

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：13801

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620182

研究課題名(和文)ゾルゲル法による薄膜型金属 - 空気革新電池の開発

研究課題名(英文)Sol-gel processing of thin film-type metal-air battery using solution plasma

研究代表者

鈴木 久男 (SUZUKI, HISAO)

静岡大学・電子工学研究所・教授

研究者番号：70154573

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高性能薄膜型金属 - 空気電池の開発のために、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7)電極と固体電解質をゾルゲル法と液中プラズマ法で実現する基盤研究を目的とした。C12A7については、金属アルコキシドを有機溶媒に溶解した複合アルコキシドからの液中プラズマ法で低温合成することが可能となることが明らかとなった。また、特定の条件では $(\text{Li}-\text{O}^-)$ の様な大きなイオン種が入る可能性がある格子定数の大きな準安定相を合成できることが明らかとなった。

一方、固体電解質としては $(\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{20}12; \text{LLZ}_0)$ について、金属アルコキシドの部分加水分解法により目的とする立方晶の低温合成を可能とした。

研究成果の概要(英文)：In this study, basic research on the development of high-performance $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) electrode and solid electrolyte is aimed through the sol-gel processing. As a result, C12A7 has been successfully synthesized at lower temperatures of 900°C from Ca- and Al- double alkoxide through the solution plasma processing. If liquid precursor of water was used in the solution plasma, the resulting C12A7 contains harmful hydroxide ion in the crystal cage to suppress the ion exchange. In addition, solution plasma processing can form the metastable C12A7 new phase with larger lattice parameter, showing possibility of intercalation of larger ion species such as $(\text{Li}-\text{O}^-)$ to develop the high-performance metal-air battery.

On the other hand, low-temperature synthesis of solid electrolyte of cubic type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{20}12$ was successfully realized by the partial hydrolysis of zirconium alkoxides following the homogeneous reaction with La and Li sources in the partially hydrolyzed solution.

研究分野：無機材料科学

キーワード：ゾルゲル法 液中プラズマ法 複合アルコキシド 部分加水分解 薄膜型金属 - 空気電池 C12A7 固体電解質 低温合成

1. 研究開始当初の背景

EV あるいはハイブリッド EV 等の次世代環境車の開発は、地球環境の改善という観点から不可欠の技術であることは周知の事実である。次世代環境車における技術的な課題は、高性能電池の開発である。現在用いられている Li イオン二次電池はエネルギー密度などの種々の点で非常に優れているので、近い将来に改良による大きなブレークスルーは望めない。そこで本研究では、Li イオン二次電池の性能を大きく凌駕する次世代薄膜型金属 - 空気革新電池の開発を目標とする。21 世紀に適合した新規な金属 - 空気革新電池によるエネルギー供給システムの実現には、2 つの新規材料の開発が不可欠と考えられる。すなわち、酸化に強く効率的な正極材料、短絡を防止でき室温付近で十分に高い Li イオン導電性を示す固体電解質材料の開発である。本研究ではとの実現を目的とした以下のような材料開発を提案する。金属 - 空気電池ではこれまで、ほとんどの場合に正極材料として炭素系材料が用いられてきたが、本研究では酸化触媒としてもエレクトライドとしてもその可能性があり元素戦略的にも地球上に豊富なクラーク数が大きな元素からなる $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (以下 C12A7 と略) を用いる。この材料は酸化にも強く、安価な新規正極材料を用いた金属 - 空気革新電池の創製が期待される。

本研究で用いる C12A7 の結晶構造は立方晶であり、格子定数は 1.199 nm である。この物質の結晶格子単位胞は $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ で表され、直径約 0.4 nm の 12 個のケージを単位胞中に構成しており、さらに、化学量論的には格子に属さない 2 つの O^{2-} イオンがケージ内に包接されている。C12A7 内に包接される陰イオン種は適切な処理によって置換可能である。本研究では新規金属 - 空気革新電池の正極材料と

