

Material development of next-generation-secondary batteries for communication facilities

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/42342

This work is licensed under a Creative Commons
Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0
International License.



博 士 論 文

次世代型通信用二次電池材料の開発

金沢大学大学院自然科学研究科
電子情報科学専攻

学 籍 番 号 : 1223112013

氏 名 : 蓑輪 浩伸

主任指導教員名 : 高橋 和枝

提 出 年 月 : 2015 年 1 月

学位論文要旨

通信設備において、停電の場合でも通信を利用し続けられるよう、バックアップ電源として鉛蓄電池を常備している。しかし、限られたスペースでのバックアップの長時間化や、バックアップ電源費用の低減が求められており、電池の高エネルギー密度化、低コスト化が課題となっている。

より高いエネルギー密度を有する電池として、負極活物質にリチウムを用いた空気電池が、理論上 3V 級の電圧、種々の金属空気電池の中でも最も大きな理論エネルギー密度を示すことからリチウム空気電池に着目した。

また、より安価な電池として、資源が豊富なナトリウムを用い、材料面で電池の低価格化が期待できるナトリウムイオン電池に着目した。

本研究では、リチウム空気電池の構成要素として最も重要な正極（空気極）材料、および、より安価なナトリウムイオン電池の実現に向け、レアメタルフリーな正極材料としてプルシアンブルーに関する検討を行った。

リチウム空気電池の正極基材として種々のカーボン材料を検討したところ、カーボンの表面積が大きく、メソ細孔が発達し、有機電解液との濡れ性が良好な材料が、より大きな容量を示すことがわかった。また、充放電反応を促進させるための電極触媒として、貴金属、遷移金属酸化物、複合酸化物を検討したところ、特に $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ で、過電圧の減少およびサイクル特性が改善された。

ナトリウムイオン電池用プルシアンブルー正極については、導電助剤の最適化やプルシアンブルーの熱処理により正極の電子伝導性を向上させることで、電池特性の改善が可能であることがわかった。

目 次

第1章 序論

第1節 諸言	1
第2節 鉛蓄電池に代わる通信用二次電池の候補	1
2-1 高エネルギー密度二次電池の候補	3
2-1-1 リチウム硫黄電池	3
2-1-2 金属空気電池	3
2-1-2-1 亜鉛空気電池	4
2-1-2-2 アルミニウム空気電池	6
2-1-2-3 鉄空気電池	7
2-1-2-4 水素吸蔵合金空気電池	7
2-1-2-5 マグネシウム空気電池	8
2-1-2-6 リチウム空気電池	9
2-2 低コスト二次電池の候補	14
2-2-1 金属負極電池	14
2-2-2 ナトリウムイオン電池	14
2-2-2-1 正極	15
2-2-2-2 負極	16
2-2-2-3 電解質	17
第3節 技術課題	19
3-1 リチウム空気電池の技術課題	19
3-2 ナトリウムイオン電池の技術課題	21
第4節 本研究の目的	22
4-1 リチウム空気電池	22
4-2 ナトリウムイオン電池	22
第5節 研究方針	23
5-1 リチウム空気電池	23
5-2 ナトリウムイオン電池	24
第6節 まとめ	25
参考文献	26

第2章 リチウム空気電池の空気極用カーボン材料の検討

第1節 諸言	30
第2節 リチウム空気電池用空気極	30
2-1 空気極の役割およびカーボン材料に求められる物性	30

2-2	空気極用カーボン材料の選択	30
2-3	リチウム空気電池の空気極用カーボン材料の物性評価	32
2-3-1	カーボンの表面積	34
2-3-2	カーボンの細孔分布	34
2-3-3	空気極と電解液の濡れ性	35
2-4	カーボンと結着材の空気極構成材料組成の最適化	36
2-5	レート特性	36
第3節	実験方法	37
3-1	カーボンの表面積測定	37
3-2	カーボンの細孔分布測定	37
3-3	カーボン電極の濡れ性	37
3-4	空気極表面の SEM 観察	37
3-5	空気極およびリチウム空気電池セルの作製方法	37
第4節	実験結果および考察	39
4-1	種々のカーボン材料を用いた空気極の電気化学特性	39
4-2	カーボン材料の比表面積とリチウム空気電池の 初回放電容量との相関	41
4-3	カーボン材料の細孔分布とリチウム空気電池の初期特性との相関	43
4-4	種々のカーボン材料を用いた空気極と電解液との濡れ性との相関	47
4-5	カーボンと結着材の電極構成材料組成に関する検討	48
4-6	レート特性	50
4-7	サイクル特性	52
第5節	まとめ	54
	参考文献	55

第3章 リチウム空気電池の空気極触媒材料の検討

第1節	諸言	56
第2節	触媒材料の候補	56
第3節	実験方法	57
3-1	触媒の合成方法	57
3-2	空気極およびリチウム空気電池セルの作製方法	59
3-3	触媒材料の分析方法	59
3-3-1	酸化物の結晶状態	59
3-3-2	酸化物の比表面積測定	59
3-3-3	空気極表面の SEM 観察	59
3-3-4	電解液中の酸化物の溶出量の測定	59

第4節 Fe-Mn 系酸化物触媒を混合した空気極の電気化学特性	60
4-1 Mn 酸化物の結晶状態	60
4-2 異なる価数のマンガン酸化物触媒を用いた時の電気化学特性	61
4-3 マンガン-鉄酸化物触媒	63
第5節 ペロブスカイト型酸化物触媒を混合した空気極の電気化学特性	72
第6節 まとめ	75
参考文献	76
 第4章 ナトリウムイオン電池用プルシアンブルー正極の検討	
第1節 諸言	78
第2節 実験方法	78
2-1 電極表面の SEM 観察	78
2-2 熱重量測定・示差熱分析 (TG/DTA)	78
2-3 電極の導電率測定法	78
2-4 格子定数の算出	78
2-5 電極及び電気化学セルの作製方法	79
第3節 アセチレンブラックを用いた プルシアンブルー含有正極の電気化学特性	80
第4節 ケッチェンブラックを用いた プルシアンブルー含有正極の電気化学特性	85
第5節 まとめ	93
参考文献	94
 第5章 総括	
第1節 各章の総括	95
第2節 本研究の総括	97
研究業績	98
謝辞	101

第1章 序論

第1節 諸言

昨今，自然エネルギーを用いる際の電力平準化や，緊急災害時等の非常用電源として二次電池の重要性が高まっている．特に，国内の情報インフラを支える通信設備においては，多くの電力[1]を使用しており，停電などの非常時にも安定的かつ相当量の電力供給が必要になることから，大量のバックアップ用鉛蓄電池を備えている．そのような中，長時間の停電に耐えうる電池容量の確保が必要であり，都心部等では電池の設置スペースの不足が問題になっているが，鉛蓄電池は重く床荷重の関係で高積みできないことから，現状では床を二重化することで対応している．また，非常用電源のためコストを極力抑えることが求められていることから，高エネルギー密度で低価格な二次電池が求められている．

現状の鉛蓄電池でのバックアップ時間は主に3時間であるが，1日（24時間）以上のバックアップを可能にしたいなどのニーズがあり[2]，さらに，二重床の問題を解消するためには，鉛蓄電池のおよそ16倍（300 Wh/kg）以上のエネルギー密度を有する電池が必要となる．また，バックアップ用鉛蓄電池の寿命（満充電時の容量が初期容量の80%未満になるまでの期間）は10年であり，寿命を迎えるまでに想定されるサイクル回数は，実際の停電や定期点検を含め150回程度となる．他方で，鉛蓄電池のコストは数十円/Whとも言われており[3]，市販されている二次電池の中では，最も安価な電池となっているため，現在も鉛蓄電池が広く用いられている大きな要因となっており，これらの諸問題を解決する新たな電池が求められている．

第2節 鉛蓄電池に代わる通信用二次電池の候補

現在，高いエネルギー密度を有する二次電池としてリチウムイオン電池が，携帯電話やノートPCに代表されるモバイル機器の駆動源として実用化されている．また，リチウムイオン電池がハイブリッド自動車や電気自動車への搭載，電力貯蔵や平準化としての利用の検討など，中～大型用途に向けた開発が活発に行われている．しかし，図1-1[3]に示すように，市場に最も広く出回っている円筒型タイプのリチウムイオン電池の性能向上は頭打ちとなっており，必要とされる300 Wh/kg以上のエネルギー密度を実現するのは困難な状況にある．また，リチウムイオン電池のコストもおおよそ100円/Whといわれ，生産性の向上により年々下がってきていたが，近年では電池価格は下げ止まり，材料費が電池コストに占める割合が大きくなっている．さらに，図1-2[4]に示す通りリチウム資源は偏在的に存在し，埋蔵国の中には社会情勢が不安定な国も多く散見され，以前に供給を抑制された事例もあるなど，安定的なリチウムイオン電池の生産，供給の懸念材料として問題となっている．

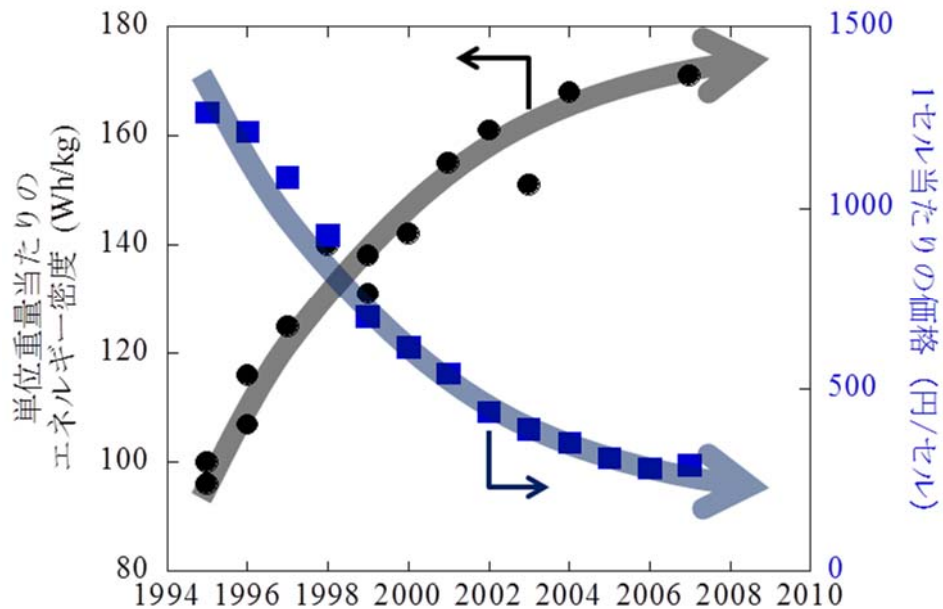


図 1-1 リチウムイオン電池の性能と価格の推移

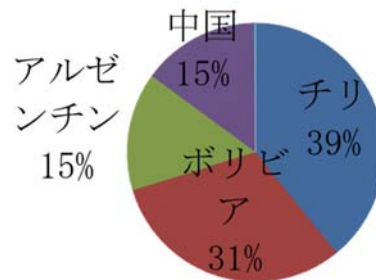


図 1-2 リチウム資源の産出国（2008 年）

図 1-3 は、NEDO がまとめたリチウムイオン電池に代わる電池の候補を示している（新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の公表したグラフ[5]を書き起し編集）。高エネルギー密度を有する電池としてリチウム硫黄電池，金属空気電池，資源リスクが少なく，材料の低コスト化が期待できる電池として金属負極電池，ナトリウムイオン電池があげられる。以下に高エネルギー密度二次電池と低コスト二次電池候補について述べる。

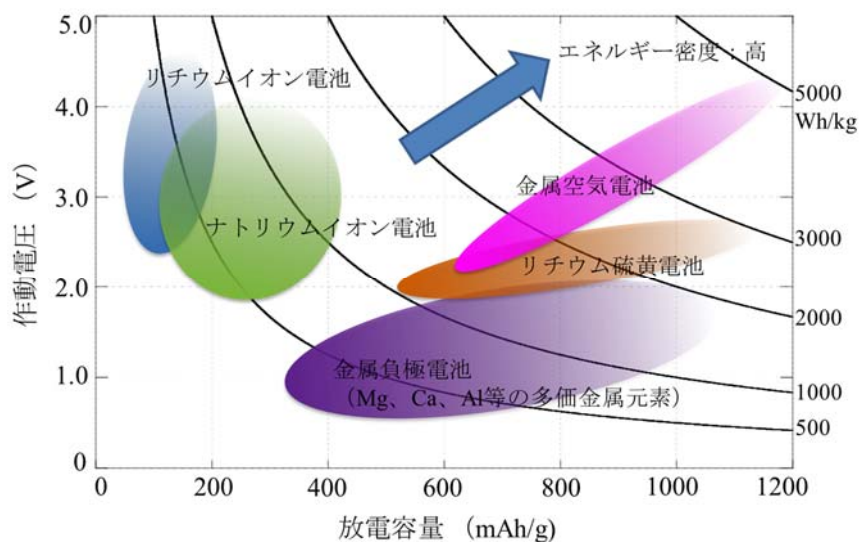


図 1-3 リチウムイオン電池に代わる次世代電池の候補（新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の公表したグラフ[5]を書き起し編集）

2-1 高エネルギー密度二次電池の候補

2-1-1 リチウム硫黄電池

リチウム硫黄電池は、リチウム金属を負極に、ポーラスなカーボンに活物質である硫黄を分散させた正極、リチウムイオン電導性電解質を利用し、下記の反応により放電が起こる。



起電力は 2.8 V であり、充電では逆の反応となる。硫黄 1 原子に対し、最大で 2 つのリチウムと反応し、正極上に析出する。電解質に有機電解液を使用する場合、リチウム硫化物の電解液への溶出[6]や、負極のデンドライト成長が問題となる。これらを改善するために、固体電解質を用いた全個体型のリチウム硫黄電池も検討されている[7]。こちらは、常温動作に懸念があり、イオン液体を用いた常温動作での検討もなされている[8]。

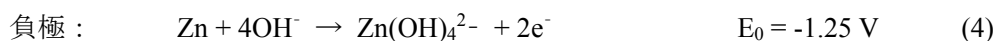
2-1-2 金属空気電池

金属空気電池は、軽量で強い酸化力を持つ酸素を正極活物質として利用し、負極活物質には、還元力が強く、卑な金属を用いることにより他の電池系よりも高い理論エネルギー密

度を示す電池として知られている。金属空気電池は、酸素を空気中から取り込むため電池内部に正極活物質を充填する必要が無く、負極金属を大量に充填できることから大容量である。金属空気電池は、亜鉛空気電池が一次電池として補聴器に利用されているが、二次電池としては、正負極とも可逆性が不十分であることなどの理由から、実用化された例はほとんど無い。また、負極にマグネシウム、アルミニウム、鉄、リチウムなどの金属、ニッケル水素電池の負極材料として用いられている水素吸蔵合金などを負極に用いた金属空気電池も検討されているが、金属空気電池の二次電池としての実用化のためには、電池の各構成要素において多くの課題があり、電池性能改善に向けた様々な研究開発がおこなわれている[9-49]。近年では、負極にリチウムを用いるリチウム空気電池が、次世代の高エネルギー密度電池として盛んに研究されている。以下に、金属空気電池の研究開発状況について述べる。

2-1-2-1 亜鉛空気電池

亜鉛空気電池は、前述の通り既に一次電池として補聴器やなどに利用するためのボタン電池が国内外で市販化されている。アルカリ電解液を用いる場合の電池の放電時の反応式は、以下の通りである。



二次電池としては、放電で消費された負極を機械的に交換するメカニカル充電方式を採用した亜鉛空気電池が試験的に実用化されている例があるが、従来の電極間での電気化学的充電方式を採用した二次電池の市販化はなされていない。メカニカル充電方式は放電で消費した亜鉛負極もしくは負極及び電解液を新しいものに交換するため、短時間でほぼ新しい電池（充電）の状態で再び利用することができる。電池自体は放電反応のみであり、一次電池のような振る舞いをする。そのため、負極は電池の燃料であるとも考えられることから亜鉛燃料電池とも呼ばれる。しかし、メカニカル充電方式では、負極及び放電生成物を回収、再生、再利用するための回収システムや再生設備等のインフラ整備が必要になる。通常の正負極間での電気化学的充電では、正負極の可逆性の低さや、電極の腐食による電池特性の低下が問題となることから、両反応に高活性な二元機能（酸素還元および発生）を有する触媒を正極に用いる必要がある。また、電池内部に第3電極を導入し、第3電極及び負極間で電気化学的充電を行う方式も検討されている。この方式は、正極の性能低下は抑制できるが、電池のエネルギー密度の減少、システムの複雑化、コストの上昇などが懸念される。

表 1-1 に、企業や大学等の研究機関により試作された亜鉛空気二次電池の電池性能を示す[9-15]（表中の電池性能の値は、各社及び各研究機関が報告している値もしくは、電池の仕様等から算出）。

表 1-1 亜鉛空気電池の開発状況

	企業/研究機関名	容量	公称電圧	エネルギー密度	充電方式	Ref.
モジュール	Powerzinc Electric, Inc.	70 Ah	12 V	143 Wh/kg 140 Wh/l	メカニカル	[9]
		120 Ah	24 V	132Wh/kg 133Wh/l	メカニカル	
		440 Ah	94 V	165 Wh/kg 199Wh/l	メカニカル	
	Electric Fuel Ltd.	325 Ah	57-40v	200 Wh/kg 223 Wh/l	メカニカル	[10]
	REVOLT TECHNOLOGY	7.16 Ah		1100 Wh/l (筐体は除く)	電気化学	[11]
単セル	Paul Scherrer Institute	1200mAh	0.9 V		電気化学	[12]
	MUniversiti Sains Malaysia	657.5 mAh	1.2V		メカニカル	[13]
	Nanyang echnological University	515 mAh/g	0.9 V		電気化学	[14]
	Ming-Chi Institute of Technology	1431 mAh	1.2 V		一次電池	[15]

Electric Fuel 社では、実際に 200 Wh/kg, 90 W/kg の亜鉛空気電池モジュールを、総重量 20 t の電動バスに搭載し、メカニカル充電方式を採用して実証試験を行っている[10]。

大学等の研究機関においては、電気化学的充電による二次電池を実現するための研究がなされている。課題として、正負極の可逆性の低さや、電極の腐食による電池特性の低下が問題となっている。さらに、放電時、放電生成物として生成される酸化亜鉛が、充電時に亜鉛に還元される際に亜鉛粒子の凝集が起こること、デンドライト結晶として析出、成長し、正極に接触することにより短絡を引き起こすことが原因となり、充放電効率の低下を招いている。そこで、充電時における亜鉛負極の析出形態を制御するために、亜鉛負極に対し、他の金属の添加、電極表面の加工、薄膜処理などの試みが行われている。Paul Scherrer 研究所の Müller らは、負極を低密度の酸化亜鉛と保水材を用いて作製し、充放電を繰り返しても形状がほとんど変化しない負極を開発し、95 Wh/kg, 100 W/kg, 数百回の充放電サイクルを実証している[12]。また、電解液に酸や有機溶媒を添加したり[13]、ゲルもしくは固体電

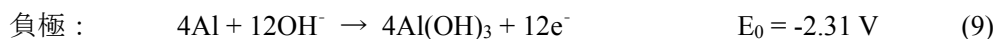
解質を用いる[14]ことにより、充電時の亜鉛負極の析出形態を制御したり、デンドライトの形成を抑制し短絡を防止する方法も試みられている。

電気化学的充電方式を採用するためには、負極や電解液だけでなく、正極の検討が必要である。正極は酸素還元（放電）だけでなく酸素発生（充電）の二元機能活性を有するものでなければならず、二元機能活性を有する触媒を正極に混合することにより、正極に二元機能を持たせる試みがなされている。二元機能活性を有する触媒材料としては、貴金属、酸化物、キレート化合物が主に検討されている[17]。

亜鉛空気電池は、単純な比較は難しいが、リチウムイオン電池に比べ特に体積あたりのエネルギー密度において有利である傾向が強い。これは、金属空気電池の大きな特徴である正極活物質は電池内部に充填する必要がなく、負極活物質を電池内に大量に充填できるということが作用していると考えられる。また、亜鉛空気電池は、現行リチウムイオン電池で使用されている高コストなレアメタルや有機電解液を用いていないため、コスト的にも有利であると考えられている。

2-1-2-2 アルミニウム空気電池

負極にアルミニウムを用いるアルミニウム空気電池は、理論電圧及び放電容量が大きく、高いエネルギー密度が得られる可能性がある点で魅力的である。電池の放電時の反応式は、以下の通りである。

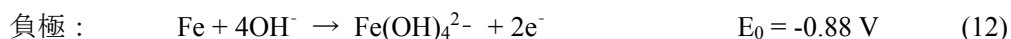


電解液はアルカリもしくは中性溶液が主に用いられている。アルカリ電解液は中性電解液に比べイオン電導率が高く、放電生成物である水酸化アルミニウムの溶解度が高いことが利点である。中性電解液は電極の腐食が起こりにくく、アルカリ電解液に比べ危険性が少ないということが利点であるが、これら水系電解液を用いる場合、自己放電が起こり、水素が発生する。このような自己放電の影響から、水系電解液を用いたアルミニウム空気電池は、リザーブ用途（使用開始直前に電解液を注入する、もしくは電解液中に電極を挿入することにより使用）としての利用が主に考えられてきた[18]。また、腐食による自己放電を抑制するために、アルミニウムに他の金属を添加する、もしくは合金化することで、放電時に不動態膜を形成させることにより耐食性を向上させる試みがなされている。形成される不動態膜は負極の合成方法により変化し、安定な不動態膜が形成されるほど良好な耐食性が得られるが、電池特性は低下する。

二次電池としては、主にメカニカル充電方式による検討がなされている[19]。また、電気化学的充電による二次電池としての実現は、放電生成物の可逆性の低さが主な原因として、ほとんど検討されていないのが現状である。

2-1-2-3 鉄空気電池

鉄は資源量が豊富で安価な電極材料であり、 Fe^0 から Fe^{3+} までの 3 電子反応まで利用できれば大きな容量が期待できるが、鉄の還元力が弱く、実際にはほぼ 2 電子反応が起こる。電池の放電時の反応式は、以下の通りである。



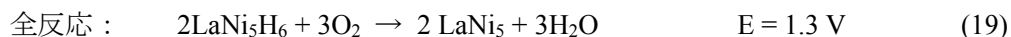
放電生成物である水酸化鉄は、アルカリ水溶液中への溶解が少なく比較的良好な可逆性を示し、体積エネルギー密度も高く、電気化学的充電による二次電池として実用化できれば、コストや環境面においてもリチウムイオン電池に代わる可能性を有している。

正極については、他の金属空気電池と同様の課題を抱えており、可逆性の高い鉄負極を利用することから、電気化学的充電による二次電池化のためには、二元機能を有する正極の開発が重要となる。

負極については、自己放電の抑制や過電圧の減少に向け、鉄の多孔質化や酸化鉄とナノカーบอนを複合化させた負極などにより二次電池化が試みられている[20]。

2-1-2-4 水素吸蔵合金空気電池

ニッケル水素二次電池で用いられている水素吸蔵合金を負極に用いる水素吸蔵合金空気電池は、代表的な LaNi_5 を用いた場合、理論電圧は約 1.3 V であり、正負極活物質重量当たりの理論容量は 350 mAh/g 程度である。負極に水素吸蔵合金を用いることにより、可逆性の高い電気化学的充電が行いやすいことから、安定したサイクル特性が期待できる。しかし、亜鉛やアルミニウムなどを負極に用いる場合に比べ、重量や還元力の点からエネルギー密度はやや劣る。電池の放電時の反応式は、以下の通りである。

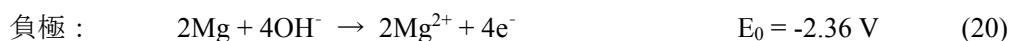


負極の水素吸蔵合金としては LaNi_5 の検討が主に行われている。水素吸蔵合金を薄く、かつ高密度に充填しない方が良い充放電特性が得られる。これは、電極/電解液界面における H_2O と OH^- の拡散や泳動が充放電反応の律速であることに由来する[21]。また、 LaNi_5 よりも大容量化が期待できる Mg_2Ni を負極に用いる検討も行われている[22]。

正極については、水溶系電解液を用いる他の金属空気電池と同様に、二元機能を有する正極を実現するために、カーボン材料にペロブスカイト型酸化物 ($\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$) [23]などの酸化物を触媒として添加したものや、ガス拡散層を用いた二層構造の正極が検討されている。また、正極にカーボンを用いる場合、充電時に炭素が二酸化炭素に酸化される懸念があることから、カーボンではなく Ni 粉末に触媒を担持させたカーボンフリーの正極を用いる検討も行われている[24]。

2-1-2-5 マグネシウム空気電池

マグネシウムは強い還元力を有しており、理論電圧も 3.1 V と大きく、重量及び体積当たりの理論エネルギー密度が高いという点で非常に魅力的な負極材料である。電池の放電時の反応式は、以下の通りである。



放電生成物である水酸化マグネシウムは、アルカリ水溶液中で安定であり自己放電は起こりにくい。放電も進行しにくくなるのが問題となっている。また、中性電解液及び酸性電解液の利用、負極の合金化の検討もなされている。

マグネシウム空気電池は、マグネシウム空気燃料電池(Magnesium Air Fuel Cell:MAFC)として、Mag Power Systems 社が市販化している[25]。電解液に海水（食塩水）を用い、自己放電反応を利用して、50℃の環境で、1.2V、316 Wh/l という性能を実現している。利用シーンとして、12V 系の車載用鉛蓄電池の代替、非常用電源、電気自動車等への展開を検討している。

また、(株)TSC と埼玉県産業技術総合センター (SAITEC) の共同開発で、マグネシウム空気電池の実用化が検討されている[26]。一般的にアルカリ電解液中では、負極の水酸化マグネシウムの皮膜形成により、放電性能の著しい低下や発熱が問題であったが、TSC 社が開発した電解質により問題が改善され、マグネシウム負極の放電利用率は 90%まで改善されている。一次電池としての実用化が中心であるが、電気化学的充電方式を利用した二次電池化についての研究開発も行っている。

2-1-2-6 リチウム空気電池

リチウム空気電池は、Abraham らによって 1996 年に最初の報告がなされ[27]、近年、大容量の次世代電池として多くの注目を集めている。

リチウムは軽量で、還元力が強く、標準電極電位が-3.05V と卑であり、金属負極を用いる金属空気電池の中で、重量当たりの理論的なエネルギー密度が最も高い。

リチウム空気電池に関する研究は、他の金属空気電池と同様に、正極、負極、電解液などの電池構成要素に関する基礎的な検討が行われている。表 1-2 に、これまでのリチウム空気電池の主な報告例を示す[27-41]。

表 1-2 リチウム空気電池の研究状況

機関	正極	電解質	負極	環境	Ref.	
一次電池	Yardeny Technical Products, Inc. / Lithion, Inc.	Mn + カーボン (BlackPearl2000) / Ni メッシュ / カーボン / PTFE フィルム	1 M LiPF ₆ / EC-DEC-DMC	Li	O ₂	[28]
	東芝	Co-フタロシアニン+カーボン	0.5 M LiTFSI + 疎水性イオン液体(EMITFSI)	Li	Air	[29]
			LiClO ₄ / EC+PC	Li	O ₂	[30]
	Universiti Teknologi MARA	Mn + カーボンファイバー	ゲルポリマー (LiCF ₃ SO ₃ , PC, EC)	Li	Air	[31]
	Tekion Inc.	Ketjen Black-EC600JD + PVdF / 発泡Ni	PAN-固体電解質 (LiPF ₆ -EC-PC)	Li	Air	[32]
二次電池	EIC Laboratories, Incorporated	Co-フタロシアニン+ アセチレンブラック	(LiPF ₆ , EC, PC) + PANポリマー	Li	O ₂	[27]
	Army Research Laboratory	g-MnO ₂ + Super P	LiPF ₆ / PC+DEC etc.	Li	O ₂	[33]
	University of St. Andrews	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Co ₃ O ₄ , a-MnO ₂ , CoFe ₂ O ₄ etc. + SuperS	1 M LiPF ₆ / PC	Li	O ₂	[34]
	三重大学	カーボンシート + Pt	CH ₃ COOH/CH ₃ COOLi 水溶液	Li / PEO ₁₈ LiTFSI-BaTiO ₃ /Li _{1-x+y} Al _x Ti _{2-x-y} Si _y P _{3-y} O ₁₂ (LATP)	Air	[35]
	富山県立大学	金属フタロシアニン (M = Fe, Co, Cu) + Ketjen Black	1 M LiPF ₆ / EC-DMC	Li	Air	[36]
	NTT	カーボンブラック, 活性炭	1 M LiPF ₆ / PC	Li	Air	[37]
	九州大学	Pd, MnO ₂ + KetjenBlack	1 M LiTFSI / EC-DEC	Li	O ₂	[38]
	産総研	Mn ₃ O ₄ + 多孔質カーボン	アルカリ水溶液 / 固体電解質薄膜 / 有木電解質	Li		[39]
	Pacific Northwest National Laboratory	Ketjen Black + Nano-MnO _x powder + PTFE / Niメッシュ	PC + EC with or without DME	Li	Air	[40]
MIT	Vulcan-XC72 + Au, Pt	PC + DME / LiClO ₄	Li		[41]	
Hydro Québec	カーボンブラック+ MnO ₂ , V ₂ O ₅	ポリマー電解質	Li	Air	[42]	

リチウムは水と著しく反応するため、単純な電池構成での水溶系電解液の利用は難しい。そこで、図 1-4 に示すように、有機電解液やイオン液体を用いた従来の電池構成（シングル電解質構造）での検討や、リチウム負極が水系電解液と直接反応しないように、それらの間

にリチウムイオン導電性の電解質を導入する，リチウム負極にリチウムイオン導電性の保護膜を被覆させ，リチウムイオンだけが水系電解液中に移動するような電池構造（マルチ電解質構造）にすることなどにより，水系電解液を用いたリチウム空気電池を実現する試みがなされている．それぞれの構造の利点について表 1-3 に示す．

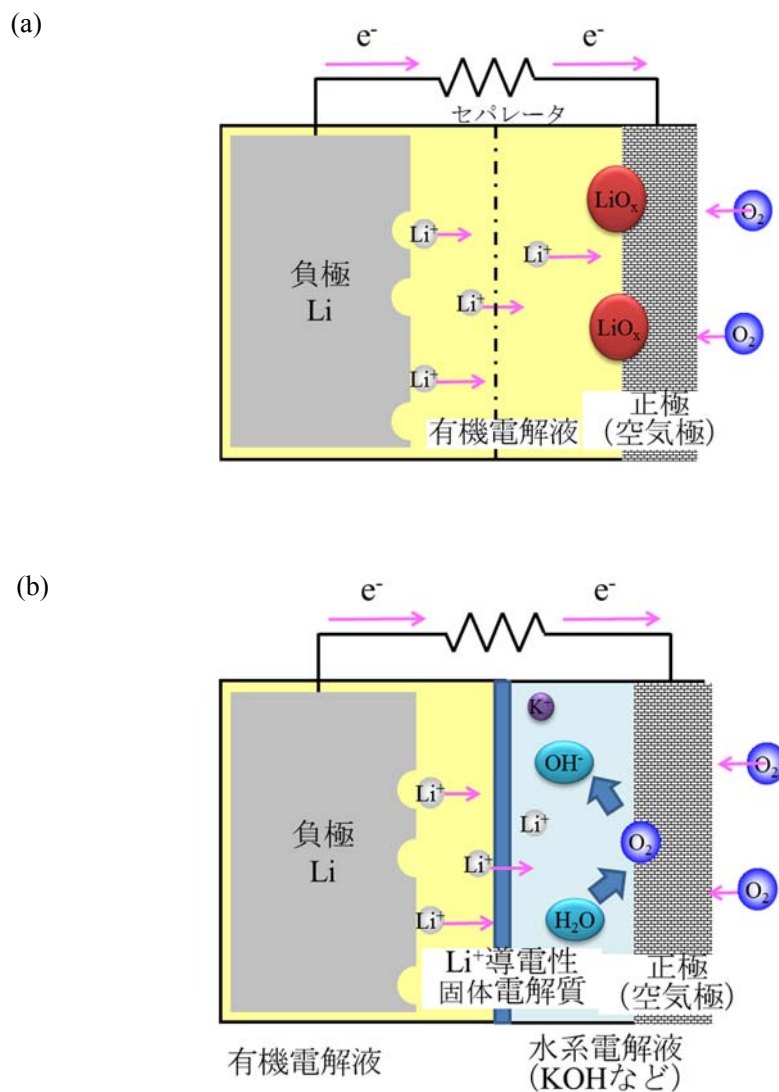


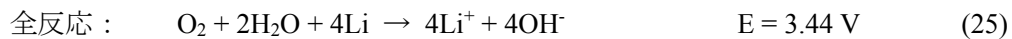
図 1-4 リチウム空気電池の構造 (a)シングル電解質構造，(b)マルチ電解質構造

表 1-3 シングル電解質構造とマルチ電解質構造の利点

	メリット	デメリット
マルチ電解質構造	電圧が大きく、負極充填分が容量となる。	電池構造が複雑化。電気化学的充電が困難。
シングル電解質構造	電池構造がシンプル。	容量は正極で形成される反応サイトで決まる。

(i) マルチ電解質構造

産業総合研究所の周らは、リチウム負極と電解液の間のリチウムイオン導電性電解質として、有機電解液を用い、水系電解液と有機電解液の間にリチウムイオン導電性の固体電解質膜隔壁として LiSICON を用いるマルチ電解質構造を提案している [37]。放電の際には、下記に示す反応式のように反応が進行する。



水系電解液中に存在する水酸化物イオンとリチウムイオンにより水酸化リチウムが生成し、放電が進み濃度が上昇すると沈殿物として電解液中に析出する。原理的には、リチウム負極が全て消費されるまで放電でき、実際に 50000 mAh/g を超える大きな放電容量を示している。放電終了後は、負極と水系電解液間に第三電極を用いて電気化学的に充電する方法と、負極を新しいものに交換し、さらに沈殿した水酸化リチウムを回収し、リチウムに再生し再利用するといったメカニカル充電方式を提案している。

