

ドライプロセスによる高速イオン移動界面の
構築と高出力電極への展開

(研究課題番号：17350098)

平成17～19年度科学研究費補助金（基盤研究(B)）

研究成果報告書

平成20年3月

研究代表者 今西 誠之

(三重大学大学院工学研究科准教授)

Jaroslav Heyrovsky は 1959 年ポーラログラフィーの理論によってノーベル化学賞を受賞した。彼の業績は電極反応速度論という電気化学の両翼の一方を成す分野を飛躍的に発展させた。ポーラログラフィーにおいては滴下水銀電極(Dropping Mercury Electrode)を用いるために、電極反応は常に新しい水銀電極表面で進行する。すなわち、構造制御された反応場での反応速度測定である。

本研究はリチウムイオン電池および燃料電池の高出力化を目標においた研究である。高出力化を達成するためには、電極反応の速度を決める要素が何であることを明らかにしなければならない。つまり、原子レベルで反応機構を明らかにしなければならない。このような課題に対しては滴下水銀電極のように、その表面が理想的で定量的に描写可能な単純構造を有する電極が望ましい。我々はこうした条件を満たす固体電極として単結晶に近い電極の開発と適用を目指した。

本研究のもうひとつの特徴として、速度を測定する技術として複素インピーダンス法を適用した。この技術は荷電種の交番電場による振動に共鳴する形でスペクトルを得るので、特定の一反応の速度を求めることができる。実際の電気化学反応は電荷移動の前後に物質移動の先行過程と後続過程が付随し、これらも全体の速度に関わるので個々の過程の速度を独立に見積もれることは大きな長所である。

こうした新しい電極材料と特徴ある測定技術の2つを組み合わせることで、界面という世界で起こっている化学反応の実像をこれまで以上に正確に捉えることができる。本報告は、リチウムイオン電池と燃料電池に対して行われた、上記戦略の結果をまとめたものである。

研究組織

研究代表者： 今西誠之（三重大学大学院・工学研究科・准教授）

研究分担者： 平野 敦（三重大学大学院・工学研究科・助教）

交付決定額（配分額）

（金額単位：千円）

	直接経費	間接経費	合計
平成 17 年度	10,300	0	10,300
平成 18 年度	3,700	0	3,700
平成 19 年度	1,500	450	1,950
総計	15,500	450	15,950

研究発表

①雑誌論文

1. T. Matsumura, N. Imanishi, A. Hirano, N. Sonoyama, Y. Takeda, Electrochemical performances for preferred oriented PLD thin-film electrodes of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, LiFePO_4 and LiMn_2O_4 , Solid State Ionics, in press (2008)
2. J. Xie, T. Tanaka, N. Imanishi, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, Li-ion transport kinetics in LiMn_2O_4 thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering, J. Power Sources, 180(2008)576-581
3. J. Xie, N. Imanishi, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, Orientation dependence of Li-ion diffusion kinetics in LiCoO_2 thin films prepared by RF magnetron sputtering, Solid State Ionics, 179(2008)362-370
4. K. Hanai, T. Maruyama, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, Enhancement of electrochemical performance of lithium dry polymer battery with LiFePO_4 /Carbon composite cathode, J. Power Sources, 178(2008)789-794
5. N. Imanishi, Y. Ono, K. Hanai, R. Uchiyama, Y. Liu, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, Surface modified meso-carbon microbeads anode for dry polymer lithium-ion batteries, J. Power Sources, 178(2008)744-750
6. N. Imanishi, K. Shizuka, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, R. Kanno, Impedance analysis of PLD $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ film electrode, J. Power Sources, 174(2007)751-755
7. J. Xie, N. Imanishi, A. Hirano, T. Matsumura, Y. Takeda, O. Yamamoto, Kinetics investigation of a preferential (104) plane oriented LiCoO_2 thin film prepared by RF magnetron sputtering, Solid State Ionics, 178(2007)1218-1224
8. N. Imanishi, Y. Sumiya, K. Yoshimura, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, D. Mori, R. Kanno, Impedance study and TEM characterization of a PLD perovskite air electrode, Solid State Ionics, 177(2006)2165-2173
9. N. Imanishi, K. Shizuka, T. Ikenishi, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, Preparation and electrochemical properties of a Li_2CuO_2 - Li_2NiO_2 solid solution as a lithium-intercalation electrode, Solid State Ionics, 177(2006)1341-1346

10. D. Mori, H. Oka, Y. Suzuki, N. Sonoyama, A. Yamada, R. Kanno, Y. Sumiya, N. Imanishi and Y. Takeda, Synthesis, structure, and electrochemical properties of epitaxial perovskite $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ film on YSZ substrate, *Solid State Ionics*, 177(2006)535-540

②学会発表

1. J. Xie, N. Imanishi, T. Tanaka, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto
Li-ion diffusion kinetics in LiCoO_2 thin film with different orientations prepared by RF magnetron sputtering, 第48回電池討論会, H19.11.13-11.15, 福岡国際会議場

2. 田中輝之, 謝 健, 松村忠朗, 今西誠之, 平野 敦, 武田保雄, 山本 治
 LiMn_2O_4 薄膜中の Li^+ イオンの化学拡散, 第48回電池討論会, H19.11.13-11.15, 福岡国際会議場

3. 松村忠朗, 今西誠之, 平野 敦, 武田保雄
膜厚・表面を制御した LiMn_2O_4 薄膜の電気化学特性, 第48回電池討論会, H19.11.13-11.15, 福岡国際会議場

4. N. Imanishi, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda
Study on the intercalation of dense and flat PLD lithium manganese oxide electrode, ACEPS-2, H19.10.21-10.23, Fudan University(China)

5. 今西誠之, 松村忠朗, 平野 敦, 武田保雄
構造規制界面における電気化学反応のインピーダンス解析 (Impedance Study on Electrochemistry of Structure-defined Electrodes), 日本セラミックス協会 第20回秋季シンポジウム, H19.9.12-9.14, 名古屋工業大学

6. T. Matsumura, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, R. Kanno
Studies on electrochemical behaviors of preferred oriented PLD film electrodes, 16th International Conference on Solid State Ionics, H19.7.1-7.6, Shanghai(China)

7. K. Hanai, N. Imanishi, T. Saji, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto
Electrode-electrolyte interface design for low temperature all-solid polymer lithium cells, International Conference on "Polymer Batteries-Fuel Cells, PBFC-2007", H19.6.11-6.15, Rome(Italy)