して、電子を包接した C12A7:e- と Li-O を包接した C12A7:Li-O のハイブリッド電極を開発する。

新規ハイブリッド電極とは別に、新規固体電解質として、Li - Al - P(Si)系複合アルコキシドから生成したゲル状の電解質の開発を行う。アルコキシドの分子設計により、C12A7 ハイブリッド電極との良好な界面を形成できる積層構造を作製して Li イオン伝導性を有したシナジー構造の実現を目指す。

2. 研究の目的

本研究では、ゾルゲル法によりこれまでにない大容量の薄膜型金属 - 空気革新電池の開発を実現する。金属としては Li を対象とし、固体あるいは半固体電解質をゾルゲル法で開発する一方、対となる電極には現在 Li イオン二次電池で用いられているカーボンを用いることなく、炭酸リチウムの生成を防止できる酸化物薄膜電極の開発を前駆体の分子設計で実現する。具体的には、エレクトライドとしても酸化触媒としても機能する $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (以下 C12A7 と略) を用いる。これまでに、このような構造の革新電池の提案はない。この理由は、電極と良好な界面を形成し、Li イオンが高速移動できる固体電解質が開発されていないことに加え、炭素以外の Li の対電極が開発されていないためと思われる。本研究ではアルコキシド前駆体の分子設計によりこれらを実現する。

3. 研究の方法

本研究計画では、以下のような実施計画で研究を進めた。

C12A7 原料粉体の作製

金属 - 空気電池の正極として C12A7: (Li-O) を利用するには、前駆体の分子設計により分子レベルで均質な前駆体溶液を合成し、ナノ粒子を低温で結晶化させる。そして、導電性の高い緻密な C12A7:e- 電極層を薄膜化して Li イオンを内包できる C12A7: (Li-O) ナノ粒子を合成するには、

まず、かご内に水酸化物イオンが包接されていないナノ粒子を合成する必要がある。そこで、複合アルコキシドから成る前駆体溶液を調製した後に、液中プラズマ法で C12A7 粉体を低温合成する。

4. 研究成果

(1)はじめに

以前までの研究で、カルシウムとアルミニウムを導入したダブルアルコキシドの前駆体溶液に液中プラズマ処理を施すことで、ほぼ単相の C12A7 粉末が得られると分かった。しかし、液中プラズマ法で得られた C12A7 の XRD パターンは、ピークが 2 本に分裂しており、詳細な分析をする必要があった。本章では XRD パターンで 2 本に分裂したピークの詳細な分析と、前駆体溶液の濃度がピークの分裂に与える影響について調査した。

(2)実験方法

均一で安定な前駆体を得るために、ダブルアルコキシドを利用したプロセスで前駆体を調製した。また、カルシウム原料とアルミニウム原料では加水分解の速度が異なるため、導入が困難である。そのため、本研究では水や触媒を用いずに大気中の水分のみでゆっくりと反応を進めることで、安定なダブルアルコキシド前駆体溶液を調製した。溶液の濃度は 5 mM, 40 mM, 80 mM の 3 種類を用意し、それぞれについて調査を行った。

(3)結果と考察

Fig. 1 に、液中プラズマ法で合成した C12A7 粉末の XRD パターンの拡大図を示す。この結果より、液中プラズマ法を用いることでほぼ単相の C12A7 粉末を合成することができた。しかし、XRD パターン高角側の拡大図からも分かるように、得られたピークは二股に分裂し、2 つの相が存在することが確認された。

