

「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」
平成10年度採択研究代表者

小久見 善八

(京都大学大学院工学研究科 教授)

「エネルギーの効率的変換を目指した界面イオン移動の解明」

1. 研究実施の概要

電気化学反応を利用した電気化学的エネルギー変換・貯蔵システムはエントロピー生産の最も少ない高効率のエネルギー変換システムであり、環境負荷の最も低いシステムである。代表的で実用化への期待が大きいシステムがリチウム二次電池と燃料電池である。リチウム二次電池は小型電子携帯機器用からバックアップ電源、電気自動車用電源さらには電力負荷調整への、また燃料電池は電気自動車用電源から火力発電に代わる発電システムまでへの応用が考えられており、世界中で多くの努力が傾注されている。

燃料電池、リチウム電池の内部で起こる反応を考えた時、これらの系の多くの電気化学反応で単に電子だけでなくイオンも同時に界面を移動する。一般的にイオンの移動速度は電子の移動速度よりも遅く、電子、イオンとも界面を移動する場合にはその反応速度は電子移動速度よりもむしろイオン移動速度によって決定されることになる。リチウム二次電池、燃料電池などの電気化学的エネルギー変換・貯蔵のさらなる高効率化には界面イオン移動反応の解明が不可欠である。本研究ではこれまで見過ごされてきたイオンの固体界面移動を解明し、電気化学的エネルギー変換反応の飛躍的高効率化をはかり、エネルギー消費のミニマム化に資することを目的とする。

本研究では、理想的な固/固、固/液、液/液モデル界面の形成、薄膜を用いた界面のモデル化により、界面を移動するイオンの平衡論ならびにダイナミクスの理論的解明を進める。これらの結果を実際のリチウム二次電池、燃料電池に含まれる電極(界面)反応に結び付け、高性能化をめざす。更にこれらの研究を通して得られた知見に基づいて、高速界面イオン移動が可能なリチウム電池、燃料電池の新規電極材料、電解質材料の開発を行っていく。

2. 研究実施内容

(1) 固体界面

イオン導電体接合界面におけるイオン移動

界面形成のモデルとしてAgI/Ag- γ -Al₂O₃接合界面を作製し、交流インピー

ダンス法により測定を行った。数MHz～10 kHzの周波数領域にAgI/Ag⁻-Al₂O₃界面に起因すると考えられる円弧が現れ、この界面導電率は温度を上げると大きくなり、特にAgIのα相からβ相への転移で急激に増大した。イオン流速下ではβ-AgIからAg⁻-Al₂O₃に銀イオンが流れる場合にはその界面導電率はほとんど変化しなかったが、Ag⁻-Al₂O₃からβ-AgIに銀イオンが流れる場合、直流電流印加に伴い界面導電率が急激に低下することが明らかになった。

また、今年度よりLa_{2/3-x}Li_{3x-1/3-2x}TiO₃粉末をリチウムイオン伝導性ポリマー電解質に分散させた複合リチウムイオン伝導体中でのリチウムイオン移動の挙動の解明に着手した。La_{2/3-x}Li_{3x-1/3-2x}TiO₃をポリマー電解質と複合化することにより高いリチウムイオン伝導性電解質材料を開発するとともに、この酸化物/ポリマー分散系でのリチウムイオン伝導機構を明らかにする。

リチウム二次電池反応における界面イオン移動のin situ透過電子顕微鏡観察
昨年度、レーザーアブレーション法によりβ-MoO₃正極薄膜を作製し、リチウムイオン挿入反応時の相変化に伴うのホストの結晶格子変化を透過型電子顕微鏡(TEM)により観察したところ、相変化初期に規則的構造をもたないランダムな挿入層の存在が示唆された(図1)。今年度は、この現象をさらに詳細に明らかにするためのin situ TEM観察のための準備段階として測定ホルダー、測定セルの開発を行った。MoO₃正極薄膜、ボロキシン化合物を含むポリマー電解質層(厚さ0.2～0.3 μm)、リチウム箔を用いたマイクロ電池を作製し、電子線観察に対する安定性、電気化学的挙動を調べた。その結果、ポリマー電解質層には電子線照射による損傷が認められたが、45から60分程度の間、TEMによる格子像観察は可能であった。また、このセルはin situで放電できることが確かめられた。現在このセルを用いたin situ TEM測定を行うとともに、より観察に適したセル構造についても検討中である。

