

「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、及び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の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

①リチウム二次電池の黒鉛負極と電解質界面

エチレンカーボネート (EC) 系電解液中におけるリチウム二次電池黒鉛負極上の表面保護皮膜の高温安定性及びプロピレンカーボネート (PC) 系電解液中における黒鉛表面保護皮

膜の形成機構を充放電試験、X線回折、原子間力顕微鏡を用いて解析した。放電状態で高温に保持した場合には、EC溶液中で生成した黒鉛表面皮膜がポーラスになり、また充電状態で保持した場合には表面皮膜が成長する様子が観察された。これらのことから、60°C付近の高温では表面皮膜は安定でなく、溶解と成長を繰り返すことにより電池内の可動リチウムイオンを消費し、電池容量の低下を引き起こすことが明らかになった。また、添加物としてビニレンカーボネートを3重量%加えると、生成した皮膜の溶解と成長が抑えられることが明らかになった。一方、高濃度のPC溶液中で、初回充電後得られた黒鉛電極のX線回折がステージ1のリチウム-黒鉛層間化合物に対応していることが認められた。これは、PC系電解液中での黒鉛へのリチウム挿入・脱離反応は電解液の塩濃度に依存する反応であることを意味しており、有効な皮膜が黒鉛電極の表面に形成されることが明らかになった。

②リチウム二次電池の正極界面の制御とそのイオン移動

比較的高いリチウムイオン伝導性を有するガラス電解質を気相法を用いて正極表面上に被覆（約1 μm ）して固体の電極/電解質界面のイオン移動を調べた。その結果、電極と電解質の界面でのイオン移動障壁が約0.55 eVとなった。用いた正極内でのイオン移動障壁は約0.3eVと報告されており、一方、今回用いたガラス電解質中でのイオン移動障壁が約0.6eVであることから、界面でのイオン移動障壁は移動障壁が高いガラス電解質内より低くなるという結果を得た。これより、結晶電極とガラス電解質界面でのイオン移動は溶液の系と比べるとスムーズに起こることがわかった。この結果を元に、正極界面を。

③イオン導電体固体-液体接合界面におけるイオン移動

電子移動反応の無いモデル界面として電解質/電解質界面を構築し、その界面でのイオン移動を交流インピーダンス測定により調べた。リチウムイオン伝導性を有する結晶性固体($\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$)およびガラス（結晶化ガラス）電解質を用い、これをリチウムイオン伝導性電解液で挟み、電解質/電解質界面とした。この界面でのリチウムイオン移動抵抗に対する活性化エネルギーを調べた結果、モデル界面を構築する電解質中をリチウムイオンが伝導する活性化エネルギーよりも高いことが分かった。すなわち、界面をリチウムイオンが移動するときに大きな活性化障壁が存在することが示唆された。ここで得られた活性化エネルギーは電解質中の溶媒に依存することが分かった。また、本研究で用いた溶媒のリチウムイオンに対する溶媒和能を密度汎関数法による理論計算により明確にしたところ、モデル界面をリチウムイオンが移動する活性化エネルギーと電解質中の溶媒1分子とリチウムイオン1原子の配位エンタルピーとの間に良い相関関係があることを見出した。すなわち、界面の活性化障壁には脱溶媒和の寄与が高いことを明確にした。

④固体高分子型燃料電池における界面イオン移動

これまで、ガス拡散電極の薄膜状電解質/電極担体界面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作成した高分子電解質Nafionのキャスト薄膜イオン伝導度を測定し、その膜厚依存性を明らかにした。

本年度、基板表面の疎水/親水性の影響が無いことを確かめ、このことから膜厚の影響

が内部構造全体に及んでいると考えた。この変化について調べるため、イオン伝導の活性化エネルギーの膜厚依存性を測定した。その結果、膜厚が薄いほど活性化エネルギーが大きくなり、またその割合は湿度によって異なっていた。バルクのNafionでのイオン伝導の活性化エネルギーは含水率が低いほど大きい結果と合わせて考えると、これまで得られた伝導度の膜厚依存性は含水率の違いによるものであると説明される。