8. 宮田昌時, 花井一真, 松村忠朗, 平野 敦, 今西誠之, 武田保雄
LiCoO₂のリチウムインターカレーション過程におけるインピーダンス解析, 第47回電池
討論会, H18.11.20-11.22, 江戸川区総合区民ホール
9. 今西誠之
二次元理想界面の構築による電極反応過程の検討, 第37回中部化学関係学協会支部連合
秋季大会, H18.11.12-11.13, 愛知工業大学
10. N. Imanishi, K. Shizuka, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, R. Kanno
Preparation and Impedance Analysis of PLD LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ Film Electrode,
IMLB2006(International Meeting on Lithium Batteries), H18.6.18-6.24,
Biarritz(France)
11. 岡 秀亮, 森 大輔, 鈴木義貴, 園山範之, 山田淳夫, 今西誠之, 菅野了次
ペロブスカイト型 Y_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ エピタキシャル薄膜の作製と酸素還元反応, 第31回固体
イオニクス討論会, H17.11.28-30, 朱鷺メッセ 新潟コンベンションセンター (新潟市)
12. 吉村 健, 今西誠之, 平野 敦, 武田保雄, 岡 秀亮, 菅野了次
PLD 膜を用いた SOFC 空気極における電極反応機構解析, 2005 年電気化学秋季大会,
H17.9.8-9, 千葉大学工学部
13. 今西誠之, 平野 敦, 武田保雄
PLD 法で作成したペロブスカイト電極における酸素還元反応解析, 第6回ユニバーサルソ
ーラーセル研究会・2005年ヤングエレクトロケミス研究会合同大会, H17.9.16, ぱ・る・
るプラザ岐阜 (岐阜市)
14. D. Mori, H. Oka, N. Sonoyama, A. Yamada, N. Imanishi, Y. Takeda, R. Kanno
Synthesis and electrode reaction of epitaxial perovskite thin-films deposited on YSZ
substrate, 15th International Conference on Solid State Ionics, H17.7.17-22,
Baden-Baden(Germany)
15. N. Imanishi, Y. Sumiya, K. Yoshimura, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, R.
Kanno
Impedance study and TEM characterization of PLD perovskite air electrode, 15th
International Conference on Solid State Ionics, H17.7.17-22, Baden-Baden(Germany)

研究成果による産業財産権の出願・取得状況

なし

1. はしがき

電池に代表される電気化学デバイスは、化学エネルギーを電気エネルギーに変換する装置として定義できる。現代社会はいうまでもなく電気エネルギーに依存して成立しており、その意味で電池の存在は社会的に重要である。1800年のボルタの電池の発明以来、数多くの種類の電池が開発されてきたが、基本的に負荷の小さい用途を対象とするものであった。この傾向は最近まで200年近く継続してきたが、ここ10年程で用途の多様化を見せつつある。1990年のニッケル水素電池の市場化は大型二次電池の開発へとつながり、ハイブリッド自動車を実現するに至った。1991年のリチウム二次電池の市場化は小型モバイル機器という新しい応用を生み出し、携帯電話等を普及させることになった。

これらの事例は電池の性能が我々の社会生活を一変させてしまう影響力をもつことを表している。現在においても、電池のさらなる発展が新しい産業の誕生を引き起こす大きな可能性を秘めている。このような観点で期待されている電池がリチウムイオン電池であり、燃料電池である。密閉型電池の中で最も高いエネルギー密度を有するリチウムイオン電池は、電気自動車の電源などに期待されている。大型化が比較的容易な燃料電池も同様に電気自動車や、家庭用の定置電源として実証試験が進んでいる。自動車製造業を始めエネルギー関連ならびにその周辺産業も電池に関する研究開発に取り組んでおり、現代的な意味合いの電池はそれだけで完結した単純な産業ではなくなっている。

電池というものを、一般的な化学反応において化学種間で移動する電子を、我々が利用できるように外部回路を経由するようにしたものと捉えれば、電池反応は化学反応と本質的に同一であり、2つの重要なパラメータが存在する。一個の化学反応をキャラクタライズするものは最初と最後の状態のエネルギー、そして活性化状態のエネルギー障壁の高さである。最初と最後のエネルギー差は反応の熱的な収支を表し、熱力学に関するパラメータとなる。もう一つは最初から最後の状態へ移動する速さに関するもので、活性化過程のエネルギー障壁の大きさに依存する速度論的パラメータである。

これらを電池にあてはめると、前者は電池反応の自由エネルギー変化および起電力に相当する。この値は正極と負極の組み合わせによって決定される。これに反応物質の量を掛け合わせると、電池が発生するエネルギーとなる。密閉系電池においては、電池ケースの中にどれだけの正極と負極を充填できるかで、電池のエネルギーが決定される。また、電池の単位重量あるいは単位体積あたりのエネルギーはエネルギー密度 (Wh/kg または Wh/L) と呼ばれ、正負極の物質によってその理論値が計算されると同時に現実の電池開発の指標となる。エネルギー密度の向上は、高い電圧を生む正負極の組み合わせ、あるいはイオンと電子が高密度で収容可能な化学種の適用によって達成される。ただし、正極と負極の組み合わせは自由というわけではなく、その間に設置される電解質によって制限される場合が多い。そういっ

た意味では新しい電解質の開発が新しい電池の開発につながるので、イオン性液体や固体電解質など、新規材料探索は活発に行われている。

一方、後者の速度論的なパラメータについて、電池は内燃機関と異なり化学反応を直接電気エネルギーに変換するものである。従って、電池反応の速度がそのまま電池の出力となる。よく用いられる指標に出力密度 (W/kg) や C レートがあり、充放電をどれだけの速度で行えるかを示す。自動車用電源としての電池を考える場合は、高速充放電は満たすべき一つの特性となる。NEDO のプロジェクトでは HEV 用で 2kW/kg、PHEV 用で 2.5kW/kg、EV 用で 1.5kW/kg という出力密度が目標値として設定されている。これらの具体的数値は応用面から要請されるものであるが、上述の通り出力を決定するのは電池反応の速度である。ところで、リチウムイオン電池は他の電池に比べてエネルギーは大きい、出力が一般的に大きくはない。これはその電極反応機構によるところが大きい。リチウムイオン電池の電極反応はインターカレーションと呼ばれ、電極の外にあるイオンが電極の結晶構造内に連続的に侵入しなければならない。この点が古典的な金属の析出反応と本質的に異なっている。金属の析出は析出形態により電極表面上での 3 次元的な電荷移動が可能である。しかし、インターカレーションが起こるのは 2 次元的な平面に限定される。さらに、後続反応としてのイオン拡散が円滑に起こる必要がある。従ってインターカレーション反応は電極表面での電荷移動過程と電極内拡散過程の連続した反応と定義することができる。電極反応の速度はこのどちらかが律速段階として働き、全体のスピードを決定することになる。電池出力の向上はこれらのイオン移動速度を増大させる事に等しい。

出力特性はもう一つの期待されている電池である燃料電池についてはより重要な地位を占める。燃料電池は 1839 年頃にグローブ卿によって開発されたものであるが、そのエネルギー効率の高さと、CO₂ を発生しないクリーンな発電システムという特徴から、最近になって実用化研究が飛躍的に進んだものである。このシステムは活物質を電池の外から供給するため、供給が続く限りエネルギー生産を続ける事ができる。従って密閉型電池のようにエネルギー密度という概念は当てはまらない。また、基本的に水素と酸素が反応物質であるため、起電力も 1.2V 前後で燃料を変えても大きな変化はない。従って、燃料電池の場合に電池としての性能向上は主に速度的な観点に絞られるのである。