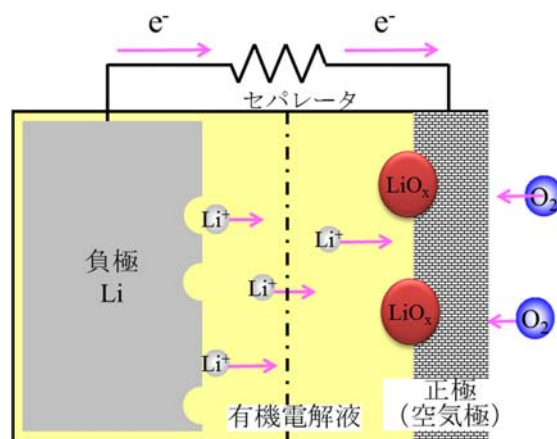
三重大学[35,44-47]や PolyPlus Battery Company[47]の研究グループは、マルチ電解質構造でも、有機電解質を用いずにリチウム負極に保護膜を被覆することで、水系電解液の利用を試みている。保護膜としては、リチウムにリチウムイオン導電性ガラスとポリマー膜を積層した複合負極を用いて検討を行っている。三重大学の今西らは、複合負極を用いたリチウム空気電池セルを作製し、エネルギー密度 850 Wh/kg, 10 サイクル後も放電容量が変化せず、可逆的な充放電を可能であることを報告している[35]。

(ii) シングル電解質構造

上述したような水系電解液を用いる場合、相の異なる界面が増え、電池の構造が複雑になることが懸念されることから、有機溶媒もしくはポリマーなどの非水系電解質のみを電解質として利用するシングル電解質構造が検討されている。このような非水系電解質のみを用いた場合のリチウム空気電池は、従来型の水系電解液を用いた金属空気電池のように、

負極金属の全てが放電反応により消費されて放電が終了するのではなく，正極にリチウム酸化物が析出し正極の細孔を覆うことにより放電反応が終了すると考えられている．図 1-5 にシングル電解質構造のリチウム空気電池の動作原理を示す．

(a)



(b)

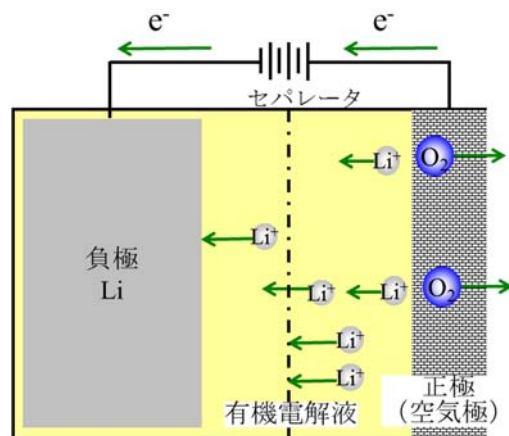


図 1-5 リチウム空気電池の動作原理 (a)放電, (b)充電

放電時は、負極でリチウムイオンが電解液中に溶出し、正極にリチウム酸化物が析出し正極の細孔を覆ってしまうことにより放電反応が終了すると考えられている。



充電時には、逆反応で放電生成物が Li^+ と O_2 に分解され、 O_2 は電池外へ排出される。しかし、リチウム酸化物のほかに、溶媒の分解に由来するリチウムアルキルカーボネート(R-O-C(=O)-OLi , R: アルキル基)[46]やカーボンとの反応によるものと考えられる Li_2CO_3 の生成[49]が確認されており、正極上の反応は非常に複雑である。

また、放電生成物の可逆性の低さゆえに、充放電サイクルによる容量の著しい低下が課題となっている。そこで、二元機能活性を有する触媒の検討がなされており、貴金属、酸化物、キレート化合物などが主に検討されている[27,34,36-38]。University of St. Andrews の Bruce らのグループでは、基礎検討で、触媒として電解二酸化マンガンを混合した正極を用いてリチウム空気電池を作製し、充放電サイクル試験を行い、初回放電容量 1000 mAh/g, 50 サイクル後に 60% の容量を維持したと報告している。更に、九州大学の石原らのグループでは、酸化パラジウムや二酸化マンガンを触媒として混合した正極を用いることにより、充電電圧が大幅に低下したと報告している。放電時は酸素の電極中での拡散性を高めるため、充電時には酸素が発生するため、酸素をスムーズに透過、排出するようなガス透過性を有する構造が望ましい。しかし、有機電解液の漏出や揮発は抑制するような構造にしなければならない。

ここまで高エネルギー密度電池に関する研究状況について述べてきた。前述の通り、通信二次電池として、首都圏などの限られた設備スペースや重要局における大幅な停電耐力の向上のためには、より大きなエネルギー密度の電池が求められる。市販されている高エネルギー密度二次電池の候補としてリチウムイオン電池があるが、エネルギー密度は鉛蓄電池の約 8 倍程度であり、必要とされるエネルギー密度には及ばない。そこで、リチウムイオン電池に代わる高エネルギー密度電池の候補としてリチウム硫黄電池、金属空気電池をあげたが、どの電池系においても実現に向けた課題は多く、一方で金属空気電池の方がエネルギー密度の観点では魅力的である。図 1-6 は、各金属空気電池のエネルギー密度を示しており、中でも、負極に金属リチウムを用いるリチウム空気二次電池は、3V 級の高い電圧を有し、理論的に金属空気電池の中で最も高いエネルギー密度を示す。また、負極や電解質についてはリチウムイオン電池の技術が応用できる可能性を有しており、非常に魅力的な特徴を持っている。そこで、リチウムイオン電池よりさらに飛躍的な高エネルギー密度化が期待できる電池として、リチウム空気二次電池に着目した。

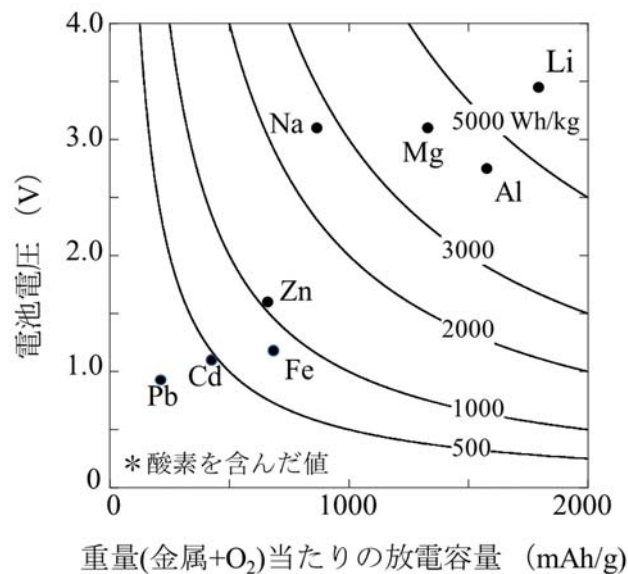


図 1-6 各金属空気電池のエネルギー密度
(放電容量は、負極金属及び金属と反応する酸素の重量で規格化)

2-2 低コスト二次電池の候補

2-2-1 金属負極電池

金属負極電池とは、多価金属元素を負極として、これらの金属イオンの脱挿入が可能な正極と組み合わせた、いわば多価金属イオン電池のことを指す。多価金属を使用するため、1原子あたり価数分の電子を取り出すことができ、Mg, Ca, Al など資源豊富で比較的軽く卑な金属を用いることで安価でかつ高エネルギー密度な電池を実現できる可能性がある。

Mg イオン電池用正極の報告例もあるが[50]、イオン半径が大きいことから、これらの安定的な脱挿入が可能な正負極材料はほとんど見出されておらず、研究としては黎明期である。

2-2-2 ナトリウムイオン電池

表 1-4 に示す通りリチウムに比べクラーク数が 40 倍以上である資源豊富なナトリウムを用いた電池として、すでに市販されているレアメタルフリーな電池として、ナトリウム硫黄 (NaS) 電池[51]があげられる。大規模電力システム等での利用実績があり、近年の自然エネルギーを用いた電力平準化用二次電池システムとしても注目されている。しかし、電池の作動温度が約 300℃であり、バックアップ用蓄電池として用いるためには、常温動作が課題となる。

表 1-4 リチウムとナトリウムの基礎物性値

	リチウム ${}^3\text{Li}$	ナトリウム ${}^{11}\text{Na}$
クラーク数	0.006 %	2.63 %
原子量	6.94 g/mol	22.99 g/mol
標準電極電位(SHE)	-3.045 V	-2.714 V
イオン半径	0.68 Å	0.97 Å

一方で、ポストリチウムイオン電池であるナトリウムイオン電池は常温動作を基本とし、作動原理はナトリウムイオンのインターカレーション反応であり、これは図 1-7 に示すようにリチウムイオン電池と同様である。また、ナトリウムイオン電池は、リチウムイオン電池と同等程度のエネルギー密度を有し、低価格な材料で実現できる可能性があり、リチウムイオン電池の知見を基に早期実現が期待される電池として、各構成要素において盛んに研究されている。以下に、ナトリウムイオン電池の各構成要素における研究開発状況について述べる。

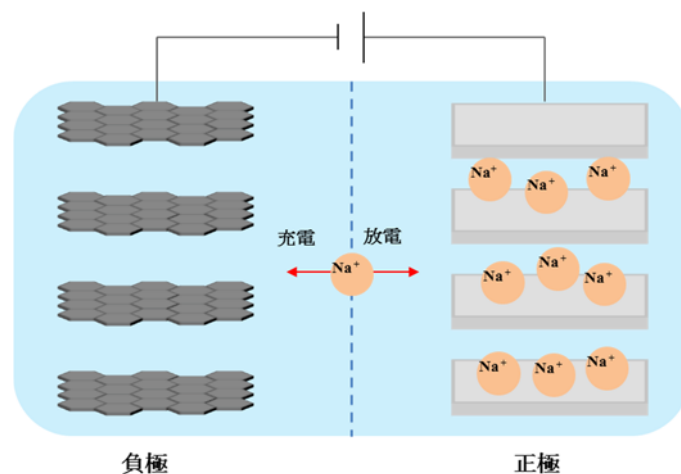


図 1-7 ナトリウムイオン電池の充放電反応の模式図

2-2-2-1 正極

現在、報告されている正極材料[52-74]を表 1-5 に記した。リチウムイオン電池の正極材料研究と同様に、酸化物系材料とポリアニオン系材料を中心に研究が進んでいる。酸化物系材料の研究報告が多い理由として、ナトリウムイオン層が二次元平面に存在する層状構造が多いためにイオンの拡散が起こりやすいということや、簡易に合成できるためである。ポリアニオン系材料の研究報告が多い理由としては、アニオン種が安定であり、酸素が固定化されているために、温度上昇時の有機電解液共存化での急激な酸化燃焼を避けることがで

き、電極起点による熱暴走を抑制できるためである。正極材料の研究は、まずナトリウムイオンの脱挿入が可能であることであり、さらに遷移金属に別の金属をドーピングし、活物質の構造を安定化させてサイクル特性を改善する試みや、フッ素をドーピングし電位を高くする試みなども行われている。更に、ボールミルなどによって粒子サイズを小さくすることで、活物質粒子内のイオン伝導パスを短くし、活物質のバルクを利用することで充放電容量を向上させる試みなどもなされている。

表 1-5 ナトリウムイオン電池の正極材料開発の報告例

研究機関	材料	容量 (mAh/g)	サイクル特性	参考文献
東京理科大学 住友化学 G S エアサ	NaCrO ₂	120	50 サイクル後、90 mAh/g	[52]
	Na ₃ MPO ₄ F (M=Fe, Mn)	110 (M=Fe)		[53]
	Na ₂ Fe _{0.5} Mn _{0.5} PO ₄ F	110	20 サイクル後、88mAh/g	[54]
	Na _x [Fe _{1/2} Mn _{1/2}]O ₂	190(x=2/3)	30 サイクル後、150mAh/g	[55]
	NaNi _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	120		[56]
	α-Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	170		[57]
九州大学 住友化学	Na ₃ M ₂ (PO ₄) ₃ (M = Fe, V)	140 (M=V)		[58]
	NaMF ₃ (M = Fe, Mn, Ni)	170(M=Fe)		[59]
	Na ₃ M ₂ (PO ₄) ₂ F ₃ (M=Ti, V, Fe)	120(M=V)	50 サイクル後、107 mAh/g (負極に NaTi ₂ (PO ₄) ₃ を使用)	[60]
	NaFeO ₂	80		[61]
	FeS ₂	450		[62]
Xiangtan University CIE-UNAM	NaV _{1-x} Cr _x PO ₄ F	83	20 サイクル後、70 mAh/g	[63]
	NaV _{1-x} Al _x PO ₄ F	80	30 サイクル後、68mAh/g	[64]
Gyeongsang National University	Cu ₂ S	294	20 サイクル後、220 mAh/g	[65]
Seoul National University	Na ₂ MnPO ₄ F	120		[66]
Beijing University	NaV ₆ O ₁₅	142	30 サイクル後、75mAh/g	[67]
Exxon Research and Engineering Company	TiS ₂	190		[68]
MIT	NaMnO ₂	185	20 サイクル後、132 mAh/g	[69]
物質・材料研究機構	Na _{0.44} MnO ₂	120	20 サイクル後、100 mAh/g	[70]
Institut de Recherche d'Hydro-Quebec	NaFePO ₄	147		[71]
Wuhan University	Na ₄ Fe(CN) ₆	90	500 サイクル後、80 mAh/g	[72]
Universite de Bordeaux	Na _{2/3} Co _{2/3} Mn _{1/3} O ₂	190		[73]
Argonne National Laboratory	V ₂ O ₅	250	320 サイクル後、210 mAh/g	[74]

2-2-2-2 負極

現在、報告されているナトリウムイオン電池の負極材料[75-86]を表 1-6 に記した。負極では、卑な電位であること、及び、単位重量並びに体積当たりの比容量が大きいことが求められる。ナトリウム金属は 1166 mAh/g の高容量であるが、水と激しく反応し、安全性が確保できない等の問題があるため実用レベルでの利用は難しい。また、ナトリウムイオンはリチウムイオンよりもイオン半径 (Na⁺: 0.97 Å, Li⁺: 0.68 Å) が 1.5 倍程度大きいために、

リチウムイオン電池で一般的に用いられているグラファイトでは充放電を行うことができない。そこで、ナトリウムイオン電池の負極としてハードカーボンやスズなどの合金系材料の研究が行われている。スズを負極として用いた場合は 900 mAh/g 程度の大きな容量を達成した報告があるが、合金化に伴う体積変化によって、電極が剥離し容量が急激に減るために、サイクル特性が著しく悪い。一方で、ハードカーボンは 250 mAh/g 程度と比較的容量が小さいものの 100 回程度のサイクル特性を示している[75]。

また、リチウムイオン電池ではイオン伝導性のある被膜 (Solid Electrolyte Interface : SEI) が負極表面上に形成されることで電解液の分解を抑制しつつ、電池が継続して作動している。ナトリウムイオン電池においては、東京理科大の駒場らが、リチウムイオン電池の SEI とは形態は違うものの、同様な被膜がハードカーボン上で形成されている可能性があるが詳細は分かっていない[75]。

表 1-6 ナトリウムイオン電池の負極材料開発の報告例

研究機関	材料	容量 (mAh/g)	サイクル特性	特徴	参考文献
東京理科大学	ハードカーボン	250	100 回		[75]
	Sn	550			[76]
九州大学	NaTi ₂ (PO ₄) ₃	133		水系	[77]
住友化学	ハードカーボン	450			[78]
産総研	Sn-Sb	350	100 回		[79]
ALISTORE ERI	Na ₂ Ti ₃ O ₇	200			[80]
Gyeongsang National University	Ni ₃ S ₂	400	15 回 後 255mAh/g		[81]
Universite de Toulouse	Na ₂ VO ₂	120			[82]
Laboratorio de Química Inorgánica	低結晶性炭素	285			[83]
	NiCo ₂ O ₄	618	2 回目で 200mAh/g		[84]
Dalhousie University	Sn	900			[85]
Beijing National Laboratory	Li ₄ Ti ₃ O ₁₂	145			[86]

2-2-2-3 電解質

電解質に求められる特性としては、イオン電導性が高いこと、電位窓が広く過放電、過充電状態でも電解液の分解を抑制できること、動作温度が常温の範囲内であることが望ましい。現在、報告されている電解質の研究を表 1-7 に示す[75,77,87-89]。電解質は電池の安定性・安全性・出力特性などに大きな影響を与える重要な要素である。電解質に求められる性質は、イオン伝導度が大きいこと (mS/cm オーダー以上が望ましい)、広い電位窓を持つ

こと、正極・負極での反応を阻害しないこと、安全性（不燃性・難燃性など）が高いことである。ナトリウムイオン電池の電解質の報告例としては、有機電解液、水系電解液、固体電解質、熔融塩がある。有機電解液は、可燃性である為に安全性が他の電解質よりも劣るが、イオン伝導性が比較的良好、広い電位窓を持つことから高電圧の電池が期待できるという大きなメリットを持つために実用化される可能性が最も大きい。水系電解液の電位窓は、 $\text{pH}=7$ の場合は標準水素電極電位で $0.817 \sim -0.413 \text{ V}$ と小さい為に高電圧な電池は期待できないが、材料費が比較的に安く、不燃性であるために安価で安全性の高い電池が期待できる。固体電解質は室温でのイオン伝導性があまり良くないものの、不燃性であるために安全性の高い電池が期待できる。熔融塩は粘度が高い為に、常温での作動は難しいが、高いイオン濃度、及び、高温でのイオン伝導性が期待できる。

表 1-7 ナトリウムイオン電池の電解質開発の報告例

研究機関	電解質	概要	参考文献
東理大	有機電解液	Na/ハードカーボンをセルにおける有機電解液の溶媒と溶質を変えることでの依存性の検討、及び、電解液への添加剤の検討	[75]
九州大	水系電解液	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の硫酸ナトリウム水溶液における負極材料としての検討	[77]
	固体電解質	ナシコン型 $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ を電解質とし、電極に $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を用いた全固体電池の検討	[87]
大阪府大	固体電解液	超イオン伝導性硫化物材料である立方晶 Na_3PS_4 、負極に Na-Sn 合金、正極に TiS_2 結晶を用いた全固体電池の検討	[88]
京都大 住友電工	熔融塩	$\text{NaF}_2\text{N-KF}_2\text{N}$ 二元系共晶塩を電解質とし、正極に NaCrO_2 、負極に Na-Sn を用いた熔融塩電池	[89]

ここまで、資源豊富で安価な二次電池の候補として、金属負極電池、ナトリウムイオン電池の研究状況について述べてきた。前述の通り、実用化されている二次電池の中で、最もエネルギー密度が大きい電池はリチウムイオン電池であるが、リチウムイオン電池に置き換わらない理由として、鉛蓄電池が安価であることが非常に大きい。バックアップ電池として導入するには、鉛蓄電池に匹敵する安価な電池であることが必須となるが、近年、リチウムイオン電池の価格が下げ止まっている。理由としては、生産性の向上により電池価格に占める材料コストの割合が大きくなっている中、リチウム、コバルト、ニッケルなどのレアメタルを使用していることが大きな原因となっている[3]。そこで、資源が豊富で安価な材料で電池を構成でき、リチウムイオン電池と同様の反応機構であることから、これまでのリチウムイオン電池に関するノウハウを利用することで、早期実用化が期待できる電池として、

リチウムイオン電池のリチウムイオンをナトリウムイオンに置き換えたナトリウムイオン電池に着目した。ナトリウムイオン電池のエネルギー密度は、キャリアイオンであるナトリウムがリチウムに比べ重く、標準電極電位が貴であるため低くなるが、正負極材料の組み合わせ次第では、リチウムイオン電池に匹敵するエネルギー密度が期待できる。

第3節 技術課題

3-1 リチウム空気電池の技術課題

表 1-8 は、リチウム空気電池の各構成要素にかかわる全般的な技術課題を示している。正極（空気極）は、前述の通り充放電反応の主な反応場となることから電池の容量を決める重要な構成要素となる。また、活物質である酸素の拡散性向上により、より大きな電流での充放電が可能になると考えられる。外気と接触することから、酸素以外の気体の侵入防止、充電時に電池内部に発生する酸素による内圧上昇の防止、電解液の漏出防止の役割が要求され、そのための電極構造や電解質の検討が必要となる。負極は、金属リチウムを利用する上での問題点（デンドライトの成長、溶解析出反応の可逆性、安全性）を改善するための技術課題がある。電解液については、有機電解液を用いる場合、イオン伝導性や、電池が開放系であることから揮発性や発火の危険性などの改善が必要になる。このように各構成要素において克服しなければならない課題は多いが、負極、電解質についてはリチウムイオン電池でも検討がなされており、技術の応用が期待できる。一方、リチウム空気電池の主要な反応場を形成する空気極は、空気電池特有の問題点を多く抱えており、電池性能にかかわる最も重要な構成要素といえる。また、金属空気電池全般の課題として、充放電反応の可逆性（サイクル特性）が乏しいことが想定されることから、空気極における充放電反応の可逆性を向上させるための触媒材料の検討が課題になると考えられる。

表 1-8 リチウム空気電池の全般的な技術課題

構成要素	課題	考えられる改善手法
正極	・大容量化	・正極材料の最適化 ・カーボン材料の検討 ・電極触媒材料の探索 ・電極構造の最適化
	・サイクル特性の改善	
	・レート特性の改善	
	・水、CO ₂ の混入防止	・電極構造の最適化 ・電解質の検討
	・充電時O ₂ 発生による内圧上昇の防止	
電解液	・イオン伝導性	・ポリマー電解質 ・イオン液体 ・固体電解質
	・引火性（安全性）	
	・揮発による電解液の減少	
負極	・デンドライトの成長	・金属Li代替材料 ・析出形態の改善
	・サイクル劣化	
	・安全性	

3-2 ナトリウムイオン電池の技術課題

表 1-9 は、ナトリウムイオン電池の各構成要素にかかわる全般的な技術課題を示している。これまでの研究報告から、正極においては酸化物が多く検討されており、比較的良好なサイクル特性を示す材料が報告されているが、従来のリチウムイオン電池の正極材料と同様 Ni, Co などのレアメタルを用いたものが多く、材料の資源性や価格面が課題となる。負極においては、酸化物、合金、炭素材料が検討されており、よりエネルギー密度の高い材料が求められる。電解質については、従来のリチウムイオン電池と同様、有機電解液を用いる場合は電位窓の広さ、安定性、安全性、熔融塩や固体電解質を用いる場合では、動作温度（イオン伝導性）が課題となる。

表 1-9 ナトリウムイオン電池の全般的な技術課題

構成要素	現状	課題
正極	LIBと同様のNi、Coを含む酸化物材料の検討が多数	・低コスト化 ・レアメタルフリー化 ・高電圧化 ・高容量化 ・サイクル劣化
電解液	LIBと同様の有機電解液、イオン液体、固体電解質等	・イオン伝導性 ・安全性 ・長期安定性
負極	カーボン、合金、酸化物	・デンドライトの成長 ・サイクル劣化 ・安全性 ・高電圧化 ・高容量化

第4節 本研究の目的

4-1 リチウム空気電池

前述の通り，リチウム空気電池の構造はシングル電解質構造およびマルチ電解質構造に大きく大別される．今回，より早期な電池の実現に向け，リチウムイオン電池の技術を利用できる可能性があり，かつ電池構造がシンプルなシングル電解質構造を採用する．リチウム空気電池の空気極は非常に重要な構成要素であるが，これまで空気極基材であるカーボン材料の系統的な検討はなされていないことから，本研究では，リチウム空気電池の最重要構成要素と考えられる空気極に関する検討を行う．最初に空気極基材となるカーボン材料が電池性能に与える影響について調査し，用いるカーボン材料を選定する．また，充放電反応の可逆性が乏しいことが想定されることから，充放電反応の可逆性を向上させるための触媒材料について検討しサイクル特性の改善を試みるとともに，触媒材料の設計指針を得る．

4-2 ナトリウムイオン電池

資源豊富でより安価な材料での電池を実現するために，各構成要素がレアメタルフリーの材料で形成されていることは非常に重要となる．そのような中，現在検討されているナトリウムイオン電池の正極においては，リチウムイオン電池同様，Ni, Coなどのレアメタルを含む化合物が多く検討されていることから，レアメタルフリーなナトリウムイオン電池用正極材料を見出し，性能改善に向けた課題を抽出し，目標とする電池性能を実現するための指針を得ることを目的とする．

第5節 研究方針

5-1 リチウム空気電池

リチウム空気電池の空気極では、図 1-8 に示すように放電生成物の充放電に伴う分解・析出が起きる反応場である固相（カーボン又は触媒）－液相（電解液）－気相（酸素）が互いに接触する三相界面が形成され充放電反応が進行する．三相界面の形成に影響を与えると考えられるカーボンのパラメータとして、①表面積、②細孔、③電解液に対する濡れ性がある．これらの制御により反応サイトを多く形成させることで、大容量化が期待できる．空気極の性能向上に向け、空気極基材であるカーボン材料に関する知見を得るために、電池特性に大きく影響を与えると考えられるカーボンのパラメータとして、図 1-8 に示す表面積、細孔、電解液に対する濡れ性に着目する．これらのパラメータと放電特性との相関を、種々のカーボン材料を用いて検討し、カーボンを選定する上での基準となるパラメータを決定する．また、本研究に用いるためのより大きな容量を示すカーボン材料を選定する．

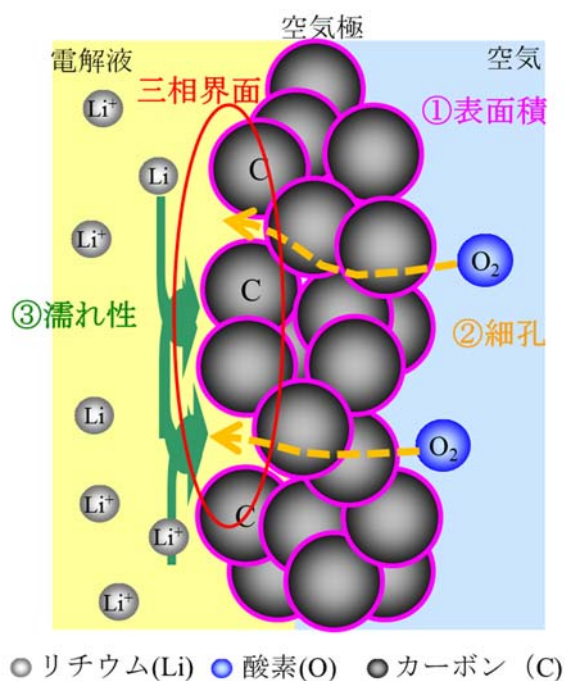


図 1-8 空気極/電解液界面における三相界面の模式図

次に、充放電サイクル性能が乏しいことが想定されることから、二元機能を有する触媒の検討が必要となる．触媒の導入により、放電時では放電生成物の析出が促進され、充電時

には放電生成物の分解が促進されることによって、サイクル特性が向上すると考えられる。触媒材料の候補としては、リチウム空気電池の触媒材料に関する報告として、Mn 系酸化物が有効な触媒として有力視されている[31,35]。また、亜鉛空気電池開発における水系電解液中での検討実績[16]を考慮し、Mn 系酸化物、Mn 系ペロブスカイト型酸化物について検討を行う。特にこれらの酸化物については、混合原子価状態でイオン価数が変化しやすく、不定比性を有していることから酸素吸着もしくは脱離に有利となり、触媒反応が促進されることが期待される。

これらの検討を通じて、目標性能である鉛蓄電池のエネルギー密度の 16 倍（リチウムイオン電池の 2 倍）以上となる、空気極重量当たりの容量 600 mAh/g、150 サイクル後において初期容量の 80%以上を達成する。

5-2 ナトリウムイオン電池

より安価なナトリウムイオン電池の実現に向け、レアメタルフリーでありポリアニオンが含まれる正極材料として、最大 126 mAh/g の理論容量を示し、格子間距離が大きく良好なナトリウムイオンの脱挿入が期待できるプルシアンブルー（化学式 $\text{Fe}^{3+}_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=14\sim16$)) に着目した。本材料のナトリウムイオン電池用正極材料としての適用可否、および電気化学的性能向上に関する検討を行う。

プルシアンブルーは、水や溶媒に対して不溶性と可溶性のものがあり、不溶性のものは前述の化学式で表され、可溶性のものは $\text{M}^+\text{Fe}^{3+}_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^+:\text{K}^+, \text{NH}_4^+$ など, $y=1\sim5$) で表され、結晶構造は立方晶（空間群 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ）である。プルシアンブルーがナトリウムイオン電池に適用できる可能性がある大きな特徴として、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} の混合原子価化合物であること、さらにはフレームワーク構造を有することがあげられる。混合原子価化合物のため $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ の酸化還元により Na^+ の脱挿入が期待できる。さらに、図 1-9 [90] は不溶性プルシアンブルーの単位格子の模式図を示しているが、面心立方状に Fe^{2+} が存在し、立方体の各辺の中心に Fe^{3+} が位置しており、 Fe^{2+} と Fe^{3+} は C-N により $\text{Fe}^{2+}\text{-C-N-Fe}^{3+}$ の位置関係となり、単位格子の格子間距離が $a = b = c = 10.19 \text{ \AA}$ と大きな空隙をもっているため、イオン半径の大きいナトリウムイオン ($\text{Na}^+ : 0.97 \text{ \AA}$, $\text{Li}^+ : 0.68 \text{ \AA}$) が溶媒和された状態であっても、構造変化が起こらず安定的にイオンの挿入・脱離ができる可能性がある。可溶性プルシアンブルーは Fe^{3+} の Ni^{2+} 、 Mn^{2+} などの置換体などがナトリウムイオンの脱挿入が可能であることが報告されている[91]。また、可溶性に比べ理論容量の大きい不溶性プルシアンブルーは、リチウムイオンの脱挿入が可能であることが報告されており[92]ナトリウムイオン電池としての利用が大いに期待できる。

そこで初期検討として、不溶性プルシアンブルーの電気化学特性について検討し、容量やサイクル特性の改善に向けた指針について検討する。性能目標として、リチウムイオン電池正極と同程度のエネルギー密度として、プルシアンブルーの理論容量のおよそ 9 割となる 115 mAh/g、150 サイクル（初期容量の 80%以上）を達成する。

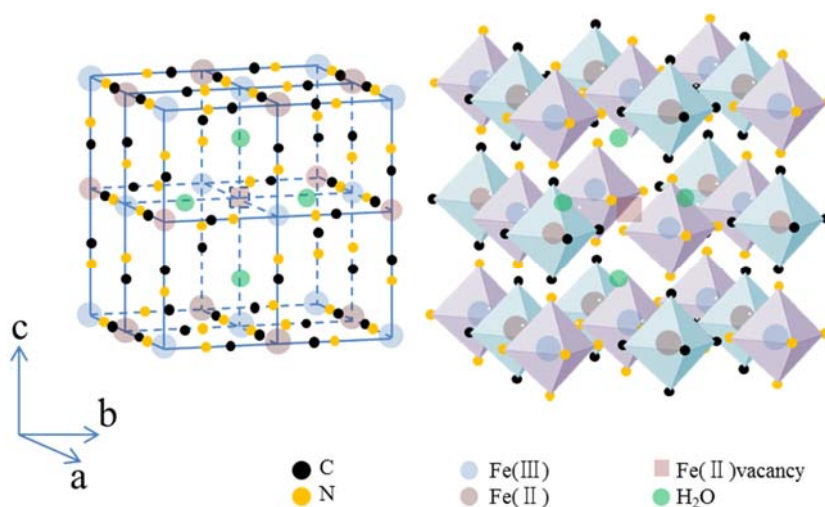


図 1-9 $\text{Fe}^{3+}_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の単位格子

第6節 まとめ

リチウムイオン電池に代わる高エネルギー密度電池としてリチウム空気電池，材料コストが安く，次世代電池の候補の中では早期実現が期待できる電池としてナトリウムイオン電池に着目した。

リチウム空気電池においては，主要な反応場を形成する空気極に着目し，空気極基材であるカーボン材料や，サイクル性能が乏しいことが想定されることから，効率的な充放電サイクルを実現するための触媒材料が重要になることが想定される．そこで，リチウム空気電池の性能とカーボン材料のパラメータの関係性について検討し，最適なカーボンを選定したうえで，サイクル性能の改善に向けた触媒材料の検討を行う。

ナトリウムイオン電池においては，レアメタルフリー電池を実現するために，プルシアンブルーに着目し，ナトリウムイオン電池用正極としての適用可能性や電極特性改善に向けたアプローチを図っていく。

参考文献

- [1] <http://www.ntt.co.jp/csr/2014report/ecology/activity01.html> (2014.12).
- [2] <https://www.nttdocomo.co.jp/corporate/csr/disaster/> (2014.12).
- [3] 富士経済 2012 電池関連市場実態総調査 上巻.
- [4] http://iii-estate-kawamura.blogspot.jp/2009/10/blog-post_29.html, (2012.9).
- [5] NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013
<http://www.nedo.go.jp/content/100535728.pdf> (2014.12).
- [6] Ryu, H. S., Guo, Z., Ahn, H. J., Cho, G. B. Liu, H., J. Power Sources 189 (2009) 1179.
- [7] A. Uemoto, S. Yasaku, G. Nogami, M. Tazawa, M. Taniguchi, M. Matsuo, T. Ikeshoji, S. Orimo, Appl. Phys. Lett. 105 (2014) 083901.
- [8] J. Wang, S.Y. Chewa, Z. W. Zhao, S. Ashraf, D. Wexler, J. Chen, S.H. Ng, S.L. Chou, H.K. Liu, Carbon, 46 (2008) 229–235.
- [9] <http://www.powerzinc.com/en/index%20cn.html> (2010.9.1).
- [10] J. Goldstein, I. Brown, B. Koretz, J. Power Sources, 80 (1999) 171.
- [11] <http://www.revolttechnology.com/> (2010.9.1).
- [12] S. Müller, F. Holzer, O. Haas, J. Appl. Electrochem., 28 (1998) 895.
- [13] C. W. Lee, K. Sathiyarayanan, S. W. Eoma, H. S. Kima, M. S. Yun, J. Power Sources, 159 (2006) 1474.
- [14] A.A. Mohamad, J. Power Sources, 159 (2006) 752.
- [15] T. Wang, M. Kaempgen, P. Nopphawan, G. Wee, S. Mhaisalkar, M. Srinivasan, J. Power Sources, 195 (2010) 4350.
- [16] C. C. Yang, S. Lin, J. Power Sources, 112 (2002) 497.
- [17] V. Neburchilov, H. Wang, J. J. Martin, W. Qu, J. Power Sources, 195 (2010) 1271.
- [18] R. P. Hamlen: Metal/Air Batteries, D. Linden, ed., Handbook of Batteries, (1996) 687.
- [19] S. Yang, H. Knickle, J. Power Sources, 112 (2002) 162.
- [20] B. T. Hang, T. Watanabe, M. Egashira, I. Watanabe, S. Okada, J. Yamaki, J. Power Sources, 155 (2006) 461.
- [21] W. K. Hu, D. Noreus, J. Power Sources, 195 5810 (2010).
- [22] A.A. Mohamad, N.S. Mohamed, Y. Alias, A.K. Arof, J. Power Sources, 115 (2003) 161.
- [23] D. Chartouni, N. Kuriyama, T. Kiyobayashi, J. Chen, J. Alloys and Compounds, 330 (2002) 766.
- [24] M. Morimitsu, T. Kondo, N. Osada, K. Takano, Electrochemistry, 78 (2010) 5.
- [25] <http://www.magpowersystems.com/> (2010.8.31).
- [26] <http://wiredvision.jp/blog/yamaji/201003/201003261201.html> (2010.8.31).
- [27] K. M. Abraham, Z. Jiang, J. Electrochem. Soc., 143, 1 (1996).