⑤酸素ポテンシャルとイオン移動

ラマン分光法を用いた酸化物イオン導電性セラミックスの酸素ポテンシャルの評価法を用い、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、ラマンスペクトルに見られる酸素空孔の存在を示すバンドや、酸素-酸素間の振動を表すバンド、さらには電子遷移を表すバンドに注目し、発電時の酸素不定比性並びに酸素ポテンシャルを決定することができた。この測定の結果、電解質内の酸素ポテンシャルは電流密度上昇とともに高くなり、電子導電性を抑制する効果があることがわかった。一方で、発電の電流密度を向上させると空気/電解質界面に酸素ポテンシャル差がつくこととなり、イオン移動過程が問題となる可能性があることが示された。今後は、気相/電解質界面での欠陥濃度、酸素ポテンシャルに与える電極種・電流密度の依存性をさらに詳しく調べるとともに、in-situ測定による電解質表面の酸素ポテンシャル測定を行う。さらにこの実験は電流密度とともに集電体からの距離依存性についても調べ、気相から固相への界面を横切る際の酸素溶解に関する反応抵抗や、速度論的な知見を得る予定である

⑥ペロフスカイト関連構造をもつ酸化物のイオン導電体における拡散機構の解明

次世代燃料電池の候補とされる、ペロフスカイト型酸化物（例、 SrTiO_3 , SrZrO_3 , SrCeO_3 , CaZrO_3 ）にアクセプター（例、Sc, Y, Yb）をドーピングした系において、水素イオン（プロトン H^+ ）が拡散するときの伝導メカニズムの理論を提出し、その発展形と見られる変形型酸化物（ $\alpha\text{-MoO}_3$ ）中のリチウムイオン（ Li^+ ）の拡散機構を推測し、当チームで出されたTEMの実験結果を証明した。これは統一的な理論モデルで、酸素-酸素間距離を変化させたとき調和振動の範囲でイオンが移動する活性化エネルギーを量子力学で計算し、3次元構造の中でイオンの安定位置、拡散経路、拡散係数を予測し、種々の異なる実験データを説明したものである。具体的な構造の違い（酸素八面体の傾き具合、斜方晶の歪み具合、頂点酸素共有型、酸素-酸素稜線共有型）と移動するイオンの違い（ H^+ 、 Li^+ ）を反映させ、イオン伝導機構をほぼ解明することに成功した。さらに拡散方向が[100]と[110]とで拡散係数に及ぼす違いを計算し、イオン移動の温度変化をしらべる測定を試み、モデルの検証を行なった。ただ、現在実用化されているリチウム電池の仕組みでは電解質界面の構成が異なり、活性化エネルギーが問題となる場所と大きさの算出方法を再考する必要があるが、高いイオン導電性を予測する研究展開に手がかりが掴めた。

(2) 液体界面

液液界面に吸着して界面物性を大きく変化させるアニオン性及びカチオン性の界面活性剤の電位による液液界面の界面張力の変化を測定し、電気化学的不安定性の機構を明らかにした。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。

イミダゾリウム系の常温溶融塩と水界面は、非分極性であることが明らかとなった。テトラアルキルアンモニウムイオン系の常温溶融塩を用いて、分極性の常温溶融塩 | 水界面を作成することに初めて成功した。本年度は、上記の研究を引き続き深めるとともにRTMSの基礎物性を明らかにすること、アニオン種を工夫して新規な常温溶融塩を開発することを行う。これまで電気化学的な手法で明らかとなった上述の液液界面イオン移動過程のミクロスコピックな描像を得るためにより分光学的な手法を用いた研究を行う。さらには、より微少なナノスケールでの液液界面系すなわちミセル系・ベシクル系でのイオン移動過程を蛍光寿命測定等の分光測定で明らかにしていく。分子動力学計算等の理論解析との直接の比較も行う予定である。