燃料電池の場合、その電極反応は気相中の分子を酸化・還元するという過程を含んでいる。これらは燃料極では水素分子、空気極では酸素分子になる。後者は二重結合で構成されているため、より安定で反応不活性である。燃料電池の反応の律速段階は、空気極における酸素分子の還元反応といわれている。還元反応後はプロトンと化合して水分子となるか、電池の内部を移動して燃料極に到達する場合があるが、最も遅いステップは電極表面での酸素分子の吸着から電荷移動までの一連のプロセスと考えられている。燃料電池の性能向上はこの酸素還元反応の高速化と密接

に関わっている。

以上のように、リチウムイオン電池においても燃料電池においても電池が発展し続ける上で高出力化は重要な課題となる。ところが、熱的なエネルギーの話と異なり、速度の話は理論的にも実験的にも未だ不明な点が多い。熱収支を計算するために必要な熱力学的データベースは既に存在し、熱収支と電池電圧の論理的関係は確立されている。また、電圧そのものの実験的測定は容易である。一方、反応速度は含まれるパラメータが多く、測定や比較を行うには面積や濃度といった因子の規格化が必要である。こうした外的因子の影響をキャンセルするため、反応速度の温度依存性を議論することが多い。この際、頻度因子（前指数項因子）と活性化エネルギーが新たなパラメータとして設定される。これらを求めて比較を行う事が反応速度を議論する手段の一つとなっている。それでも、異なる試料間で条件を統一する事が容易ではない事に加えて、頻度因子や活性化状態といった、物理的な意味合いを捉えることが難しいものを取り扱うことから、高出力化に必要な反応機構に関する理解がこれまで十分に進展しなかったと考えられる。

電池デバイスの観点からは、高出力化は用途を広げるために取り組むべきテーマである。しかし、これまでは実用上「電極面積を増大させる」、「作動温度を上昇させる」の2つが主な対処方法であった。電池が高度に発達している現代においては、こうした外的条件による高速化ではなく、反応そのものの高速化が達成されるべき段階にあると考えられる。このためには、電極反応の原子論的な解釈が必要になってくる。以上のような背景から、本研究は以下に述べる新しい電極系の作成によって電極反応速度をリチウムイオン電池ならびに燃料電池についてより正確に、定量的に議論し、その高速化についての指針を得る事を目的としたものである。

2. 本研究の目的

反応速度の研究を行うにあたりまず我々が考えたのは、電極構造ならびに組成に関するパラメータを可能な限り少なくすることである。リチウムイオン電池を例にとると、これまで用いられてきた電極は粉末多孔体である。従って、電極孔の中に存在する電解液の状態とその中を移動するイオンについて把握する必要が生ずる。また、電極は導電材や結着剤を含むのが一般的であり多成分である。これら全ての成分の電極反応への寄与を把握しなければならない。このためには、成分の分散状況を正確に再現することが反応速度の計算を行うために必要である。このようなことは実際上不可能である。燃料電池の電極においても多孔質・多成分の状況は同じである。このため酸素還元反応の経路・場所が多岐にわたり、反応速度の解析は容易ではない。

そこで、電極として単一成分、表面が平滑、孔が存在しないことを目標とした材料の製作を出発点と位置づけることにした。このような方法として薄膜作製が候補となる。以下は従来の粉末電極と膜電極の特徴を記したものである。

	<i>Contents</i>	<i>Substrate</i>	<i>Structure</i>	<i>Preferred orientation</i>
<i>Powder</i>	Multi-components	—	Porous Agglomerate	Poor
<i>Sputtering</i>	Single	Polycrystal	Porous Film	Fair
<i>Pulsed Laser Deposition</i>	Single	Polycrystal/ Single crystal	Dense Film	Strong

粉末電極は粒子の凝集体であり、上述のように多成分・多孔質の複雑な形状を有する。一方、膜作成法として一般的なスパッタリング法は粒子性は低減するものの、基本的に多孔性の膜を生ずる。さらに Pulsed Laser Deposition (PLD) 法という最近普及している方法の場合は極めて平滑な膜が得られると同時に、孔のない緻密な膜を得ることができる。電極の結晶配向性については、粉末電極では大きな板状結晶を除いて基本的に配向を持たせることはできない。スパッタリング膜は作成条件によっては配向性を有するが、本質的に均一な配向制御が可能な手法ではない。一方 PLD 法は原子オーダーで成膜が進行する。従って基板として単結晶ないしは配向性の物質を適用するとエピタキシャル成長して強い結晶配向性を有する膜になる。このような特徴から、本研究の意義に沿う手法として PLD 法を採用した。PLD 法で作成した薄膜電極は、単一成分、表面が平滑、表面の結晶構造が一定、無孔で緻密という単純な構造を有する。従って、粉末電極に比べてはるかに電極反応機構の議論が容易になる。

次に電極反応の速度を実測する手段について述べる。反応速度は次の式で一般的な表現がなされる。

$$v = kc$$

ここで v はイオン移動速度、 c はイオンの濃度、 k は反応速度定数であるが、電荷移動反応の場合、この定数中に電位と温度の影響を表す要素が含まれる。イオンの移動を電流に変換するには以下の式を用いる。

$$i = nFv = nFkc$$

過電圧が小さい場合には、この式はさらに次のように変換される。

$$i = nFck \times \frac{nF}{RT} \eta$$

ここで K は温度の関数である。 η は過電圧を表す。

反応速度定数 $k(=K \times nF \eta / RT)$ を議論することで研究を展開することも可能であるが、現実にはいくつかの問題がある。電気化学反応における速度定数 k は温度だけでなく過電圧の関数でもあるから、研究を通じて過電圧を任意の値に設定する必要がある。また、濃度 c を正確に求める必要がある。この c は単に電解液の濃度ではなく、電気二重層における反応活性種の濃度になる。これらのことから、 k の算出は簡単ではない。また、リチウムイオン電池特有の問題もある。リチウムイオン電池の電極は充電・放電の進行と共に電極組成が変化する。このため、直流電流を流し続けると起電力と過電圧が時々刻々と変化することになる。燃料電池は放電時の組成不変であるから、この問題は発生しない。

ところで、電流電位曲線の傾き η/i は分極反応抵抗と呼ばれ、 η が小さい場合に電荷移動反応抵抗に等しいとされる。物理的な意味合いはより複雑であるが、抵抗という名称の通り、この数値は反応の進み易さの指標たりうる。勾配に含まれる濃度項 c の具体的な数値は依然不明だが、勾配そのものの計算にあらかじめ求めておく必要がない。また正確にどれだけの大きさの η が電極に印加しているかを知る必要がない。印加されている η に応じて i が決まるので、どのような η であっても比例定数である分極抵抗の値は同じになるからである (η が小さい場合に限る)。以上のような利便性から、本研究では反応速度の指標として、 η/i という抵抗値を取り扱うことにした。

