

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
- ・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、高出力化が難しくなる。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、メソ〜マクロ孔を有する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、細孔内の電解液の比イオン伝導度が大きく低下することをこれまでに見出している。本年度はさらに詳細な検討を行った。電解液依存性や濃度依存性を検討し、細孔内のイオン輸送メカニズムについて検討した。その結果、イオン輸送メカニズムはバルク電解液と変わらないこと、電解質塩の濃縮などの特異な現象も起こらないことが明確となり、イオン輸送メカニズムについてさらに詳細な検討が必要であることが分かった。大孔径の陽極酸化ナノポーラスアルミナ膜を作製することにより比イオン伝導度の低下の閾値を明確にした。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原子層析出法および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物薄膜形成を行い、細孔内への均一な被覆を行った。これらの表面被覆により、比イオン伝導度の低下が大きく低減し、またその効果は酸化物の表面電位に影響されることが分かった。これらの現象を理解するために、モデル系として電解液-酸化物粉末の固相共存系の定量¹H NMR、NMR緩和時間、FT-IR測定、ゼータ電位測定を行い、溶媒分子の運動性が固液異相界面から受ける影響、およびその液相分率依存性を評価した。その結果、0.5 vol%程度のわずかな固相の存在が溶媒分子の運動性に影響を及ぼすこと、また、陽極酸化ナノポーラスアルミナ膜の場合と同様、酸化物のゼータ電位が溶媒分子の運動性に影響を与える可能性が示唆された。これらのモデル多孔性材料に加えて、実際の電池の負極である黒鉛合剤電極において合剤内イオン輸送現象についてもイオン輸送挙動を調べ、見かけの比イオン伝導度を求めたところ、電解液バルクと比べて大幅に比イオン伝導度が低下し、形状因子のみで考えるには大きな低下であることが分かった。

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、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。分子間相互作用において、静電相互作用は最も寄

与が大きいことが分かった。電解質からのみ構成されるイオン液体を利用すると酸化還元物質間の電極界面での静電相互作用が効率的に遮蔽される相互作用のない理想的なボルタモグラムになることを明らかにし、その分析化学的応用としてポテンシオメトリッククーロメトリー法を確立した。

原著論文

- 1) Tomokazu Fukutsuka, Kohei Koyamada, Shohei Maruyama, Kohei Miyazaki, and Takeshi Abe, "Ion Transport in Organic Electrolyte Solution through the Pore Channels of Anodic Nanoporous Alumina Membranes", *Electrochimica Acta*, 199, 380-387, 2016 (DOI:10.1016/j.electacta.2016.03.049).
- 2) Marie Takemoto, Hideshi Maki, and Minoru Mizuhata, "Dynamic Properties on NMR Spectroscopy of Non-Aqueous Electrolyte Solution Coexisting with Fumed Silica Dispersion", *ECS Transactions*, 75, 1-9, 2017 (DOI:10.1149/07519.0001ecst).
- 3) Ryutaro Katsube, Yuki Kitazumi, Osamu Shirai, Masahiro Yamamoto, and Kenji Kano, "Potentiometric coulometry using a liquid-film-modified electrode as a reversible surface-confined system", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 780, 114-118, 2016 (DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.09.002).