(3) 酸化物界面グループ

①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

電極反応機構を解析するために単純なモデル電極である単結晶配向性電極を用いた実験を行った。詳細な解析の前提となる透過電子顕微鏡を中心とする膜のキャラクタリゼーションを行った。イオンミリング法により加工したLSC-YSZ (100) の界面付近のTEM観察より、アブレーション膜が界面付近において隙間なく緻密に析出していることが確認できた。またその格子像よりLSCアブレーション膜が一定の配向性をもって析出している様子がわかった。EPMA面分析の結果より膜断面方向のLa, Sr, Zrの分布が分かりLSCアブレーション膜の厚さは700nm程度であると推測された。電子線回折による構造解析の結果は立方晶系で格子定数が 5.104 \AA であった。LSC-YSZ(111)は写真からも電子線回折像からも単結晶性を示す結果が得られたがYSZ(100)は写真では格子像が確認されたものの電子線回折では多結晶性の回折像が得られた。これらの結果は、LSCアブレーション膜が一部多結晶状になっているものの、エピタキシャル的にYSZ基板上に析出している事を示すもので、電極反応機構解析用試料として適当なものであると結論された。

②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

酸化ビスマス(Bi_2O_3)と三酸化タングステン(W_2O_6)系に見出される高酸化物イオン伝導体は $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{W}_2\text{O}_6$ (22.22mol% W_2O_6)を含む固溶体 (固溶領域は非常に狭い) を形成しているが、 $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{W}_2\text{O}_6$ の結晶構造は13年度に単結晶を用いて確定した。本年度は、 $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{W}_2\text{O}_6$ を用いた酸素ポンプを作製し、その特性を検討した。目標作動温度は $500 \sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ であるので、まず、 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ と $550 \text{ }^\circ\text{C}$ のそれぞれの温度で、焼結体ペレットの電気伝導度の時間変化を測定した。その結果、 $250 \sim 300$ 時間にわたって非常に安定な値を示し、材料の劣化の心配は無いことが確認された。次いで、 $500 \text{ }^\circ\text{C} \sim 750 \text{ }^\circ\text{C}$ での酸素ポンプ特性を、印加直流電圧によって輸送される酸化物イオン電流密度として表した。 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ での最大印加電圧は 7.25 V であり、その時のイオン電流密度は 247 mA cm^{-2} であった。また、同温度で印加電圧 6.5 V で電流密度 206.8 mA cm^{-2} で、輸送された酸素ガス流量は $0.78 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^2$ であった。この結果から求められたファラデー効率は 98% となり、本材料は酸素ポンプとして有望なものであることが判明した。

新規な酸化物イオン伝導体を探索する目的で、 Bi_2O_3 、希土類酸化物 (Ln_2O_3)、 W_2O_6 の三成分系の相平衡を検討した。その結果LnがLa、Pr、Ndの場合に、化学式 $\text{Bi}_{3.24}\text{Ln}_{2.76}\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ で表される組成に新規な化合物を見出した。その構造は格子定数がほぼ5.6 Åの擬面心立方晶の副格子からなる斜方晶の超格子とみなせるが、対称性の検討から正しい結晶系は単斜晶系であることが判明した。擬面心立方晶の副格子は高酸化物イオン伝導体である $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ に関連した構造であることから、これらの新化合物は酸化物イオン伝導が期待されたが、電気伝導度の測定結果はその可能性を否定した。

(4) 界面構造グループ

①プロトン導電性人工格子の作製と評価

人工格子界面で生じる格子歪をより精度よく制御し、O-H/O-Dの結合状態、プロトン伝導性についてより定量的に調べるために、 $\text{SrCeO}_3\text{-SrZrO}_3$ 系(SCZ)よりも結晶性がよく格子定数のミスマッチが小さい、 $\text{BaZrO}_3\text{-SrZrO}_3$ 系(BSZ)の人工超格子の作製、およびその構造的な評価を行った。 $\text{BaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3$ と $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3$ を $\text{MgO}(001)$ 基板上に交互に積層すると、立方晶ペロブスカイトの[001]方向にエピタキシャルに成長し、SCZ系よりもかなり結晶性のよい人工超格子であった。また、人工超格子の顕微ラマン散乱スペクトルでは SrZrO_3 の振動モードが観測され、超格子構造によってピーク位置がシフトし、格子振動モードが変化することがわかった。このBSZ系においては界面での歪とプロトンダイナミクスとの関係をより定量的に議論できることが期待できる。一方、薄膜作製プロセスにおいてラジカル酸素を照射すると、低温における成膜とポストアニールによって、 BaZrO_3 、 SrZrO_3 のエピタキシャルな薄膜が作製できることを見出した。これらの膜の格子定数はバルクの値と異なり、またアニール条件によっても変化することから、エピタキシャル成長によって基板の影響を受けて歪が導入されていると考えられる。また、この結果は、エピタキシャル薄膜成長のプロセスに関する重要な情報を与えることが期待される。