分極反応抵抗を求めるにあたって、直流を用いることには同様の問題があり、交流インピーダンス法を用いるのが一般的である。インピーダンス法は抵抗成分の時定数の違いから異なる抵抗成分を分離評価できるという長所がある。例えば、電荷移動反応は大体 $10^2 \sim 10^3 \text{ Hz}$ (時定数で $1 \text{ m} \sim 0.1 \text{ msec}$) の範囲にあるので、その領域の抵抗値を見積もればよいことになる。本研究は PLD 法による単純化された構造を有する電極と、交流インピーダンス解析とを組み合わせ、電荷移動反応に関する明確で定量的な議論を行うことを具体的な実験作業とした。そして、その中から得られる知識をもとに電荷移動反応の原子論的解釈を行うことにした。さらに、抵抗値を支配するパラメータが何であるか明らかにすることで、電荷移動反応の高速化に至る指針を得ることを目指した。

3. PLD 電極における電気化学反応モデル

3-1 リチウムイオン電池

リチウムイオン電池の電極反応は主に3つの素過程から構成されると仮定した。リチウムがインターカレーションする方向で考えると、その第1プロセスは電解液

中のリチウムイオンの泳動である。リチウムイオンは溶媒和しており、電解液内部の電場に従って溶媒和殻と共に電極に向かって移動する。つまり、いわゆる **Vehicle Mechanism** で溶媒とともに移動し、その活性化エネルギーもゼロに近いので、電解液中におけるイオンの移動速度は極めて速い。溶媒の粘度やイオンの濃度によって影響を受けるが、通常の電解液を使用する限りにおいて、電解液中のイオン移動が律速段階になることはまずない。この部分の抵抗値は後に述べる等価回路における IR 損に相当する。

第2プロセスは電極・電解液界面におけるイオン移動である。この領域は異なる2つの相が接触をした特殊な環境にある。ここで片方の相に所属していたリチウムイオンがもう一方の相へと移動する。物質の異種相間移動であり、電気化学分野では電荷移動過程と呼ばれる。電極反応においてはイオンが溶媒を脱いで移動することが多い。この際の脱溶媒和に要するエネルギーが大きいことと、分散状態から凝集状態へと移行するのは吸熱的であることから、この相間イオン移動を進行させるには大きなエネルギーを要する。後に述べる第3プロセスも含めて、この過程が最も遅いプロセスであることが多い。**Butler-Volmer** 式に従い本抵抗の大きさは電流値に依存するが、本質的に単純なオーミックであり、流れる電流値の大きさに比例して充放電曲線は電位軸に沿って平行移動するだけである。

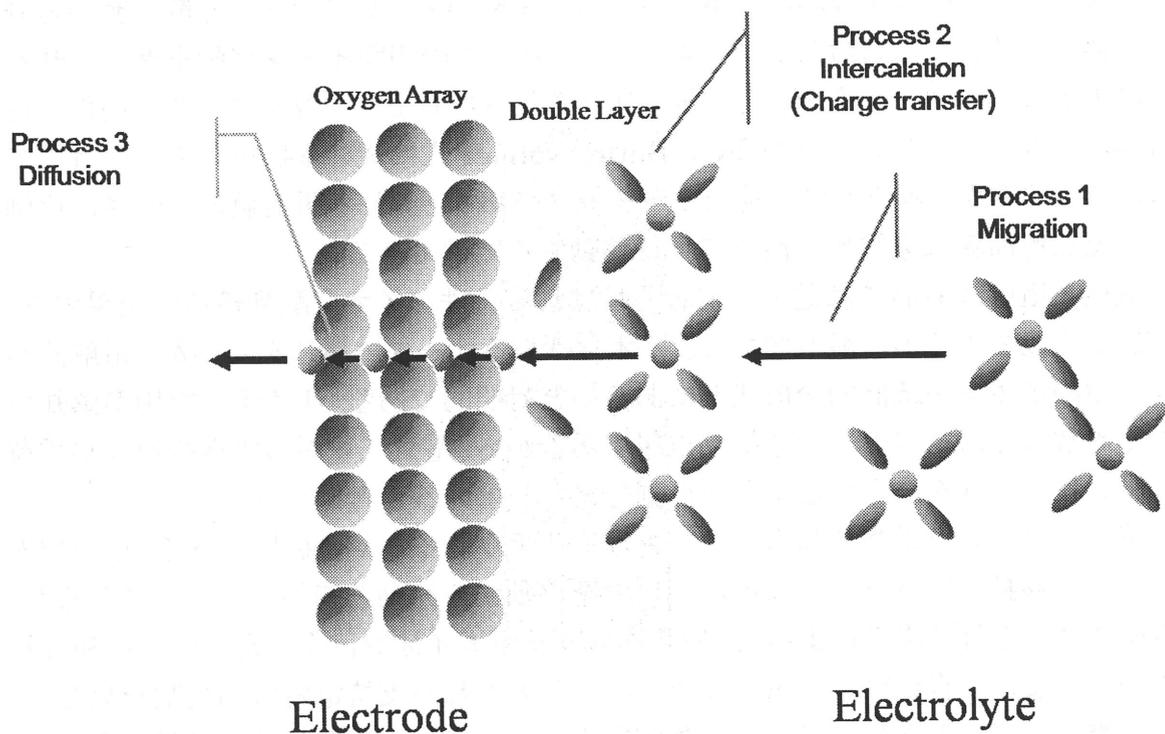
電極・電解液界面には電気二重層と呼ばれる特殊なイオン配列構造が発現する。電極から見てすぐの電解液側では、イオンはあるオーダー構造をもつが、電解液バルク中のイオンが統計的分散状況にあるのと対照的である。しかし、電極が感知できる電解液とは結局のこの電気二重層であるから、電気二重層の構造や組成が電荷移動過程の速度を決定する重要な役割を果たしていると考えられる。

第3プロセスは電極結晶構造内におけるリチウムイオンの拡散である。単一相内のイオン移動という意味では電解液の中を移動する泳動と変わらないのであるが、電極に注入される電子によって、構造内のリチウムイオンは全て電氣的に中和されている。また、自由電子の量が極めて多いためこれが支持電解質的役割を果たし、外部電場は打ち消される。従って、外部電場によるイオン移動=泳動は起こらない。また、固体であるから対流も起こらない。イオン移動は残る拡散によってのみ駆動される。拡散は化学ポテンシャルの勾配によって移動する方法である。

固体内の拡散は速いことが求められるが、通常は十分に速いと考えられる。ここが遅い場合は最初からインターカレーション電極として機能しないからである。次のような場合に、拡散過程が律速段階になる。拡散速度は拡散定数と濃度勾配の2つで決定される。拡散速度を超える速度で電解液からイオンを注入しようとした場合に、その速度は拡散速度を超えることはできない。また、拡散距離が長い場合、拡散完了に要する時間が長くなる上、濃度勾配が小さくなるので、同じ物質であっても拡散速度が小さくなる。従って粒子径が大きい場合など、拡散律速状態になり易い。拡散律速になる状況は拡散層の成長に要する時間的遅れを伴って現れるので、

