

安部武志

京都大学大学院工学研究科・教授

多孔性電極中のイオン輸送現象の解明と高出力電池への展開

§ 1. 研究実施体制

(1) 安部グループ

① 研究代表者: 安部 武志 (京都大学大学院工学研究科、教授)

② 研究項目

- ・均一モデル多孔性材料の作製とイオン輸送解析
- ・均一多孔性モデル電極の作製とイオン輸送解析

(2) 水畑グループ

① 主たる共同研究者: 水畑 穰 (神戸大学大学院工学研究科、教授)

② 研究項目

- ・階層型多孔性モデル電極の作製とイオン輸送解析

(3) 山本グループ

① 主たる共同研究者: 山本 雅博 (甲南大学理工学部、教授)

② 研究項目

- ・電極/電解質界面でのイオン移動の理論計算: 平面電極から多孔性電極へ
- ・電極/電解質相界面での酸化還元体の電子移動の理論計算: 平面電極から多孔性電極へ

§ 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

リチウムイオン電池などの二次電池の電極は電池活物質、導電助剤、結着剤から構成される多孔性電極である。この多孔性電極内の空隙に電解液が保持されイオンが輸送されているが、この空隙内に保持された電解液中のイオン輸送は電気自動車で要求される電池の高速充放電(高出入力化)の課題の一つとなっている。高出入力用電池の電極構造は経験的に作製されており、空隙内でのイオン輸送がバルク内でのイオン輸送とどのように異なるのか、どのような電極構造が必要なのかなど、基礎的な知見は明らかになっていない。そこで本研究では多孔性電極中でのイオン輸送現象を基礎的に明らかにし、高出入力電池の設計指針を得ることを目的としている。

1) モデル多孔性材料中のイオン輸送解析

本項目では多孔性電極の空隙はマクロ孔、メソ孔、ミクロ孔と多岐に渡っているため、この空隙を特にメソ孔、マクロ孔についてモデル化したモデル多孔性材料中でのイオン輸送解析を行う。本年度は多孔性材料のモデルとして陽極酸化ナノポーラスアルミナを用いた。市販の陽極酸化ナノポーラスアルミナ膜(細孔径:25 nm および 180 nm、膜厚 100 μm)を用いて図1に示す四電極式セル(電極は全てリチウム

金属、電解液は $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$)を用いて膜中のイオン輸送挙動を交流インピーダンス測定(印加重畳電圧 100 mV、周波数 100 kHz-10 mHz)により調べた。図1のセルにおいて膜を用いなかった場合は2本の参照極間の電解液中のイオン移動に起因する抵抗のみが見られた。一方、膜を用いた場合は図2のナイキストプロットに示すように、2つの参照極-膜間の電解液中のイオン移動に起因する抵抗と新たに1つの円弧成分が見られた。この円弧成分は膜を用いた場合にのみ得られるものであり、膜中の細孔内をイオンが輸送

することで生じるものである。したがって、細孔内をイオンが通過する際は、容量成分の影響が大きくなり、イオン輸送速度が低下することが示唆された。しかし、細孔径と明確な相関関係が見られず、系統的なイオン輸送速度の評価には細孔径をより精密に制御した陽極酸化ナノポーラスアルミナ膜が必要であることが分かった。そこで、細孔径を制御した陽極酸化ナノポーラスアルミナ膜の作製を行った。アルミニウム箔を脱脂し、過塩素酸/エタノール混