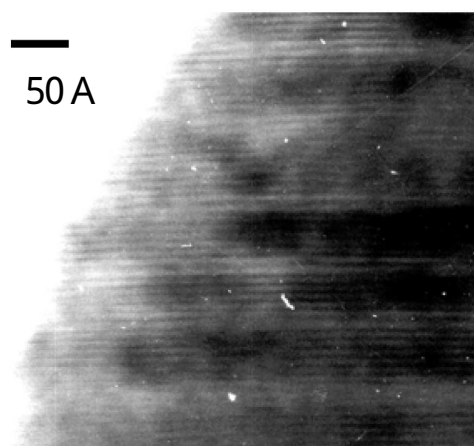


図1 リチウムイオン挿入による相変化初期のβ-MoO₃格子のTEM像

酸素ポテンシャルとイオン移動

セリア系電解質の問題点である電子伝導性の発現機構の解明を狙って、固体酸化物型燃料電池 (SOFC) 作動条件下でのセリア (CeO_2) 系電解質内の酸素ポテンシャル分布をラマン分光法で測定する手法の開発を行っている。今年度はSDCの F^{2g} バンドのラマン散乱強度を用いて開回路状態でのSDC内部の酸素ポテンシャル分布を評価した。この方法では大気中から 10^{-20} atmまでの広い領域にわたって酸素ポテンシャルの評価が可能であることが示され、従来測定ができなかったSOFCの空気極近傍のSDCの酸素ポテンシャルを測定することが可能となった。

酸化物 / ポリマー複合体界面のイオンリチウム移動

導電性高分子であるポリピロールを導電剤兼バインダーとしてリチウム二次電池正極酸化物の V_2O_5 と複合化し、その電気化学的リチウム脱離挿入特性を明らかにすることを目的として研究を行っている。本年度は V_2O_5 正極 / ポリピロール / ポリメチルメタクリレート (PMMA) 系ゲル電解質界面でのリチウムイオン移動挙動を調べ、ポリピロール相の存在が V_2O_5 正極とゲル電解質との間のイオン移動を高速化していることが明らかになった。

(2) 液体界面

キサンテン系色素 (Eosin Y, Erythrosine B, Rose Bengal) を用いて、二つの混じり合わない油水界面を横切るイオン移動の解析を行っている。本年度は新規測定方法として交流変調イオン移動フルオロメトリーを開発し、これをキサンテン系色素のイオン移動に適用した。その結果、交流印可電圧に対するキサンテン系色素イオンが発する蛍光の交流成分に位相のずれが観測され、これが界面でのキサンテン系色素の吸着が原因であることが示された。また、油水界面でのイオン移動の律速過程が油相と吸着相との間の移動過程であることを明らかにした。

また、分子動力学法を用いる油水界面でのイオン移動の解明に着手し、本年度は300Kでの水/ニトロベンゼン界面での塩化物イオンの外部電場の影響下でのイオン移動を計算し、塩化物イオンが溶媒和構造を保ちながら油相に移動することを明らかにした。

(3) 酸化物界面グループ

酸化物 / 酸化物接合界面におけるイオン移動の解明と高速化

広い酸素分圧下で安定な $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_3$ および $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ 混合導電体を用いてその二酸化炭素の還元特性を調べた。いずれの系でもCOの発生と O^{2-} イオンの透過が観測され、生成物のCOと O_2 の分離が可能であることが明らかになった。また、その律速過程は表面反応速度であることが明らかになり、 CO_2 還元特性の向上のためには表面反応速度を向上させることが必要であるこ

とが示された。

また、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{Gd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ の3種の混合導電体を合成し、SOFCの酸素電極反応の反応抵抗の酸素分圧依存性から、低酸素分圧では酸素の表面拡散、高酸素分圧では酸素原子の電荷移動反応が律速過程であることが明らかになった。

