

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

H26 年度 実績報告書
-----------------

安部 武志

京都大学 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。

本研究のベースとなるモデル多孔性材料中のイオン輸送解析のために、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作製した。四電極式セルによりイオン輸送挙動を調べ、得られた抵抗値から細孔内の電解液の比イオン伝導度を計算した。電解液バルクの比イオン伝導度は  $7.6 \text{ mS cm}^{-1}$  であるのに対し、いずれの細孔径の膜でも比イオン伝導度が約  $0.4 \text{ mS cm}^{-1}$  程度となり一桁程度減少することが明らかとなった。これにより、マクロからメソ孔の範囲で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初めて見出した。また、陽極酸化ナノポーラスアルミナ膜などの多孔性材料に対し、液相析出法を用い、細孔内にリチウムイオン電池の電極活物質でもある酸化チタンを被覆した。これにより階層構造を有する多孔性モデル電極を構築した。さらに実際に電池で用いられている黒鉛合剤電極から黒鉛合剤自立膜を作製し、イオン輸送現象を調べた。陽極酸化ナノポーラスアルミナ膜と同様の挙動が得られ、合剤電極においても細孔内の電解液のイオン輸送抵抗が明確に認められた。最終的に細孔内のイオン輸送現象が電極/電解質界面での電気化学反応にどのような影響を与えるかを調べる必要がある。そこで、粒径 3 nm のポーラスシリコン電極を用いた白金の還元析出に関する検討、電場が電極表面に吸着した酵素へ与える影響についても検討した。

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や溶媒和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、理論計算より解析した。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電場の粗密が存在する。電極反応速度はこの電場の影響を受けるため、多孔性電極表面における反応速度は分布を持つ。電極表面の電場をモデル化し、電極反応速度分布を求めたところ、多孔性電極の表面の電場分布は見かけの電極反応速度を増大する方向に作用することが明らかになった。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)R. Koda, A. Koyama, K. Fukami, N. Nishi, T. Sakka, T. Abe, A. Kitada, K. Murase, and M. Kinoshita, “Effect of cation species on surface-induced phase transition observed for platinum complex anions in platinum electrodeposition using nanoporous silicon”, *The Journal of Chemical Physics*, 141, 074701, 2014 (DOI: 10.1063/1.4892596).

2)Y. Sugimoto, Y. Kitazumi, S. Tsujimura, O. Shirai, M. Yamamoto, and K. Kano, “Electrostatic interaction between an enzyme and electrodes in the electric double layer examined in a view of direct electron transfer-type bioelectrocatalysis”, *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 63, No. 1, pp.138-144, 2015 (DOI: 10.1016/j.bios.2014.07.025).