- [28] A. Doble, C. Morein, K. M. Abraham, 208th Meeting of the Electrochemical Society, Abst. (2005) 823.
- [29] T. Kuboki, T. Okuyama, T. Ohsaki, N. Takami, J. Power Sources, 146 (2005) 766.
- [30] 久保木貴史, 奥山哲生, 高見則雄, 第 47 回電池討論会予稿集, 2E-04 (2006) 446.
- [31] S.N. Mohamed, N.A. Johari, A.M.M. Ali, M.K. Harun, M.Z.A. Yahya, J. Power Sources, 183 (2008) 351.
- [32] S. D. Beattie, D. M. Manolescu, S. L. Blair, J. Electrochem. Soc., 156 (2009) A44.
- [33] J. Read, J. Electrochem. Soc., 149 (2002) A1190.
- [34] A. Debart, J. Bao, G. Armstrong, P. G. Bruce., J. Power Sources, 174 (2007) 1177.
- [35] 今西誠之, S. LIU, T.ZHANG, 山本治, 武田保雄, 第 73 回新電池構想部会講演会予稿集, (2010) 1.
- [36] 平井敏郎, 坂木隆芳, 宇野祐介, 電気化学会第 76 回大会講演要旨集, 3P20 (2009) 382.
- [37] H. Minowa, M. Hayashi, M. Takahashi, T. Shodai, Electrochemistry, 78 (2010) 353.
- [38] A. K. Thapa, 西面和希, 松本広重, 石原達己, 電気化学会第 76 回大会講演要旨集, 3P23 (2009) 383.
- [39] Y. Wang, H. Zhou, J. Power Sources, 195 (2010) 358.
- [40] J. G. Zhang, D. Wang, W. Xu, J. Xiao, R.E. Williford, J. Power Sources, 195 (2010) 4332.
- [41] Y. C. Lu, H. A. Gasteiger, M. C. Parent, V. Chiloyan, Y. Shao-Horn, 15th International Meeting on Lithium Batteries, Abst. (2010) 693.
- [42] J. Trottier, M. Cea, A. Guerfi, M. Dontigny, K. Zaghib, 15th International Meeting on Lithium Batteries, Abst. (2010) 672.
- [43] N. Imanishi, S. Hasegawa, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, J. Power Sources, 185 (2008) 1392.
- [44] T. Zhang, N. Imanishi, S. Hasegawa, A. Hirano, J. Xie, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Sammes, J. Electrochem. Soc., 155 (2008) A965.
- [45] S. Hasegawa, N. Imanishi, T. Zhang, J. Xie, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, J. Power Sources, 189 (2009) 371.
- [46] Y. Shimonishia, T. Zhanga, P. Johnsonb, N. Imanishia, A. Hiranoa, Y. Takedaa, O. Yamamotoa, N. Sammes, J. Power Sources, 195 (2010) 6187.
- [47] S. J. Visco, E. Nimon, B. Katz, L. D. Jonghe, M. Chu, 210th Meeting of the Electrochemical Society, Abst. (2006) 389.
- [48] F. Mizuno, S. Nakanishi, Y. Kotani, S. Yokoishi, H. Iba, Electrochemistry, 78 (2010) 403.
- [49] 石原達己, A. K. Thapa, 西面和希, 第 50 回電池討論会予稿集, 2A-22 (2009) 49.
- [50] D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizber, R. Turgeman, T. Cohen, M. Moshkovich, E. Levi, Nature 407 (2000) 724.
- [51] <http://www.ngk.co.jp/product/nas/about/index.html>

- [52] S. Komaba, C. Takei, T. Nakayama, A. Ogata, N. Yabuuchi, *Electrochem. Commun.*, 12 (2010) 355.
- [53] Y. Kawabe, N. Yabuuchi, M. Kajiyama, N. Fukuhara, T. Inamasu, R. Okuyama, I. Nakai, S. Komaba, *Electrochem. Commun.*, 13 (2011) 1225.
- [54] Y. Kawabe, N. Yabuuchi, M. Kajiyama, N. Fukuhara, T. Inamasu, R. Okuyama, I. Nakai, S. Komaba, *Electrochemistry*, 80 (2012) 8084.
- [55] 岩立淳一, 藪内直明, 駒場慎一, 第 51 回電池討論会講演要旨集, 3C23 (2010).
- [56] S. Komaba, T. Nakayama, A. Ogata, T. Shimizu, C. Takei, S. Takada, A. Hokura, I. Nakai, *ECS Trans.*, 16 (2009) 43.
- [57] Y. Uebou, T. Kiyabu, S. Okada, J. Yamaki, *Reports of Institute of Advanced Material Study, Kyushu University*, 16 (2002) 1.
- [58] S. Komaba, T. Mikumo, N. Yabuuchi, A. Ogata, H. Yoshida, Y. Yamada, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) A60.
- [59] I. Gocheva, M. Nishijima, T. Doi, S. Okada, J. Yamaki, T. Nishida, *J. Power Sources.*, 187, (2009) 247.
- [60] S. Okada, M. Ueno, Y. Uebou, J. Yamaki, *J. Power. Sources*, 146 (2005) 565.
- [61] 高橋祐典, 木藪敏康, 岡田重人, 山木準一, 中根賢次, 第 45 回電池討論会講演要旨集, 3B23 (2004).
- [62] A. Kitajou, J. Yamaguchi, *NOVEL CARBON RESOURCE SCIENCES*, Intriduction of the Gtoup Research Reports.
- [63] H. Zhuo, X. Wang, A. Tang, Z. Liu, S. Gamboa, P.J. Sebastian, *J. Power Sources*, 160 (2006) 698.
- [64] Z. Liu, X. Wang, Y. Wang, A. Tang, S. Yang, L. He, *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*, 18 (2006) 346.
- [65] J. Kim, D. Kim, G. Cho, T. Nam, K. Kim, H. Ryu, J. Ahn, H. Ahn, *J. Power Sources*, 189 (2009) 864.
- [66] S. Kim, D. Seo, H. Kim, K. Park, K. Kang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 3299.
- [67] H. Liu, H. Zhou, L. Chen, Z. Tang, W. Yang, *J. Power Sources.*, 196 (2011) 814.
- [68] G. H. Newman, L. P. Klemann, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 2097.
- [69] X. Ma, H. Chen, G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) A1307.
- [70] E. Hosono, T. Saito, J. Hoshino, M. Okubo, Y. Saito, D. Nishio-Hamane, T. Kudo, H. Zhou, *J. Power Sources*, 217 (2012) 43.
- [71] K. Zaghib, J. Trottier, P. Hovington, F. Brochu, A. Guerfi, A. Mauger, C. M. Julien, *J. Power Sources*, 196 (2011) 9612.
- [72] J. Qian, M. Zhou, Y. Cao, X. Ai, H. Yang, *Adv. Energy Mater.*, 2 (2012) 410.

- [73] J. H. Cheng, D. Carlier, R. Berthelot, M. Guinard, M. Yoncheva, R. Stoyanova, B. J. Hwang, C. Delmas, LiBD-5 –Electrode materials- abstract, (2011).
- [74] S. Tepavcevic, H. Xiong, V. R. Stamenkovic, X. Zuo, M. Balasubramanian, V. B. Prakapenka, C. S. Johnson, T. Rajh, ACS Nano, 6 (2012) 530.
- [75] S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, K. Fujiwara, Adv. Funct. Mater., 21 (2011) 3859.
- [76] 松浦祐多, 村田渉, 石川徹, 藪内直明, 駒場慎一, 第 13 回化学電池材料研究会ミーティング講演要旨集, (2011) 2.
- [77] S. I. Park, I. Gocheva, S. Okada, J. Yamaki, J. Electrochem. Soc., 158 (2011) A1067.
- [78] 黒田雄太, 岡田重人, 小林英次, 山木準一, 山本武継, 久世智, 牧寺雅巳, 電池討論会第 51 回大会要旨集, 3G12 (2010).
- [79] 向井孝志, 坂本太地, 池内勇太, 山下直人, 池田幸一郎, 境哲男, 電気化学会第 79 回大会, 3D32 (2012) 138.
- [80] P. Senguttuvan, G. Rousse, V. Seznec, J. Tarascon, M. R. Palacín, Chem. Mater., 23 (2011) 4109.
- [81] J. Kim, G. Cho, K. Kim, J. Ahn, G. Wang, H. Ahn, Current App. Phys., 11 (2011) S215.
- [82] D. Hamani, M. Ati, J. Tarascon, P. Rozier, Electrochem. Commun. 13 (2011) 938.
- [83] R. Alcántara, P. Lavela, G. F. Ortiz, J.L. Tirado, Electrochem. Solid-State Lett., 8 (2005) A222.
- [84] R. Alcantara, M. Jaraba, P. Lavela, J. L. Tirado, Chem. Mater., 14 (2002) 2847.
- [85] L. D. Ellis, T. D. Hatchard, M. N. Obrovac, J. Electrochem. Soc., 159 (2012) A1801.
- [86] [48] Z. Liang, P. Hui-Lin, H. Yong-Sheng, L. Hong, C. Li-Quan, Chin. Phys. B21 (2012) 028201.
- [87] 岡田重人, 土井貴之, 山木準一, 電池技術, 22, (2010), 81.
- [88] A. Hayashi, K. Noi, A. Sakuda, M. Tatsumisago, nature comm., (2012), 1038.
- [89] 萩原理加, 野平俊之, 福永篤史, 酒井将一郎, 新田耕司, 稲澤信二, 第 79 回新電池構想部会講演会, (2011), 9.
- [90] Ware, M. J. Chem. Educ. 85 (2008) 612.
- [91] N. Imanishi, T. Morikawa, J. Kondo, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Kinugasa, T. Yamagishi, J. Power Sources 79 (1999) 215.
- [92] J.F. Keggin, F.D. Miles, Nature 137 (1936) 577.

第2章 リチウム空気電池の空気極用カーボン材料の検討

第1節 諸言

リチウム空気電池の正極である空気極に用いられるカーボン材料は、導電助剤としてだけでなく、酸素の拡散や、外気からの酸素以外の異物の侵入を防ぎ、放電反応の主な反応場を形成し、触媒の担体もしくはカーボンそのものが触媒としても機能するなど、出力、充放電特性、サイクル安定性、寿命などの電池性能を決定する上で非常に重要な役割を有している。

カーบอนは、その製造方法によって特定の機能に特化した材料となり、多くの種類のカーボンが存在する。本節では、そのような種々のカーボン材料を用いてリチウム空気電池を作製し、電気化学特性について検討を行うことで、リチウム空気電池の空気極基材であるカーボン材料に求められる役割や特性などについて明らかにする。

第2節 リチウム空気電池用空気極

2-1 空気極の役割およびカーボン材料に求められる物性

空気電池の空気極は、活物質である酸素を空気極中の反応サイトへ供給するためのガス透過・拡散性、キャリアイオンを反応サイトへ供給するための電解液との接触（濡れ）性、反応サイトへ電子を供給するための電子伝導性が、三相界面を形成するための重要なパラメータとなる。さらに、空気中の酸素を利用する場合、長期にわたり安定的に電池を動作させるためには、空気中の水分や二酸化炭素など、電池の動作に影響を及ぼしかねない酸素以外の物質の電池内への侵入および、電池内部の電解液の漏出を防ぐことが望まれる。

反応層は、リチウム空気電池の放電生成物の析出（放電）・分解（充電）が起きる反応場を形成する層であり、第1章の図1-8に示すような固相（カーボン又は触媒）－液相（電解液）－気相（酸素）が互いに接触する三相界面が形成される。

三相界面を形成するために、図1-8に示すように、電解液とも接し、酸素も電極中に供給されなければならない、完全な疎水性ではなく、ある程度の親水性を示す半疎水性と呼ばれる濡れ性を有している必要がある。反応層中に、このような三相界面が多数形成されることによって、電極の活性は大きく向上する。そのため、反応層中に用いるカーบอนは、半疎水性のものが望ましい。さらに、反応層中のカーบอนは一般的な電池に用いられる導電助剤としてだけでなく、カーボン自体が触媒として作用し、かつ触媒を高分散させる触媒担体としての機能を有する必要があることから、粒子径が小さく高表面積なカーボン材料であること、電池性能を決定する上で重要なパラメータとなることが想定される。

2-2 空気極用カーボン材料の選択

空気極の材料として用いられるカーบอนは、グラファイト（黒鉛）、活性炭、カーボンブラックの三種類があげられる。これらの三種のカーบอนは、製造方法、粒子の結晶性・大きさ、表面処理の有無などによって区別されており、空気電池の空気極材料としては、カーボ

ンブラックが一般的に広く用いられている。

カーボンブラックは、一般的に数～500 nm 程度の微粒子炭素であり、ほぼアモルファス状の炭素質で、比表面積は数十から大きいもので $1000\text{m}^2/\text{g}$ 程度であることを特徴とする。その構造は、図 2-1 に示すように、複数の球状カーボン粒子による凝集体を形成している。凝集体の個々の球状粒子を、実際は連鎖状に結合しているが、1つの単一粒子として粒子径を定義している。このような凝集体の発達具合は、比表面積や導電性など電池にとって重要なパラメータに大きく影響する。カーボンブラックは、製造プロセスや原料によって、表 2-1 のように分類される[1-7]。しかし、同一種のカーボンブラックであっても、粒子径などの物性値は大きく異なるため、商品名で表記されることが多い。カーボンブラックを電池材料に用いる場合に重要なパラメータとして、比表面積、粒子径、細孔分布があげられるが、これらのパラメータは密接な関係があり、電池性能に対し複合的に影響を及ぼし合うと考えられる。空気電池の空気極用カーボンブラックとしては、ファーネスブラックである Ketjen Black EC600JD(LION Co., Ltd.), Super P (TIMCAL Ltd.), Vulcan XC-72 (Cabot Corp.)などを用いた報告が多い[8-10]。しかし、空気電池は放電時の酸素還元反応及び充電時の酸素発生反応に対する過電圧が非常に大きいため、電池の出力低下や充電電圧の増大が問題となる。そこで、反応層に、貴金属や金属酸化物などの電極触媒を添加することが多い。

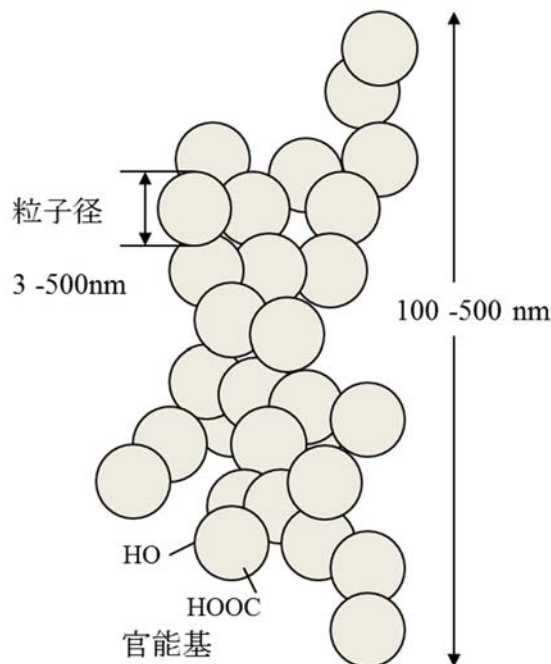


図 2-1 カーボンブラックの構造

表 2-1 カーボンプラックの分類

分類名	原料	反応プロセス
オイルファーネスブラック	原油	
ガスファーネスブラック チャンネルブラック	天然ガス	不完全燃焼
ランプ（油煙）ブラック	石炭、重油	
サーマルブラック	天然ガス	熱分解
アセチレンブラック	アセチレン	

グラファイトは、一般的には数～数百 μm の粒子で、高い結晶性を有している。導電助剤としての利用はあまりないが、カーボンの層間にリチウムイオンなどアニオンがインターカレートすることが知られており、リチウムイオン電池の負極材料として用いられている。

活性炭は、カーボン表面を化学的もしくは物理的な処理により多孔質化させることで活性化（高表面積化）させたカーボンである。10～1000 μm 以上の大きな粒径のものが一般的で、数千 m^2/g 以上の大きな表面積を有している。表面が非極性のため、その細孔に小さな有機物を吸着しかつ極性分子である水は吸着しにくいことから、脱臭、水質浄化などに用いられる。また、その表面積の大きさゆえ、電気二重層キャパシタの電極材料としても用いられている。空気電池の空気極にも、外気からの水分の侵入を防ぐ効果を期待できる。

これらの種類や特徴の異なるカーボン材料を用いてリチウム空気電池の性能に影響するパラメータを抽出し、使用するカーボンを選定する。

2-3 リチウム空気電池の空気極用カーボン材料の物性評価

表 2-2 は、カーボン材料の種々のパラメータとリチウム空気電池の性能およびパラメータの評価手法について示している。カーボンの結晶性は、電気化学的な安定性に影響すると考えられる。特に正極に用いる場合、4 V vs Li/Li^+ 以上の高い電位にさらされることから、カーボン自体の電気化学的安定性が重要になる。一方で、結晶性が高い材料は、表面積が小さい傾向にあり、反応サイトの形成に影響することが考えられる。カーボンの粒子径やストラ

クチャーは、空気極の電子伝導パスや空気極中の酸素の拡散性に影響し、電子や酸素の供給量が放電反応の律速となりうる場合、レート特性を左右するパラメータのひとつになると考えられる。また、粒径や粒状は反応サイトの形成にも関係するパラメータとなる。表面積、細孔分布、電解液に対する濡れ性は反応サイトの形成に大きく影響し、これらの制御により反応サイトを多く形成させることで、大容量化が期待できる。

今回、特に大きなエネルギー密度を有する電池を実現するために、容量を決める重要なパラメータである表面積、細孔分布、電解液に対する濡れ性に着目し、これらのパラメータを測定し、カーボンのみの空気極を用いてリチウム空気電池を作製・評価し、両者の相関を調べて、空気極設計の指針を得る。

表 2-2 カーボン材料のパラメータとリチウム空気電池の性能およびパラメータの評価手法

パラメータ	電池性能	評価手法
結晶性	サイクル特性、容量	X線回折(XRD)測定
粒子径	レート特性、容量	XRD測定、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、走査型電子顕微鏡(SEM)観察
ストラクチャー	レート特性、容量	TEM観察、SEM観察、DBP ^{a)} 吸収量測定
表面積	容量	BET比表面積測定、ヨウ素吸着量測定、CTAB ^{b)} 吸着量測定
細孔分布	容量	水銀圧入（水銀ポロシメーター）法
濡れ性	容量	接触角測定

a): Di-butyl phthalate（可塑剤）

b): Cetyl Tri-methyl Ammonium Bromide（界面活性剤）

2-3-1 カーボンの表面積

空気極基材として用いたカーボンの比表面積については、窒素を吸着媒とする BET 法により測定した[11].

固体の表面と気体、あるいは液体との相互作用には一般的には物理吸着と化学吸着があり、物理吸着は低温での分子間力による吸着で、化学吸着は高温での化学的作用に基づく吸着である。比表面積や細孔分布測定法として利用されるのは物理吸着である。

特にカーボン材料のような複雑な表面形状を有する試料は、表面に多数の水や官能基が付着していることから、真空下で資料を 200~300℃で数時間熱処理することで、付着物を除去した後、試料を冷却し、窒素ガスのように試料と反応を起こしにくいガスを流し込み圧力をかけていくことで、試料表面にガス分子が吸着する。試料表面が単層のガス分子で覆われ、さらにガス圧をあげていくことにより、多層吸着が起こる。単層から多層吸着への過程では下記に示す BET の式を適用することにより、単分子層吸着量を計算することができる。

$$p/\{v(p_0-p)\}=1/v_m c+(c-1)/v_m c \cdot p/p_0 \quad (1)$$

ここで v_m は単分子層吸着量、 c は吸着分子の凝縮係数である。 p/p_0 と $p/\{v(p_0-p)\}$ をプロットすることにより、式(1)から直線が得られる。この直線の勾配配、および切片から v_m と c を求めることができる。 v_m を求めることができれば、分子の占有面積やアボガドロ定数から比表面積を計算することができる。

2-3-2 カーボンの細孔分布

次に、空気極基材として用いたカーボンの細孔分布を測定するための方法として、水銀圧入法について説明する[11].

図 2-2 は、粉体が有する細孔の定義と、測定の評価手法の相関を示している。前述した、窒素ガスによる試料表面の物理吸着において、さらに試料表面にガス分子が何層も吸着していくうちに、試料表面に存在する微細な穴である細孔の中にガス分子が凝縮していく。このとき、大量のガス分子が気体から液体に変化するため、細孔内で凝縮（毛管凝縮）が起こった場合、ガス分子の吸着量は、細孔の内容積に比例することから、ガス吸着による細孔分布を測定することも可能である。一方で、水銀圧入法は、ガス吸着法では測定ができないような比較的大きな細孔分布測定に適している。最近の装置では数 nm 程度の小さい細孔も捕らえることが可能となってきたため、汎用的な細孔分布測定法として広く用いられている。本研究は、リチウム酸化物が析出するメソポア以上の大きさの細孔径について測定するため、水銀圧入法を採用した。

液体が固体を濡らすということは、液体の固体に対する接触角が 90° より小さいということであり、90° 以上の接触角では、固体が液体をはじくことになる。水銀の場合、表面張力が大きくほとんどの固体に対して 90° 以上の接触角を示す。このため、固体表面に毛細管があり、そこに一般の液体が接触すれば、その液体は毛細管内部に侵入するが、水銀の場合

合は逆に毛細管は水銀を押し出そうとする．この現象を水銀圧入法は利用している．細孔内に水銀が侵入し得る条件は，圧力 P ，細孔直径 D ，水銀の接触角と表面張力をそれぞれ θ と σ とすると，力の釣り合いから次式で表せる．（Washburn 式）

$$PD = -4 \sigma \cos \theta \quad (2)$$

すなわち圧力 P とそのとき水銀が侵入し得る細孔直径 D は反比例する．実際の測定においては，圧力 P とそのときに侵入する液量 V （圧力 P で侵入しうる細孔径よりも大きい口径を有する細孔体積の総和）を，圧力を変えて測定することにより， P - V 曲線を求める． P - V 曲線の横軸は，そのまま式(2)から細孔直径に置き換えることができる．通常水銀の接触角は $130 \sim 140^\circ$ ，表面張力は $480 \sim 490 \text{ mN/m}$ 前後の値が用いられることが多い．例えば大気圧であれば，約 $10 \text{ 数 } \mu\text{m}$ 以上の細孔に水銀が侵入することになる．

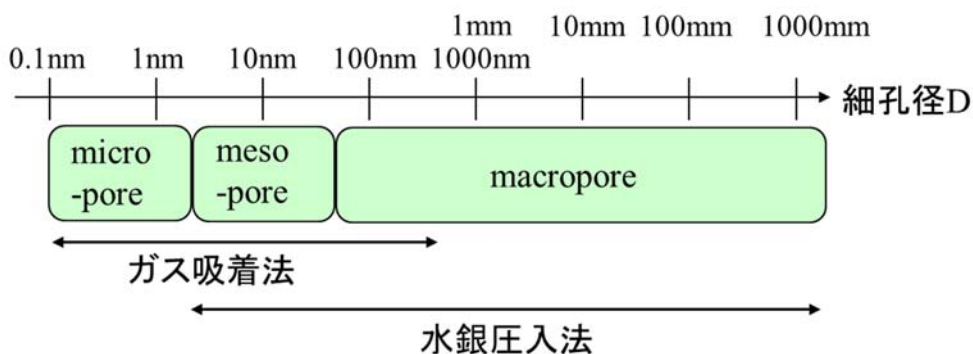


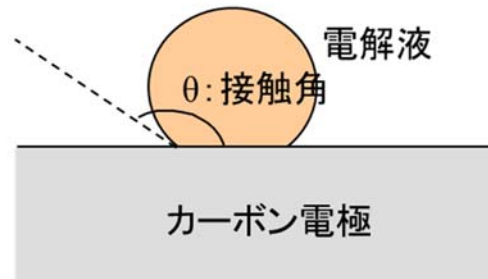
図 2-2 細孔径と測定手法の相関

2-3-3 空気極と電解液の濡れ性

空気極の電解液に対する濡れ性については，空気極表面における電解液の接触角を測定した．

図 2-3 に，水系電解液を用いた場合の知見[7]を基にして，一般的に考えられているカーボン電極の濡れ性と電極性能との相関について示す．なお，空気極に用いられるカーボン電極の濡れ性は，カーボン自体の濡れ性や疎水性が強い PTFE バインダーの混合量によって決定される．図に示すように，カーボン電極の濡れ性が小さい場合，電極に電解液が浸透できずに活性サイトが形成されないため反応は進行しない．逆に濡れ性が大きい場合，電解液が浸透し，多数の活性サイトが形成されるため高い電極性能を示す．しかしながら，濡れが徐々に進行し電極が完全に濡れてしまった場合，酸素ガスの供給が阻害されるため活性は著しく低下する．このように，電極の濡れ性は，疎水性と親水性のバランスを適切に制御することが重要である．

濡れ性：小（疎水性：大）



濡れ性：大（親水性：大）

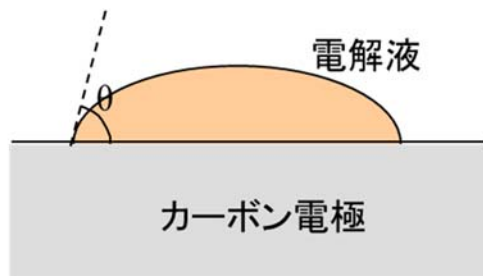


図 2-3 カーボン電極の濡れ性と電極性能との相関

2-4 カーボンと結着材の空気極構成材料組成の最適化

上述の通り空気極と電解液との濡れ性は、電池性能に影響する重要なパラメータであることが想定される。そこで、空気極の濡れ性に大きな影響を及ぼすことが想定される、カーボンと結着材の組成について、組成比の異なる空気極を作製し、電気化学測定を行うことで、最も良好な性能を示すカーボンと結着材の組成比を決定する。

2-5 レート特性

電池性能の優劣を判断する上で、エネルギー密度やサイクル特性以外のパラメータとして、レート（高率放電）特性があげられる。亜鉛空気電池や金属空気電池全般的に、高率放電での性能の低下が懸念されており、特に酸素の供給が律速となる場合が多い。そこで、上記で最適化された空気極を用いたリチウム空気電池において、異なる電流密度、さらには異なる酸素分圧下で放電特性を検討を行う。

第3節 実験方法

3-1 カーボンの表面積測定

試料を脱気しながら 200℃, 3 時間熱処理を行い, 試料表面に付着した官能基や水分を除去した. 熱処理後の試料の重量を測定し, Ar ガスを入れ, ガスの吸着量と相対圧をプロットし, 得られた吸着等温線より試料の比表面積を算出した. 装置は, Quantachrome Instruments 社の Nova 2200 を使用して測定した.

3-2 カーボンの細孔分布測定

3-1 と同様に試料を脱気しながら 200℃, 3 時間熱処理を行い, 試料表面に付着した官能基や水分を除去し, 高压容器内のセルに試料を入れ, 水銀を充填させた後加圧しながら水銀の圧入量を測定した. 装置は, Micromeritics Instrument 社の Auto Pore III9420 を使用して測定を行った.

3-3 カーボン電極の濡れ性

カーボン電極の濡れ性は, 電極上に極少量の水, もしくは有機電解液(1mol/l LiPF₆/PC)を滴下し, 光学顕微鏡を用いて接触角を直接測定することにより評価した. 装置は, 接触角計 (CA-DT: 協和界面科学株式会社) を用い, スコープで目視による直接観察により, $\theta/2$ (θ : 接触角) 法で接触角を測定した.

3-4 空気極表面の SEM 観察

カーボン材料の粒子や充放電試験前後における放電生成物の析出および分解等, 空気極表面の状態変化を観察するために, SEM 観察を行った. 装置は, JEOL 社の JSM-890 を使用した.

3-5 空気極およびリチウム空気電池セルの作製方法

今回検討したカーボン材料については, 表 2-3 に示す通り, カーボンブラック, 活性炭, グラファイトなど 14 種類について評価を行った. また, 表に示すような略称を定義した. 空気極は, カーボンを 90℃で 48 時間以上真空乾燥し, カーボンと PTFE 粉末 (ダイキン工業株式会社製) を所定比で混合後, ロール成形により厚さ 0.5 mm のシート状に加工し, 直径 22 mm の円形状に切り抜くことにより作製した後, 90℃で 24 時間以上真空乾燥を行ったものを用いた. また, 作製した空気極は直径 22 mm のチタンメッシュに 200 kg/cm² で圧着した. 負極は, 厚さ 0.15 mm の金属リチウム箔 (本城金属株式会社製) を 4 枚重ね, 直径 15 mm の円形状に切り抜いたものを, チタン製の負極支持体に 100 kg/cm² で圧着した. 電解質は, 1mol/l LiPF₆/炭酸プロピレン (PC) (富山薬品工業株式会社製) を用いた. セパレータは, 従来のリチウムイオン電池で利用されているポリプロピレン製の Celgard3501 (Celgard 社) を利用した. 図 2-4 に今回使用したリチウム空気電池セルの模式図を示す. リチウム空

気電池セルは、空気極シートの片面が乾燥空気に曝され、もう一方の面が電解液に接触するように作製した。

充放電試験は、充放電装置 MacPile II (Bio-Logic 社製) を用いて、乾燥空气中 (露点: -50°C以下)、電流密度 0.1 mA/cm²、電圧範囲 2.0~4.5 V で行った。

表 2-3 空気極に用いたカーボン材料

試料	略称	メーカー
Carbon black		
Denka Black	DB	Denki Kagaku Kogyo
Super S	SS	MMM Carbon
Vulcan XC-72	V	Cabot Corp.
KB EC300J	K3	Ketjen Black Int. Co.
KB EC600JD	K6	Ketjen Black Int. Co.
Super P	SP	TIMCAL Ltd.
ENSACO 350G	E	TIMCAL Ltd.
Printex XE2	P2	Evonik Degussa GmbH
Printex XE2-B	P2B	Evonik Degussa GmbH
Alkaline-activated carbon		
Maxsorb 1470	M1	Kansai Coke and Chemicals
Maxsorb 2400	M2	Kansai Coke and Chemicals
Maxsorb 3100	M3	Kansai Coke and Chemicals
Graphite		
MCMB	M	Osaka Gas
HSAG300	H	TIMCAL Ltd.

