

京都大学大学院工学研究科 教授

小久見 善八

「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」

研究期間：平成10年12月1日～平成15年11月30日

## 1. 研究実施の概要

### 1. 1 研究の目的

電池や燃料電池のような電気化学的エネルギー変換反応は定温で進行してカルノーの制約を受けなく、ギブス自由エネルギー基準の理論変換効率は100%となり、高い変換効率が期待できる。化石燃料を利用する場合にも、また、将来の太陽エネルギーなどの再生可能エネルギー源を使用することを考えても、エントロピー生産の最も少ない効率の高いエネルギー変換・貯蔵システムである。すなわち、一次エネルギー源がどのように変わろうとも、原理的に環境負荷の最も低減できるシステムである。

このように高い効率が期待されるシステムであるが課題も多い。その最も基本的なものは電気化学反応が電極/電解質界面で進行することに起因する。熱力学的には効率の高いシステムであるが、速度論的には問題が多い。不均一界面で進行する反応であるのでその反応のフラックスを高めるためには反応自体の速度を上げることと反応サイトである界面を増大させることが必要である。前者の界面反応については、これまで、界面電子移動の視点から研究が進められてきたが、界面におけるイオン移動に着目した研究は殆どなされていない。しかし、電子移動と対になって進行するこのイオン移動は電子移動に比べて遅い場合が予測される。実際のリチウム二次電池システムなどではこの界面反応の遅れが明白な問題となつてこなかったのは、後者の反応サイトを増やす努力の成果によって反応面積が著しく大きくされてきたことと、反応速度を反映する出力密度よりも熱力学的特性を反映するエネルギー密度の方が重視されてきたからである。しかし、今後出力密度が重要視されるようになると、界面反応の遅れが全体の出力を律するようになる。

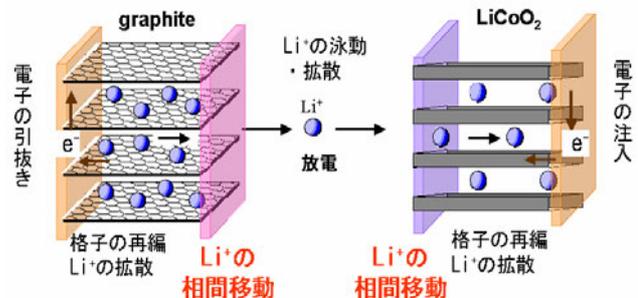


図 1.1 リチウムイオン電池の放電反応

本研究では、リチウムイオン電池の起電反応を図1.1に示すように $\text{Li}^+$ イオンの電極相と電解質相の相間を横切る「界面イオン移動」反応として捉え、この反応を速度論的に解析し、その律速段階を明らかにすることを目指した。一方、燃料電池では固体酸化物形燃料電池(SOFC)の混合導電体電極の反応を図1.2に示すように電子移動とイオン移動とに分離して反応の律速段階を解明すると共に、固体高分子形燃料電池

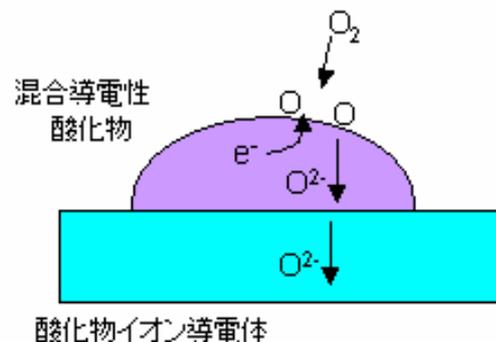


図 1.2 固体酸化物形燃料電池の空気極の反応

(PEFC) では、反応が起こる電極相、電解質相、気相の三相界面を構成するNafion塗布層（電解質相）のイオン移動に焦点を当てた。

界面イオン移動に関する研究はこれまで極めて限られているので、リチウム二次電池や燃料電池の性能の飛躍的向上を図るための開発指針を提案すると共に、基礎的なモデル実験や理論的検討を並行して進め、界面イオン移動に関する基礎化学の発展に寄与することも目指した。この目標を達成するために固体／液体界面におけるイオン移動、固体／固体界面におけるイオン移動、界面構造、液体／液体界面におけるイオン移動の4グループを構成し、これらのグループが、相互に密な連携の下に分担して研究を進めた。主な成果は次の通りである。

## 1. 2 研究の成果

### (i) 固体／液体界面グループ

固体／液体界面グループではリチウムイオン電池の界面イオン移動の問題を世界で初めて取りあげ、固体電極／有機液体電解質界面の界面 $\text{Li}^+$ イオン移動ではその活性化エネルギーが約60 kJ/mol、固体電極／ポリマー電解質界面では約90 kJ/molと大きく、これが電池反応の中で最も遅い過程であることを明らかにした。さらに、 $\text{Ag}^+$ イオン導電性の固体電解質／ガラス電解質界面を模擬的に構成し、その界面 $\text{Ag}^+$ イオン移動の活性化エネルギーが固体内 $\text{Ag}^+$ イオン移動の値と同程度であることを見出し、リチウムイオン電池でも固体活物質表面をガラス電解質を用いて界面修飾することによって界面 $\text{Li}^+$ イオン移動を促進できることを見出した。また、理論計算を併用して界面 $\text{Li}^+$ イオン移動障壁が脱溶媒和過程であることを明らかにした。これらの成果は、ハイブリッド自動車などのハイレート用途のリチウム二次電池を開発する上で、電池の内部抵抗を低減させるためのガイドラインとなる。

Nafion薄膜に沿ったプロトン移動に関する研究では、サブミクロンの厚さのNafion層ではバルクNafionの示すプロトン移動とは異なる挙動が現れることを見出した。この成果は、PEFCの高性能化・高寿命化を図る上で重要なポイントとなる。

### (ii) 固体／固体界面グループ

固体／固体界面グループでは、SOFCの酸素還元反応を取りあげ、混合導電体酸化物を電極とし、CaO或いは $\text{Gd}_2\text{O}_3$ をドープした $\text{CeO}_2$ を電解質にした界面を構成し、その電子移動とイオン移動を詳細に解析し、混合導電体電極／固体電解質界面の酸化物イオン移動は速く、混合導電体電極表面における表面反応が律速過程であることを明らかにした。これは、上の固体／ガラス電解質界面の界面イオン移動の活性化障壁が低いという結果と一致している。また、この表面反応の律速過程が酸素ポテンシャルに影響される

ことを見出した。これらの成果はSOFCの電極反応を活性化する方策と電極設計の指針となる。

### (iii) 界面構造グループ

界面構造グループでは、上記二つのグループの界面の構成に協力すると共に、薄膜作製による界面構造に関する基礎的知見を得た。格子歪を制御したプロトン導電性人工格子を作製し、界面で起こる格子歪により酸素位置を変化させて高速プロトン導電性の発現が期待できる界面を人工的に作製した。また、 $\text{Ag}^+$ イオン導電性ガラス界面を横切る界面 $\text{Ag}^+$ イオン移動を磁気的手法を用いて計測する手法を開発した。更に、 $\text{Li}^+$ イオン導電性ガラスとリチウム金属との界面反応を光学的な手法により計測することに成功した。これらは、電極／電解質界面の構成のための基本的な指針を示している。

### (iv) 液体／液体界面グループ

液体／液体界面グループでは、液液界面で起こる界面イオン移動の理論的な考察を進め、液体／液体界面と固体／液体界面で起こる界面イオン移動の相互比較を行った。ニトロベンゼン(NB)相と水相の界面イオン移動が拡散律速で進むことを明らかにし、分子動力学計算から、水和 $\text{Cl}^-$ がNB相へ移動するときの過程は先ず水和 $\text{Cl}^-$ がNB相に移ることを見出した。これは固体の関与する界面イオン移動とは様子が異なることを示し、固体中へのイオン移動には脱溶媒和過程を考慮しなければならないことを支持しており、上の固体／液体界面の界面イオン移動における脱溶媒和の重要性を支持している。また、イオン性液体と水溶液界面についても、その界面イオン移動を基礎的に検討し、イオン性液体の疎水性が界面分極に大きな影響を与えることを見出した。

## 1. 3 本研究成果の今後の展望

本研究で得られた成果は、今後問題となることが予測される電気化学的エネルギー変換デバイスにおける界面イオン移動の遅れについて、その速度決定因子を明らかにし、これを克服するための界面設計指針を提案することができた。ハイブリッド自動車用などのハイレートが要求されるリチウムイオン電池の開発や高出力密度燃料電池の研究開発に活かされていくと考える。

本研究を進める時点で認識されていたことであるが、イオンチャンネルのような生体膜現象の多くが界面イオン移動と密接に関係しており、今後この分野と連携を深めることによって、界面イオン移動に関する新しい学問領域が開かれると考える。

## 2. 研究構想

電気化学的エネルギー変換反応は電子移動とイオン移動が対になって進行する。例えばリチウムイオン電池の起電反応は電解質を介した正極と負極の間の界面  $\text{Li}^+$ イオン移動と電極ホスト格子の酸化還元反応である。これまで、界面を横切る電子移動については比較的研究が進んでいるが、界面イオン移動については著しく研究が遅れている。そこで、リチウムイオン電池と燃料電池を取りあげ、界面イオン移動のダイナミクスの解明とそれに基づくレート特性—出力密度—を飛躍的に向上させるための開発指針を得ることを目標にした。

界面イオン移動現象はイオンチャンネルなど生体内現象にも深く関係しているが、電気化学的エネルギー変換とは対象が異なるので本研究からは除外した。

界面イオン移動についてはこれまであまり注目されてこなく、基礎的知見の蓄積も少ない。とくに、エネルギー変換の立場からの研究は皆無といってよい。そこで、ここでは界面イオン移動に関する基礎的知見を得ると共に、リチウムイオン電池、燃料電池の高出力化のための開発指針を提案することを目指した。

現在市販されている小型民生用リチウムイオン電池では、正極、負極ともに数 $\mu\text{m}$  から 20  $\mu\text{m}$  程度の大きさの粒子状の活物質を用いて構成される合剤電極を集電体に塗布して用いられている。したがって、この電池の電極は図 2.1 に模式的に示した多孔性電極となっている。簡単に示すと、界面反応を詳しく示すと図 2.2 のように、擬三次元的に広がった多孔性電極の活物質と電解質の界面全体で電池反応が進行する。すなわち、幾何面積に比べると 3000 から 10000 倍の有効面積を持っている。したがって、

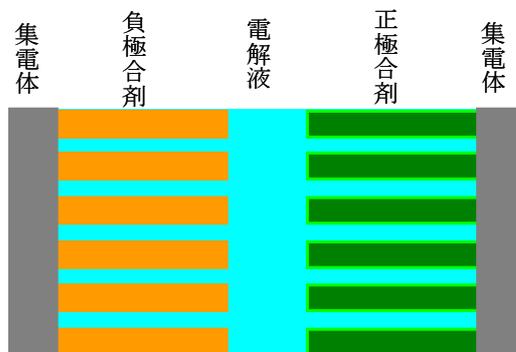


図2.1 リチウムイオン電池の合剤電極

界面における反応の遅れがあからさまに問題となることはない。このような背景から、現状ではエネルギー密度を高めることに目が向けられている。しかし今後、ハイブリッド車のような高出力特性が求められる用途の電池では、合剤内のオーム損が大きくなるので合剤層の厚さを大きくすることが

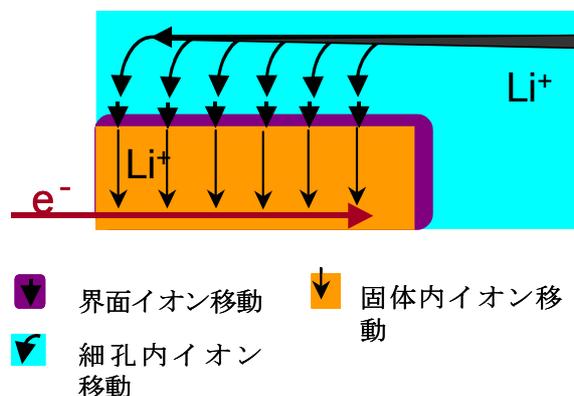


図 2.2 リチウムイオン電池の界面イオン移動

できない。すなわち、合剤厚さを現在の 50~100  $\mu\text{m}$  から 10~20  $\mu\text{m}$  と薄くしなければならなくなる。このような薄層電池では電極-電解質の界面ラフネスファクターが著しく小さくなり、実効界面面積が小さくなって界面反応の遅れが問題となることは明らかである。この界面反応は複雑な反応ステップから構成されている。従って、この反応ステップの中で最も反応速度が遅いステップを特定し、その反応ステップが遅くなる原因を解明すれば、界面反応の速度を飛躍的に向上させるための指針を得ることができる。

このような背景のもと、リチウム二次電池や燃料電池の出力を規制する界面反応の速度を飛躍的に向上させるための指針を得ることを目指した。そのため、リチウムイオン電池の高出力化を中心とする界面イオン移動のダイナミクスを解明する固体/液体界面グループと、SOFC の高出力化をおもに取りあげる固体/固体界面グループの二つのサブグループを設けた。さらに、界面イオン移動に関して、液体/液体界面におけるイオン移動の研究が進んでいるので、その成果を高出力化に活用することを目指した液体/液体界面グループ、また、対象とする界面の設計と構造を明らかにして高出力化のグループにフィードバックすることを目指した界面構造グループの二つのサブグループを設けた。研究の進捗に応じて、サブグループの構成を柔軟に変更すると共に、メンバーの交代なども適宜行った。

これら 4 つのサブグループは定期的に全体会議を開くと共に、相互訪問、学会等の機会に密接な意見交換を行い、グループ全体の知見の共有に務めた。また、セミナーやシンポジウムを開催して成果の公表を行った。

### 3. 研究成果

#### 3. 1 固体／液体界面グループ

電気化学的エネルギー変換は熱サイクルを含まないので理論効率がよく、また、環境負荷物質の排出も極めて少なく、静かであり、次世代のエネルギー変換システムとして注目を集めている。中でも、固体高分子形燃料電池（PEFC）、あるいは、固体酸化物形燃料電池（SOFC）やリチウム二次電池は自動車の駆動源、あるいは、ハイブリッド電源、超分散型電源として研究開発が精力的に進められている。これらのデバイスが高入出力を要求される用途に実用的に用いられるためにはさらなる高性能化、とりわけ、高出力化が必要である。これには、電気化学的エネルギー変換反応の各反応過程をそれぞれ高速で進行させることが必須である。それぞれのデバイスのなかで進行する一連の反応の中の律速過程を明確にし、この律速過程の反応速度を高速化することが必要である。電気化学的エネルギー変換デバイスに関する基礎研究はこれまで界面電子移動、電解質材料のイオン導電性、固相反応などが主な対象となってきた。しかし、電気化学的エネルギー変換反応における電子移動には必ずイオンの移動が伴う。実際のデバイスではこのイオン移動が問題となる場合が多い。しかし、それを中心に捉えた研究は限られてきた。一般的に電子に比べて大きなイオンの移動は遅く、その過程が律速となることが考えられる。そこで、リチウム二次電池及びPEFCを対象に、界面イオン移動が反応速度に与える影響を明らかにした研究成果を以下に述べる。

##### 3.1.1 リチウム二次電池の反応

1991年にリチウムイオン電池の市販が開始されて以来、この高性能二次電池はポータブル電子機器の電源として不可欠のものとなり、情報化社会を影で支えている。このリチウムイオン電池はその材料が多様性に富み、高エネルギー密度化に対する強い要請に応えて次々と進歩を遂げ、従来の二次電池に対するイメージを塗り替えるような高いエネルギー密度が達成されている。この電池は、ポータブル電子・電気機器の電源としてだけでなく、環境・資源の問題の解決にも大きな期待がもたれている。地球温暖化の大きな要因といわれ、また、枯渇が心配される化石燃料の消費を抑制するためには当面これら資源に依存しながらその総合エネルギー利用効率を向上させることが最も現実的な方策となっている。資源消費と環境負荷の飛躍的低減を目指したハイブリッド車の商用ベースでの導入がなされて5年になる。燃料消費を1/2以下にすることが可能なハイブリッド車はその大きなメリットにも拘わらず、大規模な普及とまでいっていない。これにはいくつかの技術的な課題が十分に解決していないからである。その課題の一つが、二次電池の性能とコストである。

図 3.1.1 に示すように、リチウムイオン電池の反応は、電池を構成する正極、負極と電解質の各相に存在するリチウムイオンが正極活物質相と負極活物質相の間を電解質相を介して移動する反応である。Li<sup>+</sup>イオンがこの相間を横切る反応によって負極にグラファイト、正極に Li<sub>(1-x)</sub>CoO<sub>2</sub> を用いた電池系では約 4 V の起電力が得られる。これは熱力学的には

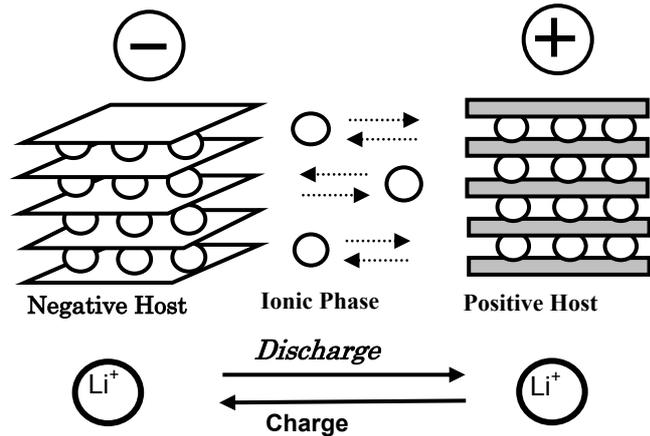


図 3.1.1 リチウムイオン電池の反応

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{\text{Li}^+} &= \mu_{\text{Li}^+} = \mu_{\text{Li}^+} & (1) \\ \bar{\mu}_{\text{Li}^+} &= \mu_{\text{Li}^+} + zF\phi & (2) \end{aligned}$$

で示されるように、各相の Li<sup>+</sup> の化学ポテンシャル  $\mu_{\text{Li}^+}$  の差が両極の内部電位差  $\phi$  を与えるためである。上の電池系では、放電反応は負極グラファイトから電解質相を経由した正極 Li<sub>(1-x)</sub>CoO<sub>2</sub> 中への Li<sup>+</sup>イオンの移動であり、充電反応はその逆に正極 Li<sub>(1-x)</sub>CoO<sub>2</sub> から負極グラファイト中への Li<sup>+</sup>イオンの移動である。この移動には Li<sup>+</sup>イオンの正極／電解質、負極／電解質の界面を横切る移動が必須である。

リチウムイオン電池の反応を放電を例にとって詳細に見ると図 3.1.2 のようになる。電極／電解質界面を横切る Li<sup>+</sup>イオンの移動が、負極、正極活物質材料の固相における酸化還元反応、すなわち、活物質ホスト格子と集電体