酸化物ガラス界面の形成とその評価

結晶とガラスの界面のモデルとして $-\text{AgI}$ を $\text{Ag}_2\text{O}-4.5\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス中に高分散させた微結晶析出ガラス作製し、その結晶/ガラス界面におけるイオン輸送特性を ^{109}Ag -NMRおよび高周波インピーダンス法より解析した。ガラス中に析出した微結晶部分とガラスマトリックス中の銀イオンの運動をNMRにより区別して測定することができ、その結果より微結晶中のイオン移動はガラスマトリックス中よりも高速であることが示された。また、1 MHz~1 GHzの高周波を用いるインピーダンス法により微結晶内、ガラスマトリックス、ガラス/微結晶界面の3つの緩和成分を分離することが可能になった。

(4) 界面構造

プロトン導電性人工格子の作製と評価

$\text{Si}(111)$ 単結晶上にレーザーアブレーション法によりプロトン導電体 SrCeO_3 - SrZrO_3 (SCO-SZO)人工超格子を作製した。 $\text{Si}(111)$ 上に形成した人工超格子は、面内方向にSCOは圧縮を受け、逆にSZOは膨張していることが明らかになった。積層比と積層周期の異なる人工格子を作製し、これらにデュートロン(D^+)を含ませて赤外吸収スペクトルを測定した。人工超格子はSCOに起因する高波数側とSZOに起因する低波数側の2つのO-D伸縮振動バンドを示し、またバルクSCOおよびSZOのO-D伸縮振動バンドとの比較により、人工超格子では格子整合性によるひずみによりO-D結合状態が変わることが示された。

薄膜形成による構造と欠陥平衡の変化

SOFCなどの電気化学デバイス中で2つの異なるイオン導電体で界面を形成した場合、その界面付近の性質はバルク中とは異なることが予想される。この現象を明らかにするために、酸化物イオン伝導体である $(\text{Ce},\text{Gd})\text{O}_2$ の上に混合導電体である $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$ 緻密薄膜をレーザーアブレーション法で製膜し、インピーダンス測定より得られた界面容量をもとに酸素空孔量の変化を評価した。Srの置換量が0.4の試料においてはバルクの値から予想されるよりも小さな界面容量が得られ、これは酸素欠陥生成のエンタルピー変化が薄膜化によって大きくなったことを示す。一方、Srの置換量が0.1の薄膜ではSrの置換量が0.4の試料とは異なる傾向が見られ、これらの結果はSr置換量によって薄膜化の影響の度合いが異なることや、何らかの別の容量発生機構が存在することを示して

おり、その原因について現在考察中である。

3 . 主な研究成果の発表 (論文発表)

A. Funabiki, M. Inaba, T. Abe, and Z. Ogumi, "Influence of Defects on the Phase-Boundary Movement in a Stage Transformation in Lithium-Graphite Intercalation Compounds", *Carbon*, 37(10), 1591-1598 (1999).

A. Funabiki, M. Inaba, T. Abe, and Z. Ogumi, "Stage Transformation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds Caused by Electrochemical Lithium Intercalation", *J. Electrochem. Soc.*, 146(7), 2443-2448 (1999).

M. Inaba, Y. Kawatate, A. Funabiki, S.-K. Jeong, T. Abe, and Z. Ogumi, "STM Study on Graphite/Electrolyte Interface in Lithium-Ion Batteries: Solid Electrolyte Interface Formation in Trifluoropropylene Carbonate Solution", *Electrochim. Acta*, 45(1-2), 99-105 (1999).

A. Funabiki, M. Inaba, T. Abe, and Z. Ogumi, "Nucleation and Phase-Boundary Movement upon Stage Transformation in Lithium-Graphite Intercalation Compounds", *Electrochim. Acta.*, 45(6), 865-871 (1999).

M. Inaba, Y. Kawatate, A. Funabiki, S.-K. Jeong, T. Abe, and Z. Ogumi, "STM Study of Well-Defined Graphite/Electrolyte Interface Polarized in Propylene Carbonate Solutions Containing 12-Crown-4", *Electrochemistry*, 67(12), 1153-1155 (1999).

T. Kakiuchi, "Avalanche transfer of charged particles across the electrochemical liquid|liquid interface", *Electrochemistry Communications*, 2, 317-321 (2000).

M. Hosono, J. Kawamura, H. Itoigawa, N. Kuwata, T. Kamiyama, and Y. Nakamura, "Structure and ionic conductivity of rapidly quenched AgI-Ag₂WO₄ superionic conductor glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, 244, 81-88 (1999).