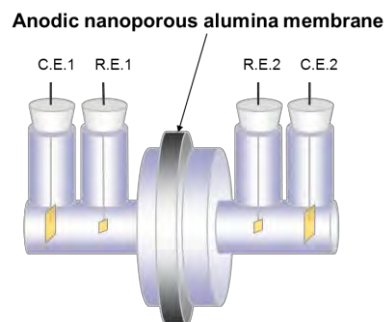


図1 膜中イオン輸送測定用の四電極式セル。

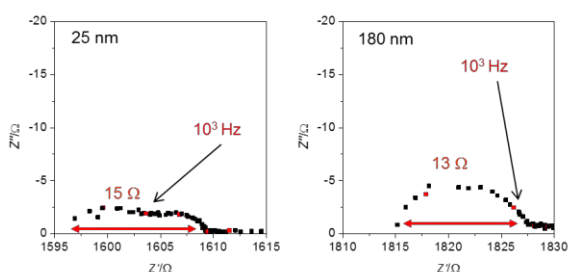


図2 図1のセルを用いて得られたナイキストプロット。左: 細孔径 25 nm、右 180 nm。

合溶液中で電解研磨を行った後、硫酸水溶液を用いて陽極酸化を行った。本測定系で用いる陽極酸化ナノポーラスアルミナ膜は $100\ \mu\text{m}$ 程度の厚みと $\phi\ 15\text{mm}$ 程度の大きさが必要であるため、種々の電解セルおよび陽極酸化条件を検討した。その結果、硫酸水溶液を用いた場合は図3に示す走査型電子顕微鏡像から約 $35\ \text{nm}$ の細孔径を有する陽極酸化ナノポーラスアルミナを得た。膜の厚みも約 $100\ \mu\text{m}$ 程度であった。次年度以降は自立膜とするために、細孔径を維持した状態でアルミニウム金属を剥離するためのウェットエッチング手法などを検討する。これにより作製した陽極酸化ナノポーラスアルミナ膜を用いた細孔内イオン輸送特性の評価を行う。

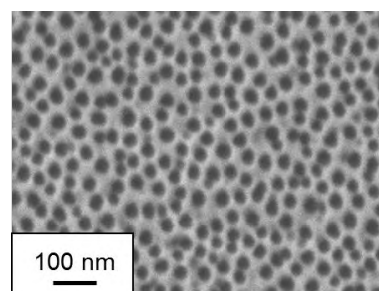


図3 硫酸中での陽極酸化で得られたナノポーラスアルミナ表面の走査型電子顕微鏡像。

2) 多孔性モデル電極中のイオン輸送解析

項目1)ではモデル材料中でのイオン輸送解析を行うが、実際の電池系では電極材料の表面状態がイオン輸送特性に影響を与える。そこで、本項目では多孔質モデル電極を作製し、イオン輸送解析を行う。多孔性モデル電極は項目1)の多孔性モデル材料への電極活物質材料被覆によるものと化学的手法で作製するランダム細孔モデルを用いる。

電極活物質材料被覆について本年度はまず多孔性モデル電極の作製の基礎的知見を得るために、ゾルーゲル法によるリチウム含有遷移金属酸化物の合成に着手した。材料としては LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 などをターゲットとしてそれぞれの薄膜材料を作製し、リチウムイオン電池電極特性を評価した。また液相析出法によりメソポーラスシリカ細孔表面への TiO_2 析出を行った。今後は1)で作製したモデル多孔性材料内壁への種々の酸化物の均一被覆手法を確立する。

化学的手法によるランダム細孔モデルについて、熱緩和分散法により金ナノ粒子 (Au NPs) を分散したポリエチレンオキサイド (PEO) 薄膜を用いてイオン及び電子の伝導が共存するモデル電極を構築した。PEO を溶解させたメタノール溶液をグラスカーボン製の回転ディスク電極 (RDE) にスピコートし、薄膜表面に金を真空蒸着した後に熱緩和分散したものを試料とした。図4に PEO に Au NPs を分散した試料の透過型電子顕微鏡像及び粒径分布を示す。Au NPs は粒径 $10\ \text{nm}$ 程度のナノ粒子からなる単分散な試料であることが分かった。図5に塩化リチウムを添加したフェリシアン化カリウム水溶液中でのクロノアンペログラムを示す。Au NPs の濃度が $0.015\ \text{vol}\%$ と低い条件では、測定開始後約 80 秒間の絶縁状態が確認された。これは、試料の高分子鎖により反応種であるフェリシアンイオンの電極への接近を阻害されたためである。一方、Au NPs の濃度が

