

# D01 (Ba, Ca) (Ti, Zr)O<sub>3</sub> セラミックスの電場アシスト焦電発電

(名工大) ○安東大介・淵上輝頭・柿本健一

E-mail: 28411009@stn.nitech.ac.jp

## 【緒言】

$x\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3-(1-x)(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  (BCTZ100x)は Soft-PZT に匹敵する圧電性を室温で発現することが報告されている<sup>[1]</sup>. しかし、 $T_c$  が低いため( $\sim 100^\circ\text{C}$ )各種圧電応用への期待は乏しいと考えられている. そこで本研究では、圧電材料ではなく焦電材料として BCTZ の電場アシスト焦電発電(Olsen cycle)応用を検討した. Olsen cycle は強誘電体の分極密度が温度と電場によって変化する特徴を利用したものであり、その理論効率はカルノーサイクルに迫る. また、一般に強誘電体は  $T_c$  近傍で焦電性が最大となるため、 $T_c$  が低い BCTZ においては漏れ電流を抑えて電場印加による発電のアシストが可能であると考えられる. 本検討では、組成比の異なる BCTZ セラミック焼結体を作製し、その焦電発電効率を評価した.

## 【実験方法】

固相反応法を用いて、 $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$  および  $0.8$  となる 7 種類のセラミック焼結体を作製した. BCTZ 系の相図を粉末 X 線回折および誘電率測定を行うことで推定した. また焦電発電効率は Olsen サイクル 1 サイクル毎のエネルギー密度 ( $N_D$ ) として推定し、1Hz における P-E 履歴曲線の測定結果を用いて算出した(図 1)<sup>[2]</sup>. このときサイクルの温度下限は  $T_{\text{cold}} = 10^\circ\text{C}$ 、印加電圧は  $\Delta V = 30 \text{ kV/cm}$  とした.

## 【実験結果】

本実験で推定した BCTZ 系の相図を図 2 に示す. 強誘電体相として正方晶(T相), 斜方晶(O相), 菱面体晶(R相)の三種類が存在し、 $x$  の増加とともに  $T_c$  がおよそ  $115^\circ\text{C}$  から  $55^\circ\text{C}$  に減少した. 図 3 に測定した  $N_D$  を示す. T相の BCTZ20, 30, 40 は  $90^\circ\text{C}$  付近に変曲点を持った. これは他相に比べ T相の  $T_c$  が比較的高温であり、かつ明瞭な相転移をみせることに起因すると考えられる. また BCTZ50 がサイクルの温度上限  $T_{\text{hot}} = 120^\circ\text{C}$  のときに比較的大きな  $N_D(365 \text{ mJ/cm}^3)$  を示したが、これは複数の結晶相(T-R-O)が混在する多形相境界をもつため、自発分極量が大きくなったためであると考えられる.

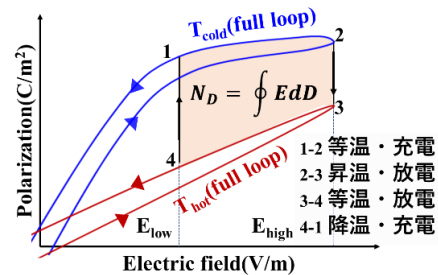


図 1 電場アシスト焦電発電 (Olsen cycle)の概念図

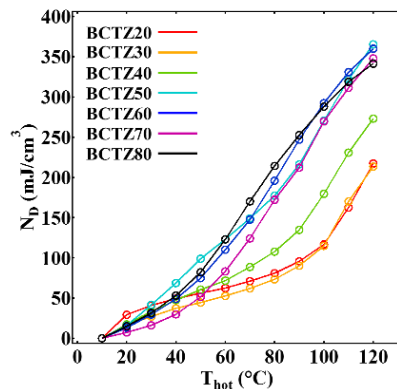
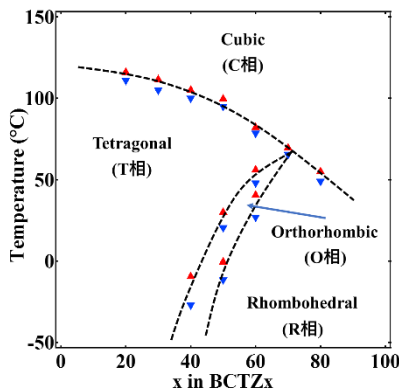


図 2 誘電率変化と粉末 X 線回折より推定した相図 図 3 各組成の 1 サイクルのエネルギー密度 ( $N_D$ )

[1] Wenfeng Liu et al., Physical Review Letters **103** (2009) 257602.