充放電に伴って徐々に分極が増大するという非オーミック的挙動を示す。この極端な場合として限界電流を超えると、急激に分極が増大し充放電を継続できなくなる。

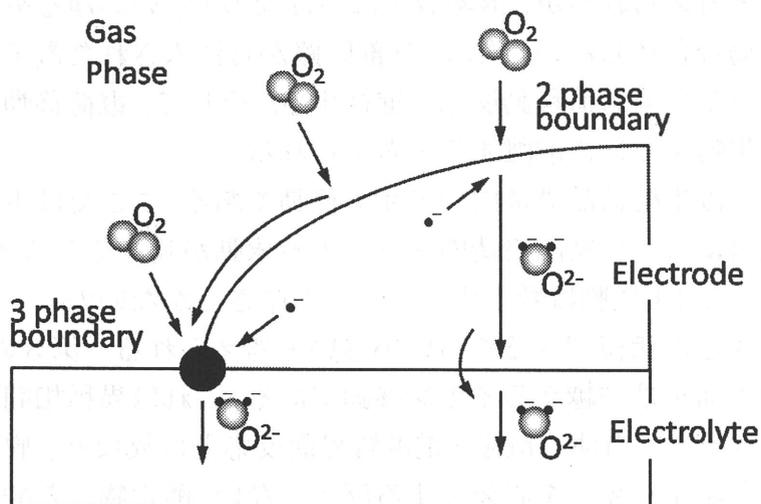
固体内の拡散において重要であるのは、拡散パスが結晶子全体にわたって連続していることである。この達成には結晶性が高いことが必要である。結晶性を上げるには一般的に高温での焼成が必要であり、高温での焼成は結晶子の成長を促進するが、この成長によって拡散距離も大きくなる。高結晶性の微粒子が高速充放電に適しているわけだが、このような材料を合成するための材料科学的アプローチも多い。しかし、より合理的な電極設計には、本研究で目指すような各反応過程の抵抗値を求めることが役立つであろう。下図はこれまで述べたことをまとめた PLD 膜電極を用いた場合のインターカレーション反応のモデル図である。



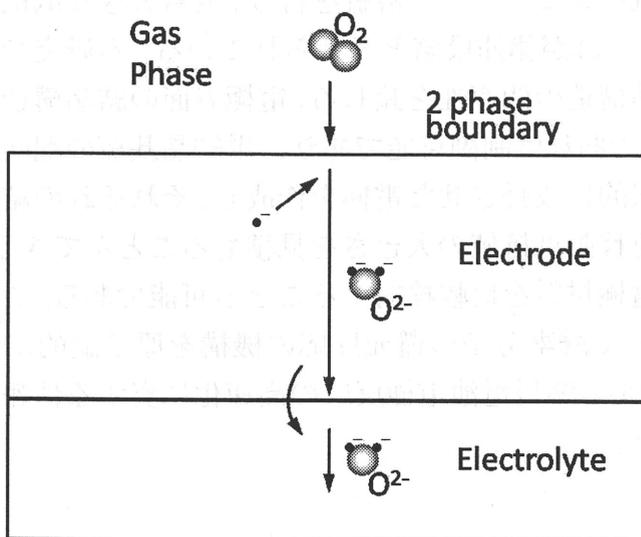
3-2 燃料電池空気極

燃料電池の場合には気相と電極相の界面が研究対象となる。ここでいう電極は正確には不活性電極で、電子供給パスの役割を果たす。真の活物質は気相中のガス分子である。複雑なのは、不活性電極として用いられるペロブスカイト酸化物が酸化物イオン導電性を有するため、この上で電極反応が起こりうることである。すなわち、燃料電池の空気極には反応サイトが複数種存在する。大きく分類して、電極/電解質/気相の3相界面と電極/気相の2相界面である。これらが同時に酸素還元反応を行うことで、電池特性的には優れたものが得られるが、速度論的な研究を行う

場合に相互の区別は困難である。原子論的な観点で反応機構を論じようとする場合、反応のサイトが限定できないことは致命的である。リチウムイオン電池の場合と同様に電極形状の単純化を行うことでこの問題を解決することができる。すなわち、PLD 電極を用いると、緻密な膜として生成するので酸素分子の膜内の透過は考えなくてもよい。つまり酸素還元反応は必ず2相界面においてのみ進行することになる。この考えに基づく酸素還元反応の様子を下図に示す。



多孔質電極



PLD電極

本研究においては、電解質に安定化ジルコニアの単結晶板を用いることができる。単結晶板の上に PLD 法で成長させたペロブスカイト膜は単結晶に近い構造ならびに結晶配向性を有することになる。

このような電極系を構築した場合に、電極反応としては4つのプロセスが連続して起こると仮定できる。第1のプロセスは酸素分子の電極表面への吸着・電荷移動・酸素原子への解離である。気相中の酸素分子は常に電極表面への吸脱着を繰り返しており、ある平衡状態にあると考えられる。高温ではかなりの頻度で電極表面に衝突していると考えられるが、酸素分子は中性なので、いわゆる電気二重層的な表面構造はこの場合存在しない。次に、外部回路から注入された電子がこの吸着酸素分子へ移動することで電荷移動反応が進行する。そして、電荷移動と同時に酸素分子は2つの酸化物イオンに解離すると考えられる。

第2のプロセスは電極結晶構造内のイオン移動である。ここでは生成した酸化物イオンが外部電場によって結晶構造内を移動する泳動が起こると考えられる。しかし、本研究で用いた PLD 膜は数十ナノメートルの厚さしかないので、この部分に発生する抵抗の大きさは無視できるぐらい小さいと考えられる。第3のプロセスは、電極と電解質の界面を飛び越えるイオン移動である。これは異種相間イオン移動であるが、リチウムイオン電池の電極・電解質界面反応とは異なり、脱溶媒和に相当するような大きなエネルギーを必要とする反応がない。酸化物から酸化物への酸素の移動であり、相間イオン移動というよりは、粒界(Grain Boundary)抵抗というべきプロセスである。従って、抵抗としては比較的小さいものとなる。最後の第4プロセスは電解質内部のイオン伝導で、いわゆる IR 損に相当する。

以上の仮定を基に交流インピーダンス解析を行う。最も大きな抵抗は最初の電荷移動過程であり、通常はこれが律速段階と考えられている。本研究ではこの電荷移動抵抗と電極表面の結晶構造の関連性を論じる。電極表面の結晶構造はエピタキシャル成長させた PLD 膜であれば制御可能であり、単結晶基板の配向性を変えることで特定の結晶面を選択的に成長させた電極を作成し、それぞれの結晶面上での酸素還元反応ならびに電荷移動抵抗値の大きさを見積もることができる。同じペロブスカイト型構造をもつ電極材料を比較検討することも可能である。こうした実験作業を繰り返すことによって酸素分子の還元反応の機構を原子論的に明らかにすることが期待できる。ここから燃料電池電極反応の高速化に資する情報を抽出することを本研究の目標とした。

4. 成果概要

4-1 リチウムイオン電池

電極反応は電極・電解質界面の電荷移動過程、電極結晶内の拡散過程の2つが重要である。本研究では前者の機構解明と抵抗低減を課題とする。これに必要な電極として、余分なパラメータを含まない単純な構造の電極として PLD 膜の作成を行

った。まず種々の電極材料を検討した結果、リチウムマンガンスピネルを Au 基板に析出させた組み合わせが、バルク粉末の挙動と同じ分極特性を現すことを見出した。そこで、材料はリチウムマンガンスピネルに固定することにした。次に、この PLD 膜が期待される通り単純な構造を有するものであるのかどうか、キャラクターゼーションを行った。