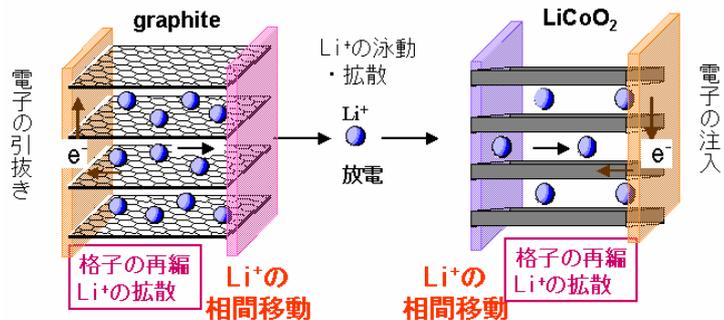


図 3.1.2 リチウムイオン電池の放電反応

との間の電子授受と対になって進行する。この酸化還元反応が電気的中性を保ちながら活物質全体に伝搬していくために電子と Li<sup>+</sup>イオンがホスト格子中を移動する。イオンや電子の出入りがあると、活物質ホスト材料を構成する原子の価数が変化して、それに伴う格子の再配列が進行する。この反応ステップをまとめると、表 3.1.1 のようになる。リチウムイオン電池の起電反応の速度を速くして入出力特性を向上させるためには、全体の反応を規制する律速段階を明らかにし、その速度の向上を図ることが必要である。

表 3.1.1 リチウムイオン電池の酸化物正極における反応ステップ

1. 電解質中の  $\text{Li}^+$  の移動(イオン導電率) :  $i_{\sigma\text{Li}}$
2. 電解質/酸化物界面  $\text{Li}^+$  のイオン移動 :  $PT_{\sigma\text{Li}}$
3. 酸化物中の  $\text{Li}^+$  の移動 (酸化物のイオン導電率) :  $sD_{\text{Li}^+} (i_{\sigma\text{Ox}})$
4. 酸化物の格子の再配列 :  $RO_{\sigma\text{Lat}}$
5. 酸化物中の電子の移動(酸化物の電子導電率) :  $e_{\sigma\text{Ox}}$
6. 酸化物/金属集電体界面の電子移動 :  $e/e_{\sigma\text{CT}}$

現在実用化されているリチウム二次電池は炭素材料を負極に、層状酸化物  $\text{LiCo}(\text{Ni})\text{O}_2$  を正極に用いるリチウムイオン電池であり、今後も大型高性能電池の中ではこのようなイオン電池が主流となると予想される。リチウム二次電池に関する研究・開発は、電極と電解質材料を中心とする新規材料の探索とその構造精密化、製造技術の改善による高性能化がこれまで中心となってきた。これらに比べて、電池のなかで進行する反応自体を取りあげ、それを詳細に検討しようとする研究は少ない。リチウムイオン電池の更なる高性能化のためには、材料開発と並んで、その反応の厳密な把握が不可欠であり、またこれは新材料開発のための指針に繋がる。

(i)  $\text{LiCoO}_2$  正極の系における界面  $\text{Li}^+$  イオン移動

リチウムイオン電池の電極は一般に図 3.1.3 に示すように、活物質粉末、導電助剤、粘結剤を混練した後、電解質を含浸させた合剤として構成されている。この合剤の中で電極反応の活性点は電解質と活物質の界面に限られる。この界面は電子移動の場合に比較してより厳密な原子レベルでの接合が要求される。現行のリチウムイオン電池の活物質は層状化合物であるため、その活性点である結晶端面がその凹凸に応じて電解質と接触を保つことが必要である。

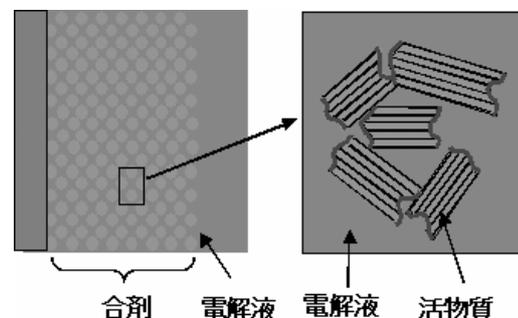


図 3.1.3 リチウムイオン電池の合剤電極と活性点

リチウムイオン電池における一連の反応ステップを分離して考えるために、良質の薄膜をレーザーアブレーション法(PLD)で作製し、これを用いて反応を基礎的に調べた。薄膜電極とすることによって、合剤電極に起因する導電剤、合剤内電位分布、合剤内イオン移動の遅れ、活物質内のイオン移動パスの不均一、などの問題を回避でき、界面イオン移動、格子の再配列の問題に絞って考察することができる。

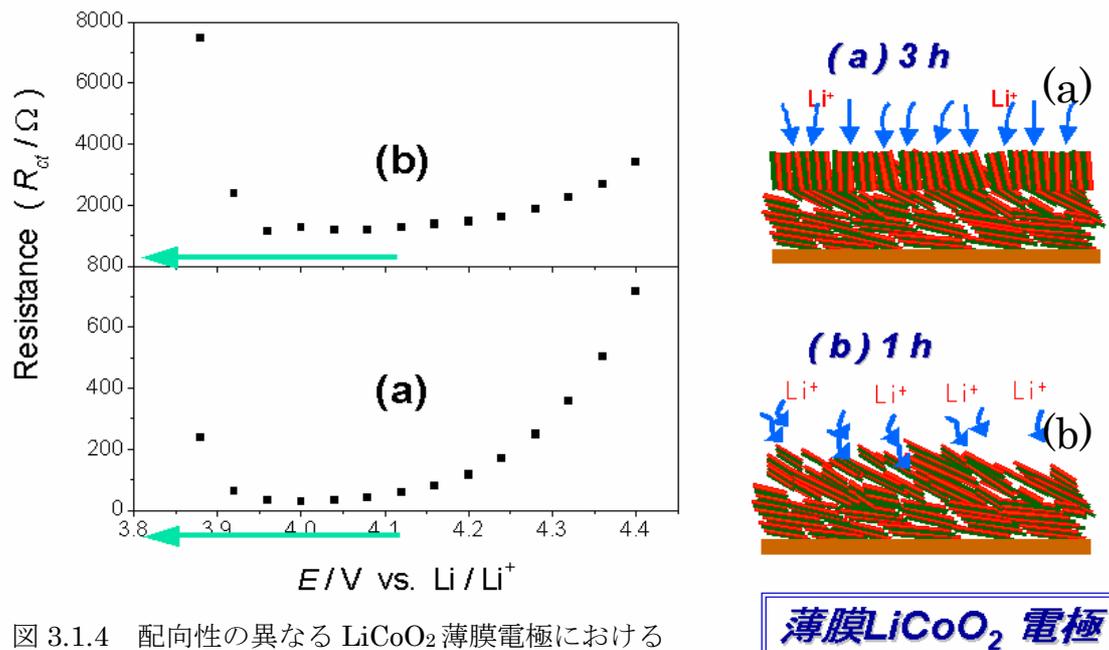


図 3.1.4 配向性の異なる LiCoO<sub>2</sub> 薄膜電極における界面 Li<sup>+</sup>イオン移動のインピーダンス

LiCoO<sub>2</sub> 薄膜電極の表面の配向性を制御し LiCoO<sub>2</sub> 薄膜電極/有機液体電解質界面の界面 Li<sup>+</sup>イオン移動のインピーダンスを AC インピーダンス法で測定した結果、図 3.1.4 に示されるように、界面 Li<sup>+</sup>イオン移動のインピーダンスは電位に依存する。充放電反応の殆ど進行しない 3.9 V 未満の電位ではインピーダンスが大きく、一方、3.9 V 以上の充放電反応活性電位域ではインピーダンスが低くなる。また、4.2 V 以上の電位ではインピーダンスの不可逆な増大が認められた。さらに、活性点である結晶端面が電解質に多く露出した電極（図 3.1.4(a)）のほうがインピーダンスが小さいことがわかり、端面が活性点であることが確認される。さらに、このインピーダンスは電解質中のリチウム塩濃度に依存した。

LiCoO<sub>2</sub> 薄膜電極/ゲルポリマー電解質界面、LiCoO<sub>2</sub> 合剤電極/ゲルポリマー電解質界面の界面 Li<sup>+</sup>イオン移動のインピーダンスを測定した。図 3.1.5 に示すように、薄膜電極/ポリマー電解質界面では有機液体電解質に比べて界面の接触面積が減少して活

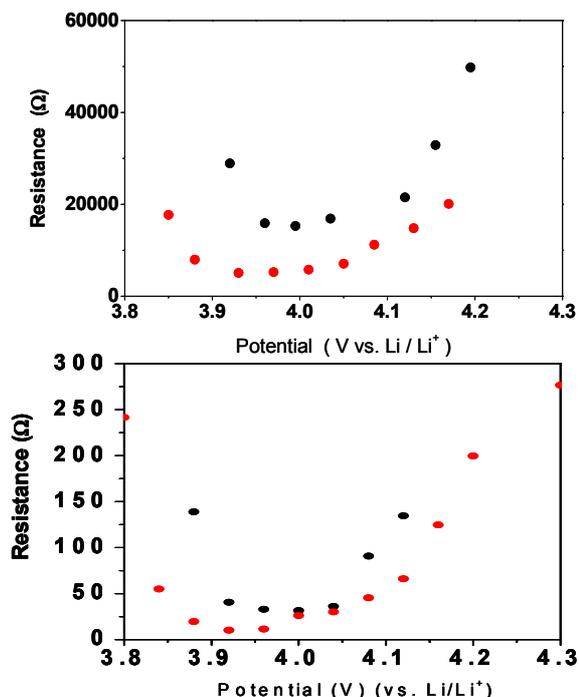


図 3.1.5 LiCoO<sub>2</sub> 電極/ゲルポリマー電解質の界面 Li<sup>+</sup>イオン移動のインピーダンス。(a)薄膜電極、(b)合剤電極

- PVdF + PEGDME LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>
- PVdF + PEGDME LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)

性点が少なくなるので界面インピーダンスが大きくなる。一方、合剤電極を用いると、界面の接触面積が大きくなるので界面インピーダンスが小さくなり、界面 Li<sup>+</sup>イオン移動速度を向上させることができる。

市販のリチウムイオン電池の内部抵抗は 50 mΩ程度である。これと比較すると図 3.1.4 の結果はインピーダンスが大きすぎるように感じられる。しかし、粒径 10 μm 程度の活物質を用いると電極の活性面のラフネスファクターは 3000~10000 程度と計算され、これを考慮すると図 3.1.4 の結果から 10 mΩ程度となり、市販電池の内部抵抗と比較して妥当な値となる。

### (ii) 格子の再配列の起こらないモデル系での界面イオン移動

上の LiCoO<sub>2</sub> 電極の系では Li<sup>+</sup>イオンの挿入・脱離に伴って LiCoO<sub>2</sub> 電極の相変化、すなわち格子の再配列が進行する。界面 Li<sup>+</sup>イオン移動速度に対して格子の再配列の速度が影響を与えることが懸念される。そこで、この格子の再配列を伴わない電解質/電解質界面における界面 Li<sup>+</sup>イオン移動について検討した。Li<sup>+</sup>イオン導電性酸

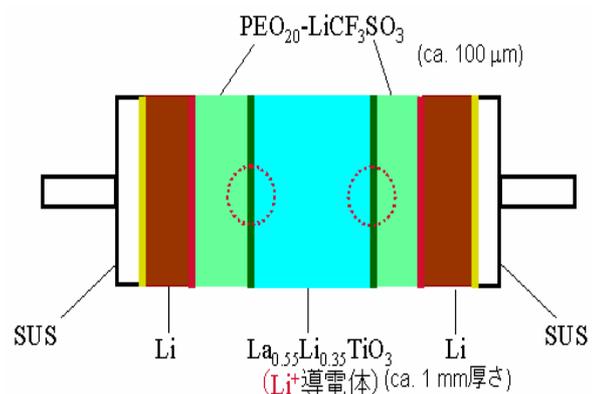


図 3.1.6 電解質/電解質界面の構成

化物である La<sub>0.55</sub>Li<sub>0.35</sub>TiO<sub>3</sub> (LLT) と LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> ポリエチレンオキシド (PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) とで図 3.1.6 に示す対称セルを構成し、リチウム金属を電極として LLT と PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 界面の界面 Li<sup>+</sup>イオン移動の速度を AC インピーダンス法で評

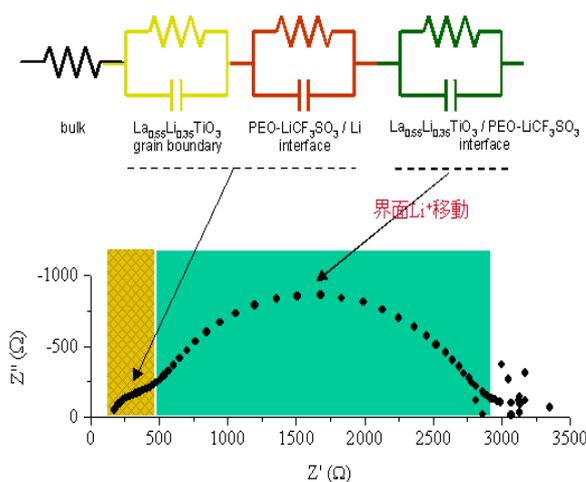


図 3.1.7 インピーダンスの帰属

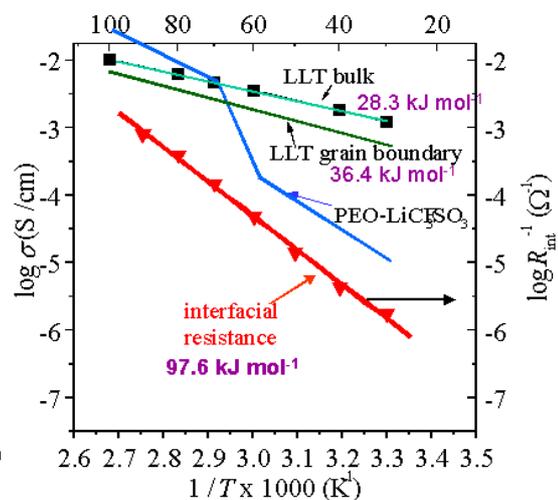


図 3.1.8 図 3.1.6 のセルの導電率

価した。その結果、図 3.1.7 に示すようなインピーダンススペクトルが得られた。Li/PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 界面の界面 Li<sup>+</sup>イオン移動、PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> ならびに LLT のバルクのイオン移動のインピーダンスを独立に測定した結果から、図 3.1.7 に示す二つの半円弧は図のように帰属され、LLT/PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 界面 Li<sup>+</sup>イオン移動の抵抗が非常に大きいことが明らかとなった。また、それぞれの電解質のバルクの導電率と界面 Li<sup>+</sup>イオン移動の導電率を調べたところ、図 3.1.8 に示す結果が得られた。図 3.1.6 の系では界面 Li<sup>+</sup>イオン移動の導電率が最も低い。また、その過程の活性化エネルギーが大きく、界面 Li<sup>+</sup>イオン移動の活性化障壁が高いことを示している

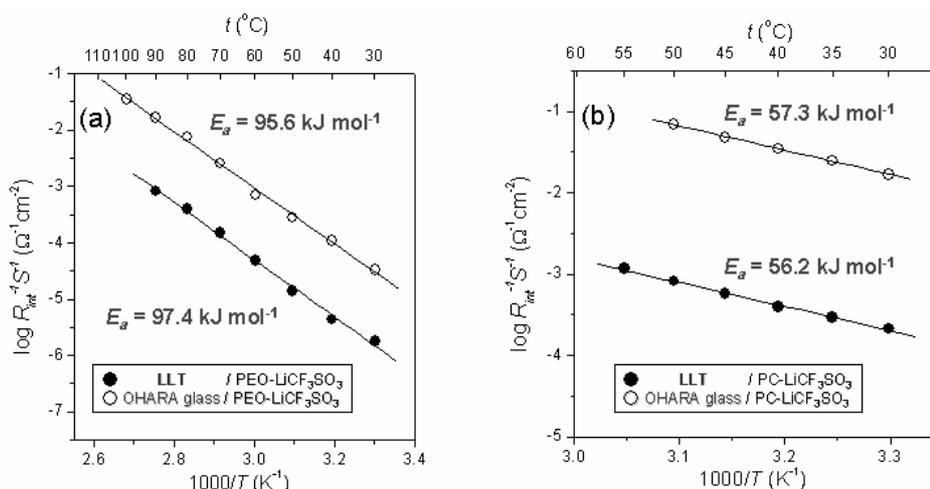


図 3.1.9 LLT、OHARA glass と PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、PC で構成した界面 Li<sup>+</sup>イオン移動の導電率

(iii) いくつかの電解質/電解質界面における界面 Li<sup>+</sup>イオン移動

上の LLT とリン酸塩系の結晶化ガラスである OHARA glass を固体電解質とし、いくつかのポリマー電解質、有機液体電解質を組み合わせて界面を構成し、その界面における界面 Li<sup>+</sup>イオン移動を調べた。

図 3.1.9 から固体電解質の種類が異なっても PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 系ポリマー電解質とプロピレンカーボネート(PC)系有機液体電解質の二つの系でそれぞれ同程度の界面 Li<sup>+</sup>イオン移動の活性化エネルギーを持ち、固体電解質/ポリマー電解質界面の方が固体電解

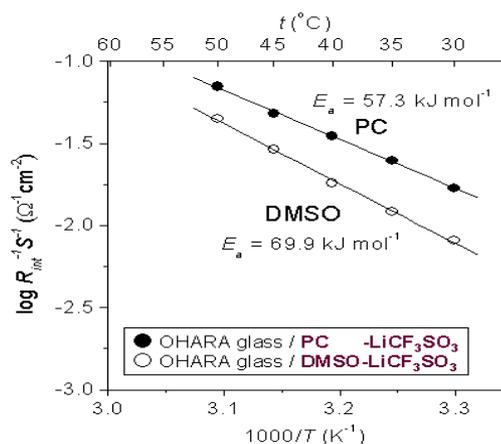


図 3.1.10 OHARA glass と DMSO および PC 電解液で構成した界面 Li<sup>+</sup>イオン移動の導電率

質／有機液体電解質界面よりも約  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  程大きな活性化エネルギーを示し、ポリマー電解質を用いた界面での界面  $\text{Li}^+$  イオン移動の方が高い活性化障壁を持つ。さらに、OHARA glass を用いて異なる有機溶媒系液体電解質との界面について検討した。図 3.1.10 に示すように  $\text{Li}^+$  イオンと相互作用の大きいジメチルスルフォキシド(DMSO)の方が PC よりも高い活性化エネルギーとなる。また、PC の代わりに PC よりも  $\text{Li}^+$  イオンと相互作用が少ないフッ素化エチレンカーボネート(FEC)を溶媒に用いると、活性化エネルギーは  $31.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  となり、活性化エネルギーが低くなる。この結果は、界面イオン移動の活性化障壁には溶媒和が密接に関係していることを示唆している。