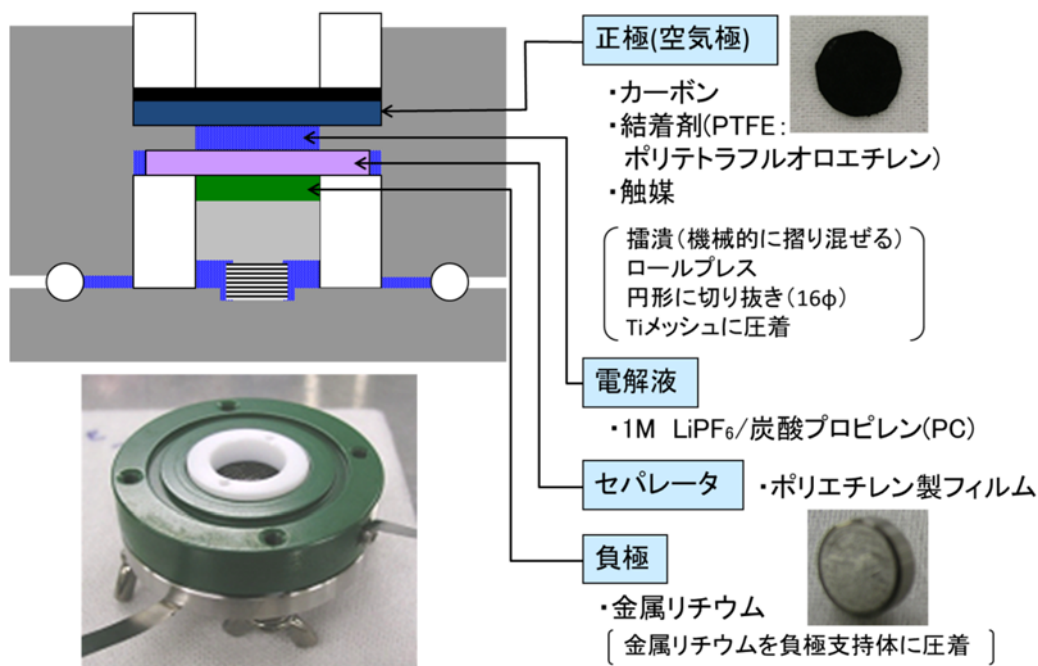


図 2-4 リチウム空気電池セルの断面図及び写真

第 4 節 実験結果および考察

4-1 種々のカーボン材料を用いた空気極の電気化学特性

図 2-5 に、これらの種々のカーボン（カーボン：PTFE=8：2）を空気極として用いたリチウム空気電池の放電曲線を示す。放電容量は空気極重量で規格化した。比表面積が大きいカーボンブラック KB-EC600JD (K6) が、放電容量 792mAh/g と最大で、非常にフラットな放電プラトー（平坦電圧部）を示した。同等の比表面積を有する Printex XE2-B (P2B) は、容量は比較的大きいものの放電電圧は低かった。最も高い比表面積をもつアルカリ賦活処理活性炭 Maxsorb3100 (M3) は、放電電圧が 2.75V と最も高かったが、放電容量は上記カーボンより低かった。また、上記カーボンより低表面積のアセチレンブラック (AB) や高結晶性のグラファイト HSAG300 (H3) は、放電電圧が約 2.50V と低く、放電容量も高表面積カーボンより小さい値を示す傾向が見られた。これらの特性の差異は、カーボン材料それぞれの比表面積、多孔性、結晶性、粒径、濡れ性などの要因が影響していると考えられる。

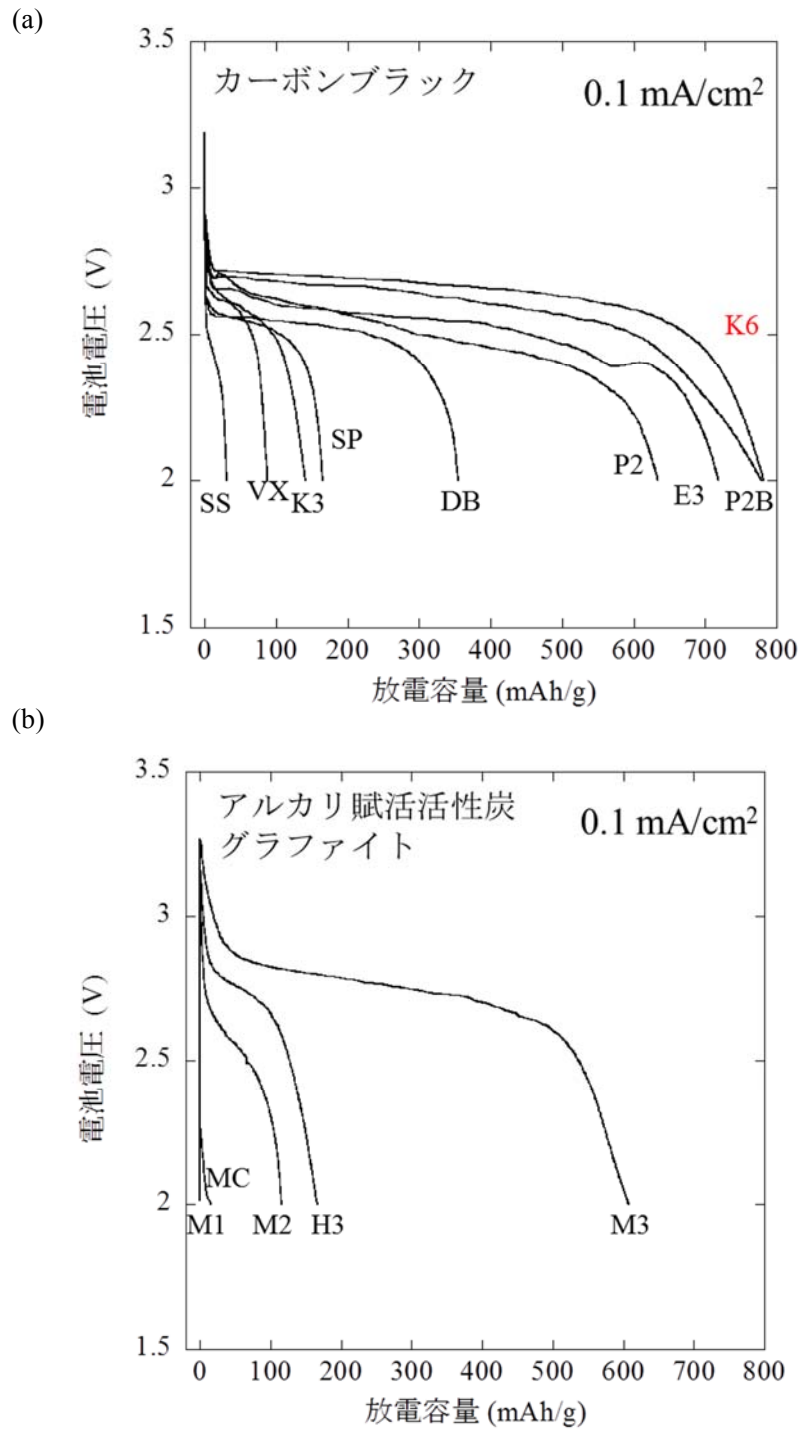


図 2-5 種々のカーボン材料を空気極に用いたリチウムイオン電池の放電曲線
(a)カーボンブラック, (b)アルカリ賦活活性炭およびグラファイト

4-2 カーボン材料の比表面積とリチウム空気電池の初回放電容量との相関

図 2-6 に、放電容量とカーボンの比表面積との相関を示す。比表面積が $2\sim 1270\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあるカーボンブラック及びグラファイトについては、比表面積と放電容量はほぼ比例関係にあることがわかる。また、アルカリ賦活活性炭 (Maxsorb : $1470\sim 3100\text{ m}^2/\text{g}$) は、ミクロンサイズのカーボン粒子を、KOH 水溶液中に浸漬することによって調製されたものであり、浸漬により多孔性が増加し比表面積も増大している。図 2-6 より、アルカリ賦活活性炭も、他のカーボンと傾向が異なるものの、放電容量と比表面積は比例関係にある。アルカリ賦活活性炭は、図 2-7 に K6 と M3 の SEM 像を示すように、粒径がミクロンサイズと他のカーボンと比較して非常に大きいため、導電性やガスの透過性に差異が生じ、他のカーボンと異なる依存性が見られたと考えられる。これらの結果より、カーボン表面において酸素還元 (放電) 反応が進行するため、反応サイト数と比表面積が比例関係にあると考えられる。

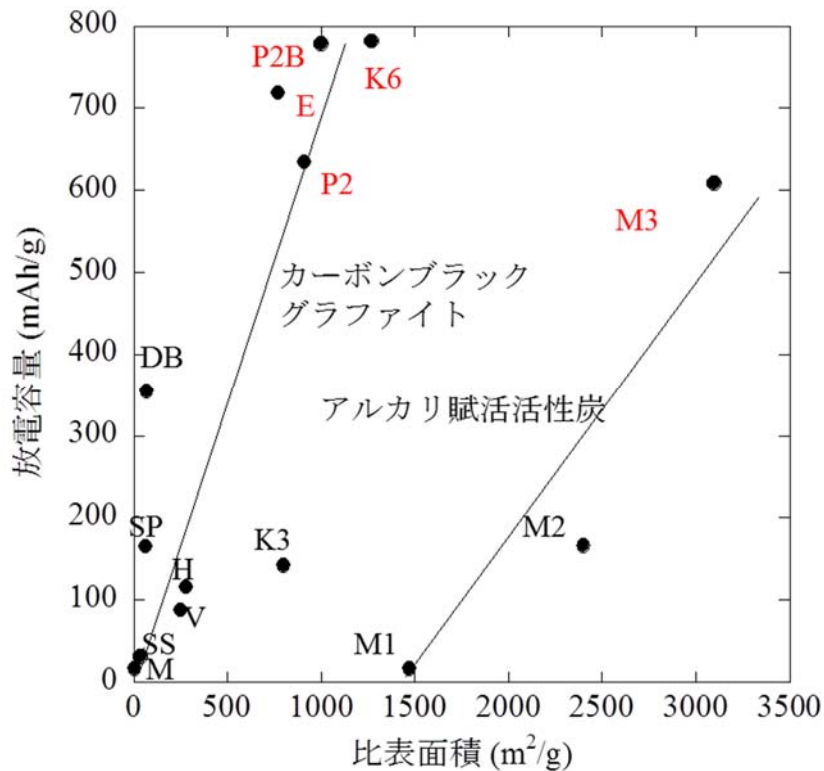
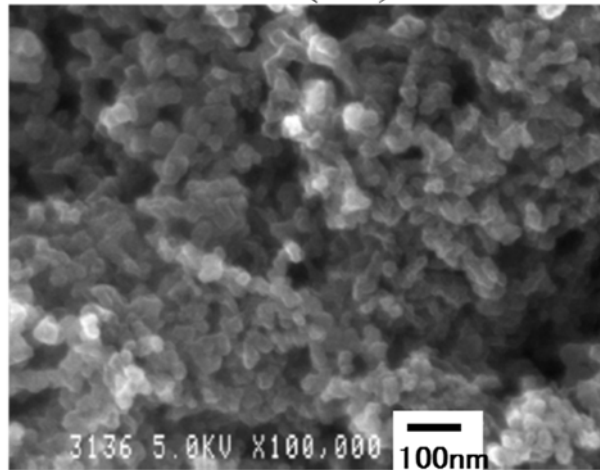


図 2-6 種々のカーボン材料の比表面積と放電容量の相関

(a)

KB-EC600JD (K6)



(b)

Maxsorb3100 (M3)

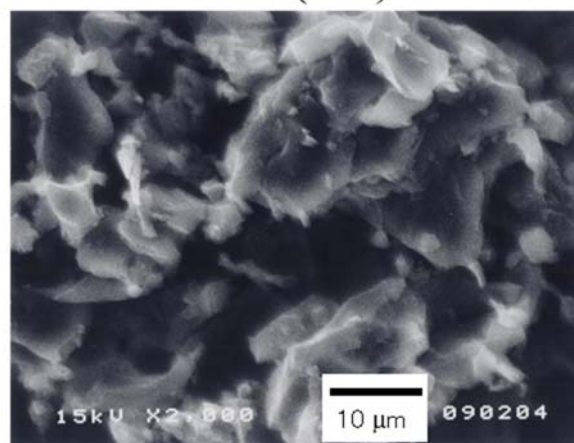


図 2-7 KB-EC600JD(a)と Maxsorb3100(b)の SEM 像

4-3 カーボン材料の細孔分布とリチウム空気電池の初期特性との相関

図 2-8 に、水銀圧入法により測定した各カーボンの細孔分布を示す。総細孔体積と活性には関連性はないが、カーボンブラック、グラファイトにおいては、高活性なカーボン（図中太字：P2B, K6, E, P2）の細孔分布は、ナノオーダの細孔を有し、非常に類似している。また、アルカリ賦活活性炭は、比表面積が大きいものほど、多くの細孔を有しており（細孔導入量は、賦活活性時間に比例）総細孔体積と放電容量は比例している。この測定結果をもとに、図 2-9 に、カーボンの細孔分布より求めたメソポア（孔径: 2~50nm）及びマクロポア（50nm 以上）に対する細孔体積と放電容量の相関を示す。図より、放電容量は、マクロポア体積と依存性が見られないのに対し、メソポア体積とは大まかな比例関係がみられる。これは、活性サイトであるカーボン-電解液-酸素の三相界面が、メソポアに代表されるカーボンの微細構造内で形成されることを示していると考えられる。また、図 2-10 は、メソポアとマクロポアそれぞれにおける細孔体積と比表面積の相関を示しており、カーボンの比表面積とメソポア体積とが比例関係にあることが確認されたことから、多量のメソポアが存在することによって高表面積化がなされたカーボンが空気極基材として適していることがわかった。

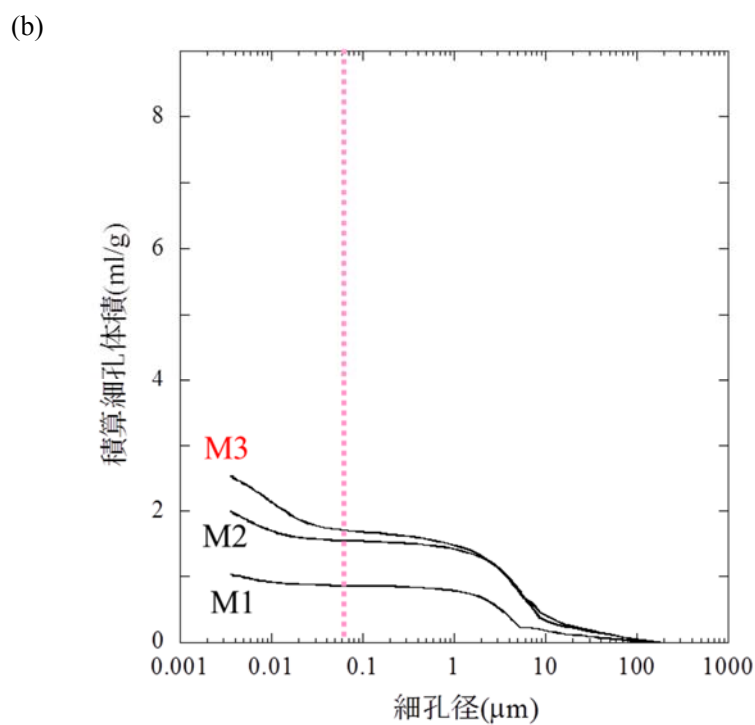
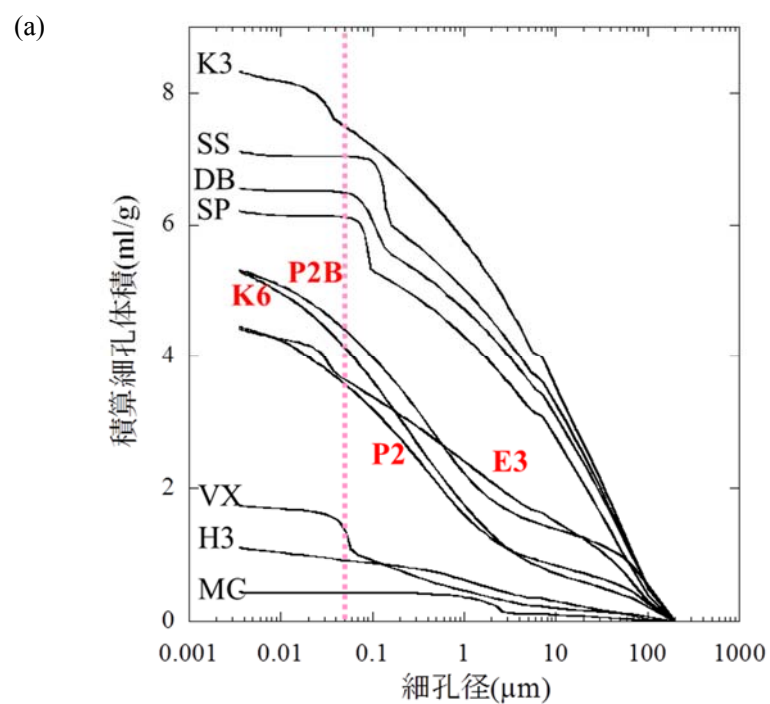
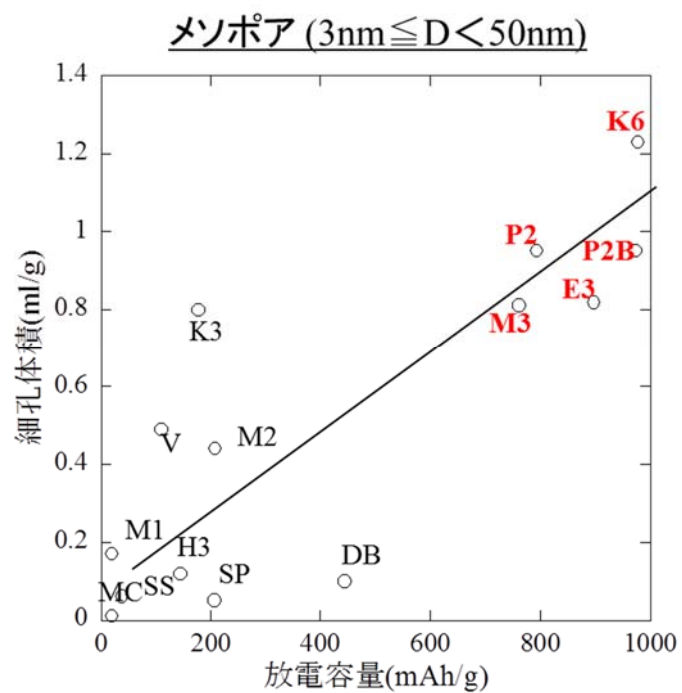


図 2-8 種々のカーボンの細孔分布 (a)カーボンブラックおよびグラファイト, (b)アルカリ賦活活性炭

(a)



(b)

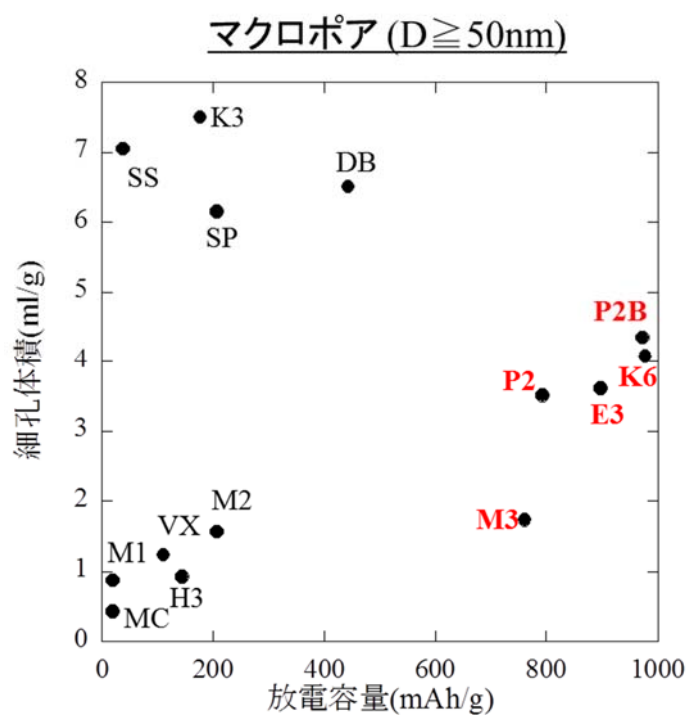


図 2-9 細孔分布と放電容量との相関(a)メソポア, (b)マクロポア

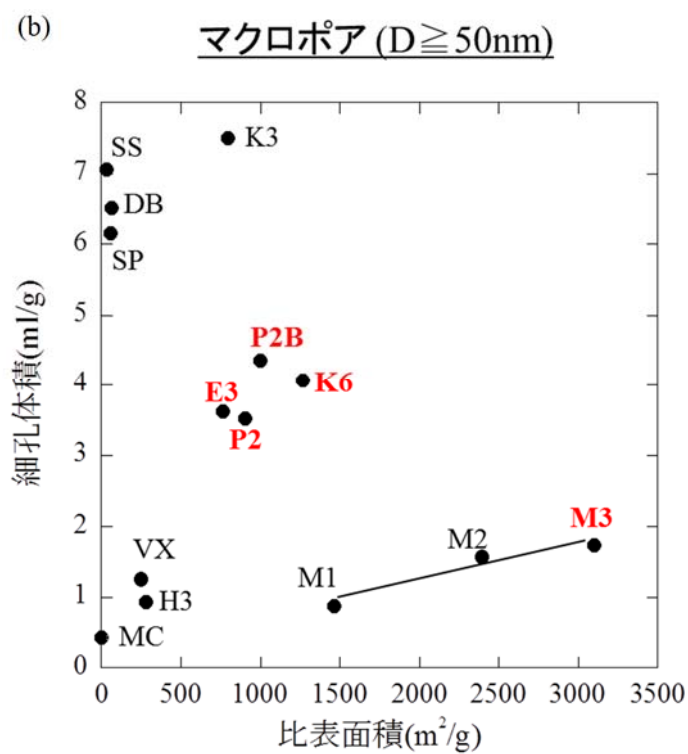
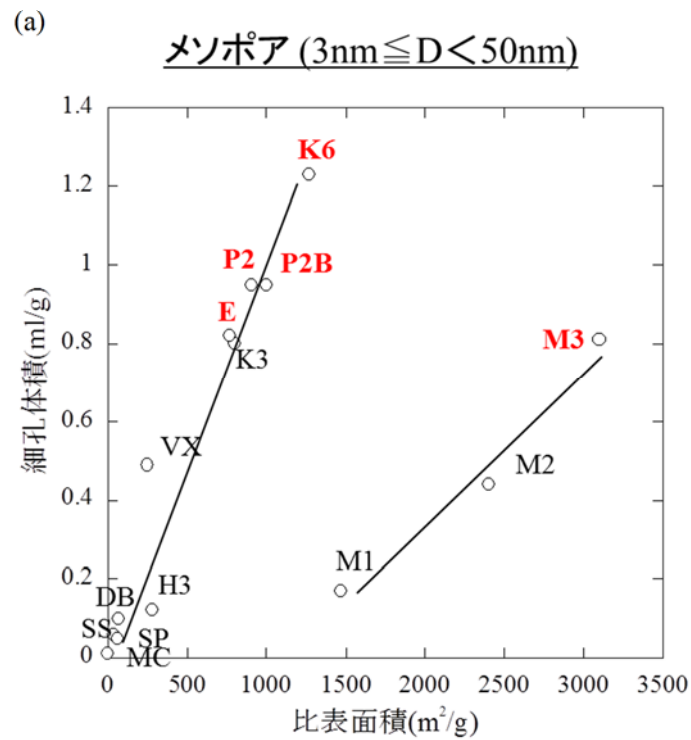


図 2-10 細孔分布と比表面積との相関 (a)メソポア, (b)マクロポア

4-4 種々のカーボン材料を用いた空気極と電解液との濡れ性との相関

図 2-11 に、種々のカーボン材料を用いた空気電池の放電容量と上記の手法で求めた接触角との相関を示す。図より、明確な相関ではないが、接触角が小さい、すなわち濡れやすいカーボン電極が、大きな放電容量を示す傾向にあることが分かる。これは、図 2-3 で示した濡れ性に関する一般的な傾向と一致する。今後、これらの高活性電極の濡れ性が適切な領域にあるのかを確認するために、電極の長期的な安定性についても検討する必要があると考えられる。また、図 2-12 に種々のカーボン材料を用いた空気極の水および有機電解液との濡れ性との相関を示す。電解液に対する接触角は、水と比較して小さく（濡れやすく）なり、水と電解液に対する濡れ性の序列は、ほぼ同様の傾向を示すことから、水に濡れるものは、電解液にも濡れる傾向にあるといえる。この結果は、水系電解質で得られた濡れ性に関する知見が、有機電解液の場合でも活用できることを示している。

以上より、種々のカーボン材料の性状が、リチウム空気電池の電気化学特性に与える影響については、水系電解液の場合と同様に、比表面積や細孔分布が非常に重要なファクターであることが分かった。これらの結果は、今後、リチウム空気電池用空気極に用いるカーボンやその他空気極を構成する材料の設計指針の確立のために非常に重要な知見となる。

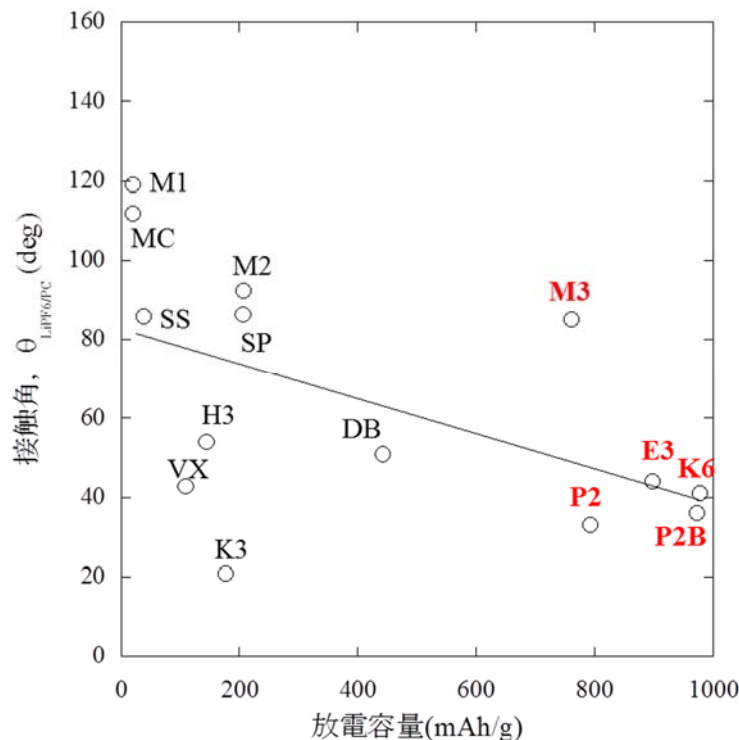


図 2-11 電解液との接触角と放電容量の相関

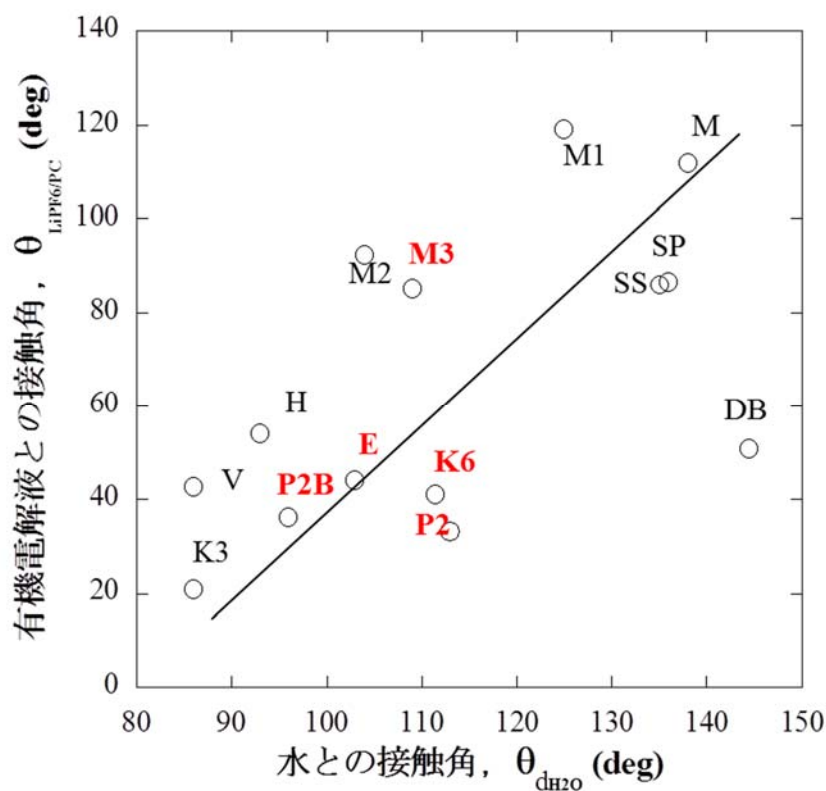
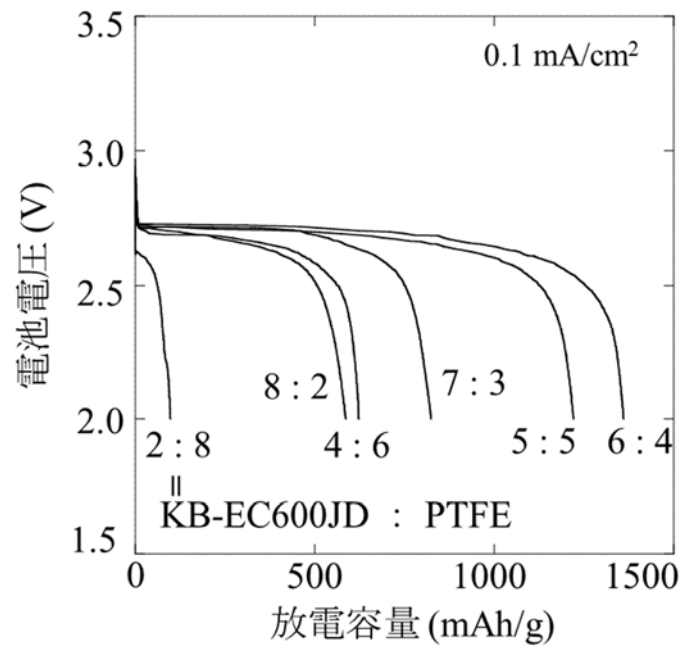


図 2-12 水と有機電解液の接触角の相関

4-5 カーボンと結着材の電極構成材料組成に関する検討

上述の通り空気極と電解液との濡れ性は、重要なパラメータであることが分かった。そこで、空気極の濡れ性に大きな影響を及ぼすことが想定される、カーボンと結着材の組成について、最も良好な初期特性を示した KB-EC600JD を用いて検討を行った。図 2-13 は、KB-EC600JD と PTFE の組成 2 : 8, 4 : 6, 5 : 5, 6 : 4, 7 : 3, 8 : 2 でそれぞれ作製した空気極を用いたリチウム空気電池の初回放電曲線を示している。図より空気極構成材料の組成比により、放電性能に大きな違いが確認できる。カーボン材料比率が多くなるにつれ放電電圧や容量が大きくなったが、KB-EC600JD : PTFE = 6 : 4 以上カーボンの比率が増えると、逆に放電電圧や容量が小さくなった。これはカーボン材料比率が増えるにつれ、空気極中の電子伝導性や形成される反応サイトが増大したためと考えられる。一方でカーボンの比率が多くなりすぎると、空気極の電解液に対する濡れ性が大きくなりすぎ、酸素の拡散性や電子伝導パスが損なわれることが想定される。以上から、空気極を構成するカーボンと結着材には最適な比率が存在し、空気極と電解液との濡れ性を制御することが、電池性能を決める重要なファクターとなることがわかった。

(a)



(b)

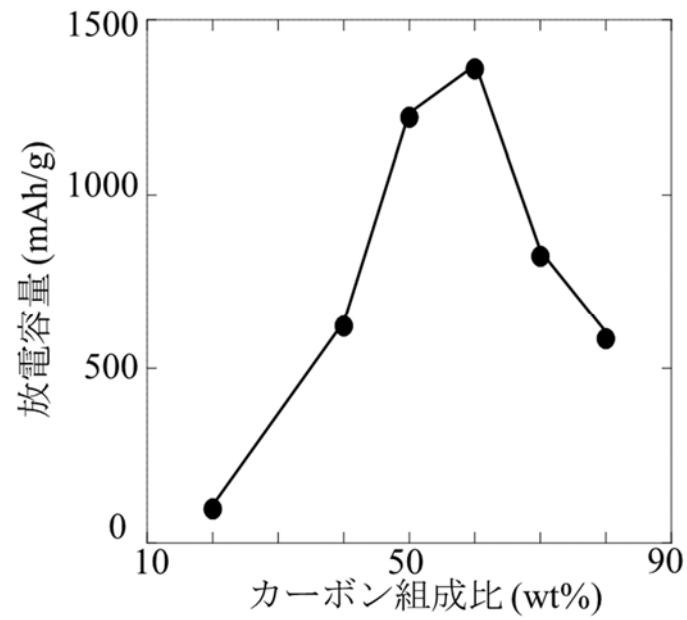


図 2-13 (a)異なる空気極組成比におけるリチウム空気電池の放電曲線および
(b) 空気極組成比と放電容量の相関

4-6 レート特性

電池性能の優劣を判断する上で、エネルギー密度やサイクル特性以外のパラメータとして、レート（高率放電）特性があげられる。図 2-14 は、KB-EC600JD : PTFE=6 : 4 で作製した空気極を用いたリチウム空気電池の乾燥空気中での各電流密度における初回放電曲線を示している。電流密度が大きくなると、著しく容量が減少し、放電電圧が低下した。これは、放電反応時における正極活物質である酸素の供給が不足している、電解液中のリチウムイオンの供給が不足している、空気極中の電子供給が不足していることが考えられる。レート特性は電池として大電流放電が可能かという重要なパラメータであるが、亜鉛空気電池をはじめ金属空気電池全般的に、大電流での放電による著しい容量の低下が課題となっていることから、リチウム空気電池においても酸素の供給量が電池特性の低下の原因可能性が大きいことが想定される。そこで異なる酸素分圧下での放電特性について検討を行った。図 2-15 は、酸素 : アルゴン=0 : 10, 2 : 8, 3 : 7, 7 : 3, 10 : 0 の雰囲気下における、KB-EC600JD : PTFE=6 : 4 で作製した空気極を用いたリチウム空気電池の初回放電曲線を示している。電流密度が 0.05 mA/cm^2 の場合（図 2-15(a)）では、酸素が供給されているすべての電池においてほぼ同程度の容量を示したのに対し、電流密度が 0.25 mA/cm^2 の場合（図 2-15(b)）では、放電容量、放電電圧は酸素分圧に依存していることがわかる。このことから、放電反応においては空気極中の酸素の拡散が律速となっていることが考えられる。長時間バックアップ用電池としては、低電流で長時間の放電となるため、レート特性の向上の優先度は低い。自動車用途で高率放電が求められる場合は、良好な酸素供給のための電極もしくは電池システムとしての構成を検討する必要がある。

