



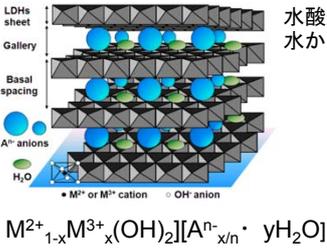
電解沈降法を用いた金属-空気二次電池用 層状複水酸化物電解質薄膜の合成

(奈良高専) ○山田裕久, 片倉勝巳

E-mail: yamada@chem.nara-k.ac.jp, 奈良県大和郡山市矢田町22

Introduction

層状複水酸化物 Layered Double Hydroxides(LDH)



水酸化物の正八面体基本層および、陰イオンと層間水から構成される中間層が、交互に積層した構造。

- 中間層におけるアニオン導電性。
⇒ 電解質、イオンマーとして有用。
- 安定なCO₂²⁻型LDH
⇒ CO₂耐性の向上。
- 耐熱性。
⇒ 中温域での作動が可能。

LDHはアルカリ雰囲気下の電池の電解質やイオンマーとしての利用が期待できる。

Fig. 1 Structure of layered double hydroxide¹⁾.

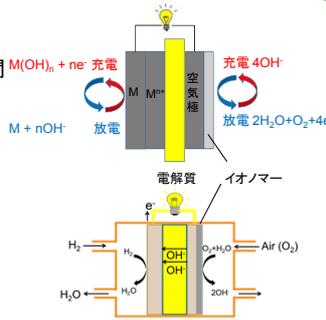


Fig. 2 Schematic illustration of metal-air battery and AFC.

実際に、LDHのイオン導電性、イオンマーとしての有用性が報告されている^{2,3)}

電極表面上に直接LDHを析出させる電解沈降法を報告
電気化学的にpHを操作しLDHを合成⁴⁾

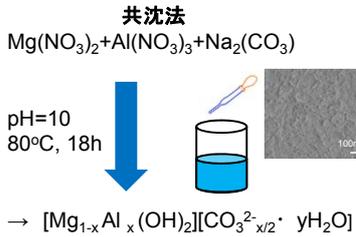
最終目標
LDHの伝導パスの解明すること

本発表
電解沈降法でLDHを電極上に析出させ、モデル電極とする。
電解沈降法LDHの析出過程、伝導度について発表する。

Experience

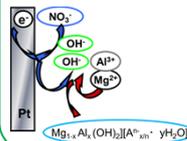
合成方法

化学的に合成する共沈法
電気化学的に析出させる電解沈降法

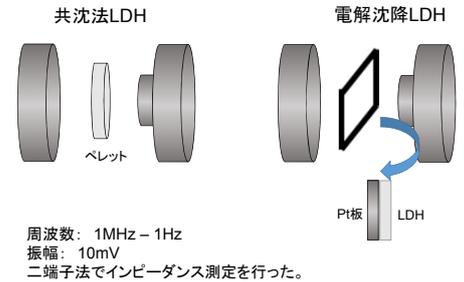


電解沈降法

- 電解液: Mg(NO₃)₂+Al(NO₃)₃+NaNO₃
 - 作用局: Pt板
 - 対極: Ti板
- 硝酸イオンの還元により、電極近傍のpHを調整し、
電極表面に水酸化物薄膜を修飾した。

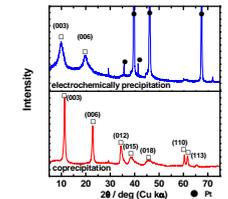


伝導度測定

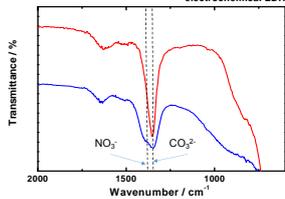
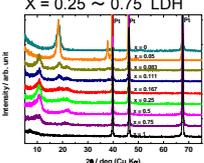


Results and Discussion

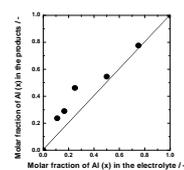
LDHの合成 [Mg_{1-x}Al_x(OH)₂][Aⁿ]_{x/n} · yH₂O



LDH特有の倍角ピークを確認
X = 0, 0.06 Mg(OH)₂
X = 0.083 ~ 0.167 LDH + Mg(OH)₂
X = 0.25 ~ 0.75 LDH