[2] D. Sharma et al., Journal of Asian Ceramic Societies **4** (2016) 102.

## D02 ソルボサーマル法による二次電池用チタン酸化物負極材料の合成と評価

(名古屋大学 未来材料・システム研究所) ○前田和宏・林幸彦朗・坂本渉・余語利信

E-mail: maeda.kazuhiro@j.mbox.nagoya-u.ac.jp

### 【緒言】

近年、ハイブリッド自動車や電気自動車への需要の高まりから、リチウムイオン二次電池に高い注目が集まっており、高い安定性と長寿命化が求められている。電極材料の選択はリチウムイオン二次電池の高性能化に向けて重要である。負極材料として商用的に用いられている黒鉛状炭素はサイクル特性の低さから電池の低寿命化の要因となっている。そこで、チタン系の負極材料は優れたサイクル特性を有しており、代表的な材料としては  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  と  $\text{TiOF}_2$  が挙げられる。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  はスピネル構造を有しており、リチウムイオン挿入脱離に伴う結晶格子の膨張収縮がほとんどなく、優れたサイクル安定性を有している。また  $\text{TiOF}_2$  は理論容量が  $1053\text{mAh/g}$  と非常に大きく、サイクル特性も優れている。そこで、本研究ではこれらの材料をソルボサーマル法によって合成し、得られた生成物の構造解析および電気化学的特性を評価した。

### 【結果と考察】

Ti 原料に  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ,  $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}^i\text{Pr})_2$ ,  $\text{Ti}(\text{acac})_4$  の 3 種類を用いて、ヒドラジン-水和物を用いて  $150^\circ\text{C}$  で 24h ソルボサーマル処理をすることでアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を得た。粒径は 20-30nm であった。得られた  $\text{TiO}_2$  と  $t\text{-BuLi}$  を反応させることで単相の  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  を得た。得られた  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  は Ti 原料として  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ,  $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}^i\text{Pr})_2$ ,  $\text{Ti}(\text{acac})_4$  を用いたものをそれぞれ LTO-1, LTO-2, LTO-3 と表記する。粒径は加熱

処理による粒成長の影響で 40-50nm であり、比表面積はそれぞれ  $40.3\text{ m}^2/\text{g}$ ,  $31.2\text{ m}^2/\text{g}$ ,  $20.6\text{ m}^2/\text{g}$  であった。また充放電特性は  $1\text{C}(175\text{mA/g})$  として測定し、Fig.1 に示す様な結果が得られた。合成した  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  は良好なサイクル特性が得られ  $0.1\text{ C}$  において  $120\text{mAh/g}$  の比容量が得られた。

$\text{TiOF}_2$  は  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ , HF, カルボン酸を  $200^\circ\text{C}$  で 12h ソルボサーマル処理することで得られ、カルボン酸の種類によって  $200\text{nm}-1\mu\text{m}$  程度の粒径で形状は立方体状であった。

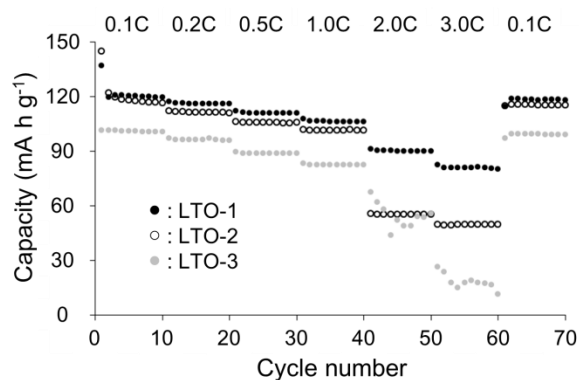


Fig. 1. Cycling performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO-1, LTO-2, LTO-3) at different current densities with cut-off voltage ranging from 1.0 V to 2.5 V.