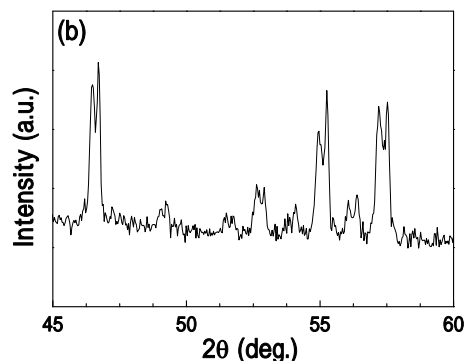


Fig. 1:液中プラズマ法 C12A7 粉末の XRD パターンの 45 ° ~ 60 ° までの拡大図

Tab. 1 合成した C12A7 粒子の格子定数と結晶子径

	格子定数 []	結晶子径 [nm]
高角側ピーク	11.99	183
低角側ピーク	12.05	93

分裂したそれぞれのピークに対し、TOPAS Rietveld 解析により求めた格子定数及び結晶子径を Tab. 1 に示す。ここで、C12A7 の一般的な格子定数は 11.99 であり、今回合成した C12A7 の結晶相のうち高角側ピークが示す相の格子定数と一致している。一方で、低角側ピークが示す相の格子定数は 12.05 であり、一般的な C12A7 の格子定数に比べ 1.05 %大きく、歪んだ格子を持つことが分かる。また、C12A7 に包接されている陰イオン種が変化すると、包接しているカゴの大きさが変化し、格子定数も変化することが報告されている。そのため、大きな格子定数を持つ C12A7 は陰イオン種を包接するカゴも大きくなっていることが予想され、今までに包接例が報告されていないような大きなイオン半径を持つ陰イオン種を包接できる可能性がある。

Tab. 2 に、液中プラズマ法で合成した C12A7 粒子の ICP 測定結果を示す。この結果より、得られた粉末に含まれるカルシウム元素とアルミニウム元素の割合はほぼ 12 : 14 であったため、C12A7 の組成と一致することが分かった。また、液中プラズマ法ではプラズマを発生させる電極にタングステン電極を用いるため、粒子内に含まれるタングステン元素の割合も調査した。粒子内に含まれるタングステン元素の割合はカルシウム元素やアルミニウム元素の割合と比較して非常に低く、ほぼ含まれていないと判断できた。

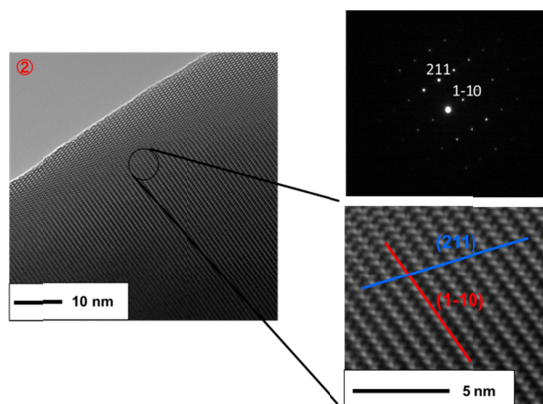


Fig. 2 合成した C12A7 粒子の TEM 画像

Tab. 2 C12A7 粒子の ICP 測定結果

	Ca [mol%]	Al [mol%]	W [mol%]
理論値	46.2	53.8	
測定値	45.9	54.0	3.29 × 10 ⁻²

(4) 結論

液中プラズマ法で合成した粒子について、XRD パターンのピークが分裂し、2 種類の結晶相が確認できた。高角側ピークが示す結晶相の格子定数は一般的な C12A7 粒子の格子定数と一致したが、低角側ピークが示す結晶相は格子が歪み、大きな格子定数を持つことが分かった。また、それぞれの結晶相の結晶子径は異なり、これは結晶の

生成メカニズムの違いによるものであると推測される。以上から、本研究では、高性能薄膜型金属 - 空気電池の開発のために、12CaO · 7Al₂O₃ (C12A7)電極と固体電解質をゾルゲル法と液中プラズマ法で実現する基盤研究を目的とした。C12A7 については、金属アルコキッドを有機溶媒に溶解した複合アルコキッドからの液中プラズマ法で低温合成することが可能となることが明らかとなった。また、特定の条件では (Li-O⁻) の様な大きなイオン種が入る可能性がある格子定数の大きな準安定相を合成できることが明らかとなった。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1) Shiori Maneyama, Naonori Sakamoto, Naoki Wakiya, Tomoya Ohno, Takeshi Matsuda, Hisao Suzuki (間根山 しおり, 坂元 尚紀, 脇谷 尚樹, 大野 智也, 松田 剛, 鈴木 久男),