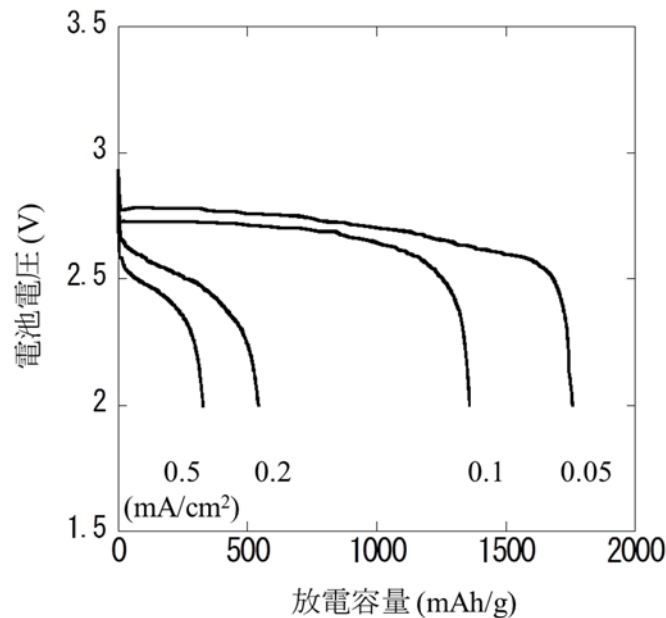


図 2-14 KB-EC600JD : PTFE=6 : 4 で作製した空気極を用いたリチウム空気電池の各電流密度における初回放電曲線

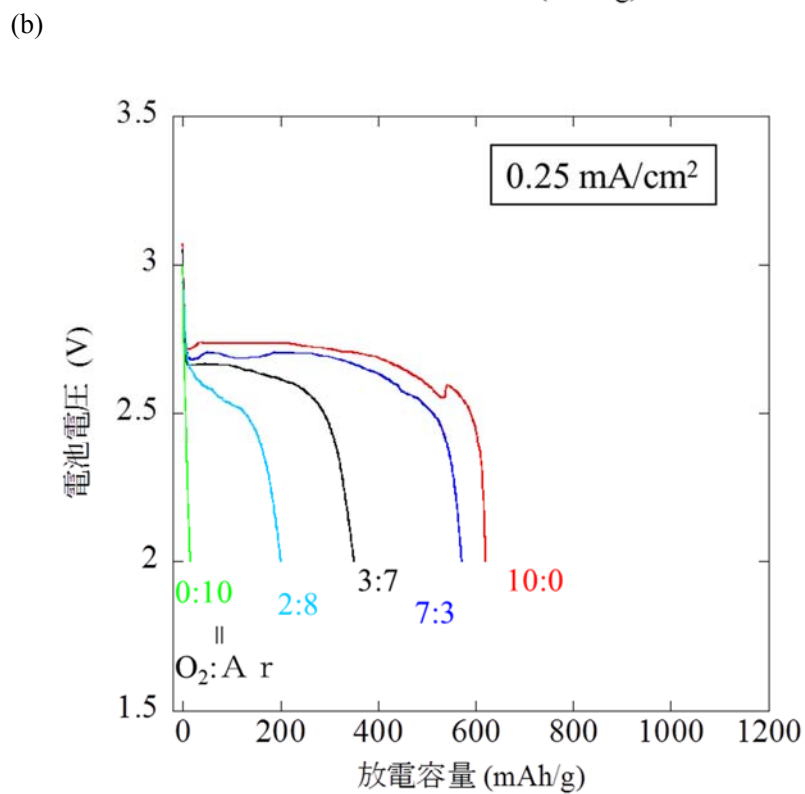
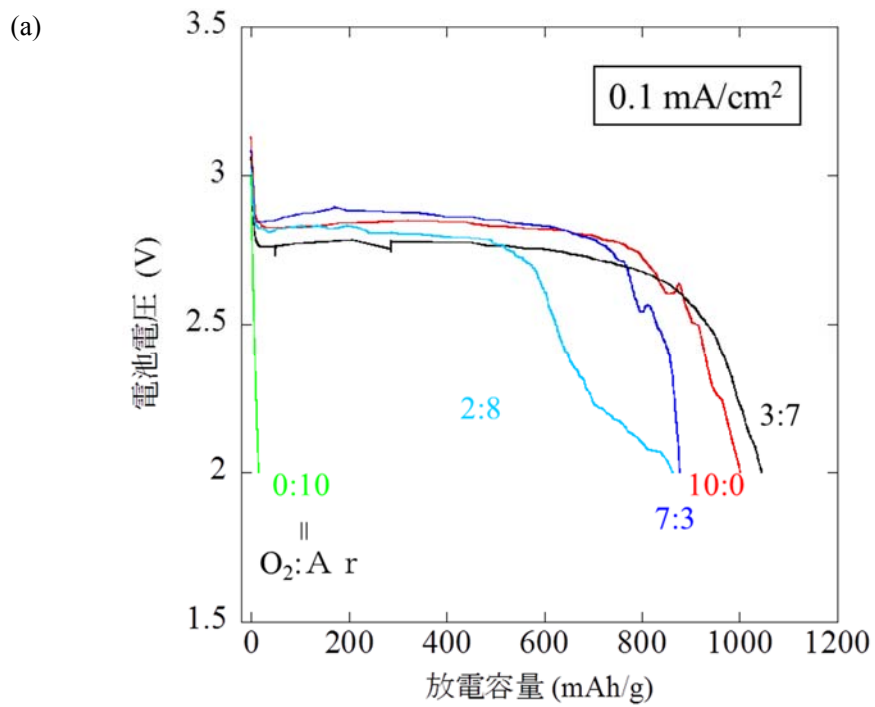


図 2-15 異なる酸素分圧下における KB-EC600JD : PTFE=6 : 4 で作製した空気極を用いたリチウム空気電池の放電曲線, (a)電流密度 0.1 mA/cm², (b) 電流密度 0.25 mA/cm²

4-7 サイクル特性

これまで、カーボンのパラメータとリチウム空気電池の初期特性について検討を行ってきたが、第1章でも述べた通り、通信用バックアップ二次電池として、サイクル特性も求められる重要な電池性能となる。そこで、最も良好な初期特性を示した KB-EC600JD を用いて、サイクル特性について検討を行った。

図 2-16 は、カーボンと結着材の組成比が最適であった KB-EC600JD : PTFE=6 : 4 で作製した空気極を用いたリチウム空気電池の充放電曲線を示している。充放電サイクルによる著しい容量の減少が確認された。放電容量から計算されたリチウム負極の反応量は、充填量に比べごくわずかであり、負極側の影響は現時点では考えにくい。図 2-17 は、放電試験前後の空気極表面の SEM 像をしめしており、放電後、空気極表面の形態が変化していることが確認できる。これは放電反応により生じた酸化リチウムなどの放電生成物であると考えられる。しかし、充電後の空気極においては、上記放電生成物が完全に分解せず空気極表面上が何らかに覆われた状態のままであり、充放電曲線の結果から、初回放電により生じた放電生成物の不可逆性が原因の一つと考えられる。このことから、空気極における充放電反応の可逆性を向上させることが重要であると考え、次章にて触媒に関する検討を行った。

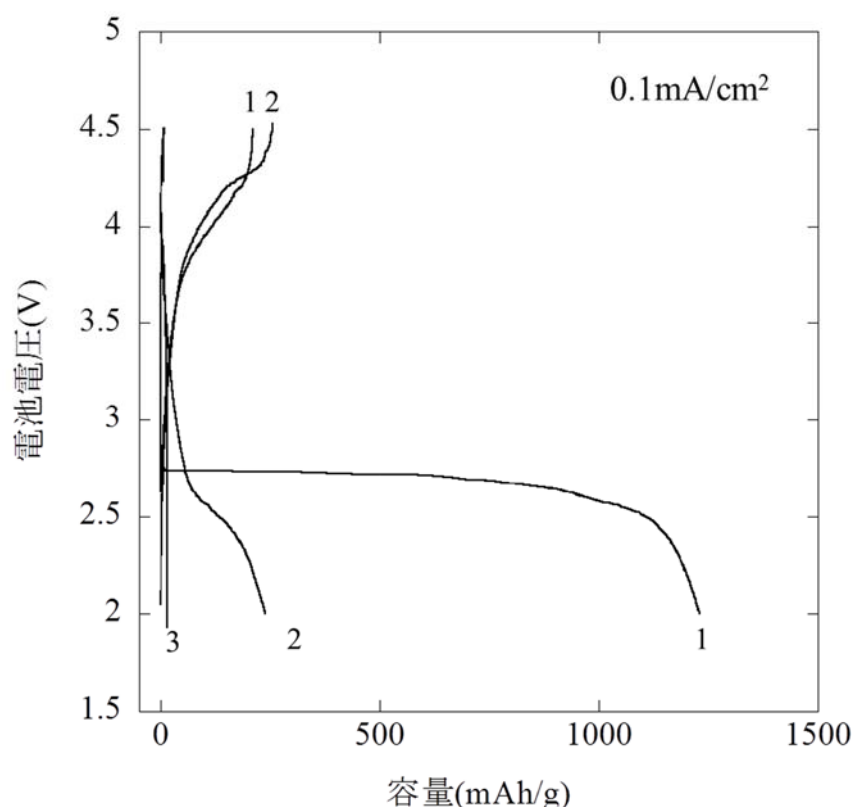


図 2-16 KB-EC600JD : PTFE=6 : 4 で作製した空気極を用いたリチウム空気電池の充放電曲線

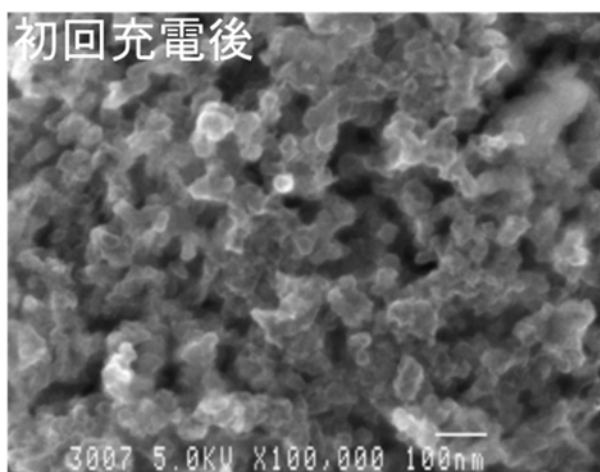
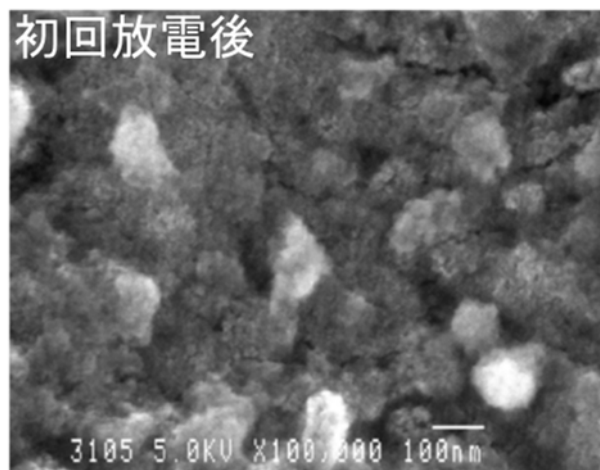
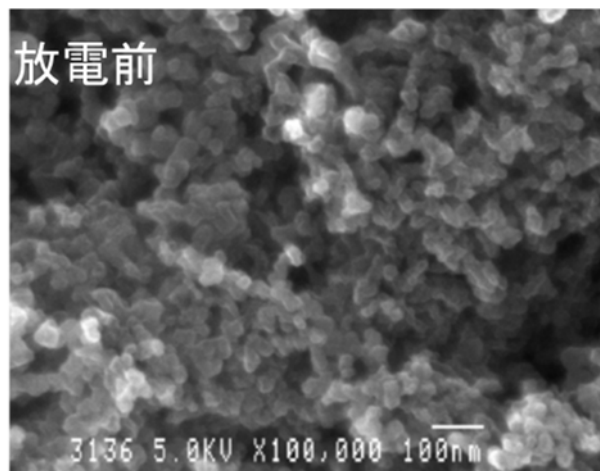


図 2-17 充放電試験前後における KB-EC600JD : PTFE=6 : 4 で作製した空気極表面の SEM 像

第5節 まとめ

種々のカーボン材料を用いて、リチウム空気電池セルを作製し、カーボンのパラメータと電気化学特性について検討を行った。使用するカーボンによって電池特性は大きく異なり、比表面積と容量の間には比例関係があり、メソポアが発達しているカーボンほど大きな容量を示した。また、電極が電解液に対して濡れ性やすいほど大きな容量を示し、これらのパラメータと容量の間には相関があり、電池性能に影響する重要なパラメータであることがわかった。今回検討したカーボンの中では、KB-EC600JD が最も良好な特性を示し、今後の検討において用いるカーボン材料として選定した。すでに現段階で、空気極重量当たりの容量は目標値を大幅に超える値を示しているが、3 サイクルで 94% 容量が減少し、サイクルにより著しく容量が低下したことから、カーボン単独ではサイクル特性に課題があり、これを改善する必要があることがわかった。

参考文献

- [1] 炭素材料学会編「改定 炭素材料入門」, pp. 175 (1984).
- [2] 電気化学協会編, 燃料電池セミナー資料集, pp. 1-8 (1982).
- [3] J. B. Donnet, A. Voet, カーボンブラック, 高橋浩, 山下晋三, 堤和男監訳, 講談社サイエンティフィック, pp. 1-19 (1978).
- [4] P. J. Kulesza, B. Grzybowska, M. A. Malik, M. T. Galkowski, J. Electrochem. Soc., 144, 1911 (1997).
- [5] T. Ashida, S. Wakita, Y. Nishiki, T. Shimamune, Denki Kagaku, 65, 1026 (1997).
- [6] 持田勲, 現代応用化学シリーズ 3 炭素材の化学と工学, 朝倉書店, pp. 10 (1990).
- [7] 兵頭健生, 清水陽一, 三浦則雄, 山添 a, 電気化学, 6 2, 158 (1994).
- [8] M. Hayashi, H. Minowa, M. Takahashi, T. Shodai, Electrochemistry, Vol.78 , No.5 , p.325-328 (2010).
- [9] A. Debart, J. Bao, G. Armstrong, P. G. Bruce, J. Power Sources, 174, 1177 (2007).
- [10] Yi-Chun Lu, Zhichuan Xu, Hubert A. Gasteiger, Shuo Chen, Kimberly Hamad-Schifferli, Yang Shao-Horn, J. Am. Chem. Soc., 132, 12170–12171 (2010).
- [11] 野呂純二, 加藤 淳, 日本分析化学会「ぶんせき 2009」 Vol.7, pp. 349-355 (2009).

第3章 リチウム空気電池の空気極触媒材料の検討

第1節 諸言

第2章では、リチウム空気電池の空気極基材であるカーボン材料のパラメータと電池性能の関係性について検討を行った。良好な特性を示したカーボン材料の空気極を用いて充放電サイクル試験を行ったところ、充放電サイクルによる著しい容量の低下がみられ、初回放電時に空気極上に生成された放電生成物の可逆性が乏しいことが原因のひとつであることがわかった。そこで、放電生成物の可逆性を向上させ、サイクル特性を改善し、目標とするサイクル性能を実現するために、本章では、リチウム空気電池用空気極の触媒材料に関する検討を行う。

触媒材料に求められる役割としては、放電反応における酸素の還元および、充電反応における酸素の発生を促進する二元機能を有するものが望ましく、遷移金属など不定比性を有する酸素を吸着/放出しやすい材料が有効であると考えられる。さらに、電気化学的に安定で腐食しないこと、電子伝導性が高いこと、比表面積が大きいことなどが求められる。

第2節 触媒材料の候補

高活性触媒の探索においては、一次スクリーニングとして有望な触媒材料系を選定する。表3-1にリチウム空気電池用空気極触媒に関する報告例を示す[1-17]。AuやPdなどの貴金属や遷移金属酸化物、キレート化合物などが検討されており、水系電解液を用いる亜鉛空気電池や燃料電池の空気極用触媒の検討実績を考慮したものが多い。中でも、 MnO_2 を利用した報告が多く、Mn系材料が有望であることから、Mn系酸化物に着目した。Mn系酸化物については、+2，+3，+4価の酸化物 MnO ， Mn_2O_3 ， MnO_2 について検討を行い、更なる特性の向上に向け、Mnの一部を他の遷移金属で置換したり、結晶状態（焼成温度）による安定性の評価を行う。

次に、亜鉛空気電池や、水素吸蔵合金空気電池など水系電解液中で二元機能（酸素還元・発生）活性を有することが報告されているペロブスカイト型酸化物（ ABO_3 ：A=ランタノイド，アルカリ土類金属，B=遷移金属： LaNiO_3 ， $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ， $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_3$ ， $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_3$ など）[18,19]は、A，Bの両サイトにおいて多くの金属で置換が可能であり、混合原子価状態で、イオン価数が変化しやすく、不定比性を有する酸化物として知られている。このことから酸素吸着・放出に有利であり、触媒反応が進行しやすいといった特徴を有することから、有望な触媒材料の候補として期待できる。また、リチウム空気電池用空気極触媒としてはほとんど検討がなされていないことから Mn 系ペロブスカイト型酸化物について検討を行う。

次に、高活性な遷移金属系触媒の見極めを行った上で組成の最適化を行う。二次スクリーニングとして高表面積かつ高分散な触媒の作製法について検討を行い、並行して電極特性を測定し触媒の絞り込みを行う。

表 3-1 リチウム空気電池用空気極触媒に関する報告例

種類	触媒
金属 ^[5,10]	Au, Pt, Pd
酸化物 ^[2,4,5,9,10,17]	CuO, MnO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ Co ₃ O ₄ , CoFe ₂ O ₄ , PdO ₂ , RuO ₂ La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃
キレート ^[1,13]	M-フタロシアニン (M = Fe, Co, Cu)

第3節 実験方法

3-1 触媒の合成方法

酸化物の合成においては、酸化物や炭酸塩を原料とする粉末固相法が主に用いられているが、焼成温度がおよそ 1000℃以上と高くしなければ単一の複合酸化物を得ることができず、数 m²/g 以下の低比表面積の試料となってしまうことが多い。しかし、第2章での検討を通じて、空気極を構成する材料においては、高表面積な材料であることは非常に重要となる。そのためには、低温焼成での合成が可能な湿式法が有効な手段となる。湿式法については様々な方法により酸化物の合成が検討されているが、ほとんどの方法で、酸化物の構成金属イオンが均一に分散した前駆体を調製し焼成温度を低下させることによって高表面積な酸化物を得ている[21-35]。今回、大きな表面積が得られ、かつ比較的簡易な方法で合成が可能な有機酸前駆体法を用いて、高表面積酸化物の合成を行った。

Mn 系酸化物、Mn 系ペロブスカイト型酸化物は、有機酸として分子内に 2 つのカルボキシル基を持つリンゴ酸を、金属錯体を調製するための有機酸として用いるアモルファスリンゴ酸前駆体法により合成を試みた[31]。図 3-1 は、合成プロセスを示している。所定比の金属硝酸塩及びリンゴ酸を、蒸留水にモル比で 1:1.5 になるように溶解させた後、混合し、アンモニア水で pH = 2.5 前後に調整した。この溶液を 100℃で蒸発乾固し、仮焼を約 200℃で行うことにより金属硝酸塩を分解した。得られたアモルファス粉末をメノウ乳鉢で粉碎し、これをアルミナルツボに入れ、電気炉内で 500℃、5 時間熱処理することにより酸化物を作製した。Mn の +2, +3, +4 価の酸化物を合成するために、電気炉内 H₂, 空気, O₂ のそれぞれの雰囲気下で熱処理することで価数の異なる酸化物を合成した。表 3-2 に今回検討した酸化物の一覧を示す。

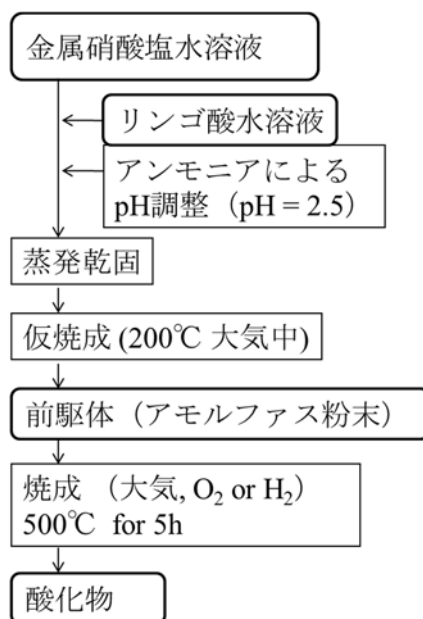


図 3-1 アモルファスリンゴ酸前駆体法による酸化物の合成プロセス

表 3-2 今回検討した酸化物の一覧

種類	触媒
Mn酸化物	MnO, Mn ₂ O ₃ , MnO ₂
Mn系酸化物	Mn _{1.8} Ni _{0.2} O ₃ , Mn _{1.8} Co _{0.2} O ₃ , Mn _{1.8} Fe _{0.2} O ₃ , Mn _{1.6} Fe _{0.4} O ₃ , Mn _{1.0} Fe _{1.0} O ₃ ,
Mn系ペロブスカイト型 酸化物	La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃ , La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.2} Mn _{0.8} O ₃ , La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.4} Mn _{0.6} O ₃ , La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.6} Mn _{0.4} O ₃ , La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Mn _{0.2} O ₃ , La _{0.6} Sr _{0.4} FeO ₃ ,

3-2 空気極およびリチウム空気電池セルの作製方法

空気極は、90℃で48時間以上真空乾燥した触媒、KB-EC600JD、PTFE 粉末（ダイキン工業株式会社製）を所定比で混合後、第2章と同様にロール成形により厚さ 0.5 mm のシート状に加工し、直径 22 mm の円形状に切り抜くことにより作製した後、90℃で24時間以上真空乾燥を行ったものを用いた。また、作製した空気極は直径 22 mm のチタンメッシュに 200 kg/cm²で圧着した。電解質は、1 mol/l LiPF₆/PC、または 1 mol/l LiTFSA(Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide : (CF₃SO₂)₂NLi)/PC（富山薬品工業株式会社）を用いた。負極、セパレータは、第2章で使用したものと同様のものを利用した。また、リチウム空気電池セルも第2章と同様の方法で作製した。

充放電試験は、充放電装置 MacPile II または VMP3（Bio-Logic 社製）を用いて、乾燥空气中（露点：-50℃以下）、電流密度 0.1～0.25 mA/cm²、電圧範囲 2.0～4.5 V で行った。

3-3 触媒材料の分析方法

3-3-1 酸化物の結晶状態

合成した触媒材料の結晶状態は、リガク株式会社の RINT2500（X線源: CuK α ）を用いた XRD 測定により行った。

3-3-2 酸化物の比表面積測定

合成した触媒材料の比表面積については、第2章と同様の方法で行った。装置は、窒素を吸着媒とする BET 法（Tristar 3000：株式会社島津製作所）により測定した。

3-3-3 空気極表面の SEM 観察

第2章と同様に、充放電試験後の空気極の表面の状態変化を観察するために、SEM 観察を行った。装置は、JEOL 社の JSM-890 を使用した。

3-3-4 電解液中の酸化物の溶出量の測定

酸化物触媒の安定性を評価するために、充放電試験後における電解液中の遷移金属 (Mn) の溶出量を Agilent Technologies 社の Agilent 7500cs を用いて、ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) 法により測定した。プラズマ条件は、RF パワー 1600W、キャリアガス流量 0.67L/min、メイクアップガス流量 0.92L/min にて、3 回繰り返し測定を行った。

第4節 Mn-Fe系酸化物触媒を混合した空気極の電気化学特性

4-1 Mn酸化物の結晶状態

最初に、価数の異なる Mn 酸化物を合成し、Mn の価数の違いによるリチウム空気電池の電気化学特性について検討し、以降用いる Mn 酸化物の価数を決定する。

図 3-2 は、合成された Mn 酸化物のそれぞれの XRD パターンを示している。H₂、空気、O₂ 雰囲気下で合成された Mn 酸化物において、それぞれ MnO (PDF No.75-6876), Mn₂O₃ (No.73-1826), MnO₂ (No.71-0071) のピークに帰属することが確認され、それぞれ Mn 価数 + 2, + 3, + 4 の単相の酸化物が得られていることがわかった。

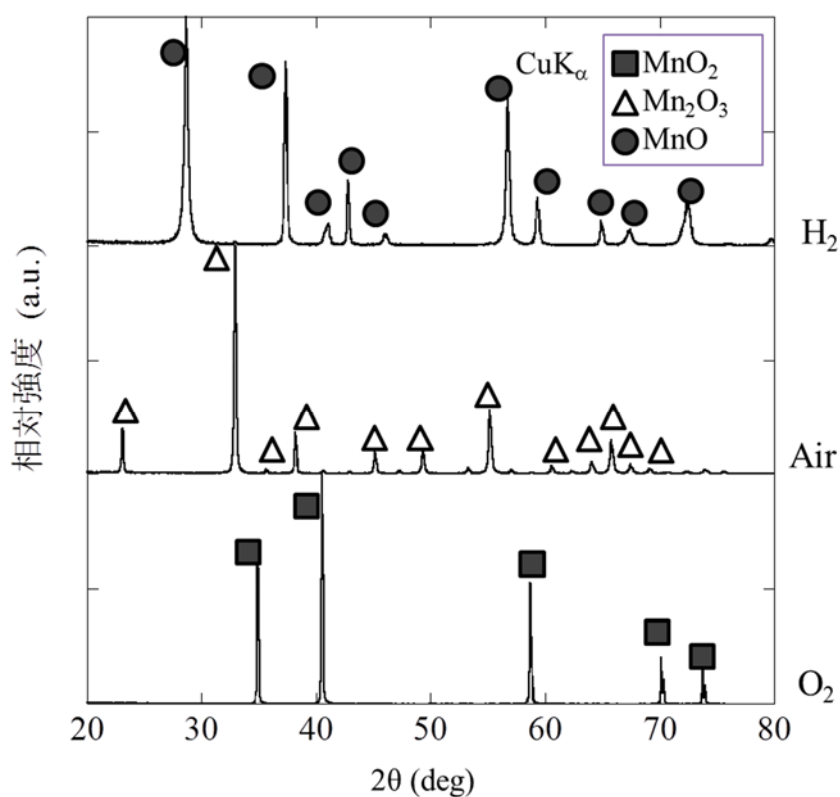
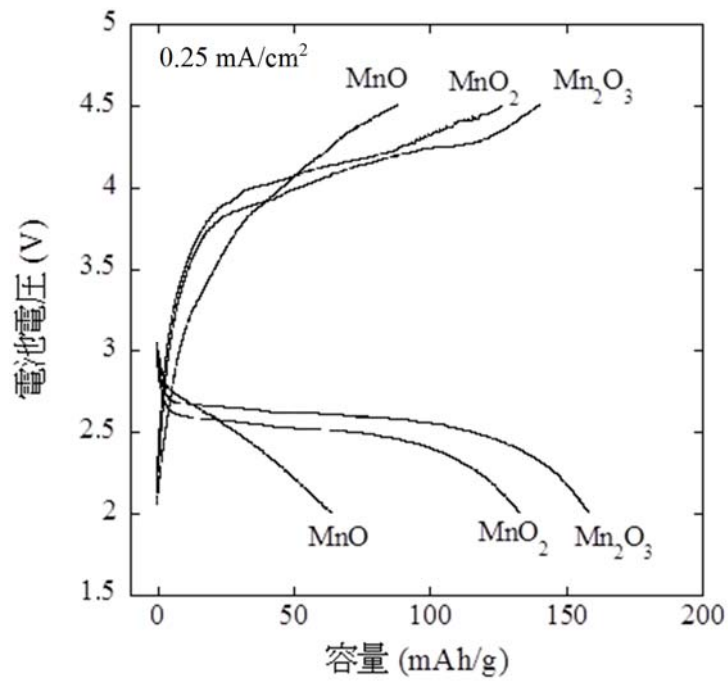


図 3-2 アモルファスリンゴ酸前駆体法により合成された Mn 酸化物の XRD パターン (熱処理 : 500°C, 5h)

4-2 異なる価数の Mn 酸化物触媒を用いた時の電気化学特性

図 3-3(a)は、 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 を触媒としてそれぞれ混合した空気極を用いたリチウム空気電池の初回充放電曲線を示している。 Mn_2O_3 が 160 mAh/g を超える最も大きな容量を示した。また、放電電圧は 2.65 V、充電電圧は 4.10 V を示し、最も充放電電圧差が小さくなった。一方、 MnO は初回充放電容量が最も小さく、キャパシタライクな充放電挙動を示した。また、図 3-3(b)は MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 を触媒としてそれぞれ混合した空気極を用いたリチウム空気電池のサイクル特性を示している。 Mn_2O_3 が今回検討した Mn 酸化物の中では 10 回のサイクルにおいて最も良好なサイクル特性を示した。他研究機関では、 MnO_2 が良好なサイクル特性を示すことを報告しているが、今回我々が検討した価数の異なる Mn 酸化物では、 Mn_2O_3 が最も良好な充放電およびサイクル特性を示した。この理由の一つとして、+2 ~ +4 の価数をとる Mn においては混合原子価状態をとりやすく、2 価や 4 価の Mn 酸化物では酸素の吸着もしくは脱離、すなわち放電もしくは充電のどちらか一方の反応が有利に働きやすくなり、3 価の Mn 酸化物においては、そのどちらも有利に働く可能性があるためと考えられる。 MnO_2 も良好な初期特性を示しており、良好な特性を示す報告もあるが、本検討により、3 価の Mn 酸化物である Mn_2O_3 にも触媒活性があると考えられ、更なる電気化学特性の改善について検討を行った。

(a)



(b)

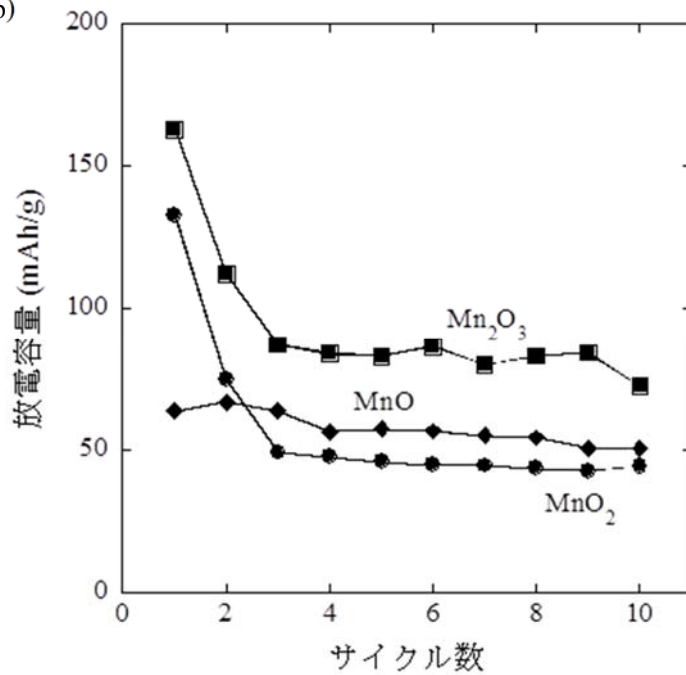


図 3-3 MnO, Mn₂O₃, MnO₂を触媒としてそれぞれ混合した空気極を用いたリチウム空気電池の(a)初回充放電曲線および(b)サイクル特性

4-3 Mn-Fe 酸化物触媒

特性改善の試みとして、Mn 酸化物の Mn の一部を別の遷移金属で置換することを考えた。これは、さらに混合原子価状態を誘導し、酸化物の酸素欠陥もしくは酸素過剰状態をさらに作り出すことにより、リチウム空気電池の充放電反応をさらに促進できる可能性があると考えたためである。

置換種としては、原子番号が Mn に近い Fe, Ni, Co を選定した。酸化物の合成においては、前述のアモルファスリンゴ酸前駆体法を用いて、モル比で Mn と置換元素が 9 : 1 となるように前駆体を作製し、500℃、5 時間、空気中にて実施した。図 3-4 は合成した $\text{Mn}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_3$ (M = Fe, Mn, Ni, Co) の XRD パターンを示している（一部固溶されないものがあるが、便宜上このような表記とする）。置換種が Fe の場合、結晶相は Mn_2O_3 と同様であり、すべて置換され $\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ であることが確認できる。他方で、ニッケル、コバルトにおいては、それぞれ Ni_6MnO_8 , MnCo_2O_4 といった不純物が確認された。

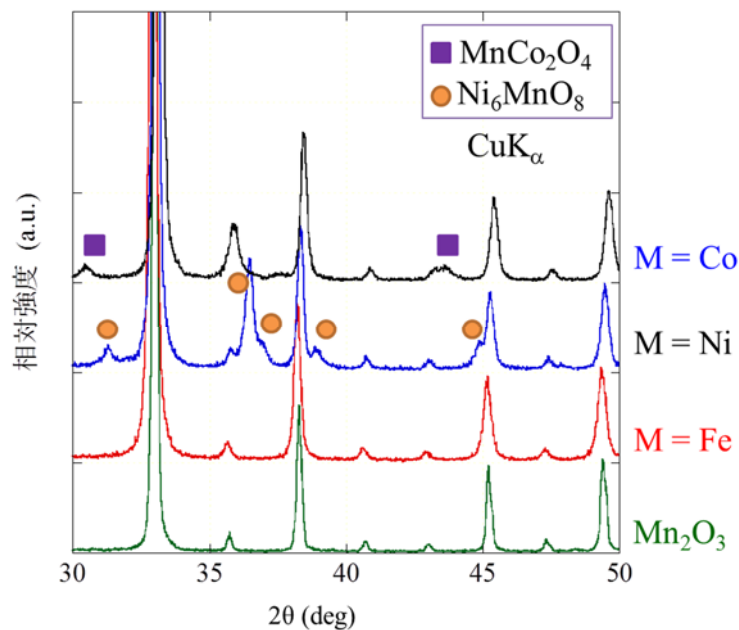


図 3-4 $\text{Mn}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_3$ (M = Fe, Mn, Ni, Co) の XRD パターン

