

小久見 善八

(京都大学大学院工学研究科 教授)

## 「エネルギーの効率的変換をめざした界面イオン移動の解明」

### 1. 研究実施の概要

エネルギー利用効率が高く環境に優しい二次電池、燃料電池などの電気化学的エネルギー変換・貯蔵のさらなる高効率化には界面イオン移動反応の解明が不可欠である。本研究ではこれまで見過ごされてきたイオンの固体界面移動を解明し、電気化学的エネルギー変換反応の飛躍的高効率化をはかり、エネルギー消費のミニマム化に資する。

### 2. 研究実施内容

#### (1) 固体界面

##### ① 銀イオン導電体接合界面の銀イオン移動

高い銀イオン導電性を示す $\alpha$ -AgI、Ag- $\beta$ "- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ を用いて $\alpha$ -AgI/Ag- $\beta$ "- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 界面、 $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ /Ag- $\beta$ "- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 界面を形成した。直流電流を流していない静的条件下と流した際の動的条件下でのこれらの界面の銀イオン移動挙動を交流インピーダンス法により測定した。その結果、交流インピーダンス法によって銀イオンの界面移動のインピーダンスを見積もることができ、またこのインピーダンスが界面を介して移動する銀イオンの方向により大きく変化することが示された。

##### ② リチウム二次電池反応における界面イオン移動

リチウム二次電池黒鉛負極への電気化学的リチウム挿入に伴って起こる相変化の際のリチウムイオンの移動を高配向性熱分解黒鉛を試料としてポテンシャルステップ法で解析した。相境界でのリチウムイオンの界面移動速度は速く、相境界の移動速度 $\xi$ は溶液/黒鉛界面におけるイオン移動、あるいは2つの相のリチウムイオンの拡散速度によって決まることが示された。また、リチウム挿入方向と脱離方向では相境界の移動速度に大きな違いがあることが示された。

またレーザーアブレーションによって $\text{MoO}_3$ 正極薄膜を作製し、Liイオン挿入反応時の相変化の際のホストの結晶格子変化を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。相変化の途中のTEM像には層間が広がったりリチウム挿入層と広がっ

ていない未挿入層がランダムに存在する様子が観察され、相変化初期には規則的構造を持たないランダムな挿入相の存在が示唆された。さらにこの系での詳細な情報を得るために、その場 TEM 観察の準備中である。

### ③ 酸素ポテンシャルとイオン移動

800℃程度の低温で作動可能な固体酸化物燃料電池 (SOFC) の電解質材料として期待されているセリア( $\text{CeO}_2$ )内の SOFC の酸素ポテンシャル分布を Raman 分光法で測定する方法を開発した。セリアの片面を燃料 (還元性) 雰囲気、もう片側を空気 (酸化性) 雰囲気にさらし、開回路状態 (電流を取り出さない時) で測定した場合にはセリア中の酸素ポテンシャルはほぼ還元性雰囲気側に支配され、酸化性雰囲気側にきわめて薄いバリアー層しか存在しないことが示された。このことがセリア系電解質の問題点の短絡の原因と考えられた。

### ④ 酸化物/ポリマー複合体界面のイオンリチウム移動

導電性高分子であるポリピロールを導電剤兼バインダーとして、リチウム二次電池正極酸化物の  $\text{V}_2\text{O}_5$  と複合化し、その電気化学的リチウム脱離挿入特性を調べた。導電剤としてカーボンを用いた電極よりも大きな充放電容量が得られ、酸化物/ポリマー複合体正極が実用的に有用であることが示された。

### ⑤ 界面に沿うイオンの移動

固体高分子型燃料電池 (PEFC) のガス拡散電極のモデル電極として高配向性熱分解黒鉛上に Nafion 薄層をキャスト形成し、薄膜の形態を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察する手法を確立した。薄膜表面上には約 20nm の粒子状構造が観察し、その構造は電解質溶液中に浸漬 (イオン交換) することや、熱処理によって形状が変化する様子が観察された。

## (2) 液体界面

キサンテン系色素イオンの油水界面移動を交流インピーダンス法で解析し、キサンテン系色素イオンが界面移動の際に油水界面に吸着する挙動を見出した。これは、界面移動に必要なイオンの再配列に時間がかかるためと考えられ、油水界面のイオン移動、特に速度論的知見を得るための一つの有用なモデルとして用いることができることがわかった。また、微小液/液界面を用いる新しい界面イオン移動計測法の開発、および分子動力学計算を用いた界面モデルの構築に着手した。

## (3) 酸化物界面グループ

### ① 酸化物結晶界面の形成とその評価

種々のランタニド(Ln)元素を A サイトに持つ  $(\text{Ln}, \text{Sr})\text{MnO}_3$  を正極 (空気極) として用いる SOFC を作製し、その特性を評価した。その結果、いずれのランタニド元素を用いても酸素還元特性は良好であるが、 $(\text{Pr}, \text{Sr})\text{MoO}_3$  および  $(\text{Nd}, \text{Sr})\text{MoO}_3$  の YSZ 電解質との反応性が他のものと比べて格段に低く、SOFC

の正極材料として優れていることが見出された。

また低温作動 SOFC 電解質として期待されているビスマス系高速イオン導電性酸化物[ $\text{Bi}_{23}\text{M}_4\text{O}_{44.5}$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{P}, \text{As}$ ),  $\text{Bi}_5\text{Pb}_3\text{O}_{10.5}$ ]の精密な結晶構造とその酸化物イオン伝導性を明らかにした。また、これらのビスマス系酸化物の酸素ポンプへの応用の研究に着手した。

## ② 酸化物ガラス界面の形成とその評価

光銀イオン導電性を持つカルコゲナイド系ガラスを用いて、可逆的銀イオン挿入脱離反応が起こることを見出した。また、 $\alpha\text{-AgI}$  を  $\text{Ag}_2\text{O}\text{-}4.5\text{B}_2\text{O}_3$  ガラス中に高分散させた微結晶析出ガラスを高周波インピーダンス法および NMR 法により解析し、微結晶析出ガラス中での Ag イオン伝導経路、すなわち  $\alpha\text{-AgI}$ /ガラス界面における銀イオン界面移動に関する情報が得られることを明らかにした。

## (4) 界面構造

プロトン導電性を持つ  $\text{SrCeO}_3\text{-SrZrO}_3$ ,  $\text{SrCeO}_3\text{-SrZrO}_3\text{-SrTiO}_3$  超格子をレーザーアブレーション法により作製する技術を開発した。 $\text{SrTiO}_3\text{:Sc}$  バッファ層のない場合には薄膜は[211]方向に柱状成長したが、バッファ層を導入することで[100]方向にエピタキシャル成長した薄膜を得ることができた。さらに、積層周期の違いを明らかにするとともに、この超格子薄膜を異種固体接合界面のモデルとして利用する界面プロトン導電性の評価法の開発に着手した。

また、セリア系酸化物イオン導電体上に電子-イオン混合導電性  $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$  緻密薄膜を形成し、これをモデル電極として用いて SOFC の酸素還元反応の解析を行った。交流インピーダンス解析の結果、酸素還元反応速度に重要な影響を及ぼすと考えられる酸素不定比量を見積もることが可能であることを見出した。また、薄膜の酸素不定比量はバルクとは異なり、これが基板の影響（格子ひずみ）、熱膨張によるストレスなどによるものであることを明らかにした。

## 3. 主な研究成果の発表（論文発表）

なし