

「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」
平成10年度採択研究代表者

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目指した界面イオン移動の解明」

1. 研究実施の概要

電気化学反応を利用した電気化学的エネルギー変換・貯蔵システムはエントロピー生産の最も少ない高効率のエネルギー変換システムであり、環境負荷の最も低いシステムである。代表的で実用化への期待が大きいシステムがリチウム二次電池と燃料電池である。リチウム二次電池は小型電子携帯機器用からバックアップ電源、電気自動車用電源さらには電力負荷調整への、また燃料電池は電気自動車用電源から火力発電に代わる発電システムまでへの応用が考えられており、世界中で多くの努力が傾注されている。

燃料電池、リチウム電池の内部で起こる反応を考えた時、これらの系の多くの電気化学反応で単に電子だけでなくイオンも同時に界面を移動する。一般的にイオンの移動速度は電子の移動速度よりも遅く、電子、イオンとも界面を移動する場合にはその反応速度は電子移動速度よりもむしろイオン移動速度によって決定されることになる。リチウム二次電池、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ことを目的とする。

本研究では、理想的な固/固、固/液、液/液モデル界面の形成、薄膜を用いた界面のモデル化により、界面を移動するイオンの平衡論ならびにダイナミクス理論的解明を進める。これらの結果を実際のリチウム二次電池、燃料電池に含まれる電極(界面)反応に結び付け、高性能化をめざす。更にこれらの研究を通して得られた知見に基づいて、高速界面イオン移動が可能なリチウム電池、燃料電池の新規電極材料、電解質材料の開発を進めている。

2. 研究実施内容

(1) 固体界面

リチウム二次電池反応における界面イオン移動のその場透過電子顕微鏡観察
これまで、固/固界面における高速イオン界面移動に関する知見を得ること

を目的として、レーザーアブレーション法により α - MoO_3 正極薄膜を作製し、リチウムイオン挿入反応に伴うホストの結晶格子変化を透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察し、相変化初期に規則的構造をもたないランダムな挿入層の存在が示唆された。現在、この現象の速度論的解明を行うためにその場 TEM 測定への準備を進めている。今年度は、昨年度開発した MoO_3 薄膜正極、ポリマー電解質、リチウム箔負極からなる TEM 観察用マイクロセルの TEM 試料室内での電気化学特性を調べるとともに、その場 TEM 測定を試みた。開発したマイクロ電池は Fig.1 に示すように、TEM 試料室内の高真空中で電気化学的にリチウム挿入脱離が可能であった。しかし、ポリマー電解質の対電子線衝撃安定性が低く、観察中にポリマー電解質の劣化が認められ格子像観察には至っていない。現在、この問題点を解決すべく、電子線に対して安定性の高い無機酸化物系電解質を用いたマイクロセルを作製中である。

イオン導電体接合界面におけるイオン移動

これまでに明らかにしてきた $\text{AgI}/\text{Ag}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 接合界面における銀イオン移動挙動の直流バイアス依存性については、界面に銀イオン欠陥層が形成されるとするモデルを検討中である。また、リチウムイオン伝導性の $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x} \cdot 1/3-2x \text{TiO}_x$ (・は空孔を示す。) セラミックスとポリエチレンオキッド系ポリマー電解質を接合した界面を形成し、この界面における界面リチウム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ところ、界面リチウム移動に帰属できるインピーダンスが確認された。この界面インピーダンスは直流バイアスを印可すると増大することがわかった。リチウムイオン導電体接合界面の場合には、界面におけるリチウムイオンの濃度分極が得られるバイアス依存性の原因として考えられ、その詳細を検討中である。

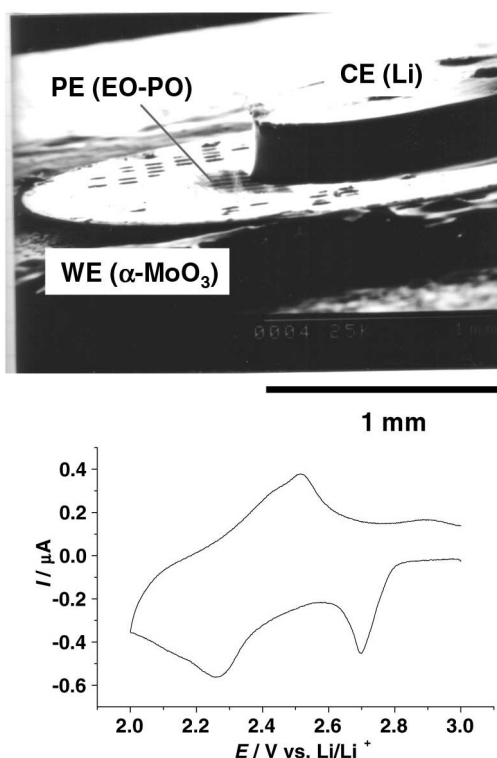


Fig.1. *In situ* TEM cell composed of an α - MoO_3 thin film cathode, polymer electrolyte (EO-PO) and lithium negative electrode, and its cyclic voltammogram obtained in the sample chamber of TEM.