(iv)  $\text{Na}^+$  イオン導電性固体電解質／有機液体電解質界面における界面  $\text{Na}^+$  イオン移動

界面イオン移動に対して移動イオンの溶媒和が影響するのであれば、カチオン種の影響も大きいと考えられる。図 3.1.9 に示された、活性化障壁が固体電解質の種類に依存しないという結果が  $\text{Li}^+$  以外のカチオン導電性固体電解質に対しても成立するとして、Lewis 酸性の弱い  $\text{Na}^+$  イオン導電性固体電解質である  $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.88}\text{Y}_{0.12}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  (NASICON) と有機液体電解質で界面を構成し、この界面  $\text{Na}^+$  イオン移動を界面  $\text{Li}^+$  イオン移動と比較した。その結果、溶媒との相互作用の小さい界面  $\text{Na}^+$  イオン移動の方が界面  $\text{Li}^+$  イオン移動よりも活性化障壁が低いことが明かとなった。

(v) グラファイト負極／有機液体電解質界面での界面  $\text{Li}^+$  イオン移動

リチウムイオン電池の負極にはグラファイトが一般に用いられている。上述のように、固体電解質と有機液体電解質界面の界面  $\text{Li}^+$  イオン移動には  $\text{Li}^+$  イオンと溶媒との相互作用が大きな影響を与えることが明らかとなった。そこで、グラファイト負極／有機液体電解質界面における界面  $\text{Li}^+$  イオン移動を調べた。高配向性グラファイトと  $1 \text{ M LiClO}_4/\text{エチレンカーボネート(EC)+ジエチルカーボネート(DEC) (1:1)$  の系で測定した AC インピーダンススペク

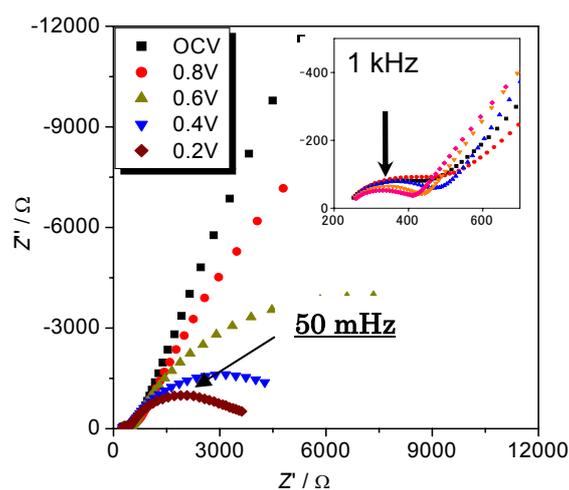


図 3.1.11 HOPG 電極のインピーダンススペクトルの電位依存性

トルを図 3.3.11 に示す。0.8 V まではブロッキング電極の挙動を示すが、 $\text{Li}^+$  イオンの挿入反応が進行する 0.6 V 以下の電位では高周波領域と低周波領域に二つの円弧が現れ

た。高周波側の円弧はグラファイト負極上に形成される安定な表面被膜 (SEI と呼ばれる。後で詳しく述べる) 成分による抵抗に対応し、低周波領域の半円が界面イオン移動抵抗に対応する。

この界面を横切る  $\text{Li}^+$  イオン移動の活性化エネルギーは  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$  程度となり (図 3.1.12)、固体電解質/有機液体電解質界面における界面  $\text{Li}^+$  イオン移動の活性化エネルギーと同程度となる。

グラファイトには多くの化学種が挿入する。また、アルカリ金属イオンは溶媒和した状態でも挿入する場合があることが知られている。溶媒にジメトキシエタン (DME) や DMSO を用いると溶媒和  $\text{Li}^+$  イオンが高い電位で挿入する。この二つの溶媒を用い有機液体電解質で構成される溶媒和  $\text{Li}^+$  イオンの界面イオン移動の導電率は  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$  程度の非常に低い値になり、脱溶媒和過程が律速になることを強く支持する。

また、グラファイトにはアニオンが挿入することも知られている。 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  アニオンの界面イオン移動の活性化エネルギーは  $33 \text{ kJ mol}^{-1}$  と  $\text{Li}^+$  イオンの界面イオン移動の場合よりも著しく低くなる。さらに、水溶液からの硫酸イオンの界面イオン移動の場合には約  $16 \text{ kJ mol}^{-1}$  と非常に低くなり、活性化障壁は殆ど問題とならない。

リチウムイオン電池のグラファイト負極への  $\text{Li}^+$  イオンの電気化学的挿入反応は図

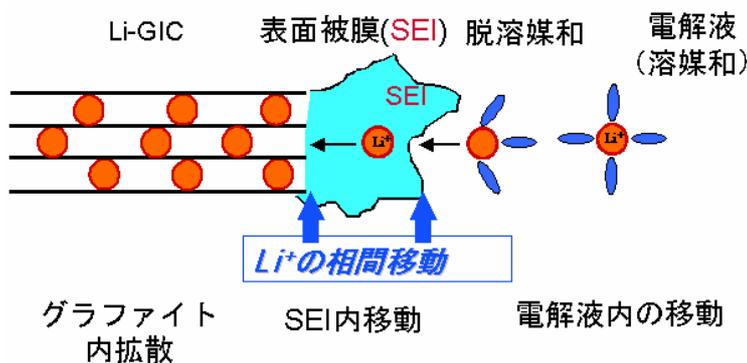


図 3.1.13 グラファイト負極への  $\text{Li}^+$  イオンの挿入反応が進行する界面の模式図

3.1.13 に示すように、グラファイト表面に SEI が生成した後で初めて可逆的に進行する。活性化障壁が SEI のどちらの面で進行するかは明らかでない。

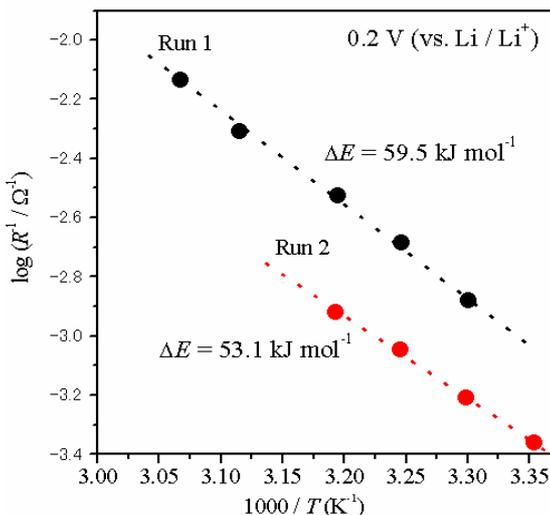


図 3.1.12 HOPG/EC+DEC 系での界面  $\text{Li}^+$  イオン移動の導電率

(vi) グラファイト負極／有機液体電解質界面での界面 Li<sup>+</sup>イオン移動の脱溶媒和エネルギー

以上の結果より、脱溶媒和過程が Li<sup>+</sup>イオンの界面移動の活性化障壁の原因となることが示されたので、いくつかの有機液体電解質の系で溶媒と Li<sup>+</sup>イオンの相互作用を計算し、測定された界面 Li<sup>+</sup>イオン移動の活性化エネルギーと比較した。第一溶媒和のエネルギーを計算し、EC+DEC (46.7 kJ mol<sup>-1</sup>)、PC(51.5 kJ mol<sup>-1</sup>)、DMSO (71.6 kJ mol<sup>-1</sup>) の三つの

solvent	$E_a$	$\Delta E_a$	$\Delta(-H)$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
EC	46.7	↓	6.6
PC	53.3		6.4
DMSO	71.6	↓	18.3
			18.5
			observed      calculated

図 3.1.14 各溶媒系での活性化エネルギーと計算された脱溶媒和エネルギーの差

溶媒系を比較した。結果を図 3.1.14 に示す。計算値と実測値を直接比較することはできないが、それぞれの系を相互に比較した差はよい一致を示した。従って、理論計算からも脱溶媒和過程が律速であることが示された。

### 3. 1. 2 界面 Li<sup>+</sup>イオン移動に伴う格子の再配列

リチウムイオン電池の活物質への Li<sup>+</sup>イオンの挿入脱離はホスト格子の酸化還元反応と対になって進行する。この酸化還元反応による原子の価数変化が引き起こす格子の再配列—ホスト固体の相変化—の速度を評価した。

Li<sup>+</sup>イオンが不可逆に挿入し、それによって引き起こされる層間の拡大が大きい層状酸化物である  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> を選び、Li<sup>+</sup>イオンの挿入に伴う層間隔の変化を調べた。

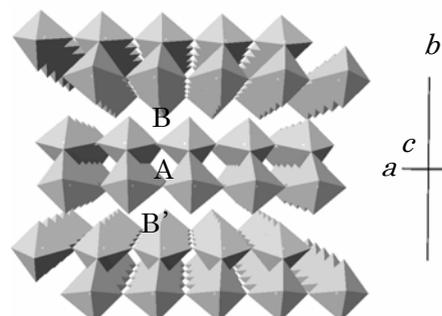


図 3.1.15  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> の結晶構

$\alpha$ -MoO<sub>3</sub> は *b* 軸方向に積層した 3.1.15 に示す結晶構造をとり、約 2.8 V で層間 A に Li<sup>+</sup>イオンが挿入されると同時に層間 B と B' が 6.9 Å から約 7.8 Å に広がる。Li<sub>0.25</sub>MoO<sub>3</sub> の組成までこの Li<sup>+</sup>イオンの挿入が不可逆に進行する。この変化を X 線回折で追跡すると、母相の積層方向のコヒーレント長は変化しないが、Li<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub> (0 < x < 0.25) の相のコヒーレント長が Li<sup>+</sup>イオンの挿入とともに長くなることが観察された。また、Li<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub> (0 < x < 0.25) の相が積層方向へランダムに存在することがわかった。

さらにこの Li<sup>+</sup>イオン挿入過程を透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いてナノスケールで調べた。Li<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub> (0 < x < 0.25) の TEM 像を図 3.1.16 に示す。A では左斜め上から右下の方向に (020) 面の格子像が認められるが、青線で囲った部分では、6.9 Å の層のみが認

められる（未反応領域）のに対して、赤線で囲った部分では、 $6.9\text{\AA}$ と  $7.8\text{\AA}$ の層が共存（反応領域）している。赤線で囲んだ部分の拡大図をBに示す。 $6.9\text{\AA}$ の層の積層方向に、 $7.8\text{\AA}$ の層がランダムに分布している様子が認められた。X線回折の結果から考えると、この図が一部の特異的な領域を示しているのではなく、系全体がこの機構に従って反応することがわかる。また、 $7.8\text{\AA}$ の層が電極と電解質の界面から層方向へ優先的に伸びている。

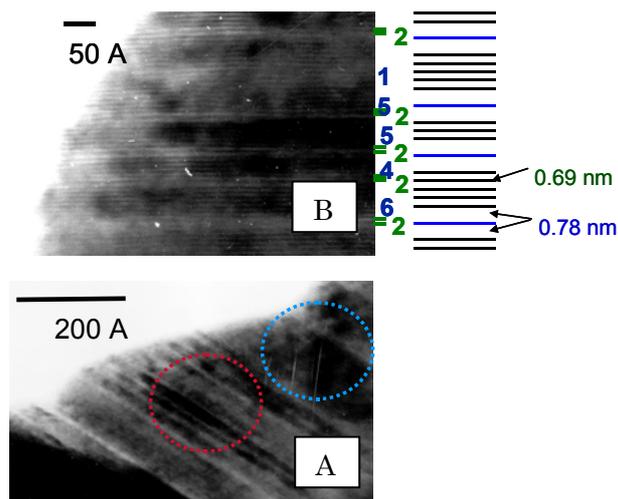


図 3.1.16  $\alpha\text{-MoO}_3$  へ  $\text{Li}^+$ イオンを挿入した  $\text{Li}_x\text{MoO}_3(x\sim 0.1)$ の TEM 像

これは、 $\alpha\text{-MoO}_3$ 中の  $\text{Li}^+$ イオンの移動、及び $\alpha\text{-MoO}_3$ の格子の再配列がいずれも高速に進行することを示している。すなわち、 $\text{Li}^+$ イオンの挿入に伴う $\alpha\text{-MoO}_3$ の格子の再配列は非常に速いことがわかる。

ここで示されたように、 $\alpha\text{-MoO}_3$ への  $\text{Li}^+$ イオンの挿入に伴う相変化は非常に速い。固体の相変化はマルテンサイト変態のように非常に速い場合も知られているが、一方で非常に遅い場合も多い。リチウムイオン電池の活物質に利用される固体は相変化の速度が速いものに限定されると考えられる。すなわち、数多くある酸化物の中で、 $\text{Li}^+$ イオンの挿入・脱離に伴う相変化が可逆的に速く進むものだけが活物質となるということが言える。これは、新規活物質を探索する上で極めて重要な指針である。

### 3. 1. 4 グラファイト負極／有機液体電解質界面で形成される SEI の生成

上述のように、リチウムイオン電池のグラファイト負極では $\text{Li}^+$ イオンの挿入反応が起こる前にSEIと言われる安定な表面皮膜が生成する。このSEIは $\text{Li}^+$ イオンの界面イオン移動に影響を与えると考えられるのでその生成機構を原子間力顕微鏡(AFM)を用いてを明らかにした。

グラファイト負極の表面形態変化をその場電気化学AFMで観察した。試料には劈開したHOPGを用いた。AFM観察はコンタクト・モードで行い、酸素、水を除いた露点 $-60^\circ\text{C}$ 以下のアルゴングローブボックス中で行った。

まず市販のリチウム二次電池に用いられているEC系有機液体電解質中でのSEIの形成機構を明らかにするために、EC系有機液体電解質中でのサイクリックボルタンメトリー (CV) を行い、これに伴う表面形態変化を観察した。図3.1.17(a)に  $1\text{ M LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$ 中でのHOPG劈開面のサイクリックボルタモグラムを示す。1.0、0.8、

0.5 Vに還元ピークが、また大きな還元電流が0.3 V以下の電位領域で観察された。これらのピークは溶媒分解とSEI形成に関連すると考えられる。

このCV測定と同時にAFMにより観察した表面形態変化を図3.1.17 (b)から(f)に示す。これらの表面形態変化から、グラファイト負極におけるSEI形成は2つの異なる過程からなることがわかった。一つは1 Vよりわずかに卑な電位領域で起こる溶媒和Li<sup>+</sup>イオンの挿入反応と、その溶媒和Li<sup>+</sup>イオンのグラファイト層間での分解反応である。図3.1.17 (d)の下部に観察される複雑な形態の模様は各々1-2 nmの高さの原子レベルで平坦な表面が互いに重なり合った構造を持ち、これは溶媒和Li<sup>+</sup>イオンが層間に挿入してできた構造であると考えられる。0.8 V付近から高さは20~100 nmの隆起構造が現れ、これらはグラファイト層間に挿入された溶媒和Li<sup>+</sup>イオンが分解し、層間で凝集してできた構造であると考えられる。もう一つの過程は、さらに低電位でのグラファイト表面における直接的な溶媒分解反応である。0.65 Vより卑な電位で測定した図3.1.17 (e)と(f)では劈開面上に微細な粒子状堆積物が生成して様子が観察されるが、これらは表面での溶媒分解生成物と考えられる。

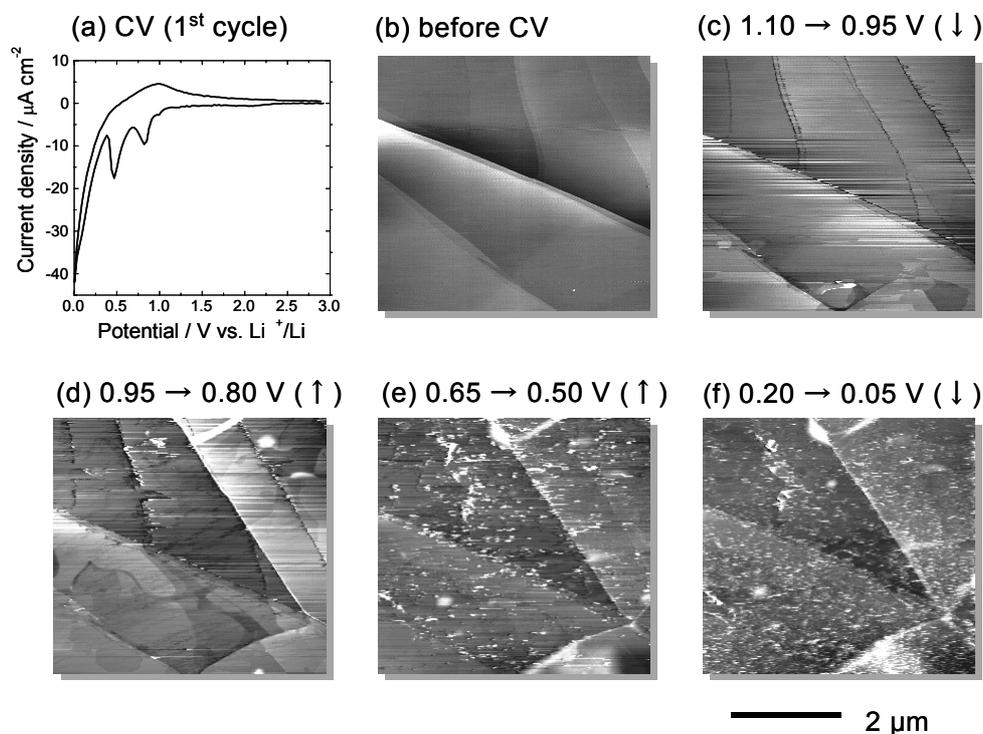


図 3.1.17 1 M LiClO<sub>4</sub>/EC+DEC 中での HOPG の CV(a) (走査速度 : 0.5 mV s<sup>-1</sup>) および HOPG 表面の AFM 像(5 x 5 μm) (b) CV 測定前, (c) 1.10-0.95 V, (d) 0.95-0.80 V, (e) 0.65-0.50 V, (f) 0.20-0.05 V.