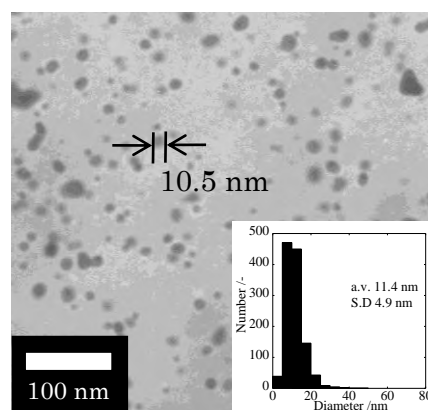


図4 Au NPs 分散 PEO 薄膜の透過型電子顕微鏡像と粒径分布。

0.055 及び 0.12 vol%では測定開始直後から電流が生じ、その後減衰した。この電流値は回転速度が 50 rpm 時の限界電流値 $-84 \mu\text{A}$ よりも大きく、4 倍程度の値を示した。これは Au NPs の存在により、反応種の還元反応を生じる電極面積が増大したことに起因する。これより、測定初期にイオン拡散及び電子伝導のカップリングによるファラデー電流の増大が観察され、大量のフェリシアンイオンの還元反応が短時間に進行したことが明らかとなり、イオン拡散及び電子伝導が連動するナノスケールな場の拡大により、大幅な電流値の増大が起きることを示した。このモデル反応場を実際の二次電池用合剤電極の反応場に適用し、高出力化の設計指針に資する。

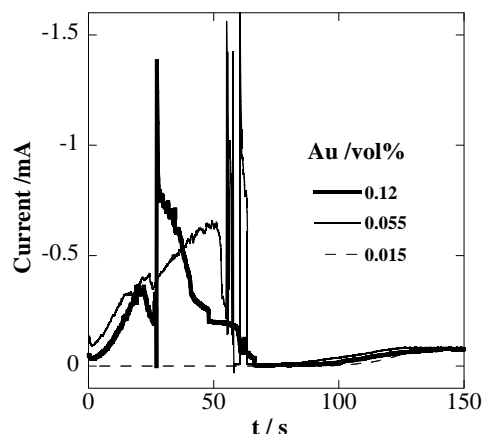


図5 PEO-Au NPs 薄膜を被覆した回転電極上のフェリシアンイオン還元のカロノポテンシオグラム (-450 mV , 50 rpm)。

具体的にはナノ粒子化した活物質材料の粒子間隙における電子移動とイオン移動とのカップリングをスムーズに行わせるための材料設計を行う。さらに、マイクロ孔からマクロ孔にいたる階層構造を有するマルチスケール多孔性電極を構築し、電極内における物質移動と反応速度との相関について検討を行う。

3) モデル多孔性材料、多孔性モデル電極中でのイオン輸送の理論計算

多孔性材料中のイオン輸送については実験結果と理論計算との比較が必要となる。そこで、本項目ではこれらの材料をモデル化し、理論解析を行い、実験結果との相関性を見出す。具体的には電極/電解質でのイオン輸送の理論計算と電極/電解質相界面での酸化還元体の電子移動の理論計算を行う。

電極/電解質でのイオン輸送の理論計算については今年度はリチウムイオン電池の負極材料である黒鉛および黒鉛中にインターカレートしたリチウムの計算を行い、炭素およびリチウムイオンのポテンシャルの最適化を行った。マイクロ孔をもつ電極の電気二重層については、Poisson-Boltzmann 方程式の数値解を得た。電気二重層厚みが孔のサイズよりも大きい系においては、通常の平面電極系を単純に拡張したモデルでは説明できないことを見出した。

電極/電解質相界面での酸化還元体の電子移動の理論計算については今年度は電極/酵素ヘテロ相界面に着目し、酵素を用いたバイオセンサーを扱った。バイオセンサーの活性は炭素材料の孔に閉じこめられた方が増大することを示し、その速度を迅速かつ正確に求める手法を開発し、その理論解析に成功した。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Tatsuo Noda, Mizue Wanibuchi, Yuki Kitazumi, Seiya Tsujimura, Osamu Shirai, Masahiro Yamamoto, and Kenji Kano, “Diffusion-controlled Detection of Glucose with Microelectrodes in Mediated Bioelectrocatalytic Oxidation”, *Analytical Sciences*, 29(3), 279-281, 2013 (DOI: 10.2116/analsci.29.279) [Hot article award Volume 29, Number 3 (2013)]