酸素ポテンシャルとイオン移動

固体酸化物型燃料電池 (SOFC) の高性能化を狙って、固体電解質の内部に生ずる欠陥濃度をラマン分光法により評価する方法を確立した。平成10年度より進めている酸化物イオン導電性セラミックスである酸化セリウム系材料については、イットリウムを固溶させた酸化セリウムのラマン分光測定から酸素欠損量の評価を行い、これまで行ってきたサマリウムを固溶させたものとは異なる酸素分圧依存性を示すことが分かった。また燃料電池電解質として用いた際の開回路状態、ならびに通電時にこの材料内部に生ずる酸素ポテンシャル分布を評価することができた。さらに、今年度からプロトン導電性セラミックスである SrCeO₃系酸化物について、同様の手法を適用し、同酸化物内部に生ずる酸素欠損量の評価に成功した。またプロトン導電性セラミックスに溶解するプロトンの濃度もこの手法から評価することができた。

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と V₂O₅ との複合体を正極活物質に、ポリメチルメタクリレートゲルを電解質に用いたリチウム二次電池について、正極界面の挙動を明らかにすることを目的として研究を行っている。ポリピロール相の存在が V₂O₅ とゲル電解質との間のイオン移動を高速化するという、昨年度に見出した事実について、交流インピーダンス法を用いることによって、効果を最適化するためのポリピロール量を見積もるとともに、イオン移動を高速化させる作用原理を明らかにした。

多孔性電極内のイオン移動の評価

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の高性能化を狙って、そのガス拡散電極微小構造の最適化に必要な基礎的知見を得るため、微小電極をつけた絶縁性基板上に高分子電解質ナフィオンのキャスト薄膜を形成し、温度・湿度制御下で界面に沿った方向のプロトン伝導度を交流4端子法により測定した。その結果、バルク電解質での値に比べ約1桁小さいことが明らかになった。現在、このプロトン伝導度の低下の原因について検討中である。

(2) 液体界面

液 / 液界面でのイオン移動の理論的研究

液 / 液界面に強く吸着して表面張力等の界面物性を大きく変化させるイオン性界面活性剤の電位による液 / 液界面のイオン移動過程をサイクリックボルタンメトリーで電気化学的に調べた結果、界面が不安定になる電位領域でその電流値が大きく乱れることが明らかとなった。この現象は界面でのミセル生成との関連があることが強く示唆された。その他、マイクロメータオーダーの薄層液液界面でのイオン移動と電子移動の共役機構の解明、電位規制によるイオン

の液液相関移動化学反応プロセスの解明、(液液界面を横切ってイオン移動した後の化学反応プロセスの解明)表面プラズモン共鳴法による液液界面近傍でのマクロイオンの移動過程の研究を行った。

(3) 酸化物界面グループ

酸化物 / 酸化物接合界面におけるイオン移動の解明と高速化

低温で作動可能な固体酸化物型燃料電池 (SOFC) の新規空気極材料として電子導電性の非常に高い $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ を用いると $x=0, 0.25, 0.5$ で良好な電極特性が得られた。Nd のドーピング量が増えると導電率が減少し、それとともに分極が大きくなることから、大電流を流すには電子伝導パスが重要であることが分かった。また、 LaCoO_3 系材料の電極反応を交流インピーダンス法で検討し、電極電解質界面の密着性および絶縁相の有無と電極特性の関係について定量的な議論を行った。

新規高速イオン伝導性酸化物を用いる酸素ポンプの開発

ジルコン型構造を有する電気導電性酸化物であるセリウム・バナジウム複酸化物の合成法を確立し、さらに、セリウムサイトをアルカリ土類元素や鉛、ビスマス元素で置換することにより、導電特性の改善が見られた。また、置換固溶体の観点から、置換量と格子の変化をラマンと赤外のスペクトルから検討し、ピークシフトと酸素欠損の関係ならびにグリューナイズンパラメータを検討した。

また、低温作動の高酸化物イオン伝導体として期待されるビスマス・バナジウム複酸化物系の BIMEVOX の熱的安定性を検討したところ、約550℃以下ではイオン伝導度の低い他の相へ転移することが確認され、現状では約550℃以上でないとデバイスへの応用は不可能であることが判明した。

