

エネルギー高効率利用のための相界面科学
平成 24 年度採択研究代表者

H27 年度 実績報告書

安部 武志

国立大学法人 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
- ・実用電極中のイオン輸送現象と多孔性分布の相関
- ・実用電極中でのイオンと電子の移動現象解析

(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
- ・階層型多孔性モデル電極中でのイオンと電子の移動現象解析

(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. 研究実施の概要

リチウムイオン電池はリチウムイオンが正極と負極の間を電解液を介して行き来することで充電放電が可能という単純な構造でありながら、高電圧・高容量を示すため、携帯電話やノートパソコンなどの小型携帯機器に広く用いられている。さらに近年では電気自動車などの大型用途への期待が高まっている。電気自動車用リチウムイオン電池に要求される特性は高エネルギー密度(長航続距離)と高出力特性(短時間充電)であるが、両者を同時に満たすことは難しい。リチウムイオン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り、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る。高エネルギー密度とするために、電池活物質の充填量を多くすることは空隙を小さくすることに対応し、イオンの輸送経路が制限され、高出力が難しくなる。したがって、このような小さな空隙内でのイオン輸送を高速化させることが高出力化には必要である。合剤電極は経験的に作製されており、空隙内でのイオン輸送が電解液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視点から実験および計算により明らかにし、高出力電池の設計指針を得ることを目的としている。

モデル多孔性材料中のイオン輸送解析は本研究の基礎となる項目で、昨年度までに面積当たりの細孔数が同一で細孔径が 20 nm から 68 nm の陽極酸化ナノポーラスアルミナ膜をモデル多孔性材料として作製し、細孔内の電解液のイオン伝導度が大きく低下することを初めて見出した。本年度は引き続き本材料を用いて細孔内イオン伝導挙動の電解液依存性および濃度依存性について検討した。その結果、電解液の種類によらずバルク電解液と比べて細孔内でのイオン伝導の低下が認められた。また、電解液濃度を $0.01 \sim 1 \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲で変化させたところ、同様なイオン伝導度の低下が認められた。さらに孔壁と電解液の相互作用を検討するための材料として液相析出法を用いて陽極酸化ナノポーラスアルミナ膜への酸化チタン薄膜形成を行い、細孔内への均一な被覆条件を明らかにした。また、濃厚電解質溶液—シリカ粉体分散系における溶媒分子のダイナミクスを NMR とその緩和時間測定から検討した結果、液相平均厚みが約 20 nm 以下において、炭酸プロピレン分子の運動性の低下に伴う緩和時間の減少とともにイオン移動度の顕著な減少を見出した。さらに実際の電池で用いられる合剤電極として、黒鉛合剤電極および LiFePO_4 合剤電極を細孔集電金属箔上に塗布しそのまま合剤内イオン輸送現象の解析に用いた。

多孔性電極内のような数ナノメートルの空隙内の場合、壁とカチオン、アニオン、溶媒の相互作用が、その電気二重層構造や溶媒和構造に関してはどのような寄与をするのか明らかになっておらず、実験的に求めることも容易ではない。そこで、経験的なパラメータのない第一原理計算および分子シミュレーションにより理論解析をおこなった。多孔性電極の表面では電気二重層の重なり合いのために、通常の平面電極とは異なる取り扱いが必要となる。本年度では、電極反応速度に注目し、酸化還元酵素における反応速度の電気二重層効果についてポアソン・ボルツマン方程式を解くことにより求め、実験結果を非常に良い一致を示すことを明らかにした。電解液中のイオン(リチウムイオン、対アニオン)の溶媒和構造を計算するために、溶媒とイオンの力場を量子化学計算で求め、分子動力学計算を行い有機溶媒中の自己拡散係数や動径分布関数等の性質を得た。

原著論文

1) Akira Koyama, Kazuhiro Fukami, Tetsuo Sakka, Takeshi Abe, Atsushi Kitada, Kuniaki Murase, and Masahiro Kinoshita, “Penetration of platinum complex anions into porous silicon: Anomalous effect of pore diameter caused by surface-induced phase transition”, *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 19105-19116, 2015 (DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b03852).

2) Yu Sugimoto, Yuki Kitazumi, Osamu Shirai, Masahiro Yamamoto, and Kenji Kano, “Understanding of the Effects of Ionic Strength on the Bimolecular Rate Constant between Structurally Identified Redox Enzymes and Charged Substrates Using Numerical Simulations on the Basis of the Poisson-Boltzmann Equation”, *The Journal of Physical Chemistry B*, **120**, 3122-3128, 2016 (DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b00661).

3) Minoru Mizuhata, Akihito Katayama, Hideshi Maki, “On-site fabrication and charge-discharge property of TiO₂ coated porous silicon electrode by the liquid phase deposition with anodic oxidation”, *J. Fluorine Chem.*, **174**, 2015, pp. 62-69 (DOI: 10.1016/j.jfluchem.2014.12.001).