図 3-5(a)は、 $\text{Mn}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_3$ (M = Fe, Mn, Ni, Co) を触媒として混合した空気極を用いたリチウム空気電池の初回充放電曲線を示している。 $\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ が 200 mAh/g を超える初回充放電容量を示した。また、充放電電圧差も最も小さく、今回検討した酸化物の中では最も良好な初期特性を示した。また、図 3-5(b)は $\text{Mn}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_3$ (M = Fe, Mn, Ni, Co) を触媒として混合した空気極を用いたリチウム空気電池のサイクル特性を示している。 $\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ が 10 回のサイクルで今回検討した酸化物の中では最も良好な特性を示した。

Mn_2O_3 の場合に比べ充放電特性、サイクル特性ともに改善されており、Fe の置換により触媒活性が促進され、より可逆的な充放電反応が可能になったことが考えられる。一方、 $\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ を用いた場合では充放電特性は改善されなかった。これは、それぞれの不純物の混在のため、酸素還元・発生の二元機能活性が Mn_2O_3 に比べ低いためと考えられる。これらの結果より、 Mn_2O_3 の置換種として Fe を選定した。

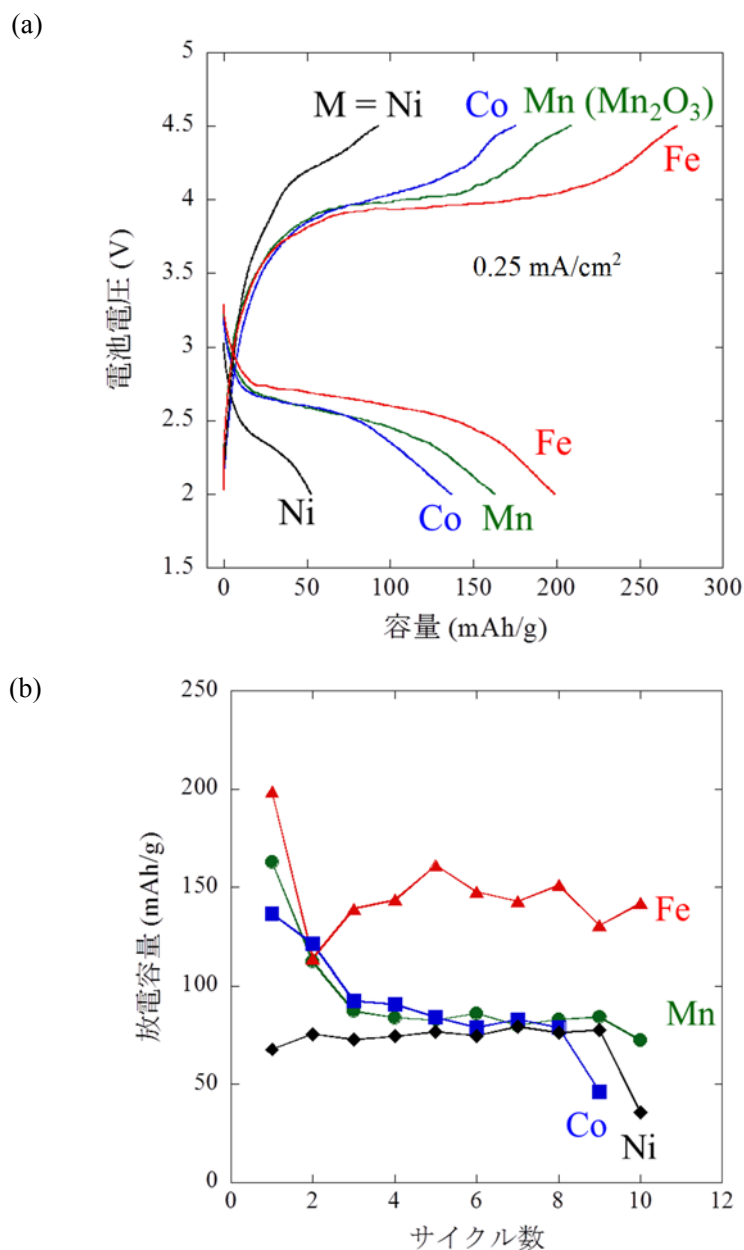


図 3-5 $\text{Mn}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$) を触媒としてそれぞれ混合した空気極を用いたリチウム空気電池の(a)初回充放電曲線および(b)サイクル特性

次に、 Mn_2O_3 の Fe 置換における Fe の置換量の最適化について検討した。合成方法はこれまでと同様にアモルファスリンゴ酸前駆体法を用いて、Mn と Fe のモル比がそれぞれ 10 : 0, 9 : 1, 8 : 2, 5 : 5 となるように前駆体を作製し、 500°C 、5 時間、空気中にて $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 1.0$) を合成した。図 3-6 に、 $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 1.0$) の XRD パターンを示す。 $x = 0, 0.2, 0.4$ のときの結晶相は Mn_2O_3 単相であり、 $x = 1.0$ のときは Mn_2O_3 と MnFe_2O_4 の混相であることが確認された（便宜上 $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ における $x = 1.0$ という表記とする）。

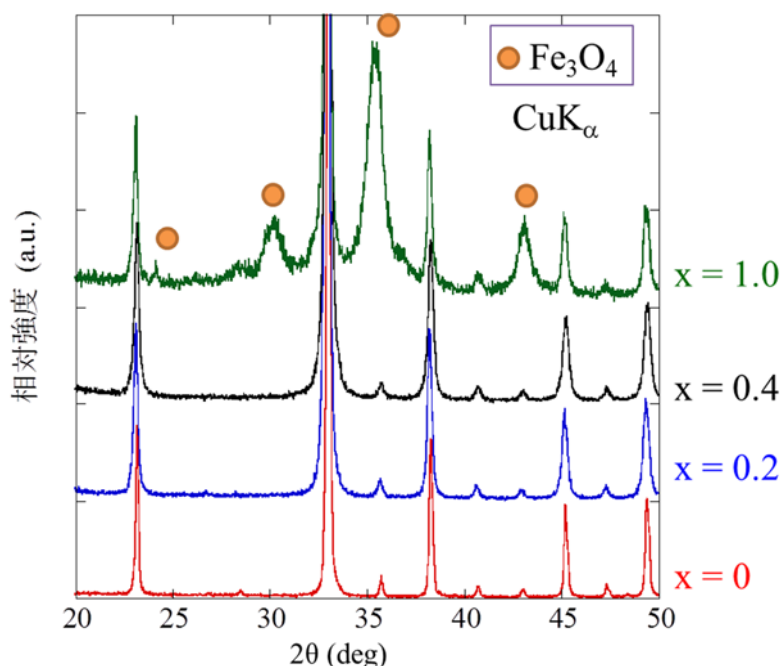


図 3-6 $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 1.0$) の XRD パターン

図 3-7(a)に、合成した $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 1.0$) を触媒として混合した空気極を用いたリチウム空気電池の初回放電曲線を示す。すべての空気極においておよそ 200 mAh/g の容量が得られた。また、Fe 置換したすべての場合において $x = 0$ のときと比較して充放電の電圧差が小さくなり、Fe の置換量が $x = 0.2, 0.4$ のときに最も充放電の電圧差が小さくなった。また、図 3-7(b)に、 $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 1.0$) を触媒として混合した空気極を用いたリチウム空気電池のサイクル特性を示す。Fe 置換したすべての場合において、サイクル特性が向上し、特に $x = 0.2$ のときにサイクルを繰り返しても、他の酸化物よりも大きな放電容量を示した。これらの結果となった理由としては、Fe の置換量を $x = 0.2$ から 0.4 に増やした際に、放電プラトーはほぼ同程度なのに対し初回放電容量が増大していることから、空気極中における反応サイトが増大していることが考えられる。すなわ

ち, $\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ に比べ $\text{Mn}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ の方が比表面積が大きいことが考えられる. 図 3-8 に, Mn 酸化物における Fe の置換量と初回放電容量および各酸化物の比表面積の相関を示す. 一方で, サイクル特性は $\text{Mn}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ に比べ $\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の方が良好な特性を示している. これは, 充放電サイクルにおける酸化物の安定性が影響しているためと考えられる.

図 3-9 に Mn 酸化物の Fe の置換量と 10 サイクル目の放電容量および, 10 サイクル後の電解液中の Mn 量の相関を示す. $\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ に比べ $\text{Mn}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ の方が Mn の電解液中への溶出量が多い. これは Fe の置換量が多くなると, Mn_2O_3 の結晶相から Fe_2O_3 の結晶相が支配的になり酸化物の結晶状態が不安定になるためと考えられる. これらの結果から, 高表面積を有する触媒の方が空気極中における触媒の分散性が高く, 有効な活性サイトが広範囲に形成され则认为られるが, 酸化物の結晶性も電池特性に影響する可能性があることが示唆された. $x = 1.0$ の場合は, 不純物相である MnFe_2O_4 の生成により, 特性が低下したとされる.

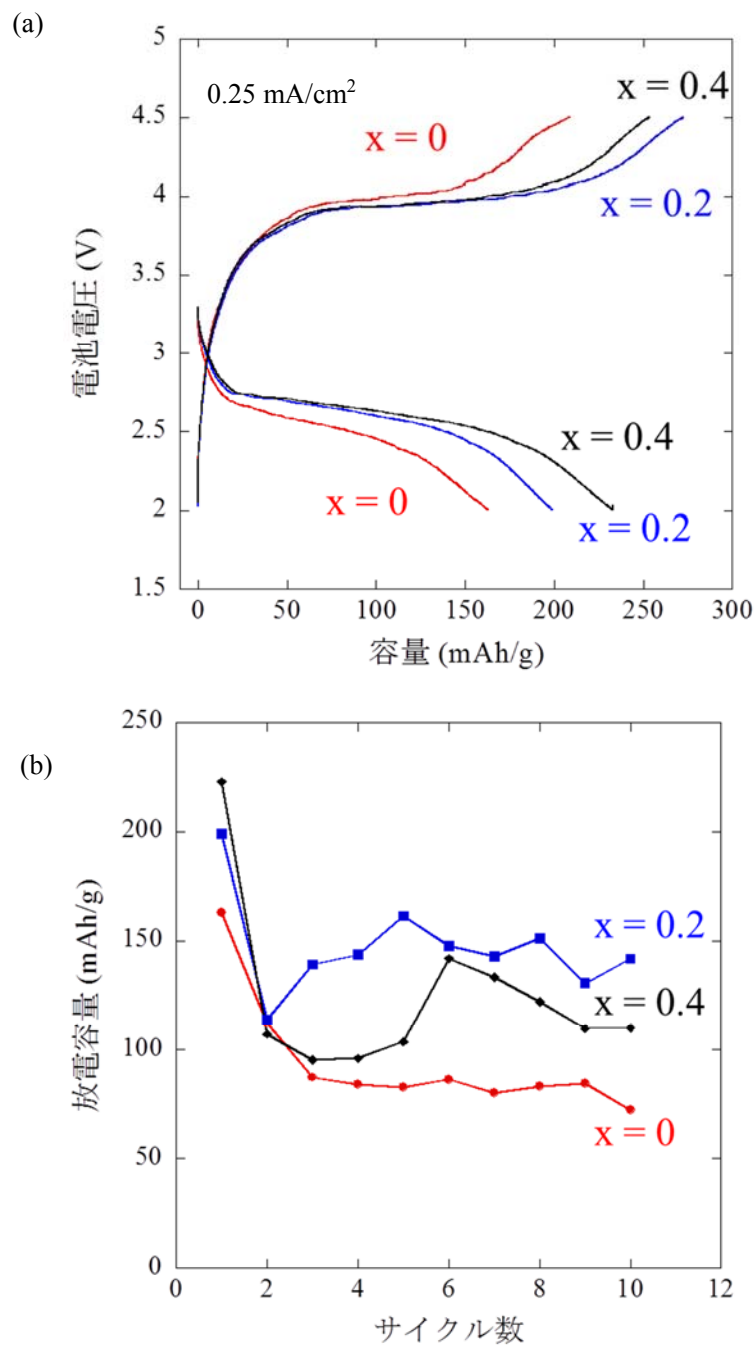


図 3-7 $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 1.0$) を触媒としてそれぞれ混合した空気極を用いたリチウム空気電池の(a)初回充放電曲線および(b)サイクル特性

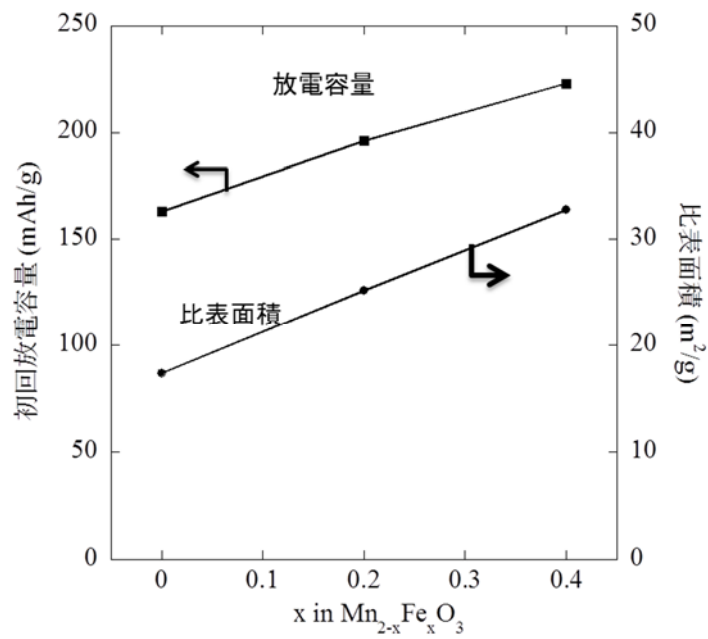


図 3-8 $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4$) における Fe の置換量と初回放電容量および比表面積の相関

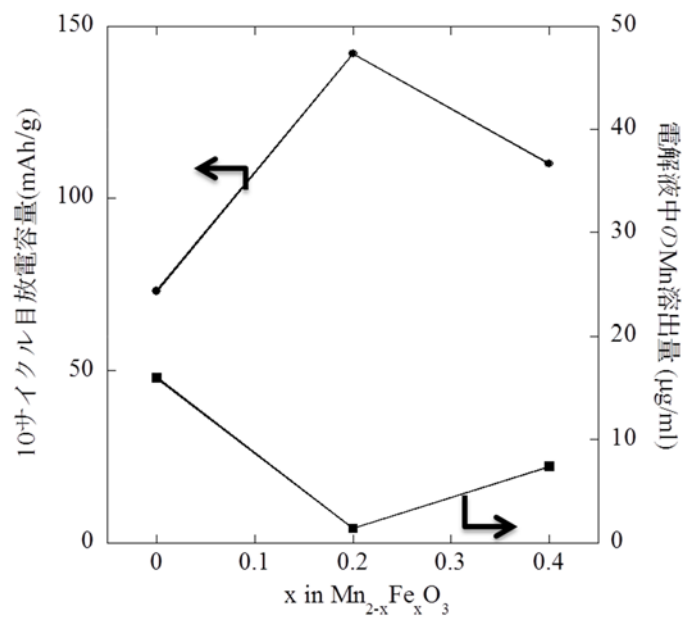
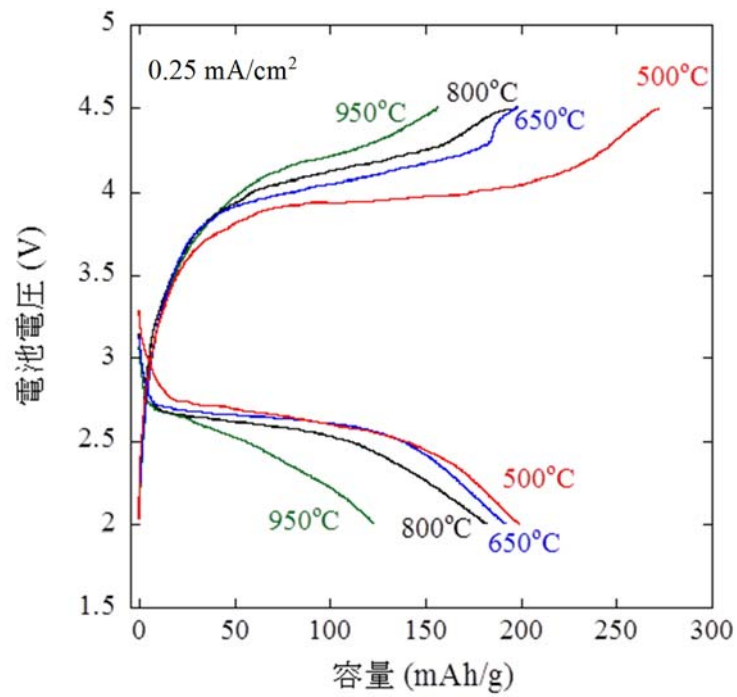


図 3-9 $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 1.0$) の Fe の置換量と 10 サイクル目の放電容量および、10 サイクル後の電解液中の Mn 量の相関

これまでの検討により、リチウム空気電池用 **Mn** 酸化物触媒においては、酸化物の表面積および結晶性が、電池性能を決める重要な要素となっていることがわかった。そこで、酸化物の表面積、結晶状態の制御において重要となる酸化物の焼成温度に関する検討を行った。図 3-10 は、 $\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ をそれぞれ 500, 650, 800, 950°C で焼成した場合の (a) 初回充放電曲線および (b) サイクル特性をそれぞれ示している。また、それぞれの酸化物において N_2 吸着による BET 測定を行い、酸化物の焼成温度と、初回放電容量および得られた比表面積の相関を図 3-11 に示す。500°C で焼成した $\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ が最も良好な初回充放電特性を示し、酸化物の表面積が大きいほど良好な初期特性を示した。これは、これまでの検討結果と同様に、空気極中の酸化物の分散性が高く、多くの反応サイトを形成し、触媒による充放電反応が広範囲で促進されたためと考えられる。一方、図 3-12 は $\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の焼成温度と 10 サイクル目の放電容量および、10 サイクル後の電解液中の **Mn** 量の相関を示しており、焼成温度が高い酸化物の方が、高い結晶性を有し、サイクル特性の改善が期待されたが、結果として、低温焼成の酸化物が電解液中への **Mn** の溶出が少なく、最も良好なサイクル特性を示した。これは、高温焼成により酸化物が凝集し、空気極中に電子伝導性が低い酸化物が集中的に存在する箇所が多く存在することで大きな抵抗成分となり、特に充電時において電極に対し局所的に高電圧がかかり、酸化物触媒が分解し電解液中に溶出した可能性がある。このことから、ある程度の結晶性を有する酸化物に対しては、混合原子価状態、表面積が電池性能を左右する重要なパラメータとなることが考えられる。

(a)



(b)

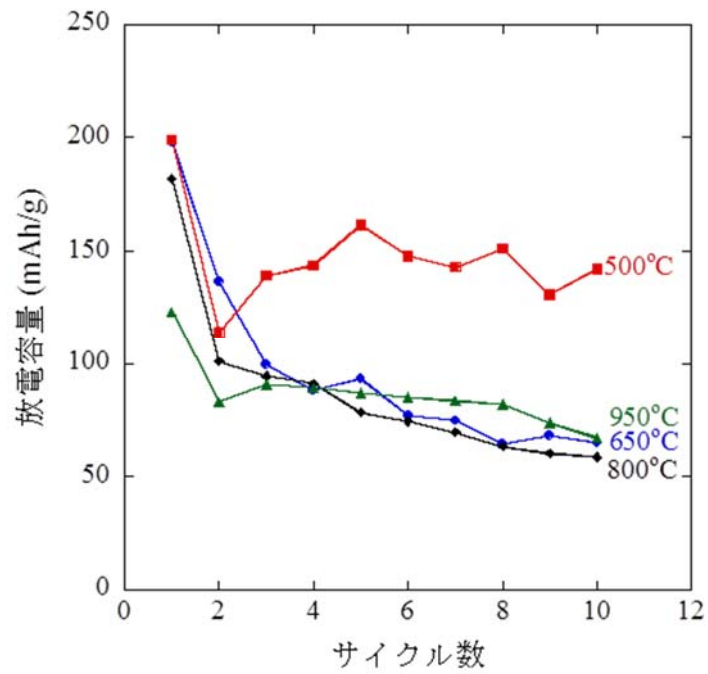


図 3-10 500, 650, 800, 950°Cで焼成した $\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ を触媒として混合した空気極を用いたリチウム空気電池の(a)初回充放電曲線および(b)サイクル特性

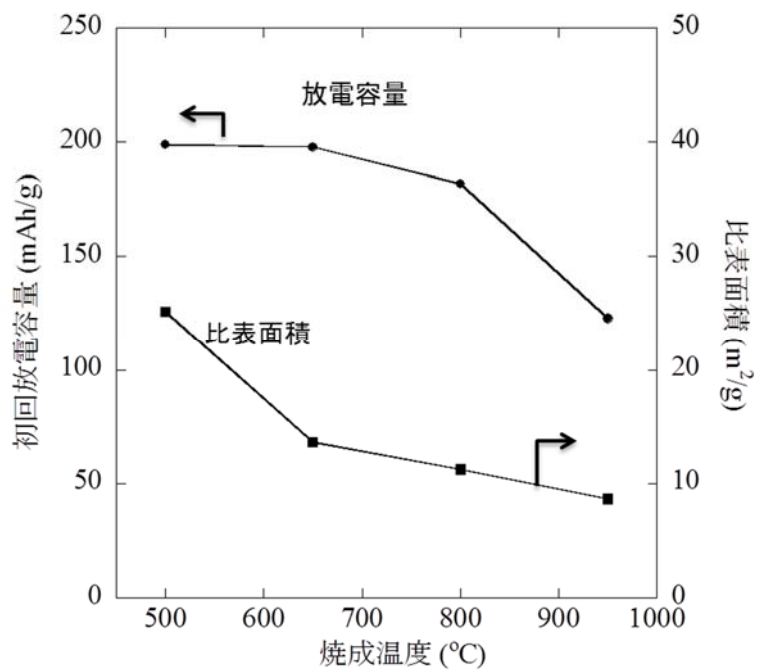


図 3-11 $\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の焼成温度と、初回放電容量および得られた比表面積の相関

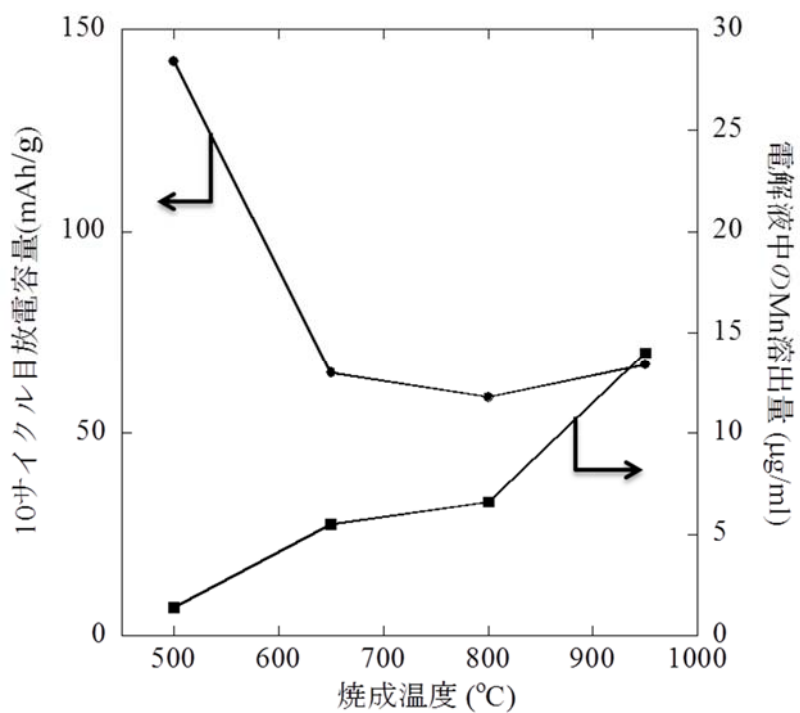


図 3-12 $\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の焼成温度と 10 サイクル目の放電容量および、10 サイクル後の電解液中の Mn 量の相関

第5節 ペロブスカイト型酸化物触媒を混合した空気極の電気化学特性

ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 (A:ランタノイド金属, アルカリ土類金属, B: 遷移金属) は, 水系電解質を用いる亜鉛空気電池において, 二元機能 (酸素還元・発生) を有する触媒材料として報告されており [22], 有機電解液を用いる本電池においても検討を試みた. B サイトには, これまでの検討結果をもとに, Mn と Fe を採用し, これらの組成比について最適化を試みた. また, A サイトは既報[31]を参考にランタンとストロンチウムがモル比で 6:4 となるようにし, B サイトの組成比の最適化を行ったのちに A サイトの組成比の最適化を行う.

図 3-13 に, ペロブスカイト型酸化物 $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Mn_xO_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) の XRD パターンを示す. すべての組成において単相のペロブスカイト型酸化物が得られていることが確認された.

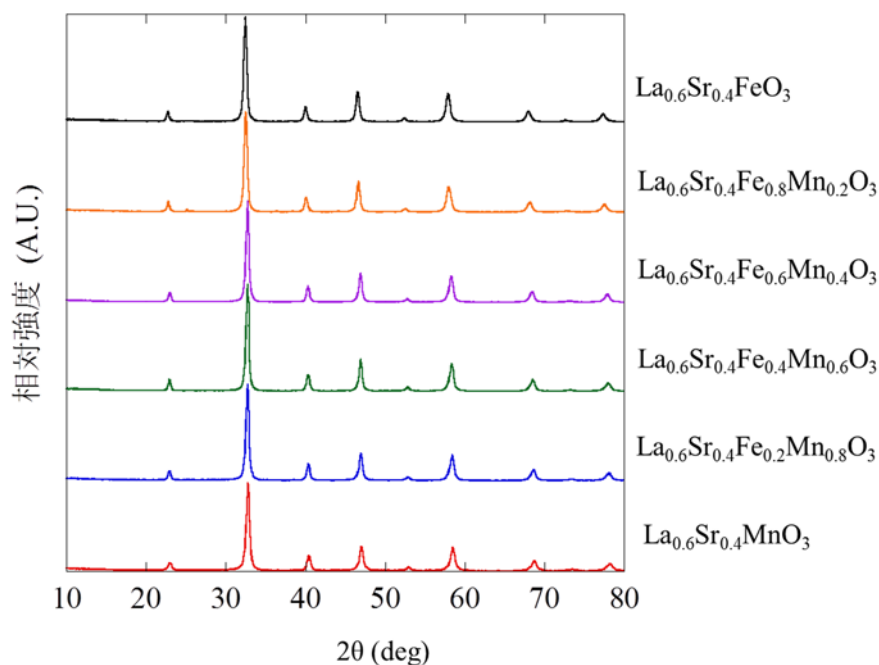


図 3-13 $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Mn_xO_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) の XRD パターン

図 3-14(a)に, ペロブスカイト型酸化物 $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Mn_xO_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) を触媒として混合した空気極を用いたリチウム空気電池の初回放電曲線を示す. また, 比較としてカーボンのみの空気極における放電曲線を示す. 放電においては, カーボンのみの空気極に比べ容量は小さくなったが, これは, カーボンと比較して表面積が小さく重量が重い酸化物を混合しているためである. すべての酸化物においておよそ 2.7 V の放電プラトーを示し, 400~600 mAh/g 程度の放電容量を示した. 充電においては, すべての $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Mn_xO_3$ においてカーボンのみの空気極に比べ可逆性が改善されているが,

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ など Mn の量が増えるにつれ，充電挙動が不安定になる傾向がみられた．一方， $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ ， $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ は初回充放電容量が大きく，充電電圧も低く，最も高い可逆性がみられた．また，図 3-14(b)にペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) を触媒として混合した空気極を用いたリチウム空気電池のサイクル特性を示す． $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ が 6 サイクルで 400 mAh/g 以上を維持しており，サイクル特性において最も良好な特性を示した．

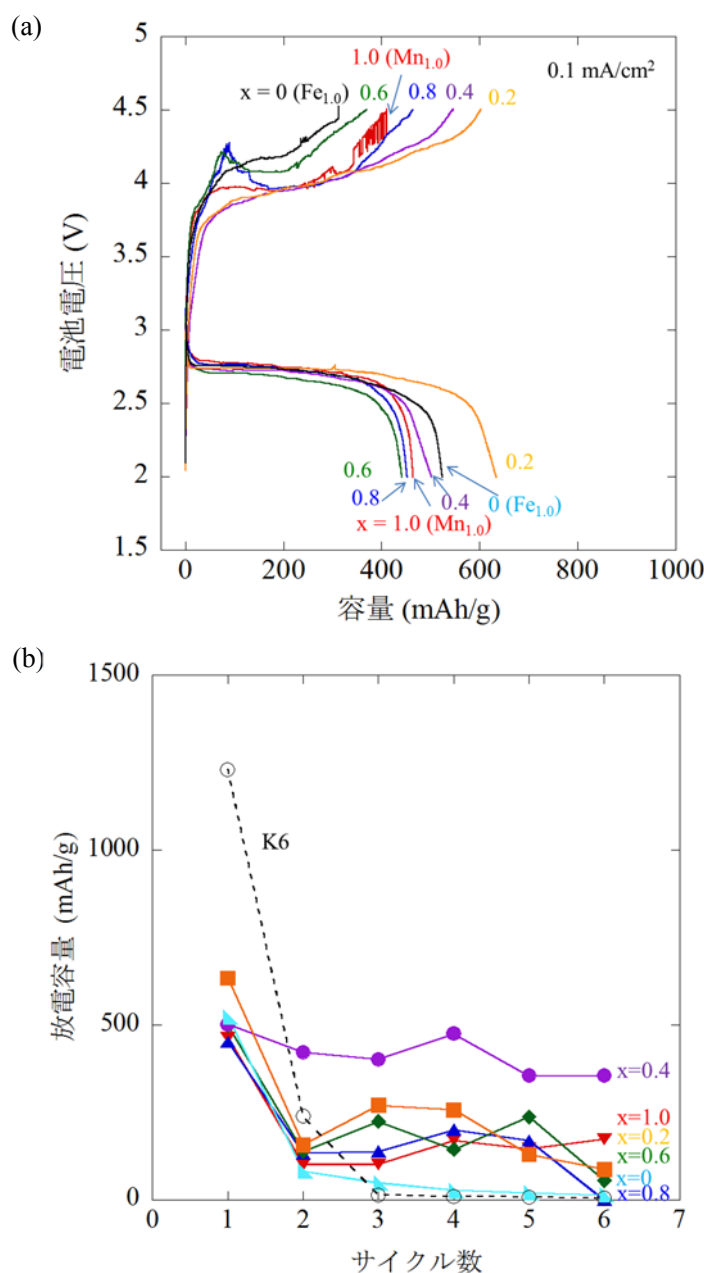


図 3-14 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) を触媒として混合した空気極を用いたリチウム空気電池の(a)初回充放電曲線および(b)サイクル特

図 3-15 に $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$: KB-EC600JD : PTFE = 5 : 3 : 2 で作製した空気極を用いたリチウム空気電池の充放電試験前, 初回放電後, 充電後における空気極表面の SEM 像を示す. 空気極において, 放電後, 放電生成物に表面がおおわれていることが確認された. また, 第 2 章では KB-EC600JD のみの空気極では, 充電後, カーボン粒子間が不明瞭となっており, 分解されない放電生成物が多く存在し, これが不可逆容量の要因となっていることが考えられるのに対し, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ を混合した空気極においては, 充電後, 多くの放電生成物がほぼ分解されており, 触媒の効果により可逆性が向上することが示唆された.