## D03 ナトリウムイオン二次電池用新規正極材料

### $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ の電気化学特性の評価

(名古屋工業大学<sup>1</sup>・京都大学 ESICB<sup>2</sup>・物質・材料研究機構 Mi2i & GREEN<sup>3</sup>)

○前田将基<sup>1</sup>・近藤祐生<sup>1</sup>・山田祥平<sup>1</sup>・武田はやみ<sup>1, 2</sup>・谷端直人<sup>1, 2, 3</sup>・中山将伸<sup>1, 2, 3</sup>

E-mail: masanobu@nitech.ac.jp

#### 【緒言】

現在、電気自動車やハイブリッド車用の主要電源としてリチウムイオン電池が注目されており、今後はリチウムイオン電池の大型化が求められている。しかし、リチウム資源の高い偏在性から需要の拡大に伴って安定供給への懸念も挙げられている。そこで、代替電池の一つとして資源優位性のあるナトリウムイオン電池の開発が注目されている。本研究グループでは古典力場計算に基づくイオン伝導性評価の自動化アルゴリズムを開発しており<sup>1)</sup>、今回、約 9000 件のナトリウム含有酸化物について検討を行ったところ、 $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$  (NV0, Fig. 1 : 単位構造) が  $\text{Na}^+$  イオンの拡散に優れていることが示唆された。本研究ではこの材料の電極特性の評価を実験的に行うことを目的とした。

#### 【実験方法】

サンプルの合成は、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と  $\text{V}_2\text{O}_5$  を化学量論比で混合し 650°C で 1 時間焼成することで中間体  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$  を合成した後、中間体と  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$  を化学量論比で混合、真空封入して 700°C で 24 時間焼成することで行った<sup>2)</sup>。材料の評価は、XRD による相同定および SEM による粒子観察を行った。また、得られた活物質を正極として、Na 金属を負極としたコインセルでの充放電試験を行った。

#### 【結果と考察】

SEM 像および充放電曲線を Fig. 2 に示す。SEM による観察から、NV0 の一次粒子は 20~30  $\mu\text{m}$  の柱状粒子であり、電池用材料としては比較的大きなサイズであることが分かった。充放電試験から可逆容量は 90 mAh/g 程で、また、数十サイクルでの可逆性も確認された。充放電曲線から 2.9V 付近に大きな平坦が存在し、そのほかにも複数のステップが存在することも確認された。

今回の発表では NV0 の電池材料としての電気化学的な評価についてさらに述べる予定である。

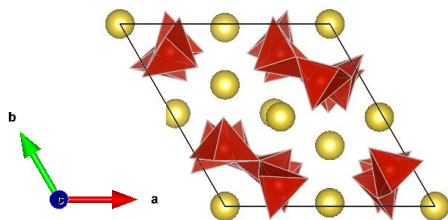


Fig. 1  $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$  の単位構造

黄色の球:Na 赤色のピラミッド: $\text{VO}_5$

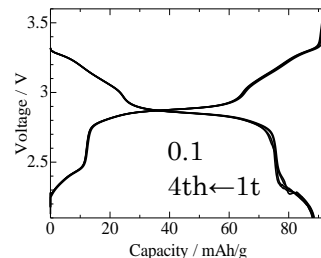
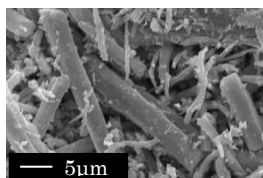


Fig. 2 SEM 像と充放電曲線 (レート 0.1C 4 サイクル)

1) M. Nakayama, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 01AH05 (2016).

2) O. Zaharko, *et al.*, *PHYSICAL REVIEW B*, **78**, 214426, (2008).

# D04 第一原理計算による固体内酸素レドックス型材料の反応機構の解析

(名古屋工業大学<sup>1</sup>、物質・材料研究機構<sup>2</sup>、東京電機大学<sup>3</sup>)

○原田真帆<sup>1</sup>、向井貴大<sup>1</sup>、野田祐輔<sup>2</sup>、中山将伸<sup>1,2</sup>、藪内直明<sup>3</sup>

E-mail: masanobu@nitech.ac.jp

## 1. 緒言

最近、従来の正極材料の2倍の高容量(約300mAh/g)を示す正極材料として、リチウムを過剰に含む岩塩型カチオン無秩序構造をもつ $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ が報告された<sup>1,2)</sup>。高容量を示す理由の一つとして、リチウム脱離過程での酸化物イオンのレドックス反応による電荷補償が提案されている。しかし、酸化物イオンの反応機構の詳細は、未だ明らかになっていない。そこで本研究では、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Me}_{0.4}\text{O}_2$  (Me=Mn, Fe)について第一原理計算を用いて解析を行い、リチウム脱離過程における酸素レドックス系型材料の電荷補償機構について調査した。