図3.1.17で観察した領域(5 x 5  $\mu\text{m}$ )に生成した堆積物はAFM観察を繰り返すことでほぼ完全に削り取ることができる。このようにして完全に表面に生成した堆積物を削り取った後、観察領域を10 x 10  $\mu\text{m}$ に広げて観察したAFM像を図3.1.18に示す。AFM探針で削り取った領域の外側に、堆積物層が再び観察された。高さプロファイルから堆積層の厚みは40 nmであることがわかった。これらの観察結果よりEC系電解質中でグラファイト負極上に生成するSEIは二つの重要な役割を持っていることがわかる。すなわち、グラファイト端面における溶媒の共挿入、ならびに、全表面で起こる直接的溶媒分解反応を抑制する二つの働きを持つ。

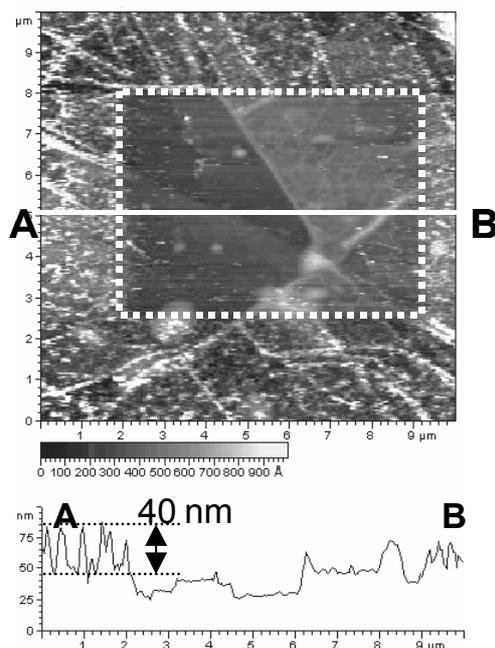


図 3.1.18 初回の CV 終了後に測定した HOPG 表面の AFM 像 (10x10 $\mu\text{m}$ )と高さプロファイル。点線で示した領域は CV 中に観察を行った領域。

EC系電解質とPC系電解質の差は図3.1.19に示すように、EC系電解質では1 V程度の高い電位で起こる溶媒和Li<sup>+</sup>イオンの挿入によるgraphen層の剥離が遅く、共挿入溶媒の還元的分解によってSEIが生成する。一方、PC系電解質の場合には溶媒和Li<sup>+</sup>イオンの挿入による歪みが大きく、graphen層の剥離が著しくて安定なSEIが生成しない。

このように、EC系電解質中では良好なSEIが得られ、グラファイト負極の充放電が可能である。ところが、PC系電解質中では電気化学的にLi<sup>+</sup>イオンを挿入・脱離できない原因を明らかにすることができた。

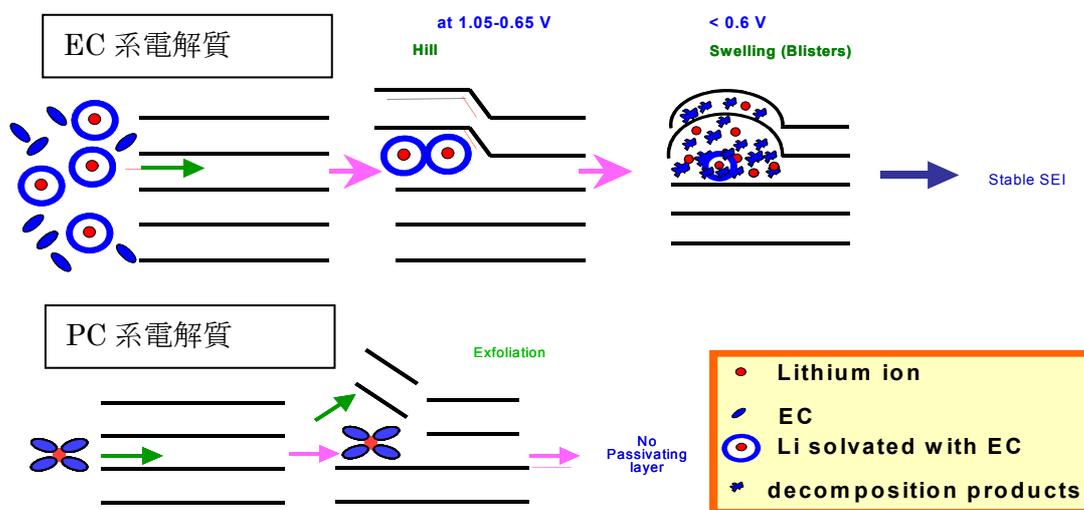


図 3.1.19 EC系電解質とPC系電解質の違い

グラファイト負極上に生成するSEIは不可逆容量、安全性などリチウムイオン電池の特性に大きな影響を及ぼし、その形成過程、形態、組成を制御することは今後さらなる高性能化のために重要な課題である。近年、グラファイト負極におけるSEIの成長は、大型リチウムイオン電池の長期繰り返し充放電時や高温保持時の容量劣化の主原因であることも示されており、SEIを制御するための溶媒系、添加物の探索は、長寿命の大型リチウムイオン電池開発にとっても一つの大きな鍵となるであろう。本研究で開発しAFM観察による解析方法は、試料表面の形態変化を有機液体電解質中でしかも電位を制御した状態で観察できるため、SEI形成の解析手段として極めて有用な情報を得ることができ、今後の様々な溶媒系、添加物の開発のための解析ツールとして有用である。

### 3. 1. 8 固体高分子形燃料電池の界面イオン移動

多孔質電極内におけるイオン移動は主として界面に沿った方向であり、とりわけガス拡散電極ではイオン移動をガス供給と両立させる必要があるため、界面に沿ったイオン移動の高速化及びイオン伝導パス形状の最適化が重要である。PEFCガス拡散電極では、内部に薄膜状電解質が形成されることにより高い電極活性を生じると考えられ、その微細構造を最適化することがさらなる性能向上に寄与すると考えられる(図3.1.20)。そこで、薄膜状電解質のイオン伝導に関する基礎的知見を得るため、PEFCの電解質であるパーフルオロスルホン酸イオノマー(PFSA)のモデル薄膜を作製し、雰囲気制御しながらイオン導電率を測定した。

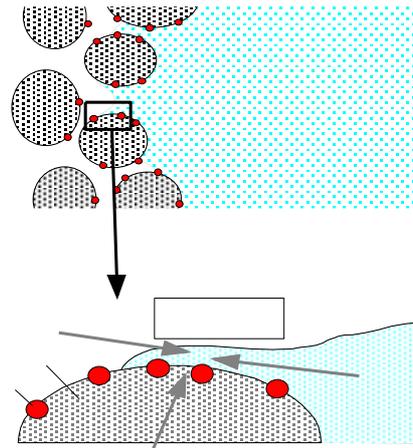


図 3.1.20 固体高分子形燃料電池における触媒層内の界面薄膜状電解質

微小電極つき石英基板上にNafion<sup>®</sup>溶液をキャストすることによりイオノマー薄膜を作製し(図3.1.21)、温度・湿度を一定の条件下でイオン導電率を測定した結果(図3.1.22)、膜厚の減少に伴い導電率が大幅に低下することが分かった。さらに、相対湿度一定の条件下、異なる温度での導電率測定の結果、膜厚の減少は単に導電率の低下をもたらすのみならず、イオン移動の活性化エネルギーが増加することを見いだした。これは、膜の界面に近い部分で物性が異なる(含水率の違いなど)こと

によるか、あるいは、膜厚の減少に伴い膜内全体にわたって性質が変化するものと考えられる。

活性化エネルギーの増加の原因を明らかにするため、薄膜の含水率に着目し、水晶振動微量天秤(QCM)上にイオノマー薄膜を作製することにより湿度と重量の関係測定した。乾燥重量に対する重量増加分の割合(含水率)が膜厚によって異なるか調べたところ、膜厚が薄いほど加湿したときの含水量が少なかった結果が得られた。イオノマーのバルクでのイオン移動は、湿度が低い(=含水率が低い)ほど活性化エネルギーが高いという結果と併せて考えると、膜厚の減少に伴い薄膜のイオン導電率の活性化エネルギーが高くなる現象は、含水率の低下によって説明されると結論した。ここで、薄膜の含水率の低下は、界面近傍の現象であるのか、薄膜の膜全体の現象であるのかは未解明であるが、界面近傍の現象であると仮定すると、その原因として、イオノマー中の疎水性骨格領域と親水性イオンクラスター領域の割合が界面近傍で平均値(バルク)と異なるのではないかと推察した。ここで、界面には、基板との

界面、空気との界面の2種の界面が存在する。イオン伝導度が膜厚の減少に伴い低下する結果(図3.1.22)は、親水性である石英基板表面を撥水化処理したものを用いても同様の結果が得られたことから、空気との界面が原因していると思われる。

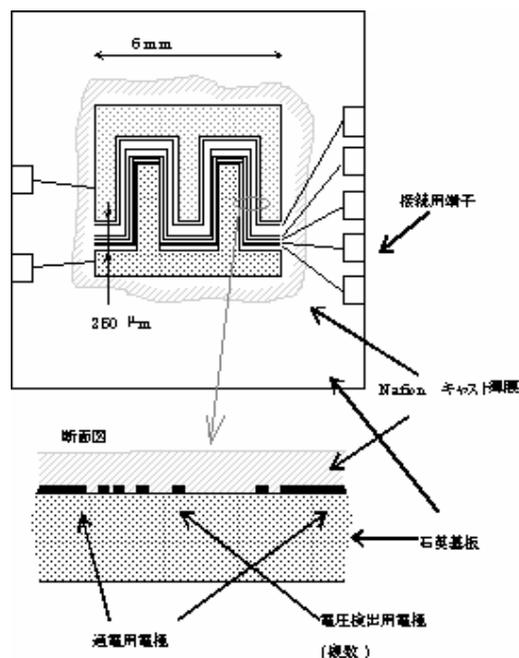


図 3.1.21 マイクロ電極を用いた4端子法による薄膜イオン導電率測定

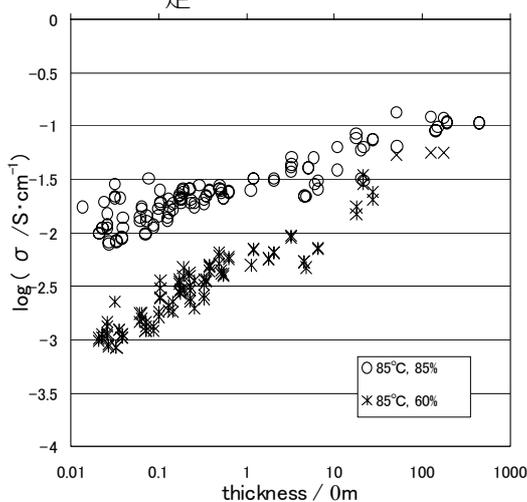


図 3.1.22 イオノマー薄膜イオン導電率の膜厚依存性

### 3. 1. 9 研究成果の今後期待される効果

リチウムイオン電池に代表されるリチウム二次電池は多様性に富み、技術集積度も高く、また、コスト削減の可能性も大きいことから、コードレス電子機器の電源のための小型電池に加えて、ハイブリッド車や電力貯蔵のような用途に向けた高性能大型の電池の大きな発展が期待される。本研究では、リチウム二次電池の高出力化を行うための反応速度を向上するための指針を与えた。この指針を活かした次世代の高出力で安全性の高いリチウムイオン電池の構成を模式的に図 3.1.23 に示す。

合剤に用いられる活物質の粒径程度の厚さの薄膜活物質層をバイポーラー膜の役割を果たす集電体薄膜の上に作製し、その上に固体の薄膜電解質を作製する。界面イオン移動を遅くしない液体電解質を充填して界面の接触を保つようにする。

直面する地球環境・資源の問題に対処するための最も有力なシステムを構築するための高性能二次電池の開発に向けた方向付けを行うことができた。この指針に従い今後基礎研究と開発製造の両者が協奏していくことを期待する。

また、固体高分子形燃料電池のガス拡散電極内の現象は、極めて複雑な系で測定や解析が難しい。これまで多くのシミュレーション研究により内部の様子 of 解明が試みられてきているが、その際の電極内イオノマーのイオン導電率は、バルクのそれを代入して用いられている。本研究の結果は、電極内のイオノマーのイオン導電率は、想定されているよりも低いことを示唆しており、シミュレーションによる電極構造の最適化の結果を、よりイオノマー含量の多い側へとシフトさせることになる。また、イオン導電率に膜厚依存性があることに対応した最適構造、すなわち、

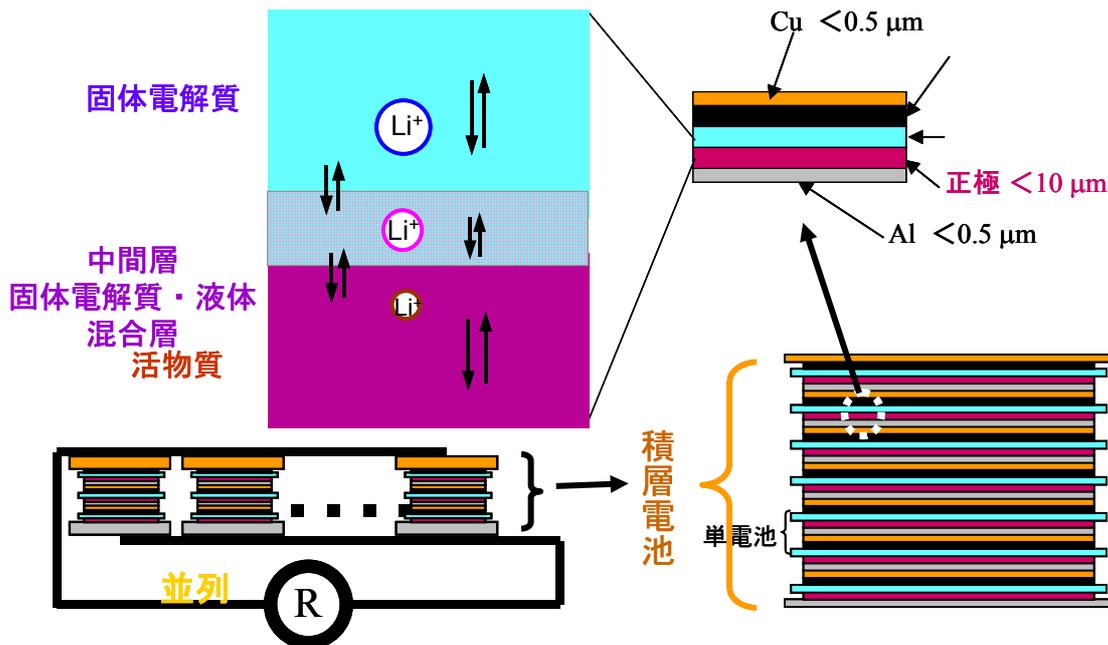


図 3.1.23 本研究成果を活かした次世代高出力リチウム二次電池構造の提言。薄膜積層電池を作製し、これを並列に結合する。

イオン導電パスを樹枝状にするなどして薄膜部分の長さを短くするなどの提案につながるものと考えられる。

### 3. 2 固体／固体界面グループ

#### 3. 2. 1 高温酸化物電極材料の欠陥平衡と界面イオン移動

SOFC は、様々な燃料が利用でき、発電効率・長期安定性が高く、またガスタービンとの複合発電にも利用できるなど、他の燃料電池に比べて多くのメリットがある。しかし本格的な市場形成・実用化のためにはコストの削減が大きな課題であり、安価な部材が利用可能な中温域(600 - 700°C)での作動を目指した研究が進められている。特に、酸素電極反応は温度依存性が大きく、700°C以下で十分な性能を維持するには電極の最適化が不可欠である。(La、

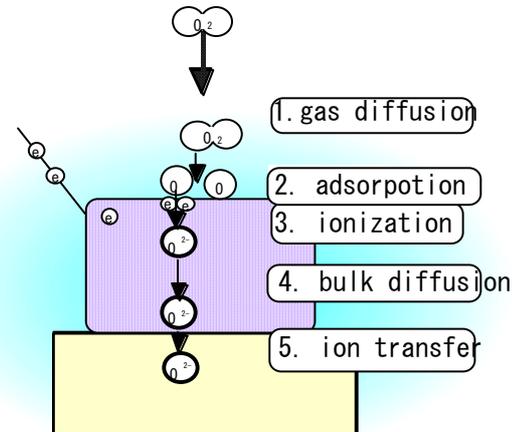


図 3.2.1 緻密膜酸素電極の反応経

Sr)CoO<sub>3</sub> は、高い電子導電性を示す一方、酸素サイトに空孔を生じやすく、空孔機構によって酸素イオンが拡散する。このため、反応に寄与する活性な面積が大きく高い性能が期待できる。ただし、その反応経路は複雑で、効率的な電極設計がなされているとは言い難い。そこで本研究では、電極を緻密な薄膜状とし、図 3.2.1 のように輸送パスを単純化することで、イオン移動の律速過程を定量的に明らかにし、高性能電極の設計に資することを目指した。

#### (i) モデル電極の作製と測定法

電解質材料として、CaO または Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をドープした CeO<sub>2</sub> の焼結体を用いた。これに、PLD 法によって(La、Sr)CoO<sub>3</sub> 緻密膜を製膜した。レーザーには KrF または XeCl エキシマレーザーを用い、ターゲットのペレットに 10Hz で照射し、700°C に加熱した電解質基板上に約 0.5μm から 2μm の膜を堆積させた。製膜した電解質基板に、試験電極と反対の面の対称位置に Pt ペーストによる対極を、また、ペレット周囲に参照極を配置した。この試料を石英管で保持し、酸素-アルゴン混合気流中 500 - 800°C に加熱した。インピーダンス測定および直流分極測定には Solartron 製インピーダンスアナライザ 1260/1287 を用いた。

#### (ii) 酸素電極反応の律速過程

図 3.2.2 に、La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub>/Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> 系で得られた AC インピーダンスの一例を示す。主に 2 つの緩和過程がみられるが、高周波数側の過程は電解質の粒界抵抗に起因

するものである。電極反応インピーダンスは実軸上に中心をもつ半円弧で表されることから、抵抗  $R$  と容量  $C$  との並列回路で表現できる。種々の電極について比較したところ  $R$  は電極厚さによらずほぼ一定値をとることがわかった。このことは、電極膜内の酸化物イオン拡散は律速過程ではないことを示す。また、試料を  $^{18}\text{O}_2$  中で一定時間熱処理し、二次イオン質量分析計 (SIMS) によって酸素同位体比の深さプロファイルを測定したところ図 3.2.3 に示すように膜内の酸素同位体濃度分布は平坦であり、固体電極/固体電解質界面にも同位体濃度ギャップはみられなかった。このことから、本固体電極/固体電解質系での酸素電極反応の律速過程は表面反応であることがわかった。

(iii) 電極反応容量と電極材料の酸素不定比性

図 3.2.2 に示した交流応答から計算される電極反応の容量成分  $C$  は  $0.01 \sim 1 \text{Fcm}^{-2}$  と非常に大きな値をとり、しかも電極膜厚にほぼ比例した。これは、電極の分極に伴って電極膜の内部に電荷が蓄積していることを意味している。酸素の交換反応が表面過程によって律速されていると仮定すれば、図 3.2.4 に示すように交流の印加によって膜内部の酸素ポテンシャルが揺動する。これによって電極層内の酸素が電解質側に出入りし、電極の酸素空孔濃度が変動したものと解釈できる。この場合、容量  $C$  の大きさは電極膜材料の酸素不定比量の変化に対応し、次式で与えられる。