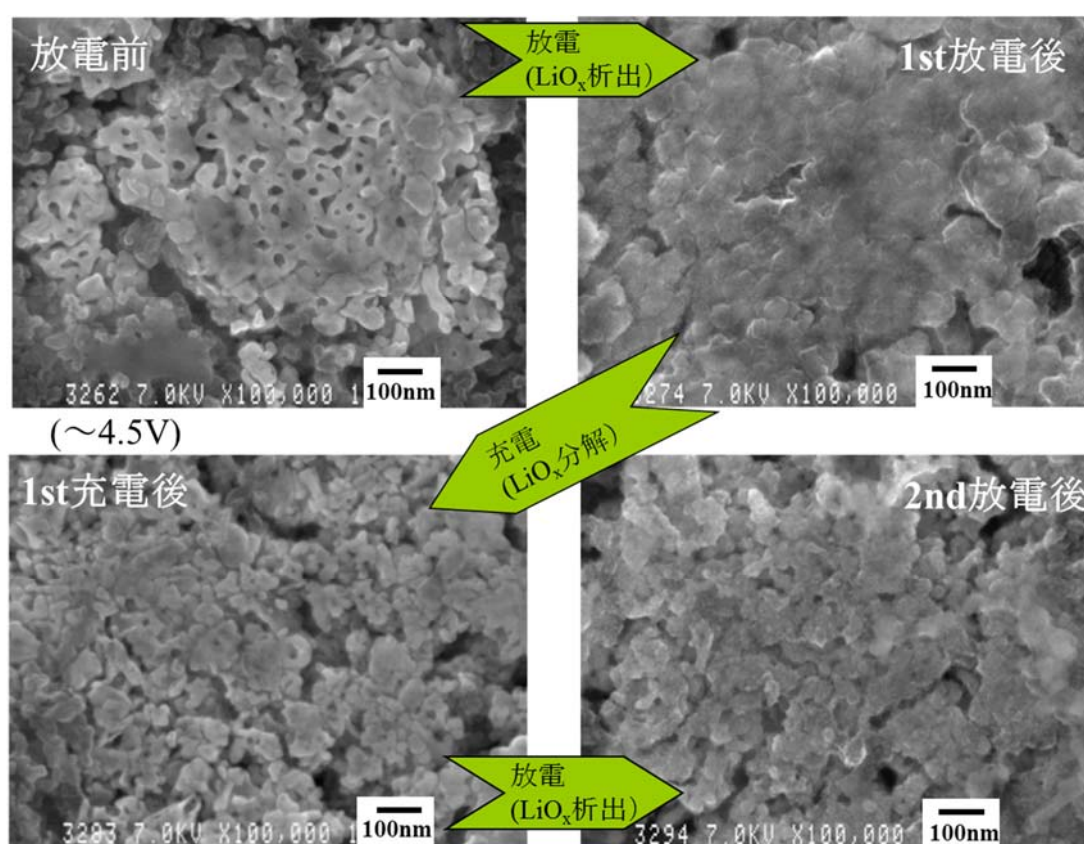


図 3-15 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$: KB-EC600JD : PTFE = 5 : 3 : 2 で作製した空気極の充放電試験前, 初回放電後, 充電後における空気極表面の SEM 像

第6節 まとめ

リチウム空気電池の空気極に用いる触媒として、種々の貴金属、遷移金属酸化物、ペロブスカイト型酸化物を用いてリチウム空気電池セルを作製し、サイクル特性改善のために有効な触媒材料について検討を行った。価数の異なる Mn 酸化物においては、 MnO_2 など既報のものも良好な初期特性を示したが、 Mn_2O_3 も触媒活性を有することがわかった。また、Mn の一部を Fe に置換することにより容量やサイクル特性が改善された。更なる特性改善に向け、Mn-Fe 系ペロブスカイト型酸化物について検討を行ったところ、特に、ペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ が、今回検討した触媒材料の中では初回放電容量が 500 mAh/g 以上であり 6 サイクル後も 450 mAh/g 以上の容量を維持しており、充放電反応の可逆性が確認されるなど、最も良好なサイクル特性を示した。

このように触媒の混合により、サイクル特性が改善され、触媒材料により活性が大きくこととなることがわかった。現段階で、容量は目標値の 9 割程度を実現しており、サイクル特性の改善が重要になる。今後は、触媒材料の更なる高表面積化および微粉化により、サイクル特性の改善を行う。

参考文献

- [1] K. M. Abraham, Z. Jiang, J. Electrochem. Soc., 143, 1 (1996).
- [2] J. Read, J. Electrochem. Soc., 149, A1190 (2002).
- [3] T. Kuboki, T. Okuyama, T. Ohsaki, N. Takami, J. Power Sources, 146, 766 (2005).
- [4] T. Ogasawara, A. Debart, M. Holzapfel, P. Novak, P. G. Bruce, J. Am. Chem. Soc., 128, 1390 (2006).
- [5] A. Debart, J. Bao, G. Armstrong, P. G. Bruce, J. Power Sources, 174, 1177 (2007).
- [6] H. Minowa, M. Hayashi, M. Takahashi, T. Shodai, Electrochemistry, 78, 353 (2010).
- [7] M. Hayashi, H. Minowa, M. Takahashi, T. Shodai, Electrochemistry, 78, 325 (2010).
- [8] Y. C. Lu, H. A. Gasteiger, M. C. Parent, V. Chiloyan, Y. Shao-Horn, Electrochem. Solid-State Lett., 13, A69 (2010).
- [9] A. K. Thapa, Y. Hidaka, H. Hagiwara, S. Ida, T. Ishihara, J. Electrochem. Soc., 158, A1483 (2011).
- [10] H. Cheng, K. Scott, Appl. Cat. B, 108-109, 140 (2011). Pt, Ru, RuO₂
- [11] Z. Peng, S. A. Freunberger, Y. Chen, P. G. Bruce, Science, 337, 563 (2012).
- [12] H. Jung, J. Hassoun, J. Park, Y. Sun, B. Scrosati, Nature Chem., 4, 579 (2012).
- [13] H. Minowa, M. Hayashi, K. Hayashi, R. Kobayashi, K. Takahashi, J. Power Sources, 244, 17 (2013).
- [14] B. Sun, P. Munroe, G. Wang, Sci. Rep., 3, 2247 (2013).
- [15] L. Xu, J. Ma, B. Li, F. Kang, J. Power Sources, 255, 187 (2014).
- [16] C. Selvaraj, S. Kumar, N. Munichandraiah, L. G. Scanlon, 161, A554 (2014).
- [17] F. Mizuno, S. Nakanishi, Y. Kotani, S. Yokoishi, H. Iba, Electrochemistry, 78, 403 (2010).
- [18] M. Morimitsu, T. Kondo, N. Osada, K. Takano, Electrochemistry, 78 (2010) 5.
- [19] V. Neburchilov, H. Wang, J. J. Martin, W. Qu, J. Power Sources, 195 (2010) 1271.
- [20] M. Hayashi, M. Nohara, H. Minowa, K. Asakura, K. Hayashi, H. Kitabayashi, ECS Transactions, (2014), Submitted.
- [21] H. Obayashi, T. Kudo, T. Gejo, Jpn. Appl. Phys., 13, 1 (1974).
- [22] Y. Teraoka, M. Yoshimatsu, N. Yamazoe, T. Seiyama, Chem. Lett., (1984), 893.
- [23] J. Tanaka, K. Takahashi, Y. Yajima, M. Tsukioka, Chem. Lett., 1982, 1847.
- [24] 寺岡靖剛, 田浦貴昭, 森口 勇, 鹿川修一, 化学工学論文集, 21, 274 (1995).
- [25] J. Kirchenerova, D. Klvana, Int. Hydrogen Energy, 119, 501 (1994).
- [26] P. Gordes, N. Christiansen, E. J. Jensen, J. Villadsen, J. Mater. Sci., 30, 1053 (1995).
- [27] Y. Shimizu, T. Murata, J. Am. Ceram. Soc., 80, 2702 (1997).
- [28] H. Konnno, M. Tokita, A. Furusaki, Electrochim. Acta, 37, 2421 (1992).
- [29] H. M. Zhang, Y. Teraoka, N. Yamazoe, Chem. Lett., 1992, 1979.

- [30] D. J. Anderson, F. R. Sale, *Power Metallurgy*, 1, 114 (1994)
- [31] Y. Teraoka, H. Kanebayashi, I. Moriguchi, S. Kagawa, *Chem. Lett.*, 1991, 673.
- [32] W. E Rhine, R. B. Hallock, W. M. Davis, W. Wong-Ng, *Chem. Mater.*, 4, 1208 (1992).
- [33] N. M. Sammes, M. B. Phillips, *J. Mater. Sci. Lett.*, 12, 839 (1993).
- [34] J. H. Cheng, D. Carlier, R. Berthelot, M. Guinard, M. Yoncheva, R. Stoyanova, B. J. Hwang, C. Delmas, *LiBD-5 –Electrode materials- abstract*, (2011).
- [35] S. Tepavcevic, H. Xiong, V. R. Stamenkovic, X. Zuo, M. Balasubramanian, V. B. Prakapenka, C. S. Johnson, T. Rajh, *ACS Nano*, 6, (2012), 530.

第4章 ナトリウムイオン電池用プルシアンブルー正極の検討

第1節 諸言

第1章で述べたとおり，リチウムイオン電池は，ホストイオンであるリチウムや，正極材料に使用されるコバルト，ニッケル等の希少性や偏在性により，EV用途などで需要が大幅に拡大することで原料供給が逼迫すると懸念されている．そこで，リチウムイオン電池に代わる高エネルギー密度電池として資源が豊富なナトリウムを用い，電池の低価格化が期待できるナトリウムイオン電池が注目され，近年多くの発表がなされている[1-9]．

今回，ナトリウムイオン電池の正極材料として，レアメタルフリー材料で材料の低コスト化が期待できるプルシアンブルーに着目した．プルシアンブルーは格子体積が大きく，空隙が大きいため，イオン半径がリチウムに比べ大きいナトリウムイオンの安定的な脱挿入が可能であることが期待できる．本研究では，ナトリウムイオン電池用正極材料としてプルシアンブルーの電気化学特性を評価した．

第2節 実験方法

2-1 電極表面の SEM 観察

電極表面の状態を観察するために，第2章同様に SEM 観察を行った．装置は，JEOL 社の JSM-890 を使用した．

2-2 熱重量測定・示差熱分析 (TG/DTA)

プルシアンブルーは，その分子内に水和物を多く含有しており，電池性能に悪影響を及ぼす可能性がある．そこで，プルシアンブルーの熱処理による脱水について TG/DTA 測定を行った．装置はリガク社の Thermo Plus TG 8120 を使用した．測定は，大気中において室温から 300℃まで，昇温速度 5℃/min で加熱した．

2-3 電極の導電率測定法

電極の電子伝導性と電池性能の相関を調べるために，電極の電子伝導率を測定した．装置は TFF Fluke 社の FLUKE 87 マルチメータを使用し，電極の両端に端子を当て抵抗値を測定し，電極面積当たりの導電率を算出した．

2-4 XRD 測定及び格子定数の算出

充放電試験後の正極の結晶状態は，リガク株式会社の RINT2500 (X線源: CuK α) を用いた XRD 測定により行った．充放電試験前後の電極の XRD パターンのピーク位置のずれから，シェラーの式を利用して格子定数を算出し，ナトリウムイオンの脱挿入に伴うプルシアンブルーの安定性について検討した．

2-5 電極及び電気化学セルの作製方法

正極は、正極活物質としてプルシアンブルー粉末（ACROS ORGANICS 社製）、導電助剤としてアセチレンブラック（Acetylene black：電気化学工業社製）、もしくはケッチェンブラック（Ketjen Black EC600JD：ライオン社製）、結着剤として PTFE 粉末（ダイキン工業社製）を用いた。プルシアンブルー自体は電子伝導性が低いため[10]、電極材料として利用するには導電助材が必要となる。プルシアンブルー、導電助剤、結着材を重量比で 70:25:5 となるように混合し、ロールプレスでシート状（直径 16mm、厚さ 0.5mm）に圧延し、同径のチタンメッシュ上に圧着することにより正極を作製した。正極の作製はすべて、露点-50℃の乾燥空気中で行った。負極は、水分 0.1ppm 以下の Ar 雰囲気（酸素濃度 0.1ppm 以下）のグローブボックス中で金属ナトリウムの塊を適当な大きさに切り出し圧延することで、シート状（直径 15mm、厚さ 0.8mm）に加工し負極材料として用い、電解液は 1mol/l NaClO₄/PC（富山薬品工業）を用いた。

図 4-1 は本実験で用いた 2 極式電気化学セルの模式図を示している。セルの作製および電気化学測定は室温、水分 0.1ppm 以下の Ar 雰囲気（酸素濃度 0.1ppm 以下）のグローブボックス中で行った。また、充放電試験は、電流密度 0.5 mA/cm²、電圧範囲 2.0～3.5 V で測定した。

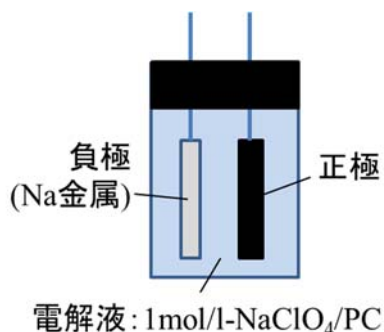


図 4-1 2 極式電気化学セルの模式図

第3節 アセチレンブラックを用いたプルシアンブルー含有正極の電気化学特性

最初に、アセチレンブラックが、ナトリウム金属負極に対して 2.0～3.5 V の電圧範囲で、導電助剤として利用できることを確認するために、アセチレンブラックと結着材のみで電極を作製し（アセチレンブラック：PTFE＝60：40）、充放電試験を行った。図 4-2 にアセチレンブラックのみで作製した電極の充放電曲線を示す。充放電容量が非常に小さく、キャパシタライクな挙動となり、アセチレンブラックがナトリウム金属負極に対して 2.0～3.5 V の電圧範囲において、電気化学反応つまり Na イオンの挿入・脱離が起こらないことが確認できる。次に、ナトリウムイオン電池用正極活物質としてプルシアンブルーを用いて電極を作製し、その電気化学特性について検討する。

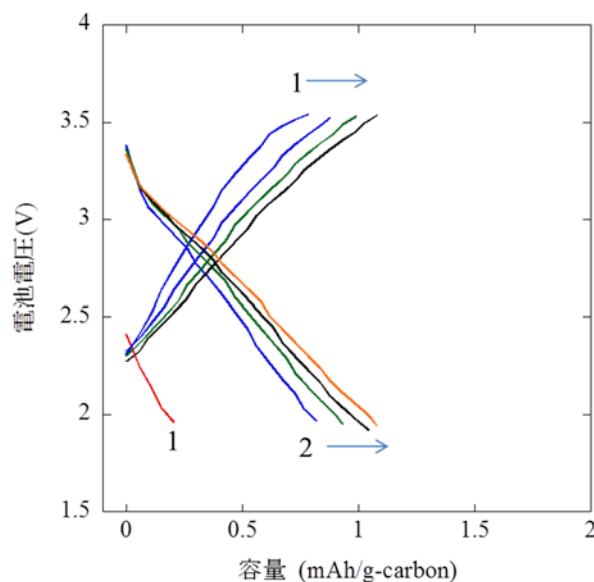


図 4-2 アセチレンブラックのみで作製した電極を用いたナトリウム電池セルの充放電曲線

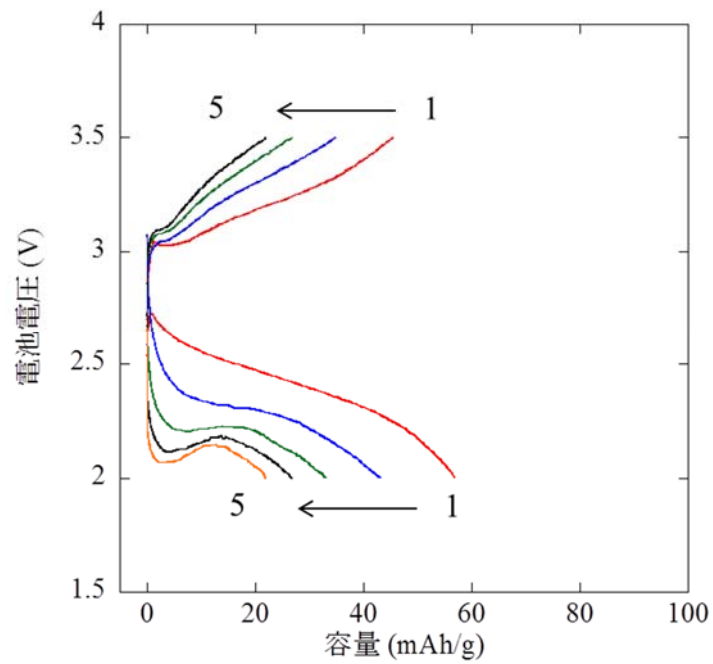
図 4-3(a)に、プルシアンブルー粉末とアセチレンブラックを正極材料として用いたナトリウム電池セルの充放電曲線を示す。初回放電容量は 57 mAh/g、充電容量は 45 mAh/g を示し（容量は正極材料重量で規格化）、充放電が可能であることが確認された。しかし、サイクルを繰り返すことにより容量が急激に低下し、充放電電圧差が増大し、7 サイクル目以降ではほとんど容量を示さなくなった。また、図 4-3(b)に、プルシアンブルー粉末とアセチレンブラックを正極材料として用いたナトリウム電池セルのサイクル特性を示す。図 4-3(b)より、7 回目までの各サイクルにおいて、放電容量に対し充電容量が減少し、次の放電では前回の充電容量と同程度の放電容量が得られていることがわかる。この原因としては、過電圧が大きく、特に充電時～3.5 V の電圧範囲では充電が不十分となり、それが不可逆成分とな

って容量が減少している可能性が考えられる。その証拠として、初回充電後の 2 回目の放電では、初回充電容量と同程度の放電容量を示し、その後 6 サイクル目まで同様の現象となっている。そこで、初回放電後の充電において、充電終始電圧を 4.5 V まで電圧範囲を広げて充電を行った。図 4-4 に、プルシアンブルー粉末とアセチレンブラックを正極材料として用いたナトリウム電池セルの電圧範囲 2.0~4.5 V における充放電曲線を示す。充電において充電電圧が 3.5 V より大きい範囲で充電末期となり電圧が急激に上がり始めたが、3.6 V 付近で新たな変曲点が現れ、充電終始電圧の 4.5 V までに放電容量以上の充電容量を示した。3.6 V 以上の電圧範囲では、プルシアンブルーからのナトリウムイオンの脱離ではなく、電解液の分解等が起きている可能性が考えられる。図 4-3(a) より、サイクルを繰り返すごとに放電電圧が低下し、充電電圧が上昇し、充放電電圧差が大きくなっていることから、副反応が起こり失活化し、副反応による生成物が抵抗成分となっている可能性が考えられる。そこで、充放電試験前後における正極の XRD 測定を行った。

図 4-5 に、充放電試験前後のプルシアンブルー正極の XRD パターンを示す。充放電試験前の正極ではそれぞれ、 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (PDF No.00-052-1907) と PTFE (PDF No.00-047-2217) に帰属されるピークが確認された。初回放電後の正極においては、上記のピークの他に $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (PDF No.00-001-1026) に帰属されるピークが確認された。初回放電後の充電においては、 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ が残存し、50 サイクル後においては、相対的に生成量が多くなった。このことから、 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ が不可逆成分となり失活化し、電極抵抗成分となり、サイクルを繰り返すごとに容量が減少した原因となったことが考えられる。

図 4-6 に、プルシアンブルー粉末とアセチレンブラックを正極材料として用いたナトリウム電池セルのレート特性（電流密度：0.125, 0.25, 0.5 mA/cm²）を示す。電流密度が小さい 0.125 mA/cm² の場合では、78 mAh/g の放電容量を示し、充電においても同程度の容量が得られた。一方、電流密度が大きい 0.5 mA/cm² の場合では過電圧が大きく 2.0 V~3.5 V の電圧範囲では放電容量が減少し、充電時に不可逆容量が見られた。これらの結果から、電極の電子伝導性を向上させることにより、可逆的な充放電サイクルが可能になることが考えられる。

(a)



(b)

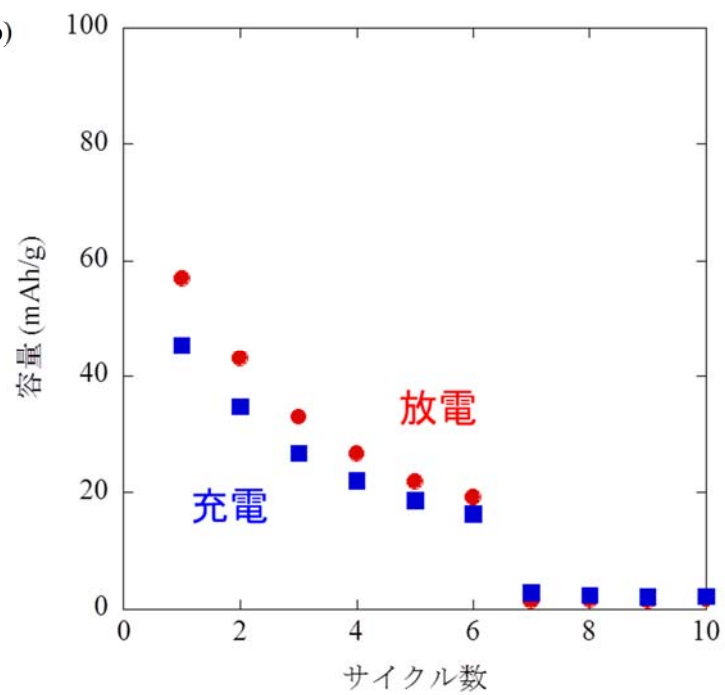


図 4-3 プルシアンブルー粉末とアセチレンブラックを正極材料として用いたナトリウム電池セルの(a)充放電曲線および(b)サイクル特性

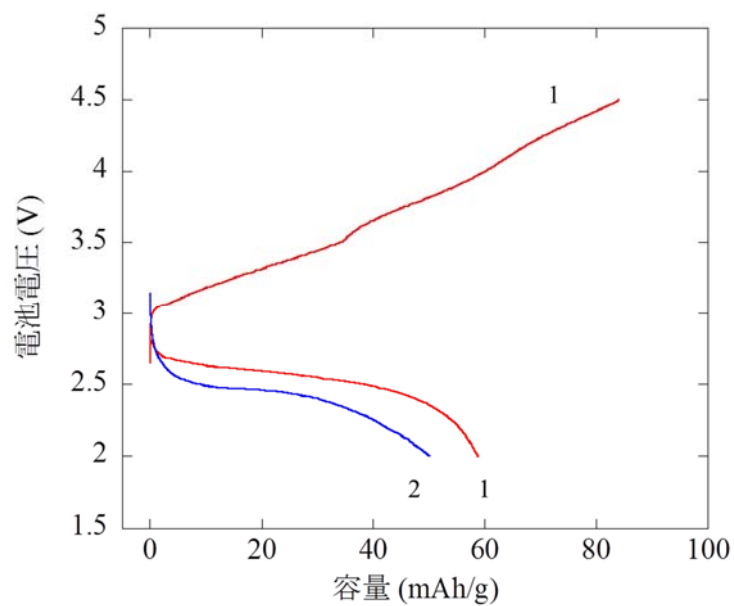


図 4-4 プルシアンブルー粉末とアセチレンブラックを正極材料として用いたナトリウム電池セルの電圧範囲 2.0～4.5 V における充放電曲線

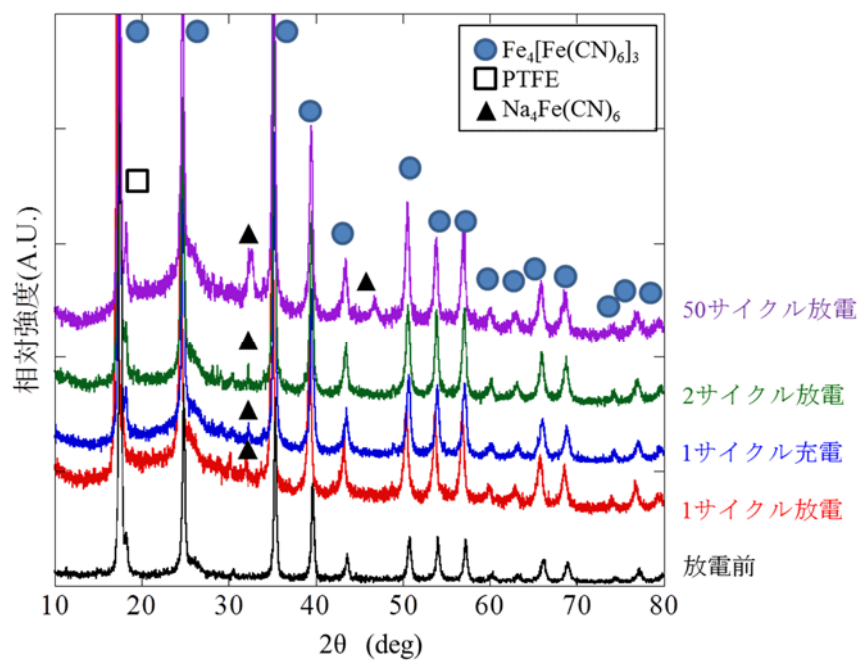


図 4-5 充放電試験前後におけるプルシアンブルー正極の XRD パターン

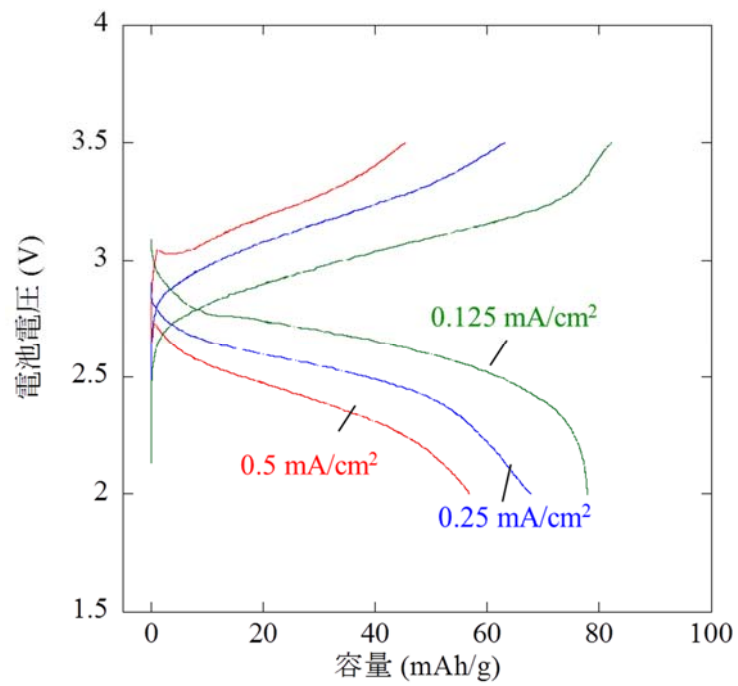


図 4-6 プルシアンブルー粉末とアセチレンブラックを正極材料として用いたナトリウム電池セルのレート特性

第4節 ケッチェンブラックを用いたプルシアンブルー含有正極の電気化学特性

正極の電子伝導性を向上させるために、導電助剤としてアセチレンブラックよりも粒径が小さいケッチェンブラックを用いた。前節同様、ケッチェンブラックが、ナトリウム金属負極に対して 2.0～3.5 V の電圧範囲で、導電助剤として利用できることを確認するために、ケッチェンブラックと結着材のみで電極を作製し（ケッチェンブラック：PTFE＝60：40）、充放電試験を行った。図 4-7 にケッチェンブラックのみで作製した電極の充放電曲線を示す。前節同様キャパシタライクな挙動となり、ケッチェンブラックがナトリウム金属負極に対して 2.0～3.5 V の電圧範囲において、電気化学反応つまり Na イオンの挿入・脱離が起こらないことが確認できる。また、キャパシタ容量がアセチレンブラックに比べて大きい。これは、ケッチェンブラックの表面積（1270 m²/g）がアセチレンブラック（68 m²/g）に比べ大きいことによる。次に、ナトリウムイオン電池用正極材料としてプルシアンブルーを用いて電極を作製し、その電気化学特性について検討する。

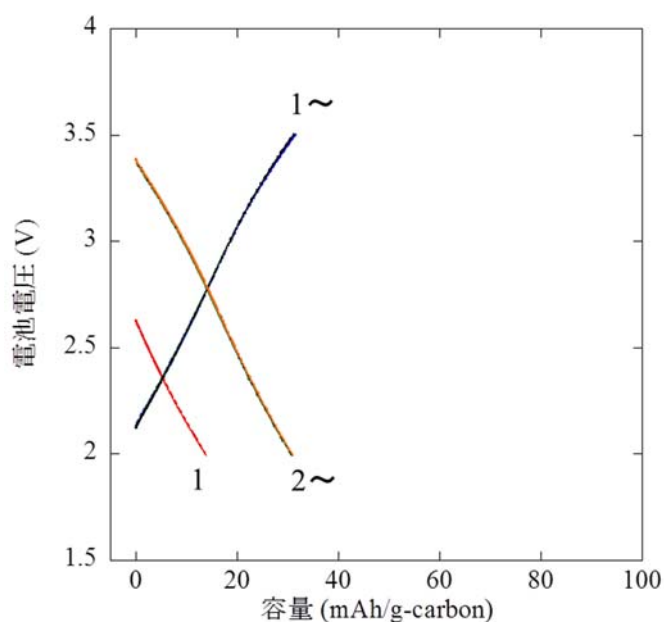


図 4-7 ケッチェンブラックのみで作製した電極を用いたナトリウム電池セルの充放電曲線

図 4-8(a)に、プルシアンブルー粉末とケッチェンブラックを正極として用いたナトリウム電池セルの充放電曲線を示す。初回放電容量は 67 mAh/g を示し、また、図 4-3(a)と比較して過電圧が小さくなるなど、充放電特性が改善された。また、図 4-8(b)に、プルシアンブルー粉末とケッチェンブラックを正極として用いたナトリウム電池セルのサイクル特性を示す。50 サイクル後も 80%以上の容量を維持するなど、大幅に特性が改善された。

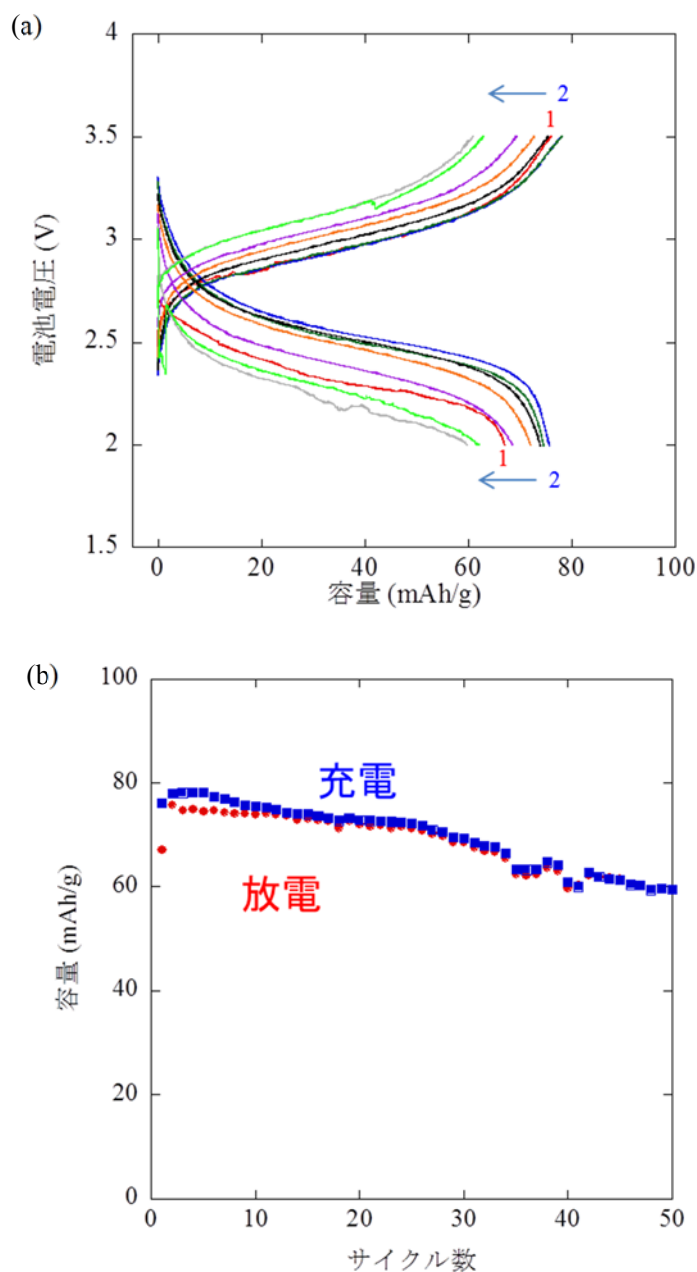
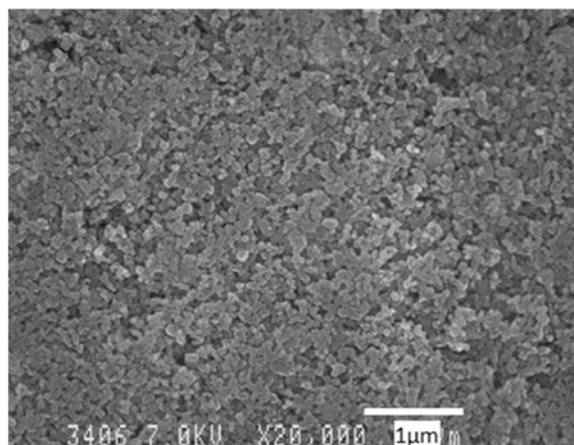


図 4-8 プルシアンブルー粉末とケッチェンブラックを正極材料として用いたナトリウム電池セルの(a)充放電曲線および(b)サイクル特性

図 4-9 は、導電助剤としてアセチレンブラックまたはケッチェンブラックを正極に用いた場合の正極表面の SEM 像を示している。より粒径が小さいケッチェンブラックはアセチレンブラックよりも正極中に密に分布していることがわかる。表 4-1 は、各正極の導電率を示しており、実際にケッチェンブラックを用いた場合、アセチレンブラックに比べ約 10 倍高い導電率を示した。このことから、粒径が小さいケッチェンブラックを用いることにより、正極中に良好な導電パスが維持され、より高い導電性をもつ正極が実現でき、過電圧が低下することにより可逆的な充放電サイクルが可能になったと考えられる。しかし、理論容量の 6 割程度の容量しか得られていないことから、更なる特性改善について検討を行った。

プルシアンブルーは合成時、水和物を多く有しており、それらが Na イオンの挿入サイトの一部に存在していることが報告されている[11]。そこでプルシアンブルーの熱処理による脱水を行うことで、ナトリウムイオンの挿入サイトを増大させることにより、更なる容量の改善を試みた。

(a)



(b)

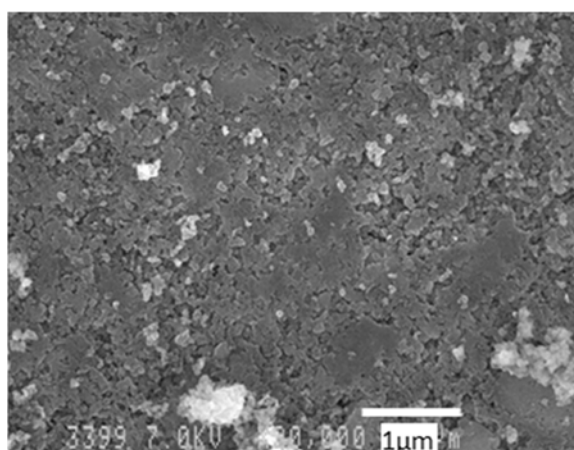


図 4-9 (a)アセチレンブラックおよび(b)ケッチェンブラックを導電助剤として正極に用いた場合のプルシアンブルー正極表面の SEM 像

表 4-1 アセチレンブラックまたはケッチェンブラックを導電助剤として正極に用いた
プルシアンブルー正極の導電率

導電助剤	導電率 (S cm ⁻²)
アセチレンブラック	9.57×10^{-4}
ケッチェンブラック	9.62×10^{-3}

図 4-10 は、プルシアンブルー粉末の TG-DTA の測定結果を示している。得られた結果から、110℃付近に吸熱を伴う急激な質量減少が観察され、熱処理によりプルシアンブルーの脱水がなされたことが示唆された。