(4) 界面構造

プロトン導電性人工格子の作製と評価

P をドーピングした伝導性 Si 単結晶上にレーザーアブレーション法によりプロトン導電体 $\text{SrCeO}_3\text{-SrZrO}_3$ (SCO-SZO、ともに Yb をドーピング) 人工超格子を作製した。高温でプロトンを導入し、60% の飽和水蒸気圧中で電気伝導度を測定した。電極は基盤 Si と超格子上に蒸着した Pt とした。試料には整流作用が生じたが、バイアス印可のもと電気伝導度の測定を行い、アレニウス型の温度依存性を得た。超格子になると活性化エネルギーが小さく得られたが、解析は今後の研究を待つこととした。また、 $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2$ の層状物を作製し、イオン伝導度の膜厚依存性から界面での欠陥濃度の増加が、イオン伝導度の増加につながることを見出した。

薄膜形成による構造と欠陥平衡の変化

SOFCの空気極材料として用いられる(La, Sr)CoO₃の緻密薄膜をレーザーアブレーション法により作製し、その電気化学インピーダンスの測定をもとに薄膜中の酸素空孔量を評価し、薄膜化によって酸素空孔生成のエンタルピーが増大することを見出した。本年度は、さらに、薄膜の表面近傍の構造とイオン移動を明らかにするために、酸素が薄膜から出入りする際の薄膜表面の酸素ポテンシャルを測定することを試みた。多孔質酸素センサを用いた in-situ 測定の結果は、気相/薄膜界面での酸素の反応は、表面への吸脱着と最表面層を通じた酸素移動の二つの過程から成ることを示唆するものとなった。また、このとき後者の過程は表面吸着層と薄膜内部との酸素ポテンシャル差を変数とする Butler-Volmer 式類似の形式で表現できた。

ガラス界面におけるイオン移動

二種類類の銀イオン導電性ガラス AgI-Ag₂O-B₂O₃、AgI-AgPO₃の微粒子混合系について Ag-109NMR と交流インピーダンス測定を行い、ガラス・ガラス界面でのイオン交換速度を見積った。また、AgI-酸化物系ガラスにおいて、マクロに均一でも、ミクロな不均一性により NMR スペクトルは不均一幅を持つことを低温 NMR 測定から明らかにした。更に、その NMR 線形の温度変化を解析し、異なるサイト間のイオン交換速度を見積もることができた。

3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

M. Inaba, M. Fujikawa, T. Abe, and Z. Ogumi, "Calorimetric Study on the Hysteresis in the Charge-Discharge Profiles of Mesocarbon Microbeads Heat-Treated at Low Temperatures", J. Electrochem. Soc., 147(11), 4008-4012(2000)

Y. Iriyama, T. Abe, M. Inaba, and Z. Ogumi, "Transmission Electron Microscopy (TEM) Analysis of Two-Phase Reaction in Electrochemical Lithium Insertion within α -MoO₃" Solid State Ionics, 135/1-4, 95-100(2000)

Z. Ogumi, S.-Ki Jeong, M. Inaba, and T. Abe, "Surface Film Formation on Graphite Negative Electrodes in Rechargeable Lithium Batteries", Macromol. Symp., 156, 195-202(2000)

Y. Iriyama, M. Inaba, T. Abe, and Z. Ogumi, "Preparation of c-axis oriented thin films of LiCoO₂ by pulsed laser deposition and their electrochemical properties", J. Power Sources, 94/2, 175-182(2001)

Z. Ogumi, M. Inaba, T. Abe, and S.-K. Jeong, "Surface Reactions of Carbon Negative Electrodes of Rechargeable Lithium Batteries", Studies in Surface Science and Catalysis 132, Y. Iwashita, N. Oyama, and H. Kunieda, Eds., Elsevier Science B. V., Amsterdam (2001) pp. 929-934.

A. Mineshige, T. Taji, Y. Muroi, M. Kobune, S. Fujii, N. Nishi, M. Inaba and Z.

Ogumi, "Oxygen chemical potential variation in ceria-based solid oxide fuel cells determined by Raman spectroscopy", *Solid State Ionics*, 135, 481-485 (2000)

S. Kuwabata, S. Masui, H. Tomiyori, and H. Yoneyama, "Charge-discharge properties of chemically prepared composites of V_2O_5 and polypyrrole as positive electrode materials in rechargeable Li batteries", *Electrochim. Acta*, 46 (1), 91-97 (2000)

Y. Kong, S. Imabayashi, and T. Kakiuchi, "Two-Phase Azo-Coupling Reactions Driven by Phase-Boundary Potential Across the Liquid/Liquid Interface", *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 8215-8219. (2000)

M. Yamamoto, M. Kinoshita, and T. Kakiuchi, "Structure of the Pt (111)/liquid interface : a first-principles/RHNC calculation", *Electrochim. Acta*, 46, 165-174 (2000)