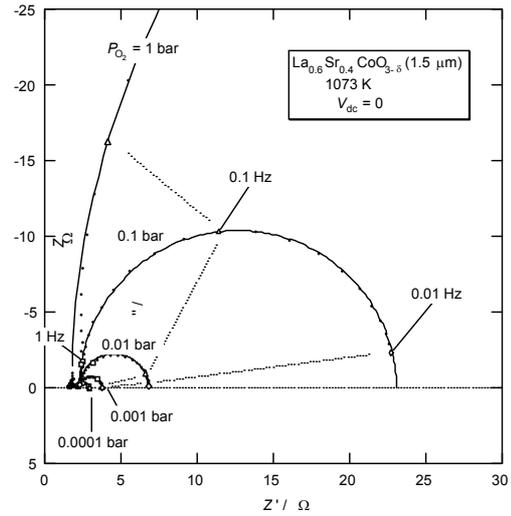


図 3.2.2 緻密電極のインピーダンス

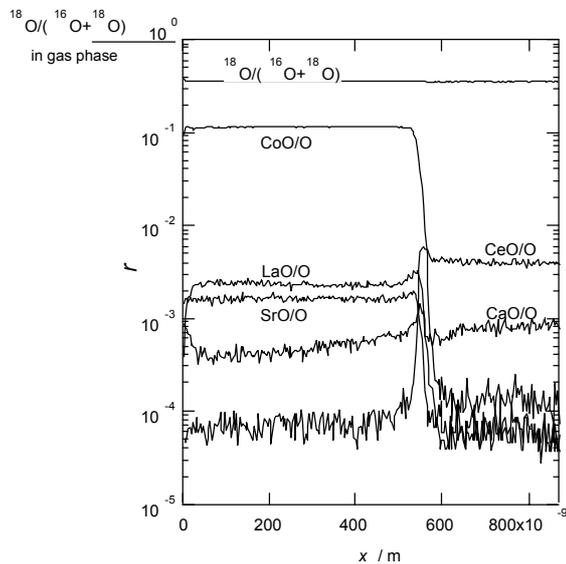


図 3.2.3 緻密電極の酸素同位体交換プロファイル

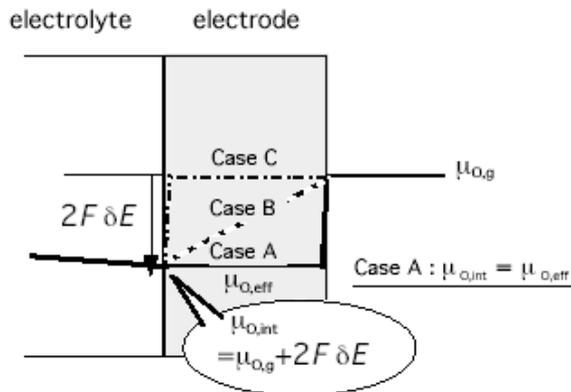


図 3.2.4 緻密電極内部の酸素ポテンシャル分布

$$C_{\delta} = 2F \frac{d}{d\mu_{O,eff}} \left( \frac{-2FL\delta}{V_m} \right) = -\frac{4F^2L}{V_m} \frac{d\delta}{d\mu_{O,eff}} \quad (1)$$

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ の酸素不定比量は Mizusaki らによって微熱重量天秤を用いた測定値が報告されているが、これに対し、電極膜のインピーダンス測定から得られた値は、1桁から2桁ほど小さく、酸素空孔生成のエンタルピーが増大していることがわかった。この原因は現在検討中であるが、基板に拘束されているために還元時の体積膨張が押さえられること、成長時になんらかのストレスまたは欠陥が導入されていることなどが考えられる。Sr ドープ量が異なる試料についても同様に、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傾向が見られた。

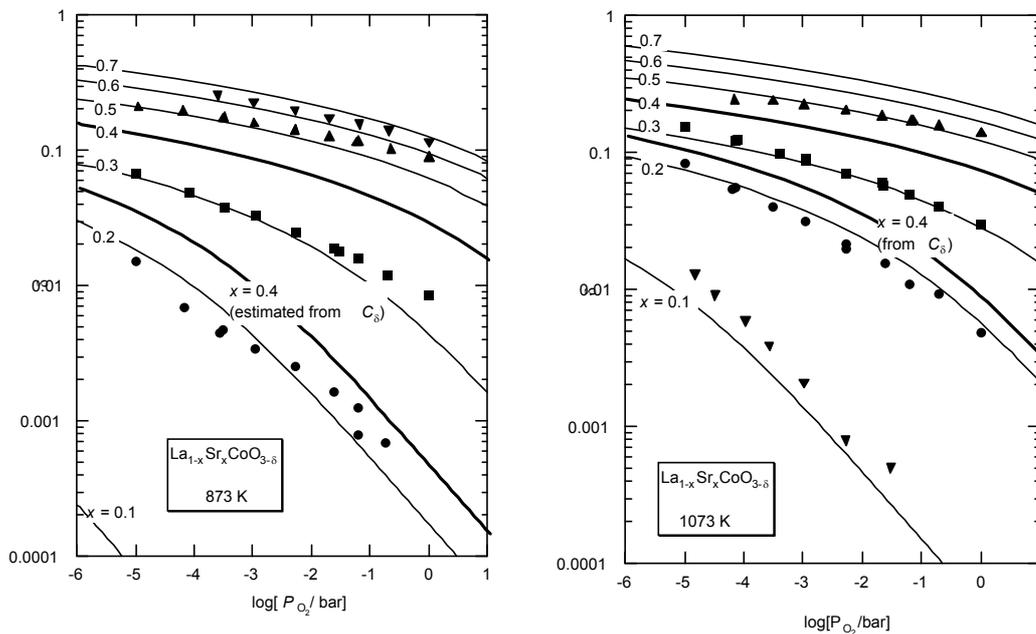


図 3.2.5 Mizusaki らによる  $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$  の酸素不定比量および  $C$  から推算した薄膜の  $\delta$

### 3. 2. 3 研究成果の今後期待される効果

固体酸化物形燃料電池(SOFC)の酸素還元反応を取りあげ、混合導電体酸化物を電極とし、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ をドープした  $\text{CeO}_2$ を電解質にした界面を構成し、その電子移動とイオン移動を詳細に解析した。その結果、混合導電体/固体電解質界面での界面酸化物イオン移動は速く、混合導電体電極表面での表面反応が律速過程であることを明らかにした。これは、3.1 で示した固体/ガラス界面を横切る界面  $\text{Li}^+$ イオン移動の活性化障壁が非常に低いという結果とも一致している。また、この表面反応の律速過程は電極表面の酸素ポテンシャルに影響され、比較的低酸素分圧域では表面の吸着解離過程が律速となるのに対し、高酸素分圧域では吸着種と電極内部の酸素との交換反応の抵抗が大きく寄与することを見出した。

これらの成果を図 3.2.1 のモデルを用いて次のようにまとめることができる。

1. 混合導電体電極／電解質膜界面のイオン移動(Step 5)は速く、律速段階とはならない。
2. 混合導電体電極表面での表面反応(Step 2 及び 3)が律速段階となり、比較的低酸素分圧域では表面の吸着解離過程(Step2)が律速となっているのに対し、高酸素分圧域では吸着種と電極内部の酸素との交換反応(Step3)の抵抗が大きく寄与する。
3. 律速段階は電極表面の酸素欠陥比の影響を受ける。したがって、電極材料表面の酸素欠陥を制御することによって電極反応速度を高くすることができる。

### 3 界面構造グループ

#### 3. 3. 1 プロトン導電性人工格子の作製と評価

ペロブスカイト型構造を有する  $\text{SrCeO}_3$ 、 $\text{SrZrO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$  などの  $\text{ABO}_3$  型の酸化物は B サイトに価数の低い陽イオンを添加することによって、高いプロトン導電性を示すことが知られている。この種のプロトン導電体は  $300 - 800^\circ\text{C}$  の領域で輸率がほぼ 1 に等しい優れたプロトン導電体であることから、常温近くで作動する PEFC より高温で、また  $1000^\circ\text{C}$  近くで作動する SOFC よりも低温で作動し、中温度領域で作動する燃料電池を始めとして、様々なデバイスとしての応用が期待されている。

これらのペロブスカイト型酸化物のプロトン導電体では、プロトンは酸素イオンと結合し、格子間位置を移動していることがわかっている。特に、ペロブスカイト構造の酸素八面体の酸素-酸素間で水素結合的な状態で存在することが、高いプロトン導電性の要因であると考えられている。このため、酸素イオンとの結合状態や格子の歪によってプロトン導電性が変化することが推測される。本研究では、これらのプロトン導電体の人工超格子を作製し、接合界面で生じる格子歪がプロトンダイナミクスに与える影響を調べた。

#### (i) プロトン導電体人工超格子作成技術の開発

プロトン導電性を有するペロブスカイト型酸化物の人工超格子を PLD 法により作製する技術を開発した。プロトン導電体としては、B サイトカチオンの異なる  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3$ - $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3$  (SCO-SZO)系、および A サイトカチオンの異なる  $\text{BaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3$ - $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3$  (BZO-SZO)系を選んだ。格子定数のミスマッチはそれぞれ約 5%、約 2% である。人工超格子の構造的な評価のため、ラマン散乱スペクトルの観測が可能であることなどを考慮して、基板としては、 $\text{MgO}(001)$  単結晶を用いた。

SCO、SZO 薄膜、およびこれらの超格子は斜方晶ペロブスカイト構造の  $[211]$  方向から立方晶ペロブスカイトの  $[110]$  方向に柱状成長した。 $\text{MgO}$  は立方晶である一方、膜の

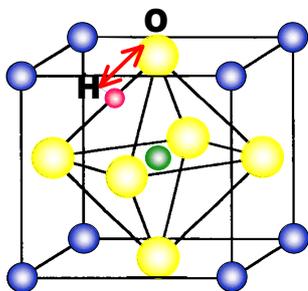


図 3.3.1 ペロブスカイト型酸化物のプロトンの結合状態.

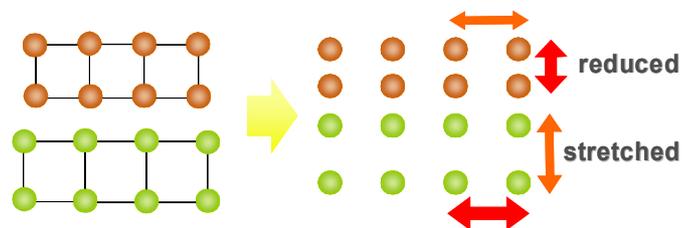


図 3.3.2 人工超格子の接合界面による歪導入の模式図.

成長面(立方晶の(110)面)は軸の長さが異なるため、薄膜成長過程で成長面が 90 度回転した方向の核が形成されやすくなるためと考えられる。一方、MgO との格子定数のミスマッチは大きい、立方晶の SrTiO<sub>3</sub>:Sc バッファー層を導入することで SCO、SZO およびこれらの超格子でも立方晶ペロブスカイトの[001]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。

一方、BZO - SZO 系では、BZO が MgO と格子定数の整合性がよく、また、立方晶であるため、バッファー層なしでもエピタキシャルな人工超格子を作製することができた。図 3.3.3 に周期 8 nm の BZO - SZO 系人工超格子の断面の TEM 像を示す。BZO と SZO の界面は Ba と Sr の違いによる僅かな濃淡で辛うじて識別できる程度に格子が非常によく揃って成長していることがわかる。極点図の  $\phi$  方向のスペクトル ( $\phi$  スキャン) を図 3.3.4 の左図に示す。 $\phi$  スキャンのピークの半値幅と、(002)面のロックンングカーブの半値幅を周期の関数で示したものを図 3.3.4 の右図に示す。これから、面内、成長方向のいずれも周期が 10 nm 程度になると結晶性がよいことがわかる。この系の臨界膜厚はこの程度であると考えられる。

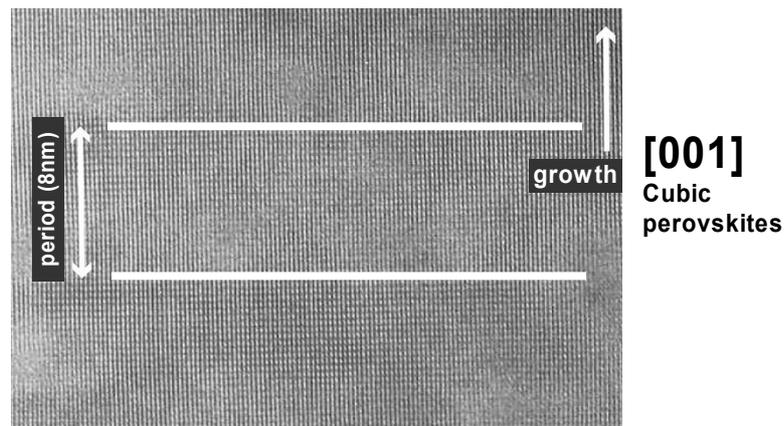


図 3.3.3 周期 8 nm の BZO - SZO 系人工超格子断面の TEM 像

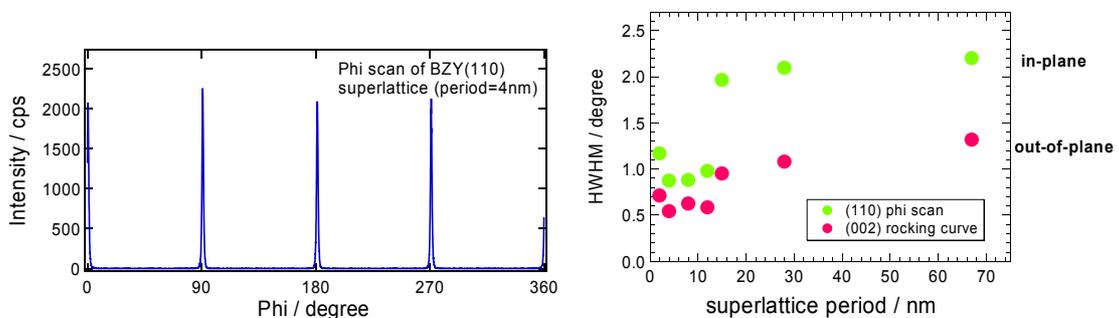


図 3.3.4 BZO - SZO 超格子の  $\phi$  スキャン (左図) と  $\phi$  スキャンとロックンングカーブによる面内、成長方向の結晶性の比較 (右図) .

## (ii) 人工超格子による格子歪

作製した人工超格子の歪を評価するため、XRD および顕微ラマン分光により構造の評価を行った。図 3.3.5 に成長方向の格子面間隔の周期依存性とラマン散乱スペクトルを示す。周期が長い場合には SCO、SZO それぞれの回折ピークが観測される。この周期での面間隔はバルクと比較して僅かに広がっており、この周期でも格子に歪が導入されていることがわかる。また、ラマン散乱スペクトルは SCO の単層膜はほぼバルクと同じスペクトルを示したのに対し、周期 45 nm でも超格子化によって散乱強度の著しい減少がみられる。人工超格子の SZO はラマン散乱強度が低く、ここで観測されたピークはほとんど SCO によるものと考えられるが、この大きな著しい変化は、人工超格子化によって格子が正方晶に近い構造に変化したことを示唆しているものと考えられる。また、 $\text{CeO}_6$  の伸縮振動モードである  $345\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク位置は超格子の周期が短くなるにつれ、高波数側にシフトし、ピーク強度が減少、ピーク幅が増大する傾向が明らかであった。このことから、SCO - SZO 系でも、超格子構造によって、格子歪が導入され、周期と共に歪が変化していることがわかった。

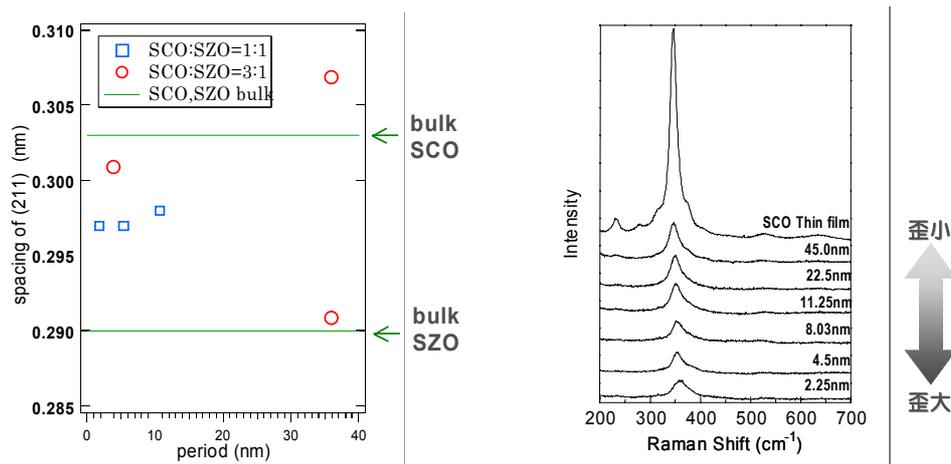


図 3.3.5 SCO - SZO 系人工超格子の成長方向の面間隔 (左図) とラマン散乱スペクトル(右図).