T. Kamiyama, A. Miyamoto, J. Kawamura, Y. Nakamura, and Y. Kiyanagi, "Dynamic properties of concentrated LiNO₃-glycerol solutions", *J. Phys. Chem. Solids*, 60, 1549-1552 (1999).

Kawamura, H. Itoigawa, T. Kamiyama, and Y. Nakamura, "Ag K-edge EXAFS of AgI-alkylammonium iodide glasses", *Solid State Ionics*, 121, 37-41 (1999).

J. Kawamura, E. Shudo, K. Hayashi, and Y. Nakamura, "AC Conductivity and NMR Relaxation in Supercooled Liquid and Glassy State of LiNO₃-Diamminopropane. Slow Dynamics in Complex Systems", *Eighth Tohwa University International Symposium*, 469, 541-542 (1999).

M. Kawasaki, J. Kawamura, Y. Nakamura, and M. Aniya, "Ionic conductivity of Ag_x(GeSe₃)_{1-x} (0 ≤ x ≤ 0.571) glasses", *Solid State Ionics*, 123(1-4), 259-269 (1999).

H. Maekawa, N. Kashii, J. Kawamura, Y. Hinatsu, and T. Yamamura, "High temperature

- 1H NMR study of proton conducting oxide $\text{SrCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{H}_{0.004}\text{O}_{3-}$, *Solid State Ionics*, 122(1-4), 231-236 (1999).
- T. Muraki, K. Hayashi, T. Kamiyama, J. Kawamura, and Y. Nakamura, "Ionic conductivity and ^{205}Tl -NMR in the molten LiI-TlI system", *High Temp. Mater. Processes*, 18, 49-54. (1999).
- H. Y. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, and O. Yamamoto, " $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ (Ln =La, Pr, Nd, Sm, Gd) for the Electrode of Solid Oxide Fuel Cells", *Solid State Ionics*, 117, 277-281 (1999).
- Y. Sakaki, Y. Takeda, A. Kato, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Hattori, M. Iio and Y. Esaki, " $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (Ln=Pr,Nd,Sm and Gd) as the Cathode Material for Solid Oxide Fuel Cells", *Solid State Ionics*, 118, 187-194 (1999).
- H. Y. Tu, M. B. Phillipps, Y. Takeda, T. Ichikawa. N. Imanishi, N. M. Sammes and O. Yamamoto, " $\text{Gd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-z}$ (A = Sr, Ca) as a Cathode for Solid Oxide Fuel Cells", *J. Electrochem. Soc.*, 146, 2085-2091 (1999)
- 石田 潤 市川貴之、武田保雄、今西誠之、山本 治、「二酸化炭素の高温還元のためのペロブスカイト混合導電体」、*粉体及び粉末冶金*、47、86-90、(2000)
- A. Watanabe, Y. Kitani, S. Takenouchi, J. C. Boivin, and N. Sammes, "Polymorphism in $\text{Bi}_5\text{Pb}_3\text{O}_{10.5}$ ", *J. Solid State Chem.*, 144, 195 (1999).
- J. C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, and A. Watanabe, "Crystal Structure of $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$, the n = 2 Member of the Homologous Series $(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{B}^{\text{VI}}\text{InO}_{3n+1}$ of Cation Deficient Aurivillius Phase", *J. Mater. Chem.*, 9, 1319 (1999).
- T. Kawada, K. Masuda, J. Suzuki, A. Kaimai, K. Kawamura, Y. Nigara, J. Mizusaki, H. Yugami, H. Arashi, N. Sakai, H. Yokokawa, "Oxygen isotope exchange with a dense $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ electrode on a $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ electrolyte", *Solid State Ionics*, 121, 271-279 (1999).
- N. Sata, H. Yugami, Y. Akiyama, T. Hattori, S. Yamaguchi and M. Ishigame, "Studies on the Superlattice of Perovskite-Type Proton Conductions Synthesized by Pulsed Laser Ablation", *Solid State Ionics* 121巻, 321-327 (1999).
- N. Sata, H. Yugami, Y. Akiyama, H. Sone, N. Kitamura, T. Hattori, and M. Ishigame, "Proton Conduction in Mixed Perovskite-Type Oxides", *Solid State Ionics* 125巻, 383-387 (1999).