図 4-11 に Ar 雰囲気中、150℃、5 時間熱処理したプルシアンブルー粉末とケッチェンブラックを含有する正極を用いたナトリウム電池セルの(a)充放電曲線および(b)サイクル特性を示す。初回放電容量は 88 mAh/g を示し、50 サイクル後も 80%以上の容量を維持していた。また、熱処理していないプルシアンブルーを用いた場合に比べ容量が増大した。これは、プルシアンブルーを熱処理したことによる脱水により、脱離した水分子の重量が軽くなったことや、格子中の水分子サイトにナトリウムイオンが挿入されたために容量が増大したことが考えられる。さらに、熱処理していないプルシアンブルーを用いた場合に比べ過電圧が低減されたことから、プルシアンブルーの導電性が向上したことが考えられる。表 4-2 は熱処理前のプルシアンブルーと熱処理後のプルシアンブルーを用いた正極の導電率を示しており、実際に熱処理により若干であるが導電率が向上していることが確認された。

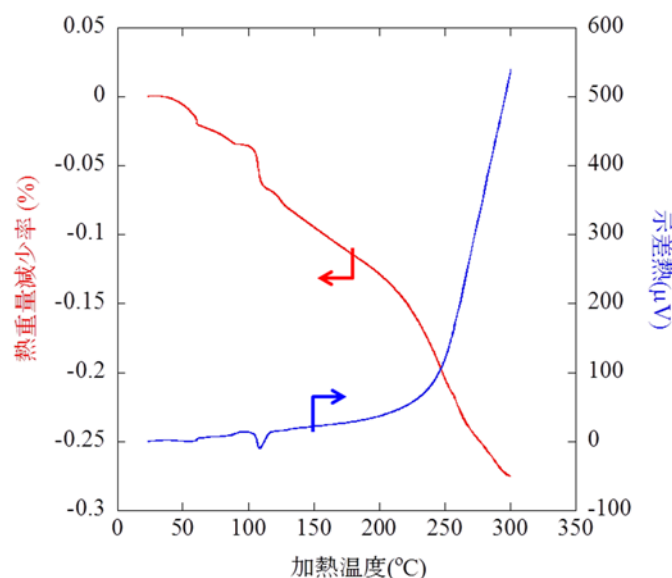


図 4-10 プルシアンブルー粉末の TG-DTA プロファイル

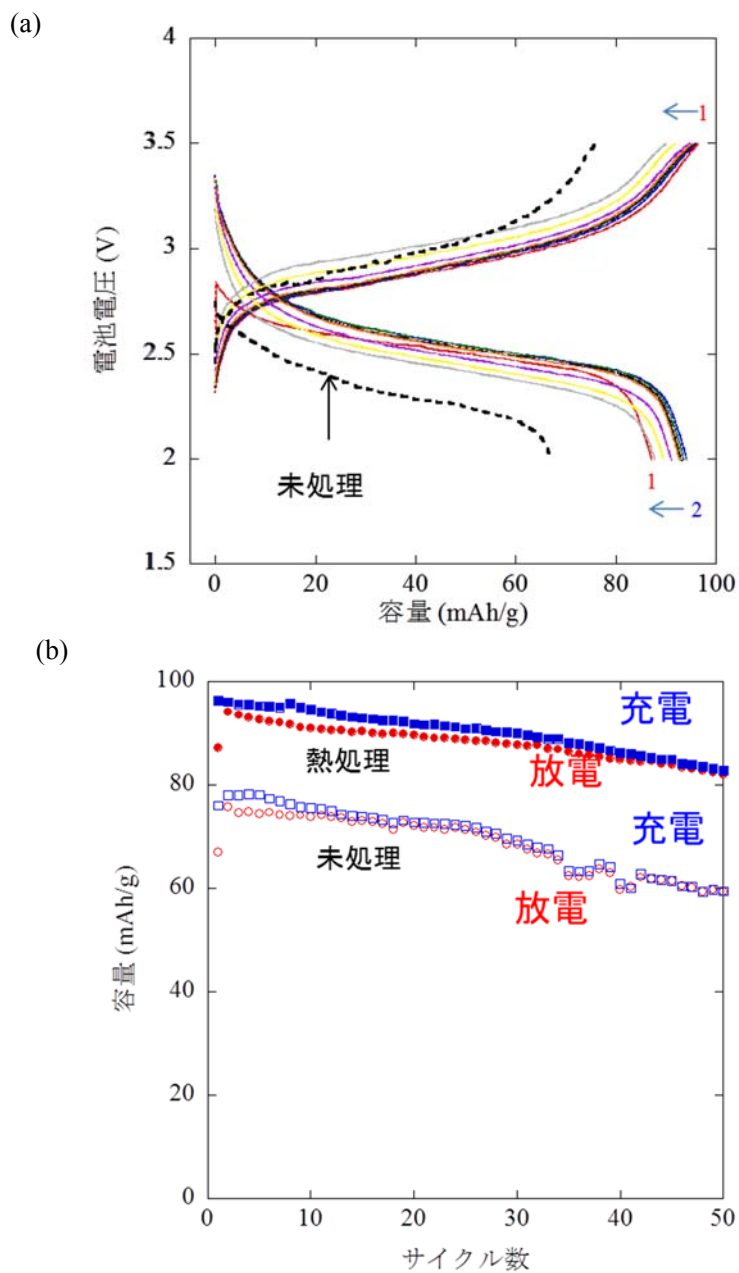


図 4-11 熱処理したプルシアンブルー粉末とケッチェンブラックを正極材料として用いたナトリウム電池セルの(a)充放電曲線および(b)サイクル特性

表 4-2 熱処理したプルシアンブルーを用いた正極の導電率

プルシアンブルー	Conductivity (S cm ⁻²)
未処理	9.62×10^{-3}
熱処理	10.87×10^{-3}

図 4-12 に、アルゴン雰囲気中、150℃、5 時間熱処理したプルシアンブルー粉末とケッチェンブラックを正極として用いたナトリウム電池セルのレート特性(電流密度:0.125, 0.25, 0.5 mA/cm²) を示す。電流密度 0.125~0.5 mA/cm² では、電流密度が大きい場合の過電圧は大きくなるが、ほぼ同程度の容量を示した。正極の導電性の向上により、図 4-6 に示すアセチレンブラックを用いた場合と比較して、レート特性が大幅に改善された。

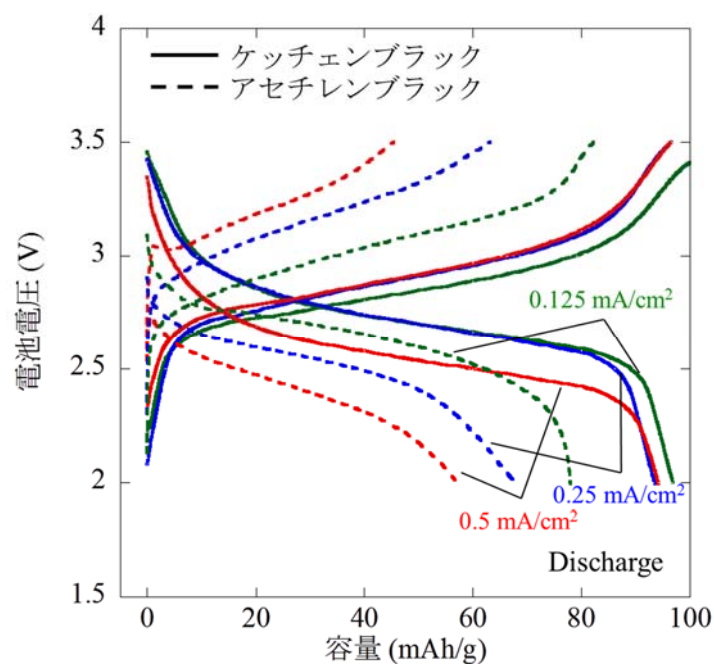


図 4-12 熱処理したプルシアンブルー粉末とケッチェンブラックを正極材料として用いたナトリウム電池セルのレート特性

図 4-13 に、熱処理されたプルシアンブルー含有正極の充放電試験前後の XRD パターンを示す。熱処理を行ってもプルシアンブルーの結晶構造に変化は見られなかった。すべての正極において $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (PDF No.00-052-1907) と PTFE (PDF No.00-047-2217) に帰属されるピークのみが確認され、ナトリウムイオンの脱挿入による良好な充放電サイクルが可能であることが示唆された。

図 4-14 は、図 4-13 の XRD パターンの $2\theta = 30^\circ \sim 60^\circ$ の部分を拡大した XRD パターンを示しており、充放電サイクル後にピーク位置が低角側にシフトしていることが確認された。表 4-3 は、各 XRD パターンからシェラーの式を用いて計算されたプルシアンブルー結晶の格子間距離を示している。充放電サイクルによる、プルシアンブルー結晶の格子間距離の変化はほとんどないことが確認されたが、Na イオンの挿入・脱離によりプルシアンブルーが若干膨張し、結晶構造が壊れ少しずつ失活化し、これがサイクルによる容量減少の原因の一つであることが考えられる。また、長時間にわたる電解液との接触により、正極の機械的強度の劣化や、負極の金属ナトリウムの溶解析出の可逆性の低さが原因で、多数回のサイクル試験が困難な状況であり、これもサイクル特性の低下の原因の一つになっている。

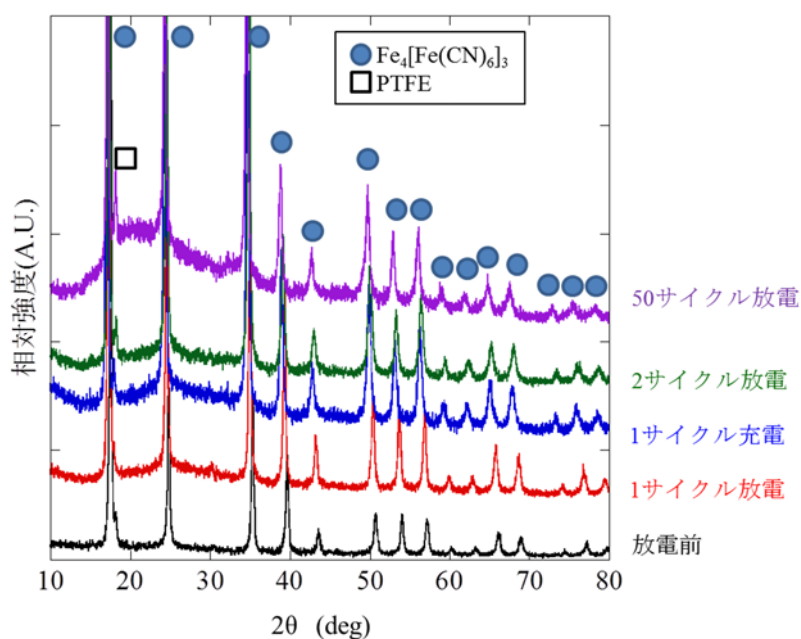


図 4-13 充放電試験前後における熱処理したプルシアンブルー正極の XRD パターン

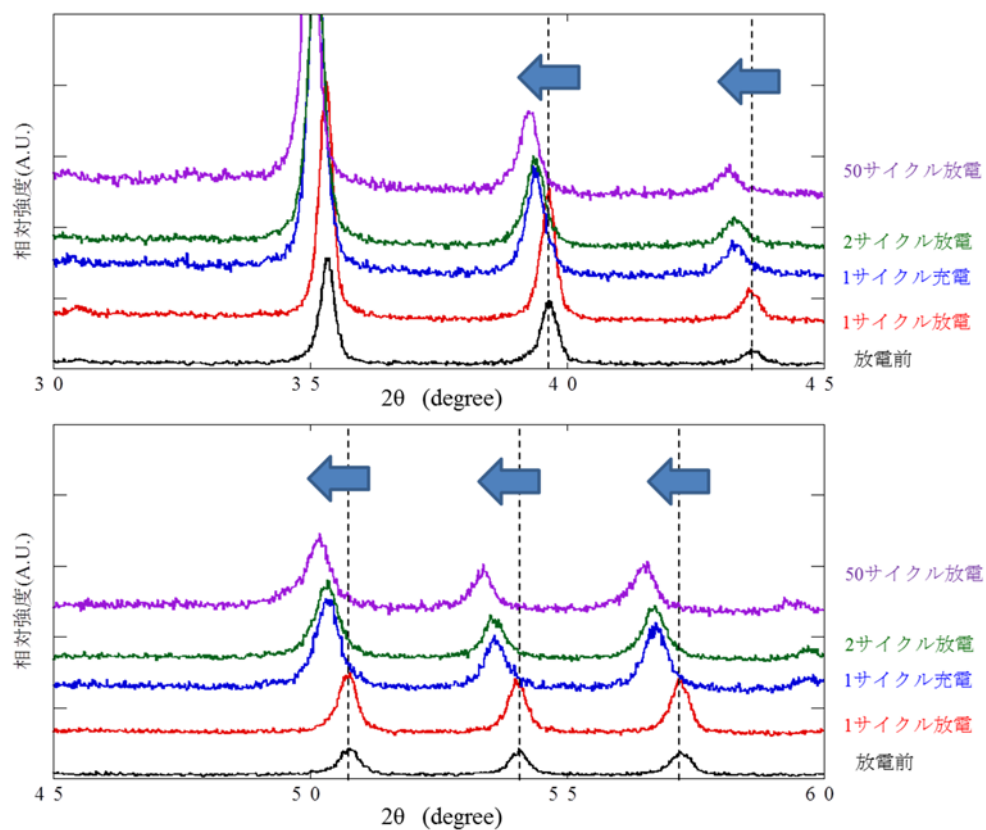


図 4-14 充放電試験前後における熱処理したプルシアンブルー正極の XRD パターン（横軸拡大）

表 4-3 充放電試験前後における正極中のプルシアンブルー結晶の格子間距離

正極	格子定数 (Å)
放電前	10.20 ± 0.08
1サイクル放電	10.20 ± 0.10
1サイクル充電	10.24 ± 0.11
2サイクル放電	10.24 ± 0.12
50サイクル放電	10.26 ± 0.13

第5節 まとめ

ナトリウムイオン電池用正極材料として、レアメタルフリーであるプルシアンブルーの電気化学特性を検討した。アセチレンブラックを用いたプルシアンブルー正極において、充放電が可能であることが確認された。しかし、放電時に副生成物である $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ が検出され、過電圧が増大しサイクルを繰り返すことにより容量が急激に低下した。

ケッチェンブラックを用いたプルシアンブルー正極において、アセチレンブラックを用いた場合と比較して電極の電子伝導性が向上し、大幅に正極特性が改善された。

また、プルシアンブルーを熱処理し脱水することによりさらにナトリウムイオンの脱挿入サイトが増大し、さらに電極の電子伝導性が改善され、充放電特性、サイクル特性、レート特性が改善され、50 サイクル後のプルシアンブルー正極において、副生成物は検出されず、良好な結晶状態を維持しており、40 サイクル後も約 90% の容量を維持するなど、安定的なサイクルが可能であることがわかった。

今回の検討では、正極重量当たりの容量として、目標の 80% 以上を達成し、良好なサイクル特性も得られているが、長時間にわたる電解液との接触により、正極の機械的強度の劣化や、負極の金属ナトリウムの溶解析出の可逆性の低さが原因で、多数回のサイクル試験が困難な状況である。また、プルシアンブルー合成段階ではナトリウムを含有しておらず、ナトリウムイオン電池として動作させるためには、ナトリウム含有のプルシアンブルーの合成、もしくは、ナトリウム含有負極の検討が必要になる。

参考文献

- [1] S. Komaba, C. Takei, T. Nakayama, A. Ogata, N. Yabuuchi, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 355.
- [2] S. Komaba, T. Nakayama, A. Ogata, T. Shimizu, C. Takei, S. Takada, A. Hokura, I. Nakai, *ECS Trans.* 16 (2009) 43.
- [3] S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, K. Fujiwara, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 3859.
- [4] Y. Lu, L. Wang, J. Cheng, J.B. Goodenough, *Chem. Commun.* 48 (2012) 6544.
- [5] J. Qian, M. Zhou, Y. Cao, X. Ai, H. Yang, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 410.
- [6] A. Hayashi, K. Noi, A. Sakuda, M. Tatsumisago, *Nat. Commun.* (2012) 1038.
- [7] Y. Kawabe, N. Yabuuchi, M. Kajiyama, N. Fukuhara, T. Inamasu, R. Okuyama, I. Nakai, S. Komaba, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 1225.
- [8] S.I. Park, I. Gocheva, S. Okada, J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A1067.
- [9] S. Okada, M. Ueno, Y. Uebou, J. Yamaki, *J. Power Sources* 146 (2005) 565.
- [10] Ware, M. J. *Chem. Educ.* 85 (2008) 612.
- [11] N. Imanishi, T. Morikawa, J. Kondo, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Kinugasa, T. Yamagishi, *J. Power Sources* 79 (1999) 215.

第5章 総括

本論文は、「次世代通信用二次電池の開発」と題し、高エネルギー密度電池としてリチウム空気電池に着目し、その空気極の開発と、資源豊富で安価な電池としてナトリウムイオン電池に着目し、その正極材料の開発について得られた研究成果をまとめたものである。以下に本論文の総括を示す。

第1節 各章の総括

第1章 序論

本研究の背景、意義、目的について述べた。昨今の大規模自然災害の頻発により、ライフラインとなる通信設備の停電耐力の向上や、設置スペース不足の問題解決に向けて、リチウム空気電池を示した。また、鉛蓄電池に比類する低コストかつ鉛蓄電池よりもエネルギー密度の高い電池としてナトリウムイオン電池を示した。次に、本研究で着目したリチウム空気電池およびナトリウムイオン電池の開発についての現状と課題を示した。

リチウム空気電池においては、主要な反応場を形成する空気極が、最も重要な構成要素のひとつであると考えられることから、空気極基材であるカーボン材料の電池性能に影響するパラメータの関係性や、サイクル特性に懸念があることが想定されることから、充放電反応を促進するための触媒材料に関する検討を目的とした。

ナトリウムイオン電池においては、特に正極において、従来のリチウムイオン電池のようなレアメタルを含む正極材料の検討が多くなされており、資源性、材料コストの両面からレアメタルフリーな正極材料として、プルシアンブルーに着目しナトリウムイオン電池の正極材料としての適用可否、および特性改善に向けた検討を目的とした。

第2章 リチウム空気電池の空気極用カーボン材料の検討

本章では、リチウム空気電池用空気極基材であるカーボン材料について、種々のカーボンについて電気化学特性を評価し、カーボンのパラメータとして、表面積、細孔、空気極と電解液の濡れ性に着目し、それらと容量の相関について検討した。カーボンの表面積と空気極中の反応サイト（容量）は比例関係にあり、微粒子かつ高表面積なカーボンほど大きな容量を示すことがわかった。また、メソポアが発達したカーボンほど表面積が大きく、大きな容量を示すことがわかった。さらに、空気極と電解液との濡れ性が高いほど容量が大きくなることがわかった。これらを通じて、検討した種々のカーボン材料から KB-EC600JD を選定し、空気極の組成比の最適化を行い、カーボンと結着材の組成比を決定した。一方、最適化された空気極を用いて、充放電サイクル試験を行ったところ、初回放電後の不可逆成分により、2サイクル以降の容量が著しく低下した。そこで、充放電反応の可逆性を促進するために、触媒材料に関する検討が必要であると判断した。

第3章 リチウム空気電池の空気極触媒材料の検討

本章では、リチウム空気電池の充放電反応の可逆性を向上させるための触媒材料に関する検討を行った。リチウム空気電池の触媒材料については、 MnO_2 が良好な触媒特性を示すことが報告されており、多く用いられていることから、 Mn 酸化物に着目し、価数の異なる Mn 酸化物を合成し、既報の MnO_2 以外に Mn_2O_3 も触媒活性があることがわかった。また、 Mn_2O_3 の Mn の一部を他の遷移金属で置換することで、より混合原子価状態や不定比性を導入し、更なる触媒活性の向上を狙ったところ、 Fe を 10%置換した $\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ においてサイクル特性が改善された。さらに、水系電解液を用いる亜鉛空気電池での検討実績や混合原子価状態や不定比性を導入しやすさを考慮してペロブスカイト型酸化物に着目し、これまでの検討と合わせて Mn-Fe 系ペロブスカイト型酸化物について検討を行ったところ、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ が最も良好なサイクル特性を示した。一方で、高率放電に懸念がある空気電池においては、1 回の放電時間が長時間になる。特に充放電サイクル試験では空気極が長時間電解液に曝され空気極の機械的強度が低下することや、負極のリチウム金属の可逆性の低さが原因で、多数回のサイクル試験が困難といった問題点もあることがわかった。これを改善するためには、機械的強度が低下しないための工夫や、安定的な可逆性を有するリチウム含有負極の検討が必要であることもわかった。

第4章 ナトリウムイオン電池用プルシアンブルー正極の検討

本章では、ナトリウムイオン電池用正極材料として、プルシアンブルーの適用可否および、特性改善について検討した。

従来のリチウムイオン電池に用いられている導電助剤と同様のアセチレンブラックとプルシアンブルーにより正極を作製し、電気化学特性を測定したところ、ナトリウムイオンの脱挿入が可能であることは確認できたが、副生成物の発生によりサイクルを繰り返すごとに容量が低下した。また、高率放電による容量の低下が確認され、電極の電子伝導性の向上に向けた検討が必要であることが分かった。

電極の電子伝導性向上のために、粒子が細かく表面積が大きく活物質の分散性が高くなることが想定されるケッチェンブラックを導電助剤として用いた場合、電極の電子伝導性が大幅に向上し、電極性能が大幅に改善された。更なる特性改善に向け、プルシアンブルーの熱処理による脱水について検討を行ったところ、熱処理されたプルシアンブルーを正極に用いた場合、さらに高容量化が達成され、良好なサイクル特性を示した。

一方で、リチウム空気電池と同様、長時間にわたる電解液との接触により、正極の機械的強度の劣化や、負極の金属ナトリウムの溶解析出の可逆性の低さが原因で、多数回のサイクル試験が困難な状況である。また、プルシアンブルー合成段階ではナトリウムを含有しておらず、ナトリウムイオン電池として動作させるためには、ナトリウム含有のプルシアンブルーの合成、もしくは、ナトリウム含有負極の検討が必要になる。

第2節 本研究の総括

本研究で得られた知見の総括を述べた。本研究では、リチウム空気電池用空気極材料とナトリウムイオン電池用正極材料についての基礎的な研究開発を行った。リチウム空気電池においては、空気極材料のパラメータと電池性能との相関を見出し、電池性能向上に向けた材料の設計指針が得られた。また、触媒によるサイクル特性の改善が可能であることがわかり、有効な酸化物触媒や合成方法に関する指針が得られた。ナトリウムイオン電池においては、プルシアンブルーがレアメタルフリーな正極材料として利用できることを見出し、また、電極性能の向上に関する改善指針を得ることができた。

今後の展望として、リチウム空気電池は、リチウムイオン電池に比べはるかに高いエネルギー密度の電池として期待できるが、目標達成までには特にサイクル性能の大幅な改善が必要になり、触媒材料の探索、負極や電解質の開発など、実現に向けては息の長い検討が必要になる。ナトリウムイオン電池は、各構成要素において研究が進み、材料選択や性能改善と並行して、電池の製造方法や安全性試験など、リチウムイオン電池に代わる安価な二次電池の実現に向けた動きが加速すると考えられる。

今回得られた結果は、通信設備の停電耐力向上や安価な電池の実現に向けて、次世代型二次電池の基礎技術として、今後の研究開発の促進に大いに貢献できる。

研究業績

論文

- [1] H. Minowa, M. Hayashi, K. Hayashi, R. Kobayashi, K. Takahashi, “Mn-Fe-based oxide electrocatalysts for air electrodes of lithium-air batteries” , Journal of Power Sources, 244 pp.17-22, 2013. (参考論文)
- [2] H. Minowa, M. Hayashi, M. Takahashi, T. Shodai, “Electrochemical properties of carbon materials and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ electrocatalysts for air electrodes of lithium-air secondary batteries” , Electrochemistry, 78, 5, pp.353-356, 2010. (副論文)
- [3] H. Minowa, Y. Yui, Y. Ono, M. Hayashi, K. Hayashi, R. Kobayashi, K. I. Takahashi, “Characterization of Prussian blue as positive electrode materials for sodium-ion batteries “ , Solid State Ionics, 262, 1, pp.216-219, September 2014. (参考論文)
- [4] M. Hayashi, M. Nohara, H. Minowa, K. Asakura, K. Hayashi, H. Kitabayashi, “Electrochemical Properties of RuO₂ Catalyst for Air Electrode of Lithium Air Battery “ , ECS Transactions, 2014, Submitted.
- [5] M. HAYASHI, H. MINOWA, M. TAKAHASHI, T. SHODAI, “Surface Properties and Electrochemical Performance of Carbon Materials for Air Electrodes of Lithium-Air Batteries” , Electrochemistry, Vol.78 , No.5 , pp.325-328 (2010).

著書・解説記事

- [1] 蓑輪浩伸, 林 政彦, 正代尊久, 斉藤景一、“金属・空気 2 次電池の開発と最新技術 第 5 章 金属空気二次電池研究開発の現状と将来展望”、技術教育出版社、pp.57-69, 2011 年 4 月.
- [2] 蓑輪浩伸, 林 政彦, 林 克也、“次世代蓄電池の【最新】材料技術と性能評価 5. 空気電池の空気極反応メカニズムと二次電池化”、第技術情報協会、2013 年 12 月 27 日 発刊.

国際会議

- [1]H. Minowa, M. Hayashi, K. Saito, “Electrochemical Properties of Carbon Materials and Perovskite-type Oxide Electrocatalysts for Air Electrodes of Lithium-Air Batteries” , International Meeting on Lithium Batteries2010, Japan, 2010, 6.
- [2]H. Minowa, M. Hayashi, K. Saito, “Electrochemical properties of manganese-based oxide electrocatalysts for air electrodes of lithium-air batteries” , 62nd Annual Meeting on International Society of Electrochemistry, Japan, 2011, 9.

- [3]M. Hayashi, H. Minowa, K. Saito, “TFSI-Based Ionic Liquids as Electrolytes for Lithium-Air Secondary Batteries “, 220th ECS Meeting, USA, 2012, 6.
- [4]H. Minowa, M. Hayashi, K. Hayashi, R. Kobayashi, “Mn-Fe-based oxide electrocatalysts for air electrodes of lithium-air “, batteries The 16th International Meeting on Lithium Batteries 2012, Korea, 2012, 6.
- [5]H. Minowa, Y. Yui, Y. Ono, M. Hayashi, K. Hayashi, R. Kobayashi, K. I. Takahashi, “The 19th Inte'l Conf. on Solid State Ionics “, Solid State Ionics, Japan, 262, 1, pp.216-219, September 2014.
- [6]Masahiko Hayashi, Masaya Nohara, Hironobu Minowa, Kaoru Asakura, Katsuya Hayashi, and Hiroto Kitabayashi, “Electrochemical Properties of RuO₂ Catalyst for Air Electrode of Lithium Air Battery “, ECS Meetings, Mexico, MA2014-02 61, October 2014.

国内会議

- [1] 蓑輪浩伸、林 政彦、高橋雅也、正代尊久、“リチウム空気電池用カーボン正極の電気化学特性”、電気化学会第 76 回大会、2009.3.
- [2] 林 政彦、蓑輪浩伸、高橋雅也、正代尊久、“リチウム空気二次電池用空気極のキャラクタリゼーション”、電気化学会第 76 回大会、2009.3.
- [3] 蓑輪浩伸、林 政彦、高橋雅也、正代尊久、“リチウム空気二次電池用空気極の電気化学特性”、第 50 回電池討論会、2009.12.
- [4] 林 政彦、蓑輪浩伸、高橋雅也、正代尊久、“リチウム空気二次電池用空気極の作製とその二元機能特性”、第 50 回電池討論会、2009.12.
- [5] 蓑輪浩伸、林 政彦、高橋雅也、正代尊久、斉藤景一、“ペロブスカイト型酸化物触媒を用いたリチウム空気電池用空気極の電気化学特性”、第 51 回電池討論、2010.11.
- [6] 林 政彦、蓑輪浩伸、高橋雅也、正代尊久、斉藤景一、“種々のイオン液体電解質を用いたリチウム空気電池の電気化学特性”、第 51 回電池討論、2010.11.
- [7] 蓑輪浩伸、林 政彦、高橋雅也、斉藤景一、小林隆一、“マンガン系酸化物触媒を用いたリチウム空気電池用空気極の電気化学特性”、第 52 回電池討論会、2011.11.
- [8] 蓑輪浩伸、林 政彦、林 克也、小林隆一、“リチウム空気電池用マンガン系酸化物電極触媒の開発”、電子情報通信学会、電子部品・材料研究会、2012.2.
- [9] 蓑輪浩伸、林 政彦、林 克也、小林隆一、平山雅章、菅野了次、“thio LISICON 電解質を用いた全固体型リチウム空気電池の電気化学特性”、電気化学会第 79 回大会、2012.3.
- [10] 蓑輪浩伸、由井悠基、小野陽子、林 政彦、林 克也、小林隆一、“プルシアンブルーを用いたナトリウムイオン電池用正極の電気化学特性”、第 53 回電池討論会、2012.11.
- [11] 小野陽子、由井悠基、蓑輪浩伸、林 政彦、林 克也、小林隆一、“Na-Cu 系酸化物材料を用いたナトリウム二次電池の充放電特性”、第 53 回電池討論会、2012.11.
- [12] 林 政彦、蓑輪浩伸、林 克也、小林隆一、“酸化ルテニウム系空気極触媒を用いたリ

- チウム空気二次電池の電気化学特性”、第 53 回電池討論会、2012.11.
- [13] 小野陽子、由井悠基、エリ・セティアワティ、蓑輪浩伸、林 政彦、林 克也、小林隆一、“ナトリウム二次電池用酸化物材料の電極特性”、電子情報通信学会、電子部品・材料研究会、2013.1.
- [14] 林 政彦、蓑輪浩伸、林 克也、小林隆一、“リチウム空気電池用空気極の開発”、電子情報通信学会、電子部品・材料研究会、2013.1.
- [15] 蓑輪浩伸、由井悠基、小野陽子、林 政彦、林 克也、小林隆一、“種々の電解液を用いたプルシアンブルー正極の電気化学特性”、電気化学会第 80 回大会、2013.3.
- [16] 由井悠基、蓑輪浩伸、小野陽子、林 政彦、林 克也、小林隆一、“Na-Sn 及び Na-Pb 負極の作製と電気化学特性”、電気化学会第 80 回大会、2013.3.
- [17] 林 政彦、蓑輪浩伸、朝倉 薫、林 克也、小林隆一、北林博人、“RuO₂/カーボン空気極触媒を用いたリチウム空気二次電池の充電電圧低減に関する検討”、第 54 回電池討論会、2013.11.
- [18] 蓑輪浩伸、由井悠基、林 政彦、林 克也、高橋和枝、“プルシアンブルーを用いたナトリウムイオン電池用正極材料の研究”、電子情報通信学会、電子部品・材料研究会、2014.2.
- [19] 由井悠基、小野陽子、蓑輪浩伸、林 政彦、朝倉 薫、林 克也、北林博人、“ナトリウムイオン電池用 Cu 系正極・負極材料の電気化学特性”、電子情報通信学会、電子部品・材料研究会、2014.2
- [20] 林 政彦、蓑輪浩伸、朝倉 薫、林 克也、小林隆一、北林博人、“RuO₂ 触媒を添加した空気極を用いたリチウム空気二次電池の電気化学特性”、電子情報通信学会、電子部品・材料研究会、2014.2

謝辞

本論文を遂行するに当たり、多大な御教示、御鞭撻を賜りました金沢大学大学院自然科学研究科教授 高橋 和枝 先生に心より感謝の念を捧げます。

本研究を遂行した約 6 年間共同研究者として、また実験全般から論文執筆など多岐にわたる御指導、御鞭撻を頂きました金沢大学大学院自然科学研究科准教授 林 政彦 先生に深く御礼申し上げます。

金沢大学大学院自然科学研究科教授 森本 章治 先生、高橋 光信 先生には、本論文をまとめるに当たり大変貴重な御助言、御指導を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

東北工業大学大学院環境情報工学専攻教授 丸尾 容子 先生には、当初の担当教官でもあり東北工業大学に赴任されてからも様々な有益な御助言、御指導を頂きました。ここに心より感謝申し上げます。

金沢大学学際科学実験センター 長村 雄一郎 先生には、アイソトープ施設の利用に際し様々な御教示を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

本研究は、日本電信電話株式会社、NTT 環境エネルギー研究所においてすすめられたものであり、本研究を行うに当たり様々な御協力を頂きました NTT ファシリティーズ 正代 尊久 部門長（元 NTT 環境エネルギー研究所 主幹研究員）、斉藤 景一 主幹研究員、小林 隆一 主幹研究員、林 克也 主幹研究員、高橋 雅也 主任研究員、NTT ファシリティーズ Elly Setiawati 氏（前 NTT 環境エネルギー研究所）、由井 悠基 氏、織内 省治 氏、太田 洋邦 氏、山田 大樹 氏に深く謝意申し上げます。

最後に、本論文をまとめるにあたり深いご理解をいただきました NTT ファシリティーズ 杉山 泰之 部門長（前 NTT 環境エネルギー研究所 主席研究員）に心より感謝致します。

平成 27 年 1 月