BZO - SZO 系の面内、成長方向の格子定数の変化を評価したところ、周期が短くなるにつれて、面内方向で格子の長さが揃い、成長方向ではその差が僅かに広がる傾向が確かめられた。図 3.3.6 に BZO - SZO 人工超格子の顕微ラマンスペクトルと  $415$ 、 $560\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク位置の周期依存性を示す。この系では、BZO が立方晶のため、SZO のラマン構造が主に観測されていると考えられる。SZO 単層膜と人工超格子のスペクトルには SCO - SZO 系のような顕著な差は観測されず、 $415$ 、 $560\text{ cm}^{-1}$  以外のピークにはほとんど変化は見られなかった。この 2 つのピークは  $\text{ZrO}_6$  の伸縮振動モードと考えられる。これらは周期が短くなるとそれぞれ低波数側にシフトする傾向が見られたが、シフト量は SCO - SZO 系のものと比較してもかなり小さかった。

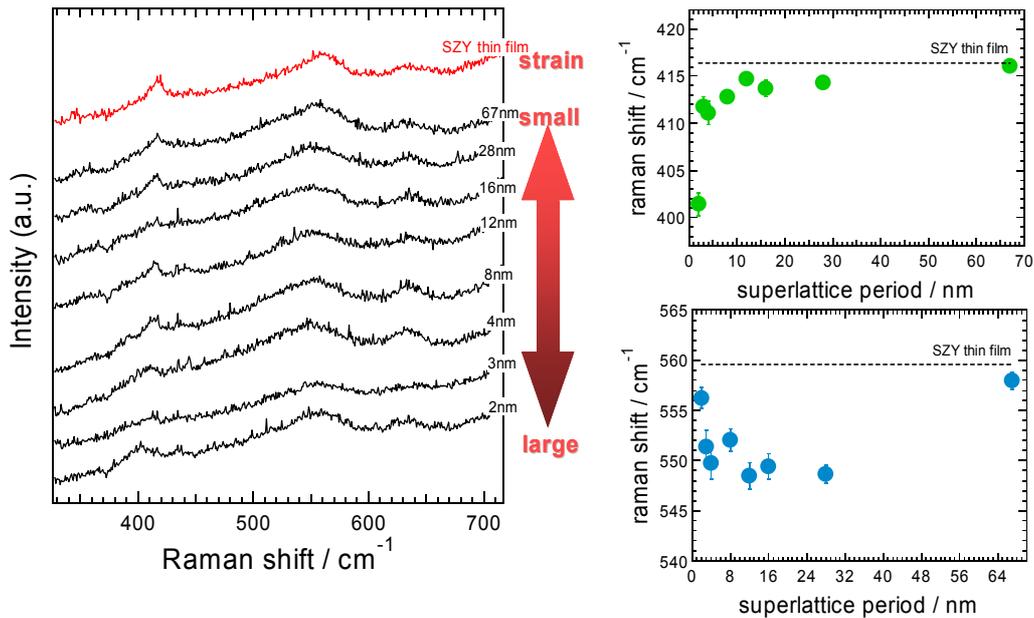


図 3.3.6 BZO - SZO 系人工超格子の顕微ラマンスペクトル (左図) とそのピーク位置の周期依存性 (右図)

これらの結果から、SCO - SZO 系では BZO - SZO 系と比較して結晶性はあまりよくないが、1 格子歪の大きな人工超格子が作製できることがわかった。

(iii) FTIR-ATR 法による人工超格子中の O-H 伸縮振動の観測

人工超格子中でのプロトン - 酸素の結合状態を観測するため FTIR を用いた、減衰全反射 (ATR) 法により、赤外領域のスペクトルを測定した。結晶性のよい人工超格子を作製するために、Si(111)を使用した。XRD の解析により、Si(111)上に形成した人工超格子は、面内方向に SCO は圧縮を受け、逆に SZO は膨張していることが明らかになった。

作製した人工超格子を重水蒸気中でアニールして、デュートロン(D+)を吸蔵させて赤外吸収スペクトルを測定した。図 3.3.7 に人工超格子の FTIR - ATR スペクトルを示す。これらのスペクトルはいずれも 2つのガウシアンに分けることができた。図中の矢印と

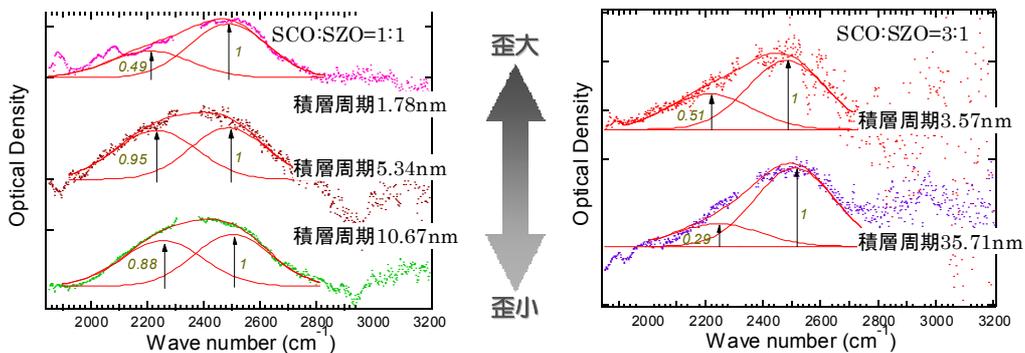


図 3.3.7 人工超格子の FTIR - ATR スペクトル

数値はそれぞれのピーク位置と積分強度の割合を示している。図 3.3.7 の左図は SCO : SZO 積層比が 1 : 1 の超格子で、右図は 3 : 1 と SCO が相対的に多い超格子となっている。SCO と SZO で、SCO の比率が大きいと O-D の結合の強いサイトが優勢で、SZO の比率が増加すると弱い結合の数が増える。また、積層周期の減少に伴って O-D の結合は弱くなった。したがって、人工格子の周期と比率で O-D のサイトの割合と強さが変えられることが見出された。一方、積層周期が 5 nm 以下と短くなると O-D の結合の強いサイトの数が再び増加した。このような短い周期ではナノサイズ効果も含めて検討する必要があると考えられる。これらの考察から、ATR スペクトルでは SCO に起因する高波数側と SZO に起因する低波数側の 2 つの O-D 伸縮振動バンドが観測されているものと考えられる。それぞれのピーク位置の周期依存性 (図 3.3.8) から、バルク SCO および SZO の O-D 伸縮振動バンドとの比較により、人工超格子では O-D 結合状態が周期によっても変化していることがわかる。これは、図 3.3.9 に示すように、格子歪によって酸素 - 酸素間の距離が変化し、酸素とプロトンの結合状態が変化していることを説明する。したがって、人工超格子による格子歪がプロトンのダイナミクスに直接影響を与えることが示唆された。これまでの研究から、弱い結合のサイトのプロトンは高いプロトン伝導に寄与すると考えられており、格子歪を制御することによって、より高いプロトン導電性を実現する可能性が期待される。

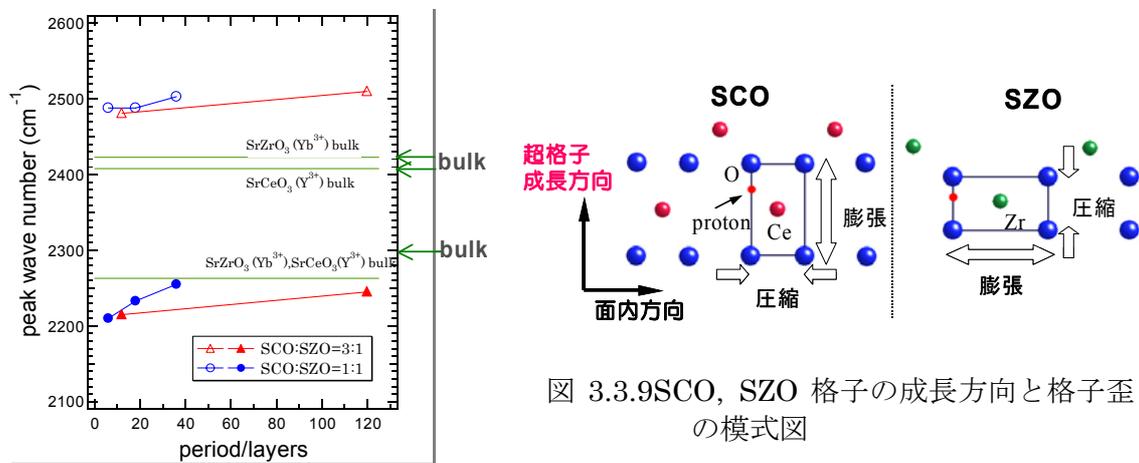


図 3.3.8 ATR ピーク位置の周期依存性.

### 3. 3. 2 ガラス界面における界面イオン移動

ガラスは、外見は固体でありながら、液体とよく似た等方性も兼ね備えており、結晶でみられる界面での格子不整合や方位依存性などの問題を避けることができる。その結果、緻密な界面を構成しスムーズなイオン移動が実現できる。しかも、液体と異なりある程度の力学的強度を有するためセパレータの役も果たし、負極の保護膜としても検討

されている。

一方、ガラスは、液体と異なり濃度ゆらぎが空間的に凍結された、マイクロな不均一構造をもつため、イオン移動特性にも大きな影響を与える。実際、ガラス電解質として開発されてきたものの多くは、酸化物とハロゲン化物やカルコゲン化物の複合体ガラスであり、ナノからサブミクロンスケールでの不均一構造を有している。この場合、必然的に固体・ガラス界面での界面イオン移動を伴っている。

更に、最近では、結晶化ガラスや粒界にガラス相を含むセラミックス材料等の複合体が優れた固体電解質として認知され、実用的にも重要になりつつある。

このように、ガラスが介在した固体・固体界面でのイオン移動は、実用的な材料では極めて重要であるにもかかわらず、これまで殆ど研究されていない。これは、ガラスのランダム構造ゆえに、X線・電子線回折が使えず、界面の構造が良く分からないこと、また、適当な観測手段が存在しないことが原因である。

そこで、本研究では様々なガラス／ガラス界面、ガラス／固体界面を含む物質系について、磁氣的・光学的な手法を用いて、その間のイオン移動に関する情報を得る計測手段の開発と具体的な適用を行った(図3.3.10)。

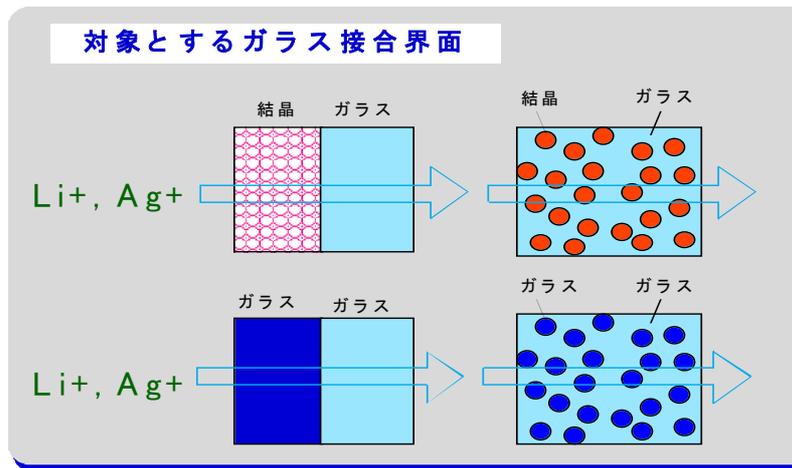


図 3.3.10 ガラス固体界面の形態と界面イオン移動

まず、異なる相間の

イオン移動を測定する手段として、核磁気共鳴(NMR)法の新たな適用を試み、サイト選択励起NMR法的一种であるNMRホールバーニング法により不均一構造中の異なる2種類の構造を持つガラス領域の間をイオンが移動する様子を観測することに成功した。

また、固体／ガラス、ガラス／ガラスの制御された界面を用いたイオン移動の研究を行うために、熱蒸着法およびPLD法によりイオン導電性ガラス薄膜を作製し、そのガラス構造と正極・負極界面での反応性を光学的手法を持ちいて検討した。

#### (i) ヨウ化銀・酸化銀系ガラスの界面 $\text{Ag}^+$ イオン移動

ヨウ化銀と酸化物からなるガラスは、極めて安定でイオン導電率が高いガラス固体電解質として知られ、容易に銀電池をつくることができる。一般にハロゲン化物の添加は

ガラスの導電率を大きく向上させる。これらのガラスは、図3.3.11に示すような酸化物(またはカルコゲン化物)骨格領域とハロゲン化物クラスター領域からなる複合構造を特徴とする。ハロゲン化物濃度が高い領域では、二相分離ガラスとなることも知られている。中間濃度領域では、マクロには均一に見えるが中性子散乱などでナノメートルスケールでの不均一構造が観測されている。これらの、不均一構造中をイオンが移動する際、酸化物リッチな領域とハロゲン化物リッチな領域とを $\text{Ag}^+$ イオンは出入りを繰り返しながら拡散することになる。

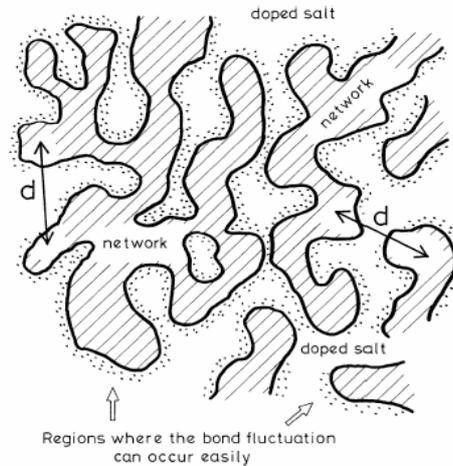


図 3.3.11 イオン導電性ガラスの不均一構造モデル

既に、南、Magistris、Ingramらは、ヨウ化銀クラスター領域が高い $\text{Ag}^+$ イオン導電経路を形成し、酸化物領域がそれを阻害するとのモデルを提唱している。また、安仁屋らは、酸化物領域とハロゲン化物領域の界面付近をイオンが通りやすい可能性を指摘している。

この問題を検討するために、ヨウ化銀・酸化銀系ガラスの $^{109}\text{Ag}$ 核のNMRを詳細に測定した。図3.3.12に、 $\text{AgI-AgPO}_3$ 系ガラスの室温における $^{109}\text{Ag}$ NMRスペクトルを示す。これらのスペクトル変化は、ガラス中に酸素に直接配位された $\text{Ag}^+$ イオンとヨウ素に配位された $\text{Ag}^+$ イオン、及びそれらの中間の状態が存在すると仮定して計算した結果と良く一致した。これらの異なる環境にある銀イオンが、他の環境へと移動する過程を、 $\text{Ag}$ 核の核スピンにラベルすることで追跡できる「NMRホールバーニング法」を開発し

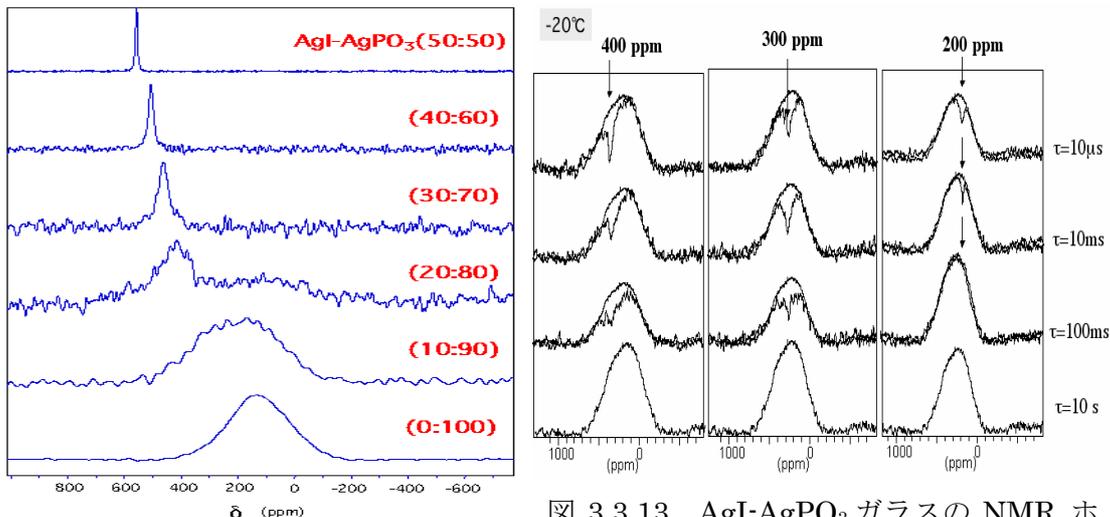


図 3.3.12  $\text{AgI-AgPO}_3$  の  $^{109}\text{Ag}$ -NMR

図 3.3.13  $\text{AgI-AgPO}_3$  ガラスの NMR ホールバーニングスペクトル

た。図3.3.13に、AgI-AgPO<sub>3</sub>系ガラスを用いた、世界で初めてのAg-19核NMRホールバナーニングスペクトルを示す。このスペクトルを詳細に解析することにより、20AgI-80AgPO<sub>3</sub>ガラスでは、銀イオンが酸素リッチ領域からヨウ素リッチ領域へと遷移する頻度が10 ms程度の時間スケールで起こっていることが初めて実証された。

### (ii) イオン導電性ガラス薄膜の構造と電極界面での反応性

電池材料としてガラス電解質を利用すると、負極のデンドライト析出を抑制でき、電解質の分解のような副反応が少ない等の利点が知られている。また、これらのガラス薄膜を直接電解質として用いた薄膜電池の研究も進められている。

本研究では、熱蒸着法で作製された、Ag/AgI-Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>ガラス薄膜、Li金属/Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ガラス薄膜、またPLD法により作製された、Li<sub>3.4</sub>V<sub>0.6</sub>Si<sub>0.4</sub>O<sub>4</sub> (LVSO) ガラス薄膜について、薄膜化によるガラス構造変化と正極・負極界面での反応性などについて光学的・電気化学的研究を行った。

Ag/AgI-Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>ガラス薄膜を用いた薄膜電池では、銀負極・電解質界面でのデンドライト析出は抑制されるが、大気との接触界面が存在すると表面でのデンドライト成長が見られた。一方、正極側では、電解質の分解に伴い、ガラス内部からのヨウ素ガス発生が見られる。これらの反応は、銀系ガラスのガラス転移温度が室温付近にあり、リチウム系に較べて柔軟なことも関係していると考えられる。

一方、熱蒸着法による作製された、Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ガラス薄膜は負極として用いられる金属リチウムとの接触においても極めて安定であり(図3.3.14)、薄膜リチウム二次電池用のガラス電解質として利用できることが分かった。

また、PLD法を用いた場合、LVSOが比較的安定なガラス薄膜を形成し、LiCoO<sub>2</sub>、SnO薄膜と安定な接合界面を形成することが分かった。これらの界面におけるイオン移動とそれに伴う構造変化については、現在も検討中であり、今後さらに詳しく研究を進める必要がある。

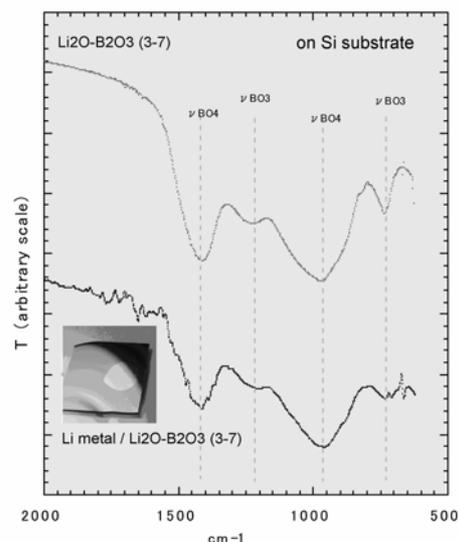


図 3.3.14 シリコン基板上的リチウム金属表面に蒸着されたLi<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ガラスのFT-IR吸収スペクトル

### 3. 3. 3 研究成果の今後期待される効果

格子歪を制御したプロトン導電性人工超格子を作製し、界面での格子歪とこの格

子歪が酸素位置を変化させて高速プロトン導電性の発現が期待できる固体界面を人工的に設計できることを明らかにした。また、 $\text{Ag}^+$ イオン導電性ガラス界面での界面 $\text{Ag}^+$ 移動を磁気的な方法で測定する手法を見出した。さらに、 $\text{Li}^+$ イオン導電性ガラスと電極との界面反応を光学的な手法を用いて計測することに成功した。これらはいずれも、電極／電解質界面の構成のための基礎的な指針を与えるものである。

### 3. 4 液体／液体界面グループ

#### 3. 4. 1 界面活性イオンの油水界面透過過程

液液界面を横切るイオン移動過程が様々な電気化学的手法により調べられており、様々なイオンについて標準イオン移動速度定数が得られている。それらの値を見ると、不均一な電荷分布を持つイオンの標準速度イオン移動定数が均一な電荷分布を持つイオン移動速度定数に対し異常に遅い。これは不均一な電荷分布を持つイオンが液液界面で吸着しているためと考えられるが、未だ詳細な解析は行われていない。そこで、交流変調全反射蛍光法を用いて、不均一な電荷分布を持ち蛍光性であるキサンテン系色素イオン Rose Bengal (RB) の液液界面移動過程を調べた。