T. Kakiuchi, M. Iida, N. Gon, D. Hobara, S. Imabayashi, and K. Niki, "Miscibility of Adsorbed 1-Undecanethiol and 11-mercaptoundecanoic Acid Species in Binary Self-Assembled Monolayers on Au(111)", *Langmuir*, 17, 1599-1603 (2001)

T. Kakiuchi, "Potential-dependent adsorption and partitioning of ionic components at a liquid/liquid interface", *J. Electroanal. Chem.*, 496, 137-142 (2001)

M. Nakagawa, N. Sezaki, and T. Kakiuchi, "Fusion of emulsion particles to the polarized 1,2-dichloroethane/water interface", *J. Electroanal. Chem.*, 501, 260-263 (2001)

D. Hobara and T. Kakiuchi, "Domain structure of binary self-assembled monolayers composed of 3-mercapto-1-propanol and 1-tetradecanethiol on Au (111) prepared by coadsorption", *Electrochem. Commun.*, 3, 154-157 (2001)

J. Ishida, T. Ichikawa, Y. Takeda, N. Imanishi, and O. Yamamoto, "Mixed Oxide-ion and Electrical Conductive Perovskite Type Oxide for High Temperature Reduction Of CO_2 ", *J. Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy*, 47, 86-90 (2000)

T. Takeda, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, and O. Yamamoto, "New Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells Ruthenium Pyrochlores and Perovskites", *J. Electrochem. Soc.*, 147, 1730-1733 (2000)

Y. Takeda, Y. Sakaki, H-Y. Tu, M. B. Phillipps, N. Imanishi and O. Yamamoto, "Perovskite Oxides for the Cathode in solid Oxide Fuel Cells", *Electrochemistry*, 68, 764-770 (2000)

T. Takeuchi, Y. Takeda, R. Funahashi, T. Aihara, M. Tabuchi, and H. Kageyama,

"Rapid Preparation of Dense ($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}$) CrO_3 Ceramics by Spark-Plasma Sintering", J. Electrochemical Soc., 147, 3979-3982 (2000)

A. Watanabe, "Highly Conductive Oxides, CeVO_4 , $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_{4-0.5x}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) and $\text{Ce}_{1-y}\text{Bi}_y\text{VO}_4$, with Zircon-Type Structure Prepared by Solid-State Reaction in Air," J. Solid State Chem. 153, 174(2000)

A. Watanabe, "Thermal behavior of $\text{Bi}_5\text{Pb}_3\text{O}_{10.5}$," Solid State Ionics, 136(1) 37, 115 (2000)

T. HATTORI, R. YAGI, K. ASO and M. ISHIGAME, "Spectral Hole-Burning in Eu^{3+} Ion Exchanged β "-Alumina", Solid State Ionics, 136-137, 409-413(2000)

N. SATA, H. SONE, N. KITAMURA, T. HATTORI, and M. ISHIGAME, "O-H Stretching Vibration in Perovskite-Type Proton Conductors", Solid State Ionics, 136-137, 197-201(2000)

N. KUWATA, J. KAWAMURA, Y. NAKAMURA, K. OKUDA, M. TATUMISAGO and T. MINAMI, "Ag-109 NMR Study of AgI-Based Glasses Containing Frozen α -AgI Nanocrystals", Solid State Ionics, 136-137, 1061-1066 (2000)

N. SATA, K. EBERMAN, K. EBERL and J. MAIER, "Mesoscopic fast ion conduction in nanometre-scale planar heterostructures", Nature, 408, 946-949 (2000)

T. HATTORI, "Ion Dynamics in Superionic Conductors by Means of Hole Burning Spectroscopy", Solid State Ionics : Materials & Devices, B. V. R. Chowdari and W. Wang(Eds.) World Scientific, Singapore(2000)pp. 23-31.

J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai, Y. Yonemura, H. Minamiue, H. Tagawa, M. Dokiya, H. Inaba, K. Naraya, T. Sasamoto, and T. Hashimoto, "Oxygen Nonstoichiometry and Defect Equilibrium in the Perovskite-type Oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ", Solid State Ionics, 129, 163-177(2000)

H. Kanai, T. Hashimoto, H. Tagawa and J. Mizusaki, "The Effect of Defect Structure on Electrical Conductivity and Thermoelectric Power of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ at High Temperature", Electrochemistry, 68(6) 507-514(2000)

J. Mizusaki, H. Narita, N. Mori, M. Dokiya and H. Tagawa, "Variation of Oxygen Nonstoichiometry of Porous $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ SOFC-Cathode under Polarization", The Korean Journal of Ceramics, 6(2) 177-182(2000)

T. Kawada, T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya and J. Mizusaki, "A Novel Technique for Imaging Electrochemical Reaction Sites on a Solid Oxide Electrolyte", Solid State Ionics, 131, 199-210(2000)