4-1-1 膜の配向性・結晶性・表面形状

実験に用いた PLD 膜と比較対象としてのスパッタリング (SPT) 膜について、組成および厚さの分析を行った。PLD 膜および SPT 膜の組成を ICP 分光法で分析すると、下に示すようにターゲットの組成に近い値を示した。

表 1 膜の Li/Mn 組成分析結果

	Li/Mn 組成
ターゲット	1.10/1.9
PLD 膜(720 分)	1.15/1.9
SPT 膜(180 分)	1.03/1.9

リチウムのような軽元素は気相中で失われやすいが、PLD 膜はターゲットの組成より大きくなっている。これは測定誤差と考えられ、ターゲットと同組成の膜が得られていると考えられる。組成追従性が高いという PLD 法の特徴を反映している。

厚さは破断膜の断面方向の長さを走査電子顕微鏡で観察して算出した。この実測値が、放電容量・理論密度・面積から見積もられた膜厚とほぼ一致した。これより、PLD 膜は全体が充放電に参加していることが示された。膜厚を簡便に知るために定電流充放電の容量値を用いることができる。

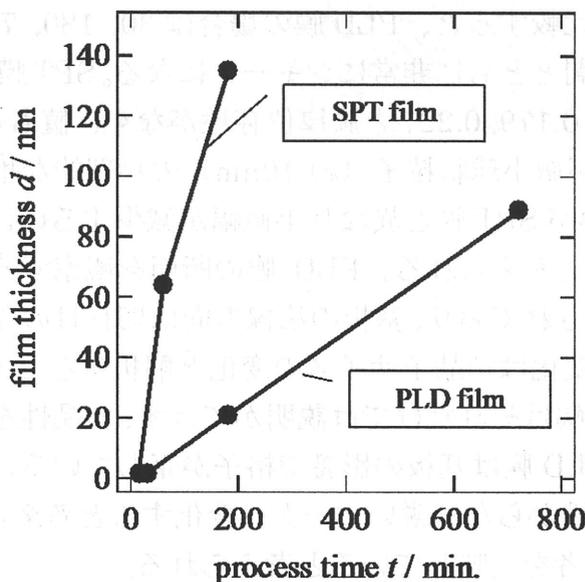


図 1 膜厚と成膜時間の関係

次に、PLD 膜および SPT 膜の結晶構造の検討を行った。X 線回折パターンは両者で大きな違いを示す。SPT 膜は全ての回折線を表すが、PLD 膜は 111 回折およびその高次反射のみが現れる。この事実は PLD 膜が多結晶金基板上で 111 配向していることを示している。

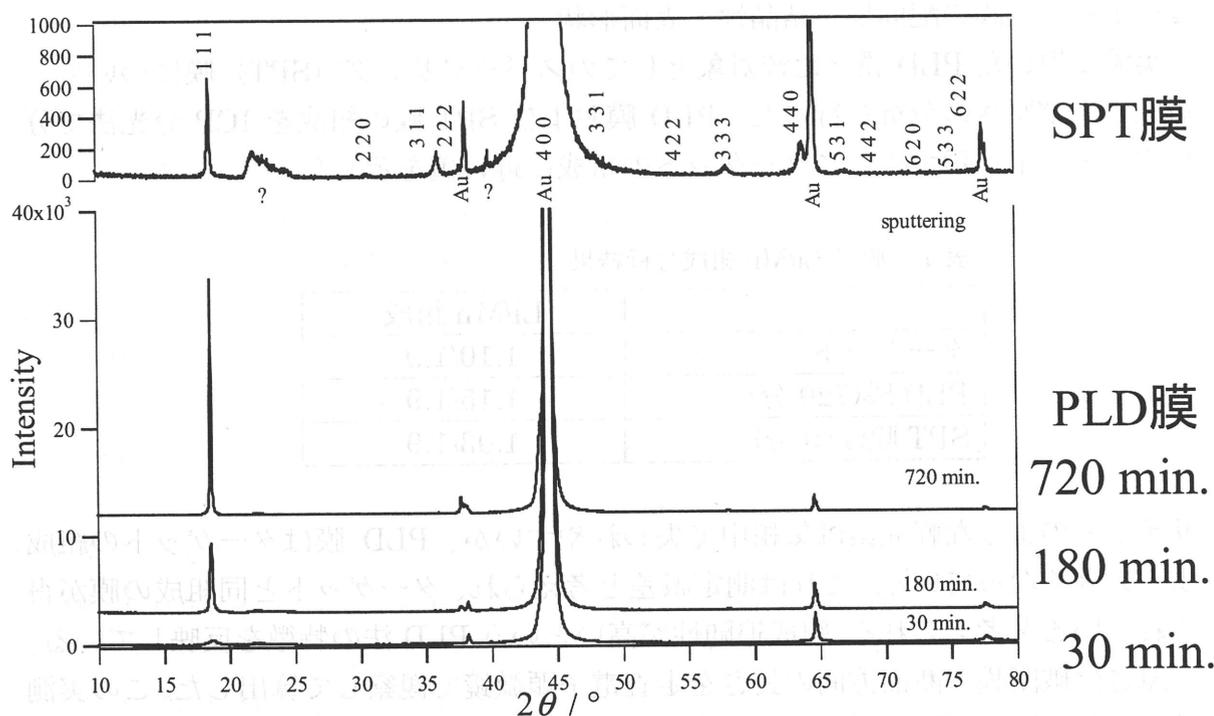


図2 スパッタリング膜とアブレーション膜の X 線回折測定結果

111 ピークの半値幅を比較すると、PLD 膜の場合は 30, 180, 720 分でそれぞれ 0.465, 0.149, 0.075 と時間とともに非常にシャープになる。SPT 膜の場合は 15, 60, 180 分でそれぞれ 0.165, 0.179, 0.227 と膜厚依存性がなく、値も PLD 膜に比べて大きい。これは SPT 膜が微小球状粒子 (約 10nm) の物理的な堆積膜という構造を反映している。PLD 膜が SPT 膜と異なり半値幅が減少するのは、膜厚と共に結晶性が変化しているからと考えられる。PLD 膜の断面を観察すると、膜は垂直に並んだ柱状結晶から構成されており、基板の法線方向は切れ目のない大きな結晶子になっている。半値幅の変化は結晶子サイズの変化と解釈することもできるが、30 分膜の極めて大きな半値幅はそれだけでは説明ができず、結晶性を考慮すべきである。化学的に成長する PLD 膜は基板の影響で格子が歪んでいる。膜成長とともに歪は解消され、高い結晶性からなる鋭いピークへ変化すると考えられ、半値幅の変化はサイズと結晶性の両者を反映していると考えられる。