## 2. 実験方法

本研究では、計算ソフトウェアVASPを利用し、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を実行した。報告例<sup>2)</sup>に基づいて、カチオン(Li, Ti, Mn/Fe)が無秩序に配列した $\text{Li}_{19/16}\text{Ti}_{6/16}\text{Me}_{7/16}\text{O}_2$  (Me=Mn, Fe) 64原子モデルの結晶構造を作成した。次に、リチウム脱離過程における電荷補償機構を調査するため、カチオン無秩序構造に対し、遺伝的アルゴリズム<sup>3)</sup>を用いてリチウムと空孔の配列を並び替え、エネルギー最安定な構造を探索した。その際、電子間相互作用の近似法として、Hubbard補正項(Mn:U=3.9eV, Fe:U=4.0eV)を考慮したGGA(PBEsol)交換相関汎関数を採用した。その後、作成した構造に対し、HSE06ハイブリッド汎関数を用いて構造最適化計算を行った。更にBader Charge解析を行い、酸化物イオンの電荷移動反応について詳しく検討した。

## 3. 結果と考察

図1(a)に $\text{Li}_{19/16}\text{Ti}_{6/16}\text{Mn}_{7/16}\text{O}_2$ 、(b)に $\text{Li}_{19/16}\text{Ti}_{6/16}\text{Fe}_{7/16}\text{O}_2$ のBader Charge解析の結果を示す。リチウム脱離前の構造の電子量を0として変化量を示した。 $\text{Li}_{19/16}\text{Ti}_{6/16}\text{Mn}_{7/16}\text{O}_2$ では $x=0.2$ まではマンガン周囲の電子量が大きく減少し、それ以降では、酸素周囲の電子量が大きく減少していることが分かる。すなわち、リチウム脱離過程初期ではマンガン、それ以降では酸素が酸化還元反応の中心となっていることが示唆される。

一方、 $\text{Li}_{19/16}\text{Ti}_{6/16}\text{Fe}_{7/16}\text{O}_2$ ではリチウム脱離過程初期から酸素周囲の電子量がMe=Mn系に比べて大きく減少していることが分かる。これは、リチウム脱離過程初期では鉄イオンと酸化物イオンの強い混成軌道において電荷移動が発生していると示唆される。

当日の発表では、他に状態密度解析などの結果を提示し、酸化物イオンの反応とその要因について報告する。

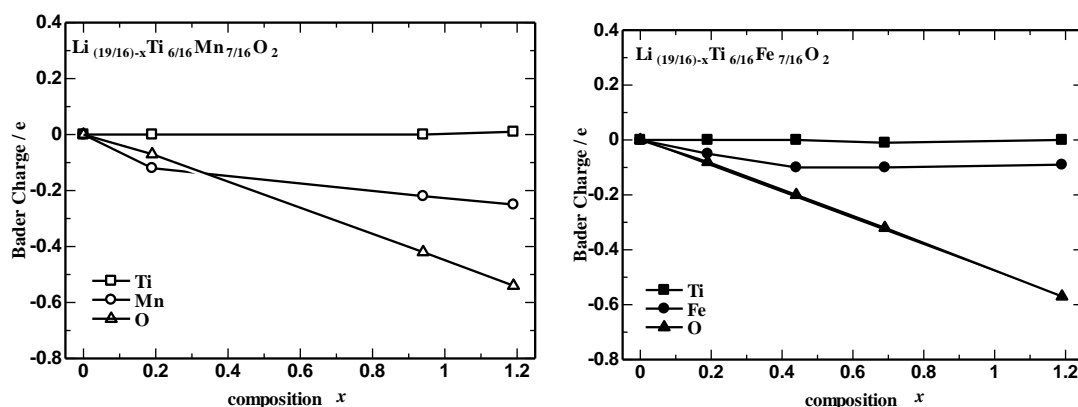


Fig. 1. Bader charge analysis of Ti, Me, and O in  $\text{Li}_{(19-x)}\text{Ti}_{6/16}\text{Me}_{7/16}\text{O}_2$ : (a) Me=Mn (b) Me=Fe.

## 4. 参考文献

- 1) N. Yabuuchi, *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112**, 7650-7655, (2015).
- 2) N. Yabuuchi, *Chem. Lett.* **46**, 412-422, (2017).
- 3) S. Woodley, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 2535-2542, (1999)

## KOH-ZrO<sub>2</sub> 固体電解質/鉄負極界面設計による 全固体型鉄/空気電池の二次電池化

(豊橋技科大<sup>1</sup>・神戸製鋼所<sup>2</sup>) ○浅見健太<sup>1</sup>, W.K Tan<sup>1</sup>, 河村剛<sup>1</sup>, 武藤浩行<sup>1</sup>, 坂本尚敏<sup>2</sup>, 林和志<sup>2</sup>, 松田厚範<sup>1</sup>

