで、飽和 LiOH の状態でも安定性が維持された。
2. LLZの合成を行い、 10^{-4} Scm^{-1} の総合導電率を得た。また、組成と相の関係を明らかにした。LLZは金属リチウムと直接接触させても劣化しなかったが、水溶液に対しては中性でのみ安定であった。
3. ペロブスカイトの酸素レドックスに対する触媒能の存在を確認した。より大きな電流密度に耐えるような、電極構造の提案が必要である。