

「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

H25 年度
実績報告

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には電池活物質の充填量を多くすることが必須である。しかし、電池活物質の充填量を増やすことは空隙を小さくすることになるため、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必要である。しかし、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。

本年度は多孔性電極のモデルとして、直径が約45 nmの貫通穴をもつ約70~150 μm の厚さの陽極酸化ナノポーラスアルミナ自立膜をシュウ酸中でのアルミニウムの陽極酸化により作製し、このアルミナ膜を電解液中のイオンが通過するときの挙動を交流インピーダンス測定により調べた。その結果、イオン輸送に関して何ら制限がない場合と比べて貫通穴を通過するときには新たな抵抗が生じること、また、この抵抗は電解液の粘性の影響を強く受けることを見出した。さらに、電極のような固体と液体が共存する場において、液体がどのような状態になるのかを調べるために、水滴をナノシリカ粒子で取り囲んだドライウォーターに内包された水分子の運動性を核磁気共鳴法により調べた。その結果、内包された水は周囲のシリカ粒子から影響を強く受け、運動性が低下することを見出した。このような固体から液体が影響を受ける領域は固体表面から数ナノメートル程度の距離であり、この場所でリチウムイオンの挿入脱離という電気化学反応が進行する。電気化学反応が進行する場所は非常に高電場を有し、電気二重層と呼ばれ、平板状では種々の解析が行われているが、多孔性電極内のような数ナノメートルの空隙内での電気二重層構造に関しては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、理論計算を行うことで、空隙での電気二重層構造を解析した。微細孔を持つ電極表面において、解析モデルを構築し、電極二重層を様々な条件の下で有限要素法を用いた数値シミュレーションにより解析した。その結果、細孔内においては電場が弱まること、電極表面が凸になる部分には表面電荷が集中することなどを明らかにした。さらに、液相析出法を用いてナノメートルサイズの細孔をもつ多孔質シリコンに酸化チタンを析出させ、酸化チタン-多孔質シリコンナノ複合体を合成し、そのリチウムイオン電池特性を調べた。

次年度以降はさらに細孔構造を精密に制御したモデル材料や実際に用いられている多孔性電極を用いて、細孔内のイオン輸送を詳細に調べる予定である。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報(国際)

1. Ryo Murakami, Hiroshi Moriyama, Tatsuyuki Noguchi, Masahiro Yamamoto, and Bernard P. Binks, “Effects of the Density Difference between Water and Oil on Stabilization of Powdered Oil-in-Water Emulsions”, *Langmuir*, 30(2), 496-500, 2014. (DOI: 10.1021/la4042056)
2. Yumi Ishioka, Nami Minakuchi, Minoru Mizuhata and Tatsuo Maruyama, “Supramolecular gelators based on benzenetricarboxamides for ionic liquids”, *Soft Matter*, 10, 965-971, 2014. (DOI: 10.1039/C3SM52363B)
3. Hideshi Maki, Yuki Mori, Yuzo Okumura, Minoru Mizuhata, “Anion-exchange properties of nickel-aluminum layered double hydroxide prepared by liquid phase deposition”, *Materials Chemistry and Physics*, 141, 445-453, 2013. (DOI: 10.1016/j.matchemphys.2013.05.043)
4. Takashi Hasegawa, Alexis Bienvenu Béléké, Minoru Mizuhata, “Membrane modification by liquid phase deposition using small amount of TiO₂ for high-temperature operation of polymer electrolyte fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 233, 148-156, 2013. (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.118)
5. Yuki Kitazumi, Tatsuo Noda, Osamu Shirai, Masahiro Yamamoto, and Kenji Kano, “Characteristics of fast mediated bioelectrocatalytic reaction near microelectrodes”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (DOI: 10.1039/C4CP00141A) (in press)
6. Yuki Kitazumi, Tatsuo Noda, Osamu Shirai, Masahiro Yamamoto, and Kenji Kano, “Numerical simulation of diffuse double layer around microporous electrodes based on the Poisson–Boltzmann equation”, *Electrochimica Acta*, 112(1), 171-175, 2013. (DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.117)