問合せ先: Email matsuda@ee.tut.ac.jp

### 【緒言】

金属/空気電池は、負極活物質に金属、正極活物質に酸素を用いる電池である。金属の REDOX 反応に起因した高い重量エネルギー密度を持ち、また、電池内部に負極活物質のみを充填することができるため高い放電容量が実現可能である。鉄は、資源的に豊富で安価、かつ充電においてデンドライトが形成されないため二次電池の負極として期待できる。我々は、鉄の利用率を向上させるため、負極活物質である鉄と集電体のカーボンペーパーの複合化、および KOH-ZrO<sub>2</sub> 固体電解質を用いた全固体型鉄/空気二次電池の実現を目指した開発を進めている。本研究では、鉄の担持量の増加を目的として、集電体に鉄をめっきすることで複合化を試みた。また、KOH-ZrO<sub>2</sub> 固体電解質<sup>[1]</sup>とポリフッ化ビニリデン(PVDF)を複合化した電解質シート<sup>[2]</sup>を用いて全固体型鉄/空気電池を作製し、充放電特性評価を行った。

### 【実験方法】

鉄のめっきは、エタノール中に塩化鉄(III)を溶解した電解液を用いて行った。作用極にカーボンペーパー(ケミックス,TGP-H-060)、対極に Pt 電極、参照電極に Hg/HgO 電極を用い、1 時間 10V の電圧を印加した。めっきにより作製した複合材料を 3 電極法による充放電試験により評価した。評価には、電解液に 8M KOH 水溶液、作用電極に複合材料、対極に Pt 電極、参照電極に Hg/HgO 電極を用いた。充電電流は 10 mA、放電電流は 0.2 mA であり、充電容量は 1000 mAh/g (Fe)とした。

次に、負極に作製した複合材料、電解質に KOH-ZrO<sub>2</sub>/PVDF 電解質シート、正極に Pt 触媒(0.5 mg/cm<sup>2</sup>)付きカーボンペーパー(ケミックス,EC-10-05-7)を用いてセルを構築し、60°Cで 24 時間乾燥させることで全固体型鉄/空気電池を作製した。この全固体型鉄/空気電池の充放電試験を行った。充電電流は 5 mA、放電電流は 0.2 mA、充電容量は 1000 mAh/g (Fe)とした。全固体型鉄/空気電池の充放電試験は温度 60°C、湿度 60%に保たれた恒温恒湿器内で行った。

### 【結果と考察】

作製した複合材料の酸化鉄担持量は 9.6 mg/cm<sup>2</sup>であった。また、3 電極法による充放電試験では最大容量は 216 mAh/g (Fe)であった。Fig.1 に、全固体型鉄/空気電池の充放電曲線を示す。全固体型鉄/空気電池の充放電試験では、最大容量が 4.19 mAh/g (Fe)であった。これは理論容量および 3 電極法で得られた放電容量に対して二桁低い値である。溶液系電解質を用いた場合に比べて、全固体電池が低い容量を示すのは、1) 負極活物質と固体電解質間の界面の面積が少ない、2) 良好な界面が形成されていない、ためであると考えられる。今後、カーボンペーパーへの負極活物質の担持方法を検討し、負極複合体と固体電解質の接触面積を増大させることで全固体型鉄/空気電池の放電容量の増加を試みると共に、界面の評価を行い、特性改善を行っていく。

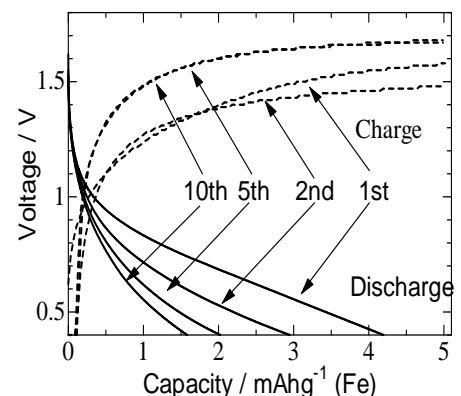


Fig.1 Charge-discharge curves of the all-solid-state iron air battery.

謝辞 本研究は JSPS 科研費挑戦的研究 JP17K18985 の助成を受けたものです。

[1] A. Matsuda, H. Sakamoto, T. Kishimoto, K. Hayashi, T. Kugimiya, H. Muto, Solid state Ionics, 262 (2014) 188-191

[2] 前田、坂本、林、鈴木、河村、武藤、松田、第 55 回電池討論会、2F24(2014).