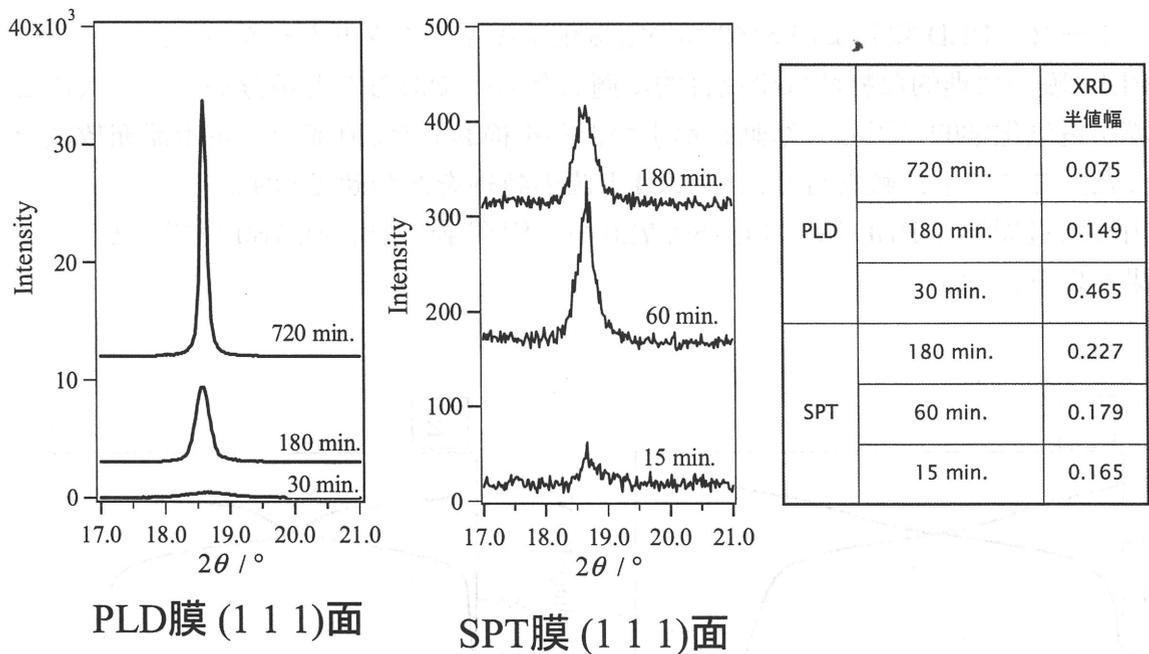
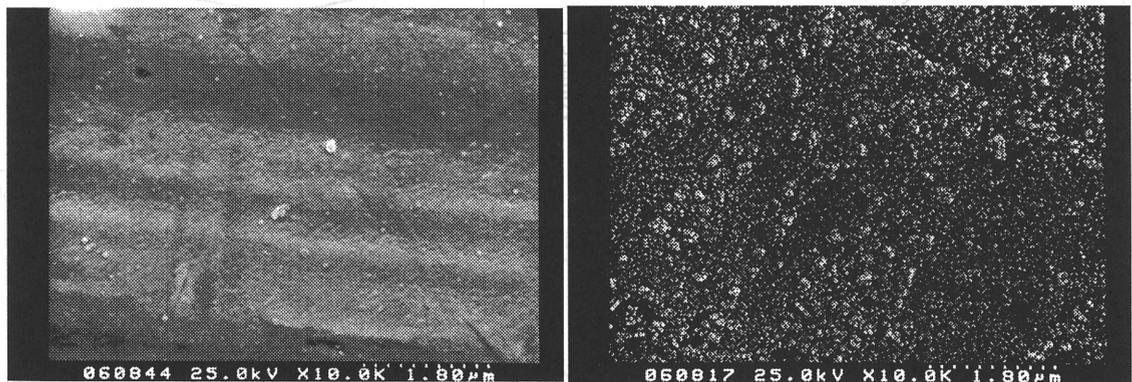


図3 X線回折パターンから求めた各薄膜の111回折線の半値幅

得られた PLD 膜の表面の形状がどのようなものであるか、高分解能 SEM を用いて観察を行った。比較対象のため、SPT 膜についても観察を行った。結果を下に示す。



PLD 30 min.

SPT 15 min.

図4 X線回折パターンから求めた各薄膜の111回折線の半値幅

PLD 膜は基板の表面形状そのままに極めて緻密で滑らかな表面を示している。一方 PLD 膜は微小球状粒子の集合体であることが分かる。PLD 膜と SPT 膜では根本的に膜の構造が異なることが明白である。この SEM の結果は、SPT 膜が多結晶性無配向膜という X 線回折の結果と一致している。また、PLD 膜は平滑な表面と無多孔性を提供しており、本研究の目的に適う膜であることが確認できる。

4-1-2 PLD 膜および SPT 膜の電気化学キャラクターゼーション

PLD 膜の物理的な特性は研究目的に適したものであることが分かった。次にこの膜が電気化学的に正しい挙動を示すか否かを検討した。直流での定電流充放電を行った。ここでも比較を行うために SPT 膜の特性をあわせて示す。