“ Low-temperature synthesis of 12CaO · 7Al₂O₃ particles by solution plasma processing ” (液中プラズマ法による 12CaO · 7Al₂O₃ 粉末の低温合成), Funtai oyobi Funmatsu Yakin (粉体および粉末冶金) 61, 93-98 (2014). (査読有り)

[学会発表] (計 10 件)

1) Shiori MANEYAMA¹, Naonori SAKAMOTO, Naoki WAKIYA, Tomoya OHNO, Takeshi MATSUDA, and Hisao SUZUKI, Structure Analysis of 12CaO · 7Al₂O₃ Particles Synthesized by Solution Plasma Processing, The 31st International Korea-Japan Seminar on Ceramics, November 26th-29th, 2014, CECO, Changwon, Gyeongsangnam-do, Korea

2) 間根山しおり · 坂元尚紀 · 脇谷尚樹 · 大野智也 · 松田 剛 · 鈴木久男, 液中プラズマ

法により合成した $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末の構造解析と熱安定性, 粉体工学会 2014 年度秋期研究発表会, 2014 年 11 月 25 日 ~ 26 日, 東京ビッグサイト, 東京

3) 間根山しおり・坂元尚紀・脇谷尚樹・大野智也・松田 剛・鈴木久男, 液中プラズマ法による $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末の結晶化に及ぼす合成条件の影響, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム, 2014 年 9 月 9 日 ~ 11 日, 鹿児島大学, 鹿児島市

4) 間根山 しおり, 坂元 尚紀, 脇谷 尚樹, 大野 智也, 松田 剛, 鈴木 久男, 液中プラズマ法による $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末の合成と特性, 粉体工学会 2013 年度秋期研究発表会, 2013 年 10 月 8 日, 大阪南港, 大阪

5) 間根山 しおり, 坂元 尚紀, 脇谷 尚樹, 大野 智也, 松田 剛, 鈴木 久男, 液中プラズマ法による $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末の結晶化過程と特性評価, 日本セラミックス協会第 52 回セラミックス基礎科学討論会, 2014 年 1 月 10 日, 名古屋

6) S. MANEYAMA, N. SAKAMOTO, N. WAKIYA, T. OHNO, T. MATSUDA, and H. SUZUKI, Low-temperature synthesis of $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ particles by Solution Plasma Processing Seventh International Conference on Science and Technology of Advanced Ceramics (STAC-7), June, 20th, 2013, Yokohama, Japan

7) 間根山 しおり, 坂元 尚紀, 脇谷 尚樹, 大野 智也, 松田 剛, 鈴木 久男, 液中プラズマ法による $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末の低温合成, 粉体粉末冶金協会平成 25 年度春季大会, 2013 年 5 月 27 日, 連合会館, 東京

8) 鈴木久男・仙名保・山内勝智・西村健太・中根祐太・坂元尚紀・脇谷尚樹, イオン導電性 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 粉末の低温合成に及ぼす合成プロセスの影響, 第 52 回粉体に関する討論会, 2014 年 9 月 25 日 ~ 26 日, じばさんびる, 姫路

9) 鈴木 久男, 西村 健太, 坂元 尚紀, 脇谷 尚樹, 仙名 保, 均一前駆体を用いたガーネット単相 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ナノ粒子の固相合成, 粉体工学会第 49 回技術討論会, 2014 年 6 月 18 日, 東京大学生産技術研究所コンベンションホール, 東京

10) 鈴木久男, ゴル - ゲル法による立方晶 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 固体電解質の低温合成, 日本セラミックス協会 2014 年年会, 第 1 回電子・エネルギー材料プロセス研究会, 慶應義塾大学日吉キャンパス, 神奈川

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等
<http://www.ipc.shizuoka.ac.jp/~tnsakam/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 久男 (SUZUKI, Hisao)
静岡大学・電子工学研究所・教授
研究者番号: 70154573

(2) 研究分担者

脇谷 尚樹 (WAKIYA, Naoki)
静岡大学・電子工学研究所・教授
研究者番号: 40251623

(3) 研究分担者

坂元 尚紀 (SAKAMOTO, Naonori)
静岡大学・電子工学研究所・助教
研究者番号: 80451996