②薄膜形成による構造と欠陥平衡の変化

固体酸化物燃料電池の電極として用いられる $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSCO)緻密薄膜を $(\text{Ce, Gd})\text{O}_2$ (CGO)焼結体または安定化ジルコニア(YSZ)単結晶上に形成し、酸素輸送反応過程を評価した。インピーダンス測定によって得られる界面容量を解析することによって、反応の律速過程が固/気界面、固体内拡散、固/固界面のいずれであるかを判別することができた。LSCO/YSZ系では、電極/電解質の固/固界面イオン移動が律速となり、その抵抗値は放物線則に従って増大した。これは SrZrO_3 高抵抗層が生成したためと解釈できる。界面にごく薄い(～10nm)CGO層を挿入したLSCO/CGO/YSZ系では、高抵抗層の生成がなく、固/固界面イオン移動はすみやかであり、LSCO/CGO系と同様に、気/固界面反応が律速となることがわかった。昨年度までの研究で、LSCO/CGO系ではLSCO膜中の酸素空孔濃度がバルクに比べて減少することがわかっているが、LSCO/CGO/YSZ系についても同様の現象がみられた。表面反応についての反応次数解析でも、LSCO/CGO/YSZ系とLSCO/CGO系の間には大きな差異はみられなかった。

③ガラス界面におけるイオン移動

銀カルコゲナイドガラスのナノ不均一構造を電界効果型電子顕微鏡により初めて観測した。ドメインのサイズと連結性によりパーコレーション転移を示し、電子・イオン伝導度が不連続に変化することを明らかにした。リチウムイオン伝導性ガラスを熱およびレーザー蒸着法により作成し、そのガラス構造と電極との界面反応を光学的な手段で計測する方法を開発した。

3. 研究実施体制

(1) 固体界面グループ

①研究代表者

小久見 善八 京都大学大学院工学研究科 教授

②研究項目

- ・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
- ・イオン導電体固体—固体接合界面におけるイオン移動
- ・イオン導電体固体—液体接合界面におけるイオン移動
- ・酸素ポテンシャルとイオン移動
- ・多孔性電極内のイオン移動の評価

(2) 液体界面グループ

①研究代表者

垣内 隆 京都大学大学院工学研究科 教授

②研究項目

- ・液／液界面でのイオン移動の理論的研究

(3) 酸化物界面グループ

①研究代表者

武田 保雄 三重大学工学部分子素材工学科 教授

②研究項目

- ・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
- ・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