蛍光の振幅は AC ボルタンメトリーの電流値に予測されるのと同様に中点電位付近において極大値を持った。振幅の極大値は $\omega^{-1/2}$ に比例した( $\omega$ :角周波数)。これは蛍光の交流成分が油相バルクに溶けている RB からの蛍光に影響されず、界面移動する RB からの蛍光が支配的であることを示している。位相 $\phi_f$  は蛍光応答の実成分に対する虚成分の比  $\tan\phi_f$  として評価でき、 $\tan\phi_f$  は AC ボルタンメトリーにおける  $\cot\phi$  と等価な物理量である。 $\tan\phi_f$  の $\omega^{1/2}$  依存性は均一な電荷分布を持つイオン移動の場合と異なり直線にならず、位相の遅れに起因する曲線状のプロットを得た。その位相の遅れは RB が界面で弱く吸着しているためと考えられる。吸着を考慮した液液界面イオン移動について差分法によるシミュレーションを行った。その結果は実験結果と良く合い、フィッティングすることができた。フィッティングから RB のジクロロエタン | 水 (W) 界面を横切る標準イオン移動速度定数  $k_0 = 1.4 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$  を得ることができた。この値は界面活性を持たないイオンについて報告されている値と比べて  $10^1 \sim 10^2$  倍小さく、界面への吸着がイオン透過を遅延させていることを明らかにしている。

#### 3. 4. 2 界面活性イオンによる液液界面不安定性

水銀電極溶液界面に大きな電圧を加えると水銀エマルションができる現象は、電気乳化として良く知られている。これは、界面張力がゼロ近くに低下することにより、エマルション生成による界面面積の増加に要する表面過剰エネルギーがなくなることによるものである。しかし、実際には、界面張力が十分に正の場合でも自発的にエマルションが生じることが知られており、いまだ説明されていない。我々は、液液界面に界面活性イオンが分配する場合に、表面過剰エネルギーがなくなるのとは別の界面不安定性があることを理論的に証明し、実験的に検証した。

液液 2 相系における界面活性イオンの分配はネルンスト式にしたがって界面電位差に依存する。片方の相からの吸着エネルギーが界面電位差に比例して変化すると仮定すると、吸着量は界面活性イオンの標準イオン移動電位付近で最大となる。界面両側の電

気二重層が Gouy-Chapman 理論で表されるとして電気毛管曲線を導き、吸着による界面張力減少量を計算すると図 3.4.1 が得られる。

電気毛管曲線は頂点つまり標準イオン移動電位付近でくぼみ、これに応じて微分容量は電気毛管極大付近で負となる。実際には、微分容量が負となる電位領域では電位が発散して界面が不安定になり、自発エマルション生成が起きる。このように、電気毛管曲線の曲率が正になることによって生じる不安定性を、液液界面の電気化学的不安定性と言うことにする。この電気化学的不安定性は、電気乳化とは異なり、界面張力がゼロにならなくても発生する点が新しい。自発エマルション生成の報告は前々世紀後半から報告されているが、そのメカニズムは不明であった。とくに界面張力がゼロでなくても乳化することは謎とされてきたが、上記の規準に照らせば合理的に説明することができる。

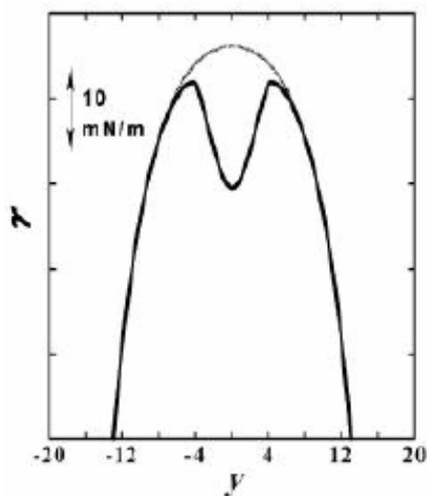


図 3.4.1 液液二相系における電気毛管曲線の理論曲線 (実線と点線は、それぞれ ionic surfactant のある場合とない場合)。

実際にこのような不安定電位領域があることを、界面活性イオンのイオン移動の CV 測定を行い、確かめた。その例として水相側にデカンсульフォネートを加えて記録した CV の結果を図 3.4.2 に示す。掃引速度が低いときのみ、異常電流が再現性良く観察される。濃度を高くするほど、異常電流が現れる掃引速度が上昇する。また、異常は必ず中点電位付近から出現する。この図に示される不安定電位領域は電位窓として存在していて、その外側では、界面は安定である。CV では電位掃引中に界面を乱してしまうために、不安定電位領域から脱出しても異常電流が引き続き流れ、安定領域の存在を確認することが出来ない。そこで、実際に不安定領域が窓状であることを、ポテンシャルステップクロノアンペロメトリーで確認した。CV の限界電流領域に電位をステップさせると、異常電流は発生しない。我々の提案する不安定性

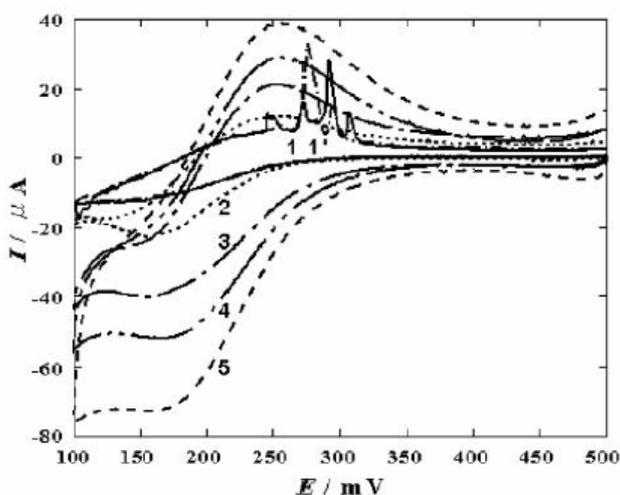


図 3.4.2 dichloroethane | water 界面での decanesulfonate cations 移動反応に対する CV。電位掃引速度：1000(5), 500(4), 200(3), 50(2), 10(1, 1') mV/s.

の規準は、電流が流れている定常状態でも適用することができる。また、外部から電位差を加えなくても成立する。実際、液液界面の自励発振現象をこの不安定性で説明できる。

### 3. 4. 3 分子動力学 (MD : Molecular Dynamics) シミュレーションによるイオンの混じり合わない油水界面を横切るイオン移動の理論解析

塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ) とテトラエチルアンモニウムイオン ( $\text{TEA}^+$ ) が電場によってニトロベンゼン (NB) | W 界面を横切る際のイオン移動過程を経験的ポテンシャルに基づいた古典的分子動力学計算により理論的に解析することを試みた。その結果、両方のイオンについて

- 1) 界面でイオンの移動速度が遅くなることはない。
- 2) 界面でのイオンの移動速度は W 相と油相の中間の値をとる。
- 3) テトラメチルアンモニウムイオン ( $\text{TMA}^+$ ) はイオンサイズ (ストークス半径  $2.1 \text{ \AA}$ ) が  $\text{TEA}^+$  イオン (ストークス半径  $2.9 \text{ \AA}$ ) よりも小さいにも関わらず界面でのイオン移動速度は  $\text{TEA}^+$  イオンより遅いが、それは溶媒和殻の交換速度に原因がある。
- 4) 塩化物イオンの場合 W 相での溶媒和自由エネルギーが NB 相内に比べて遙かに大きい親水性のイオンである。従って、塩化物イオンの NB 相から W 相に移動する場合と W 相から NB 相に移動する場合では挙動が異なった。すなわち W 相から NB 相に移動する時は塩化物イオン回りの水分子を NB 相内に伴って移動した。同時に液液界面を乱すことも明らかとなった。一方、大きいイオンは乱れが少ないことがわかった。

計算に用いた系は水 986 分子、ニトロベンゼン 252 分子および 1 移動イオンである。系は界面に平行方向に  $31.3 \text{ \AA}$  垂直方向に  $300 \text{ \AA}$  の周期境界セルを用い | 真空 | W 相 | NB 相 | 真空 | の界面系を用いた。速度ベルレ法を用いて時間ステップ  $1 \text{ fs}$  で、 $1 \text{ ns}$  までの時間発展を求めた。温度は  $27^\circ\text{C}$  に設定した。水分子には内部自由度まで考慮した SPC モデルを、NB にはすべての原子に LJ ポテンシャルと電荷を割り振り、内部自由度を Amber モデルで取り扱った。溶質としての塩化物イオン、 $\text{TEA}^+$  イオンは W 相での標準エンタルピー変化が一致するようにポテンシャルをフィットした。特に  $\text{TEA}^+$  イオンの電荷分布は非経験的量子化学計算の結果から静電ポテンシャルフィットした電荷を用いた。塩化物イオンに対しては、 $\pm 0.2 \text{ V/\AA}$  の  $\text{TEA}^+$  イオンに対しては  $\pm 0.05 \text{ V/\AA}$  の均一電場を印可して、イオンを W 相から NB 相あるいは NB 相から W 相に移動させ、そのエネルギー変化、イオンの移動速度を数回の simulation から求めた。

対称な4級アルキルアンモニウムイオンであるテトラエチルアンモニウムイオンを電場をかけてNB | W界面をイオン移動させたときの分子動力学 (MD) 計算の結果を図3.4.3に示す。図3.4.4に示すようにW相からNB相にイオンが移動するときその相互作用エネルギーの変化から、100 psで溶媒和構造が水和構造からNBの溶媒和構造に変わって行くことが明らかとなった。また、図3.4.5から明らかのようにその界面での移動速度は、ほぼアインシュタイン-ストークスの法則で説明されるバルクの速度の中間の値になり、非吸着性イオンで実験から予想される結果と一致した。

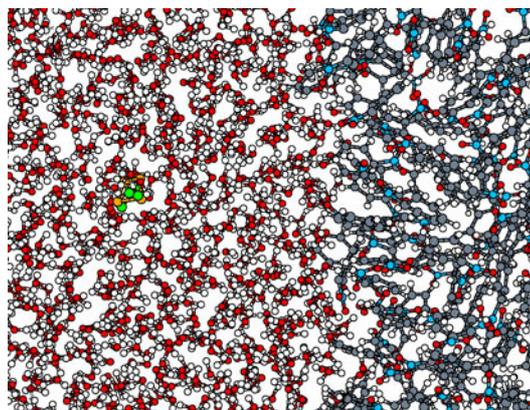


図 3.4.3 テトラエチルアンモニウムイオンの W 相から NB 相へのイオン移動の分子模式図

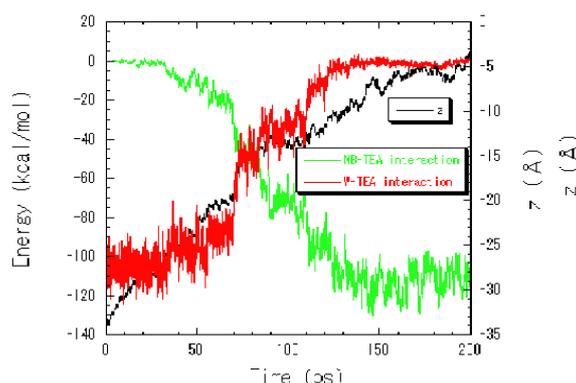


図 3.4.4 TEA<sup>+</sup>イオンの NB|W 界面イオンの相互作用エネルギーの時間変化

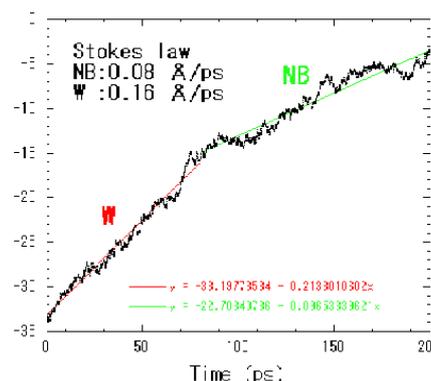


図3.4.5 イオンの位置の時間

### 3. 4. 4 常温溶融塩・水二相系の電気化学

常温溶融塩(RTMS)には、イミダゾリウムカチオンと塩化物イオンとの塩のように、水によく溶けるものもあるが、より疎水性のイオンにより構成される塩は水と混じりあわず、液-液二相系となる。こうした RTMS と W との二相系は、相間移動触媒や溶媒抽出への応用など実用的に多くの可能性を有している。しかし、液-液二相系の基本的な性質である相間電位差についての知見は極めて少ない。そこで、RTMS|W 界面の電気化学特性について調べた。

RTMS | W 界面の物理化学的特性を解析するためには、疎水性電解質を含む 1、2-ジクロロエタンやニトロベンゼンのように、水と分極性界面を形成する RTMS がより

望ましい。分極性 RTMS | W 界面には従来の電気化学で発展してきた様々な電気化学測定が応用され得る。分極性界面を得るためには RTMS は疎水性の高いカチオンとアニオンで構成される必要がある。そこで、アルキルイミダゾリウムカチオンよりも疎水性の高いテトラアルキルアンモニウムカチオンをカチオン種に用いた。

電位掃引速度  $100 \text{ mV s}^{-1}$  での CV の結果を図 3.4.6 に示す。RTMS として [tetrahexyl ammonium (THA)][C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N] (融点  $34^\circ\text{C}$ ) を用いると約  $300 \text{ mV}$  の分極電位窓が存在することがわかった ( $40^\circ\text{C}$ )。一方、[THA][C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>N]

を RTMS に用いた場合 ( $25^\circ\text{C}$ )、約  $250 \text{ mV}$  の、より狭い電位窓が観察された。これは [C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N] に比べ [C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>N] がより親水性であるからである。一方、[C<sub>8</sub>mim][C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N] は非分極性界面を形成するため、得られた CV に分極電位窓は観察されなかった。

適度に疎水性のカチオンやアニオンを W1 相に  $2 \text{ mM}$  添加して CV 測定を行うと、ピークセパレーションの広い CV 曲線が得られた。これより RTMS | W 界面を横切るイオン移動の電気化学的研究が可能であることがわかった。

以上の結果より、RTMS · W 二相系における相間電位差に関する基礎的知見を確立することができた。これまで RTMS · W 二相系の研究に電気化学的概念は見られなかったが、電気化学的概念を導入することで、学術的のみならず、工業的な躍進が期待できる。

### 3. 4. 5 研究成果の今後期待される効果

本研究では、界面における電気二重層の構造とそこにおける電荷移動過程の解明に重点を置き、特に、常温溶融塩・水二相系における相間電位差に関する基礎的知見を確立した。常温溶融塩/水界面という、これまでには知られていない新しい界面の新奇な物性が明らかになり、界面がかかわる諸科学に興味ある事実と学問的素材を提供するのみならず抽出・分離・分析化学の新しい領域が一定の指針を持って開拓されるようになり、合成化学、その他の液液二相系を用いる応用諸分野、とくにその工業的利用形態にも、より安全かつ持続可能な化学の視点から大きなインパクトを与えると期待される。以上の成果は、分析化学的意味のみならず、イオン性液体を用いるリチウム二次電池、燃料電池などの高出力化に向けたきわめて重要な学問的基盤を示したと考えられる。

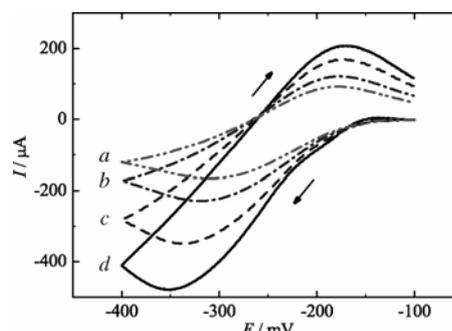
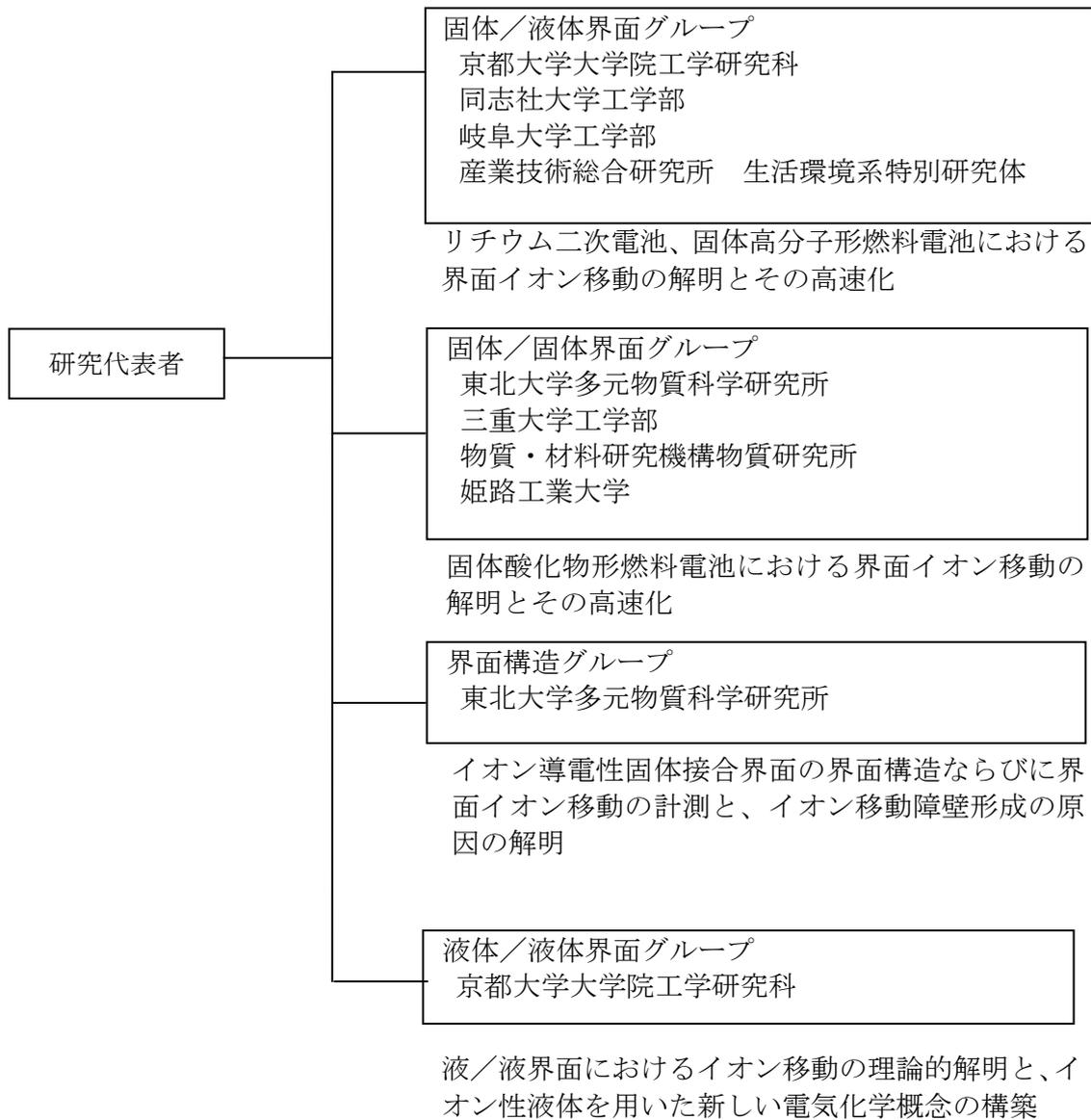


図 3.4.6 [THA][C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N] と  $2 \text{ mM}$  NaPF<sub>6</sub> を含む水の界面でのサイクリックボルタモグラムの測定温度:  $40^\circ\text{C}$ . 電位掃引速度:  $10 \text{ mV s}^{-1}$  (a),  $20 \text{ mV s}^{-1}$  (b),  $50 \text{ mV s}^{-1}$  (c),  $100 \text{ mV s}^{-1}$  (d).