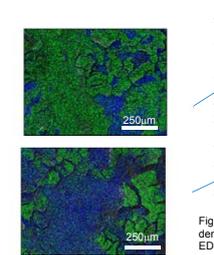


LDHの中間層のアニオン
共沈法: CO₃²⁻
電解沈降法: NO₃⁻ + CO₃²⁻

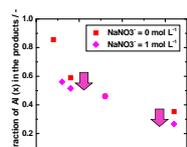


ICP
X軸: 電解液の組成
Y軸: 析出物の組成
⇒ Alが過剰に析出している。

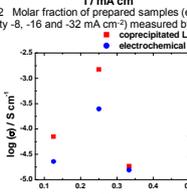
イオン伝導度



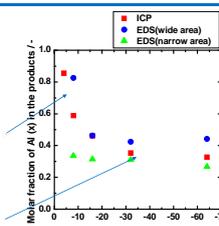
電解沈降法LDHと共沈法LDHのイオン伝導度の比較



電解沈降法LDHと共沈法LDHのイオン伝導度の比較



電解沈降法LDHと共沈法LDHのイオン伝導度の比較

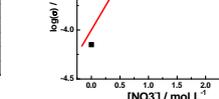


EDSでLDH層のみを元素マッピング。
LDHはほぼ同じ組成比である。
⇒ 電解液を操作することによって、電極上のAl(OH)₃の析出を抑えることが示された。

電解電流を増加させることによってLDHの伝導度は上昇する。
Log(s) = -4.4に収束した。

NO₃⁻ + 5H⁺ + 6e⁻ → NH₂OH + 2OH⁻

NO₃⁻濃度を増加させることによってLDHの伝導度は更に上昇する。



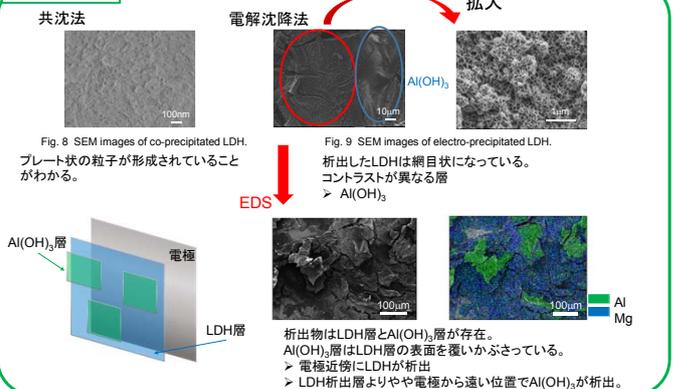
電解沈降法LDHと共沈法LDHのイオン伝導度の比較

電解沈降法LDHと共沈法LDHのイオン伝導度の比較

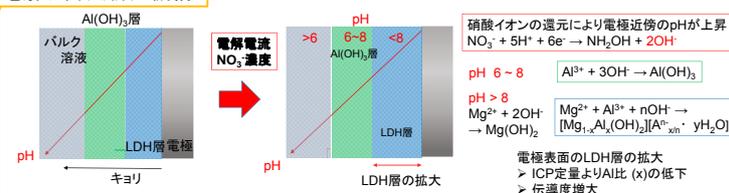
電解沈降法のイオン伝導度は共沈法に比べやや低い。
⇒ Al(OH)₃の影響
⇒ Kimらの報告と一致する。

異なる配向性の可能性?
電解沈降LDHの非結晶性
⇒ OH伝導パスの低下
⇒ さらなる検討が必要

LDHの構造



電解沈降法析出機構



Conclusion

- 電解沈降法で、Mg-Al系LDHの合成を確認した。
- 電解沈降法は電極近傍のpH勾配の影響でLDHとAl(OH)₃の両方が析出することがわかった。
- ICP, EDS定量結果を比較することで、LDH組成は(x) = 0.25~3.0であり、析出物全体の組成はAl(OH)₃によって影響される。
- 電解電流、NO₃⁻濃度を操作することによって、Al(OH)₃層の析出を抑えることができ、伝導性を増加させることがわかった。
- 共沈法と電解沈降法共に、(x) = 0.25の際にイオン伝導性が最大となった。

Reference

- 1) Xue Bi et al. *Pharmaceutics* 2014, 6
- 2) Kohei MIYAZAKI. *Electrochemistry*, 82(9), 730-735 (2014).
- 3) Daiju Kubo et al. *Journal of Power Sources* 222 (2013) 493-497
- 4) Chihiro OBAYASHI. *electrochemistry*, 80(11), 1-4(2012).
- 5) Kim et al. *Solid State Ionics* 181 (2010) 883-888

Acknowledgement

本研究は、長岡技術科学大学工学技術イノベーション推進センターの支援を受けて実施されました。関係各位に感謝します。