(4) 界面構造グループ

①研究代表者

服部 武志 東北大学多元物質科学研究所 教授

②研究項目

- ・プロトン導電性の人工格子の作製と評価
- ・薄膜形成による構造と欠陥平衡の変化
- ・ガラス界面におけるイオン移動

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文（原著論文）発表

- Soon-Ki Jeong, Minoru Inaba, Yasutoshi Iriyama, Takeshi Abe, and Zempachi Ogumi, “Surface Film Formation on Graphite Negative Electrode in Lithium-Ion Batteries: AFM Study on the Effects of Co-solvent in Ethylene Carbonate-Based Solutions”, *Electrochim. Acta.*, **47**, 1975–1982 (2002).
- Soon-Ki Jeong, Minoru Inaba, Yasutoshi Iriyama, Takeshi Abe, and Zempachi Ogumi, “Electrochemical Intercalation of Lithium-Ion within Graphite from Propylene Carbonate Solutions”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **6**(1), A13–15 (2003).
- A. Mineshige, T. Yasui, N. Ohmura, M. Kobune, S. Fujii, M. Inaba and Z. Ogumi, “Oxygen chemical potential and mixed conduction in doped ceria under influence of oxygen partial pressure gradient”, *Solid State Ionics*, **152–153**, 493–498 (2002).
- D. Hobara, Y. Uno, and T. Kakiuchi, “Immobilization of horseradish peroxidase on nanometre-scale domains of binary self-assembled monolayers formed from dithiobis-N-succinimidyl propionate and 1-tetradecanethiol on Au(111)”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **3** (2001) p.3437–3441
- T. Kakiuchi, M. Chiba, N. Sezaki, and M. Nakagawa, ” Cyclic voltammetry of the transfer of anionic surfactant across the liquid-liquid interface manifests electrochemical instability”, *Electrochem. Commun.*, Vol. 4, pp. 701–704, 2002
- N. Nishi, D. Hobara, M. Yamamoto, and T. Kakiuchi, “Chain-length-dependent change in the structure of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on Au(111) probed by broad-bandwidth sum frequency generation spectroscopy”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 118, pp. 1904–1911, 2003.
- T. Kakiuchi, ” Electrochemical instability of the liquid ¥mid liquid interface in the presence of ionic surfactant adsorption”, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 536, pp. 63–69, 2002.
- T. Kakiuchi, H. Usui, D. Hobara, and M. Yamamoto, “Voltammetric properties of the reductive desorption of alkanethiol self-assembled monolayers from a metal surface”, *Langmuir*, Vol. 18, pp. 5231–5238, 2002
- D. Hobara, S. Imabayashi, T. Kakiuchi, and N. Tsujioka, ” Preferential adsorption of horse heart cytochrome c on nanometer-scale domains of a phase-separated binary self-assembled monolayer of 3-mercaptopropionic acid and 1-hexadecanethiol on Au(111)”, *Nano Lett.*, Vol. 2, pp. 1021–1025, 2002.
- T. Kakiuchi, N. Tsujioka, S. Kurita, and Y. Iwami, ” Phase-boundary

potential across the nonpolarized interface between the room-temperature molten salt and water”, *Electrochem. Commun.*, Vol. 5, pp. 159-164, 2003.

- T. Kakiuchi and N. Tsujioka, “Cyclic voltammetry of ion transfer across the polarized interface between the organic molten salt and the aqueous solution”, *Electrochem. Commun.*, Vol. 5, pp. 253-256, 2003.
- T. Kakiuchi, N. Nishi, T. Kasahara, and M. Chiba, “Regular irregularity in the transfer of anionic surfactant across the liquid/liquid interface”, *ChemPhysChem*, Vol. 4, pp. 179-185, 2003.
- N. Nishi and T. Kakiuchi, “Potential-dependent adsorption of transferring ions having asymmetric charge distribution at the 1,2-dichloroethane/water interface and its ion-transfer kinetics studied by AC-modulated voltammetry”, *Russ. J. Electrochem.*, Vol. 39, pp. 125-129, 2003.
- L. Qiu, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi and Y. Takeda, “ $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (Ln=Pr, Nd, Gd; x=0.2, 0.3) for the electrodes of solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, 158, 55-65(2003)
- A. Watanabe, “Re-examination of oxide-ion conductivity of $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{W}_2\text{O}_3$,” *Solid State Ionics: Trends in the New Millennium*, pp.523-528 Edited by B.V.R. Chowdari et al. (2002)
- A. Watanabe, “New monoclinic compounds, $\text{Bi}_{3.24}\text{Ln}_{2}\text{W}_{10.14}$, having a pseudo-orthohexagonal cell based on a pseudo-fcc subcell in the systems $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{-W}_2\text{O}_3$ (Ln=La, Pr, and Nd),” *J. Solid State Chem.*, **169**, 60 (2002)
- J. Kawamura, N. Kuwata, Y. Nakamura, T. Erata and T. Hattori, “Evidence of multisite exchange in AgI-AgPO_4 glasses: ^{109}Ag NMR hole-burning spectra”, *Solid State Ionics*, 154-155 (2002) 183-188.
- O. Kamishima, H. Koyama, R. Takahashi, Y. Abe, T. Sato and T. Hattori, “Raman study on symmetry analysis in NdGaO_3 ”, *J. Phys. Condes. Matter* 14, (15) (2002) 3905-3919.
- T. Kawada, J. Suzuki, M. Sase, A. Kaimai, K. Yashiro, Y. Nigara, J. Mizusaki, K. Kawamura, H. Yugami, “Determination of Oxygen Vacancy Concentration in a Thin Film of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ by an Electrochemical Method”, *J. Electrochem. Soc.* 149(7), E252-E259 (2002).

(2) 特許出願

H14年度特許出願件数：0件（研究期間累積件数：4件）