#### 4. 研究実施体制

##### (1) 体制



## (2) メンバー表

## ① 固体/液体界面グループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期
小久見善八	京都大学 工学研究科	教授	研究の総括とリチウム二次電池反応における界面イオン移動の高速化	H10/12～ H15/11
安部武志	京都大学 工学研究科	助教授	界面イオン移動障壁の解明	H10/12～ H15/11
入山恭寿	京都大学 工学研究科	助手	リチウム二次電池反応における界面イオン移動の高速化	H10/12～ H15/11
糸魚川博之	京都大学 工学研究科	CREST 研究員	界面イオン移動障壁の解明	H10/12～ H14/3
Mike Phillipps	京都大学 工学研究科	CREST 研究員	界面イオン移動障壁の解明	H11/8～ H12/8
鄭 淳基	京都大学 工学研究科	CREST 研究員	リチウム二次電池反応における界面イオン移動の高速化	H14/4～ H15/10
土井 貴之	京都大学 工学研究科	博士過程	界面イオン移動障壁の解明	H14/4～ H15/11
山田 泉	京都大学 工学研究科	博士課程	界面イオン移動障壁の解明	H14/4～ H15/11
稲葉 稔	同志社大学 工学部	助教授	リチウム二次電池反応における界面イオン移動の高速化	H10/12～ H15/11
松下栄子	岐阜大学 工学部	教授	界面イオン移動障壁の解明	H13/8～ H15/11
桑畑 進	大阪大学 工学研究科	教授	酸化物/ポリマー複合体界面のイオンリチウム移動の解明	H10/12～ H13/3
安田和明	産業技術総合研究所 生活環境系特別研究体	主任研究官	多孔性電極溶液薄層内のイオン移動の評価	H10/12～ H15/11
城間 純	産業技術総合研究所 生活環境系特別研究体	研究官	多孔性電極溶液薄層内のイオン移動の評価	H10/12～ H15/11
James Highfield	産業技術総合研究所 生活環境系特別研究体	CREST 研究員	多孔性電極溶液薄層内のイオン移動の評価	H11/5～ H12/4
岡崎 敬	派遣先	CREST 技術員	多孔性電極溶液薄層内のイオン移動の評価	H13/4～ H14/3
柿壺 亮	派遣先	CREST 技術員	多孔性電極溶液薄層内のイオン移動の評価	H14/4～ H15/11
梁島恵子	派遣先	研究補助員	多孔性電極溶液薄層内のイオン移動の評価	H12/4～ H15/6
宗本 由貴	派遣先	研究補助員	チーム事務	H12/4～ H15/11

②固体／固体界面グループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期
水崎純一郎	東北大学多元物質科学研究所	教授	薄膜形成による構造と欠陥平衡の変化	H10/12～ H15/11
二唐 裕	東北大学多元物質科学研究所	助教授	薄膜形成による構造と欠陥平衡の変化	H10/12～ H15/11
川田達也	東北大学多元物質科学研究所	助教授	薄膜形成による構造と欠陥平衡の変化	H10/12～ H15/11
河村憲一	東北大学科学計測研究所（当時）	助手	薄膜形成による構造と欠陥平衡の変化	H10/12～ H12/3
武田保雄	三重大学工学部	教授	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	H10/12～ H15/11
今西誠之	三重大学工学部	助教授	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	H10/12～ H15/11
平野 敦	三重大学工学部	助手	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	H13/4～ H15/11
渡辺昭輝	物質・材料研究機構物質研究所	独立研究官	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	H10/12～ H15/11
森 利之	無機材質研究所（当時）	独立研究官	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	H10/12～ H13/3
Virginie Jacobsoone	無機材質研究所（当時）	CREST 研究員	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	H11/6～ H12/5
Kaushik Das	物質・材料研究機構物質研究所	CREST 研究員	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	H12/6～ H14/6
嶺重 温	姫路工業大学工学部	助手	酸素ポテンシャルとイオン移動	H10/12～ H15/11

③界面構造グループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期
服部武志	東北大学多元物質科学研究所	教授	プロトン導電性人工格子の作製と評価	H10/12～ H15/11
河村純一	東北大学多元物質科学研究所	助教授	酸化物ガラス界面の形成とその評価	H10/12～ H15/11
佐多教子	東北大学工学研究科	助教授	プロトン導電性人工格子の作製と評価	H10/12～ H15/11
神嶋 修	東北大学多元物質科学研究所	助手	プロトン導電性人工格子の作製と評価	H12/4～ H15/11
桑田直明	北海道大学理学研究科	博士課程	酸化物ガラス界面の形成とその評価	H10/12～ H12/3
脇 秀徳	北海道大学理学研究科	博士課程	酸化物ガラス界面の形成とその評価	H10/12～ H12/3

④液体／液体界面グループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期
垣内 隆	京都大学工学研究科	教授	液液界面でのイオン、界面不安定性、常温熔融塩／水界面の電気化学	H10/12～ H15/11
山本雅博	京都大学工学研究科	助教授	液液界面イオン移動の理論解析	H10/12～ H15/11
保原大介	京都大学工学研究科	助手	固液界面の電気二重層	H10/12～ H15/6
西 直哉	京都大学工学研究科	助手	液液界面のイオン移動、非線形分光	H12/4～ H15/11

## 5. 研究期間中の主な活動

### (1) ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
平成11年 4月3日	第一回 全体ミーティング	京都大学 芝蘭会館 研修室II	17	平成10年度の各グループの成果報告と討論、及びグループ全体の研究方針の確認
平成12年 4月7日	第二回 5 全体ミーティング	京都大学 芝蘭会館 研修室II	22	平成11年度の各グループの成果報告と討論、及びグループ全体の研究方針の確認
平成12年 8月22、23 日	合同セミナー	東北大学 科学計測 研究所 S 棟 2 階 中 会議室	17	これまでの各グループの成果報告の総括及び、グループ全体の研究方針の確認
平成13年 4月23日	第三回 全体ミーティング	京都大学 芝蘭会館 研修室I	17	平成12年度の各グループの成果報告と討論、及びグループ全体の研究方針の確認
平成14年 4月7、8日	第四回 全体ミーティング	京都大学 芝蘭会館 研修室I	20	平成13年度の各グループの成果報告と討論、及びグループ全体の研究方針の確認
平成14年 2月7日	公開シンポジウム	京都リサ ーチパー ク	120	当チーム研究成果の一般公開と質疑応答
平成15年 4月12、13日	第五回 全体ミーティング	京都大学 芝蘭会館 研修室 I	18	平成14年度の各グループの成果報告と討論、及びグループ全体の研究方針の確認

### (2) 招聘した研究者等

なし

6. 主な研究成果物、発表等

(1) 論文発表 (国内 1 件、海外 100 件)

- 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).
- M. Inaba, Y. Kawatate, A. Funabiki, S.-K. Jeong, T. Abe, and Z. Ogumi, "STM Study of Well-Defined Graphite/Electrolyte Interface Polarized in Propylene Carbonate Solutions Containing 12-Crown-4", *Electrochemistry*, **67**(12), 1153-1155 (1999).
- Y. Iriyama, T. Abe, M. Inaba, and Z. Ogumi, "Transmission Electron Microscopy (TEM) Analysis of Two-Phase Reaction in Electrochemical Lithium Insertion within  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ ", *Solid State Ionics*, **135/1-4**, 95-100 (2000).
- S-Ki Jeong, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, "Electrochemical Intercalation of Lithium-Ion within Graphite from Propylene Carbonate Solutions", *Electrochemical and Solid-State Letter*, **6**(1), **A13-15** (2003).
- Z. Siroma, T. Ioroi, N. Fujiwara, and K. Yasuda, "Proton conductivity along interface in thin cast film of Nafion", *Electrochem. Commun.*, **4**, 143 (2002).
- 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).
- T. Kakiuchi, "Electrochemical instability of the liquid / liquid interface in the presence of ionic surfactant adsorption", *J. Electroanal. Chem.*, **536**, 63, 2002.
- D. Hobara, M. Yamamoto, and T. Kakiuchi, "Reconstruction of Au(111) following the reductive desorption of self-assembled monolayers of 2-mercaptoethanesulfonic acid studied by in situ scanning tunneling microscopy", *Chem. Lett.*, **4**, 374-375 (2001).
- 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.*, **118**, 1904(2003).
- 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(2000).
- H. Y. Tu, M. B. Phillipps, Y. Takeda, T. Ichikawa. N. Imanishi, N. M. Sammes and O. Yamamoto, " $\text{Gd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-z}$  (A = Sr, Ca) as a Cathode for Solid Oxide Fuel

Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2085(1999)

- J. Kawamura, H. Itoigawa, T. Kamiyama, and Y. Nakamura, “Ag K-edge EXAFS of AgI-alkylammonium iodide glasses”, *Solid State Ionics*, **121**, 37(1999).
- 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(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 (2000).
- A. Watanabe and K. Das, "Time-Dependent Degradation Due to the Gradual Phase Change in BICUVOX and BICOVOX Oxide-Ion Conductors at Temperatures below About 500C," *J. Solid State Chem.*, **163**, 224 (2002).
- T. Kawada, K. Masuda, J. Suzuki, A. Kaimai, K. Kawamura, Y. Nigara, J. Mizusaki, H. Yugami, H. Arashi, N. Sakai, H. Yokokawa, “Oxygen isotope exchange with a dense  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\square}$  electrode on a  $Ce_{0.9}Ca_{0.1}O_{1.9}$  electrolyte”, *Solid State Ionics*, **121**, 271(1999).
- T. Kawada, M. Sase, J. Suzuki, K. Masuda, K. Yashiro, K. Kawamura, A. Kaimai, Y. Nigara, J. Mizusaki, and H. Yugami, “Surface Reaction Kinetics of Oxygen on  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-d}$  Cathode,” *Electrochem. Soc. Proc.* **2001-16**, 529(2001).
- O. Kamishima, K. Ohta, Y. Chiba and T. Hattori, “Local Structure around Yb in  $SrZr_{1-x}Yb_xO_3$ ,” *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 2455(2001).

(2) 口頭発表

- Z. Ogumi, M. Inaba, A. Funabiki, and T. Abe (京都大学), “Mass Transport of Lithium Ions in Graphite Negative Electrode”, 50th Meeting of the International Society of Electrochemistry, パピア (イタリア)、平成11年9月9日
- M. Inaba, T. Doi, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi (京都大学), “Electrochemical STM Study on Spinel Li-Mn-O Thin Film Cathode”, 1999 Joint International Meeting of the Electrochemical Society and the Electrochemical Society of Japan, ホノルル (アメリカ合衆国)、平成11年10月20日
- Z. Ogumi, I. Yamada, T. Abe, Y. Iriyama, and M. Inaba (京都大学), “Lithium Ion Transfer at  $Li_xCoO_2$  Thin Film Electrode / Electrolyte Interface”, International Conference on Solid State Ionics (SSI 2001), ケアンズ (オーストラリア) 平成14年7月10日

- Z. Ogumi, Takeshi Abe, and Minoru Inaba (京都大学), "Lithium ion transfer at interface between electrode and electrolyte in lithium ion batteries", International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2001), シンガポール,平成13年7月4日
- T. Abe, M. Ohtsuka, C. Gukjung, M. Inaba, and Z. Ogumi (京都大学), "Lithium ion transfer at  $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$  / polymer electrolyte interface", International Conference on Solid State Ionics (SSI 2001), ケアンズ (オーストラリア), 平成14年7月12日
- 糸魚川博之 (科技団), 大塚正博, 安部武志, 稲葉 稔, 小久見善八 (京都大学), 「銀イオン-銀イオン導電体間における界面移動に関する研究」, 第25回固体イオニクス学会, 札幌, 平成11年12月10日
- A. Mineshige, T. Taji, Y. Muroi, M. Kobune, S. Fujii (姫路工業大学), N. Nishi, M. Inaba, and Z. Ogumi (京都大学), "Oxygen chemical potential variation in ceria-based solid oxide fuel cells determined by Raman Spectroscopy", 12th International Conference on Solid State Ionics, ハルキディキ (ギリシャ), 平成11年6月11日
- Z. Siroma, T. Ioroi, N. Fujiwara, and K. Yasuda (産業技術総合研究所), "Effects of Ionomer Content on Mass Transport in Gas Diffusion Electrodes", International Fuel Cell Workshop 2001, 甲府, 平成13年9月12日
- E. Matsushita, (岐阜大学) "Theoretical Analysis for Proton Diffusion in Orthorhombic Perovskite-Oxides" 11th International Conference on Solid State Protonic Conductors, (University of Surrey, Guildford, U.K., 28 August, 2002
- T. Kakiuchi (京都大学), "A new concept of electrochemical instability of liquid-liquid interface", International Conference on Electrified Interfaces, ノヴァ・スコシア (カナダ), 平成13年7月9日
- M. Yamamoto (京都大学), I. Benjamin(UCSC), T. Kakiuchi (京都大学), "Molecular dynamics simulation of the transfer of a small and a large ion across the nitrobenzene/water interface", Pacificchem 2000, ホノルル (米国), 平成12年12月14-19日
- A. Watanabe (無機材研), "Preparation and Characterization of a New Triclinic Compound  $\text{Bi}_{3.5}\text{V}_{1.2}\text{O}_{8.25}$  to Show the Known Phase  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  to Be Inexistent" SSI2001, 固体イオニクス国際会議, ケアンズ, オーストラリア, 2001年7月.
- カウシク・ダス (科技団), 渡辺昭輝 (無機材質研究所), 「 $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{5.5-y}$  (Me = Cu, Co;  $x = 0.1$ )の相平衡」, 第26回固体イオニクス討論会, 徳島市, 2000年11月

- N. Kuwata, J. Kawamura, Y. Nakamura (北海道大学), K. Okuda, M. Tatsumisago, T. Minami (大阪府立大学), “<sup>109</sup>Ag-NMR study of AgI-based glasses containing frozen a-AgI nonocrystals”, 12th International Conference on Solid State Ionics, ハルキディキ (ギリシャ), 平成11年6月6～12日
- T. Hattori, R. Yagi, K. Aso, and M. Ishigame\* (東北大学,\*秋田高専), “Spectral Hole-Burning in Eu<sup>3+</sup> Ion Exchanged β”-Alumina”, 12<sup>th</sup> International Conference on Solid State Ionics, テッサロニキ (ギリシャ), 平成11年6月11日
- K. Kawamura, A. Kaimai, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki (東北大学), “Ionic conduction in metal oxides analyzed by vacancy diffusion coefficients Reaction kinetics of CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O gas-mixtures on Pt/YSZ system”, The 1999 Joint Intern. Meeting, 196th Meeting of the Electrochemical Society, 1999 Fall Meeting of the Electrochem. Soc. Jpn. ホノルル (アメリカ合衆国), 平成11年10月22日
- J. Mizusaki, M. Sase, K. Yashiro and T. Kawada, (東北大学) “Electrochemical Determination of Relaxation Kinetics and Variation of Oxygen Nonstoichiometry in the Dense Perovskite-type La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-d</sub> Thin Film Electrode on Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> Electrolyte”, 78th International Bunsen Discussion Meeting on Complex Oxides: Defect Chemistry, Transport and Chemical Reaction, 2002年10月, Vaals,オランダ

①招待, 口頭講演 (国内 141 件、海外 72 件)

②ポスター発表 (国内 0 件、海外 7 件)

③プレス発表 なし

(3) 特許出願 (国内 4 件、海外 0 件)

渡辺昭輝 (無機材質研究所)、「セリウム・バナジウム酸化物化合物からなる電気伝導材料」、特願平 11-24863、無機材質研究所所長 (木村茂行)、平成 11 年 2 月 2 日  
 渡辺昭輝 (無機材質研究所)、「電気伝導性セリウム複酸化物セラミックスとその製造法」、特願平 11-148945、無機材質研究所所長 (木村茂行)、平成 11 年 5 月 27 日  
 城間 純、安田和明、五百蔵勉、藤原直子、西村靖雄(大阪工業技術研究所)、「微小電極付き基板」、特願 2000-139255、工業技術院長(梶村皓二)、平成 12 年 5 月 12 日  
 城間 純、安田和明(産総研)、「鏡面冷却式露点計」、特願 2001-394327、2001.12.26.

(4) 新聞報道等

①新聞報道

なし

②受賞

小久見 善八 アメリカ電気化学会フェロー 平成14年10月23日受賞  
安部 武志 電気化学会佐野進歩賞 平成14年4月2日受賞  
稲葉 稔 電池技術委員会賞 平成13年11月22日受賞

③その他

小久見 善八 21世紀COEプログラム「学域統合による新材料科学の研究教育拠点」  
拠点リーダー 平成14年～

小久見 善八 京都大学桂インテックセンター「界面科学高等研究院」  
研究代表者 平成13年～

(5) その他特記事項

特になし

## 7. 結び

電気化学的エネルギー変換を用いるハイブリッド自動車や燃料電池が広く社会の注目を集めている。本研究はこれらのデバイスに対して今後高まる高出力化に対する要求に応じて高性能化を図るための科学的アプローチとして界面イオン移動を世界で初めて取りあげ、リチウムイオン電池では界面イオン移動反応の障壁が非常に高く、電池反応の律速段階となることを初めて示した。さらに、この障壁を低くするための界面の構成の方法を詳細に調べ、高出力化のための実際的な設計指針を提出することができた。一方、固体酸化物形燃料電池については、界面イオン移動は早く、混合導電体電極表面における表面反応が律速となることを明らかにし、さらに進んでこの律速段階と混合導電体物性との関係を明らかにし、高活性電極設計の指針を提出することができた。これらの成果によって本研究の目標を達成する事ができた。

研究の初期にリチウムイオンの挿入による結晶格子間隙の拡張をその場で観察することを目指したが、電解質の問題のためには達成する事ができなかった。しかし、相変化の理論的考察から、相変化が速いことを明らかにすることができ、リチウムイオン電池ではリチウムイオンの挿入・脱離に伴う相変化が速い材料だけが活物質材料となり得ることを見出した。これは、新規活物質を設計、あるいは、探索する際の重要な設計指針となるものであり、当初の目標には含まれなかった成果である。また、本研究成果によって関連学会で界面イオン移動に関する研究に関心が集まり、イオン性ヘテロ接合といった新しい学問分野の形成が期待される。

本研究を進める過程で固体物性物理をはじめ、多くの異分野の方と交流することができ、また、海外においても真摯な議論を通して交流を深めることができた。研究グループ全員が最先端の独創的な研究に携わっているという充実感を持って進めることができ、広く世界と交流する機会を得ることができた。

固体／液体界面グループでモデル界面を作製するのに用いた装置（写真左奥 レーザーアブレーション装置、写真右手前 高周波マグネトロンスパッタリング装置が接続されたグローブボックス）。界面イオン移動を正確に測定するために、レーザーアブレーション装置で作製した酸化物薄膜を外気に全く曝すことなくグローブボックスへ移動させる装置も自作した。