使用した電極膜は PLD 膜 30, 180, 720 分 ; SPT 膜 15, 60, 180 分である。結果を以下に示す。

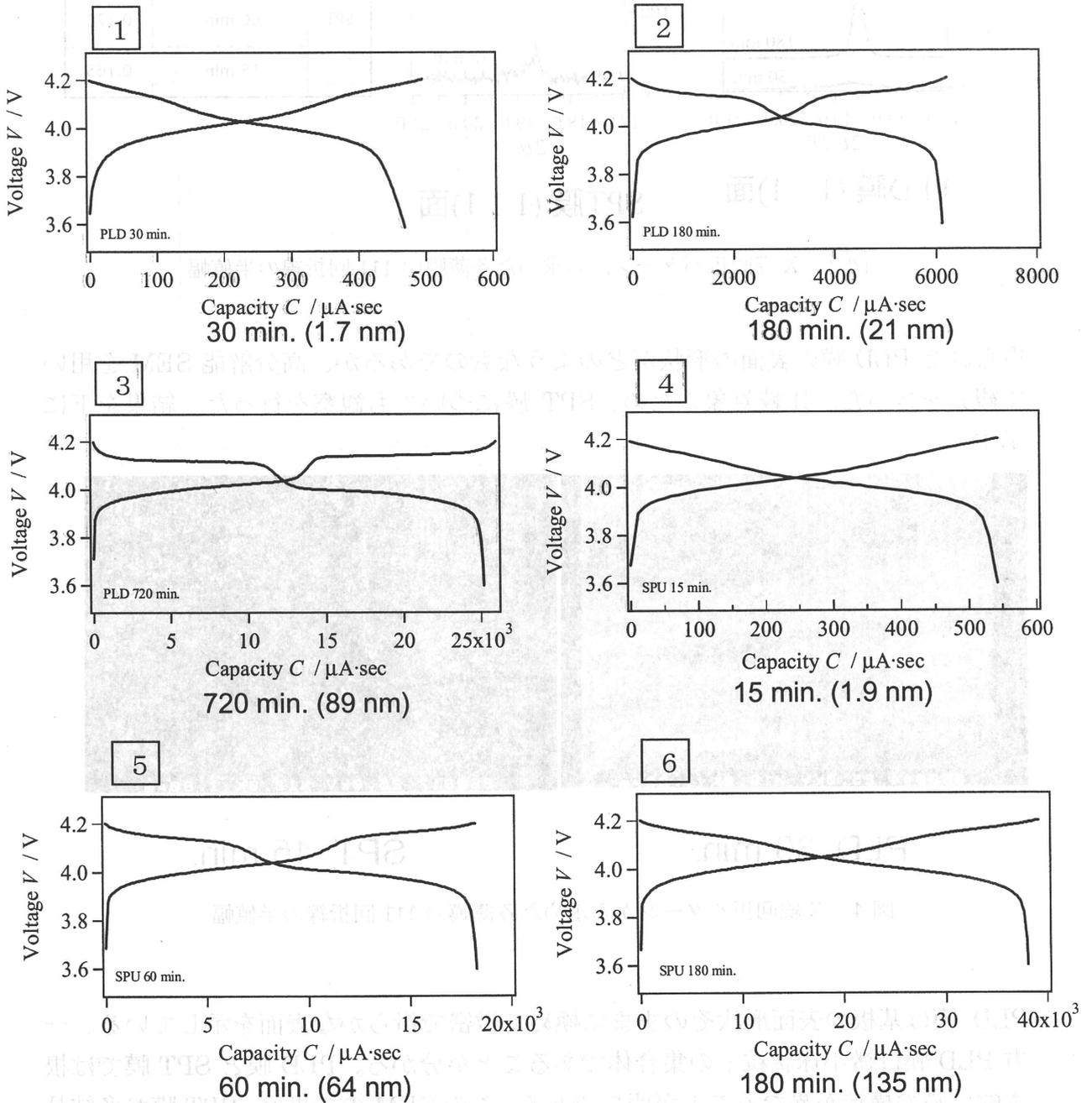


図5 PLD 膜 (1,2,3) と SPT 膜 (4,5,6) の直流分極曲線

リチウムマンガンスピネルは 4.1V 付近で電位の急激な変化が起こるが、PLD 膜においてはこの電位変化が膜厚とともに明瞭化する。最も薄い PLD30 分膜は SPT 膜より緩慢と言える程なだらかである一方で、PLD720 分膜は階段状に電位変化している。X 線の結果は PLD720 分膜が極めて鋭い 111 回折ピークを有するのに対し、PLD30 分膜のピークは大変ブロードである。従って、図 5 のデータは膜の結晶性の違いが直流分極曲線の形状に明確に現れることを示している。SPT 膜は一般に電位変化が不明瞭で膜厚依存性がない。どの厚さの膜も同じ微小粒子の凝集体で、結晶性にも粒径にも違いがないためである。電極電位は電極表面の電位と考えられる。その変化が結晶性と関連しているということは、結晶性の高低が敏感に表面構造に反映されていることを示唆している。

次に、交流インピーダンス測定の結果を示す。三極式セルを用いて得られた、各電極の電荷移動抵抗の値を示す。SPT 膜は表面が荒れており、表面積が膜厚とともに増大する。また PLD 膜の表面と比べてはるかに大きな面積をもつ。こうした真の電極面積は考慮せず一律 1cm^2 としているので、測定される抵抗値が膜厚と共に減少する。PLD 膜の場合も同じ説明が可能であるが、この場合は膜の結晶性向上に基づいている可能性も存在する。結晶性の影響を除外すると、PLD30 分、SPT15 分膜の抵抗値がそれぞれ最も平滑な場合の抵抗値ということになる。

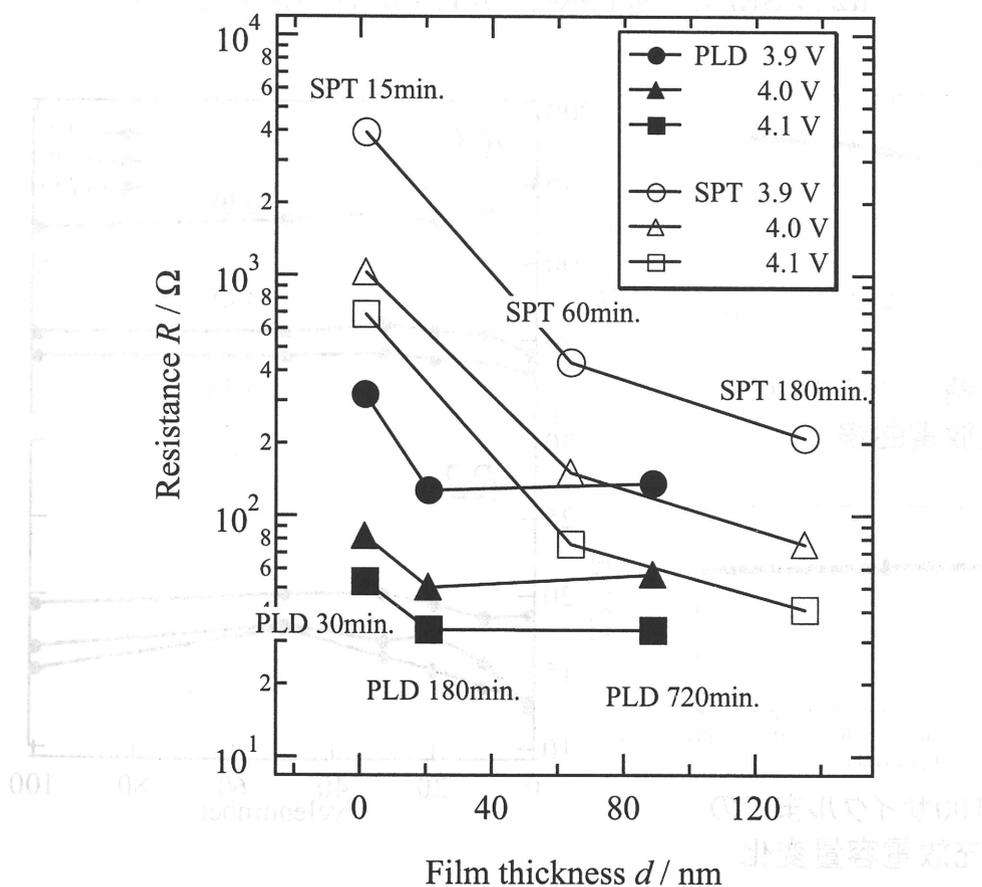


図 6 交流インピーダンス測定から求めた電荷移動抵抗 R およびその膜厚依存性

この最も平滑な膜同士を比べた場合に、SPT膜における抵抗の方が、PLD膜の抵抗より1桁以上大きくなるのは興味深い。これは結晶配向性に原因があると考えられる。PLD膜は強い111配向を有する。一方SPT膜は配向性をもたないため、電解液と接触している結晶面は多種多様である。111以外の結晶面が電荷移動の場として適当ではないとすると、相当表面積の大きなSPT膜でも、電荷移動抵抗が大きくなることを説明できる。111面での電荷移動抵抗が他と比べて小さい理由であるが、現段階では不明である。各結晶面における活性サイト1つあたりのインターカレーションの抵抗が大きく異なる、と考えることもできるが、スピネルは3次元構造なので、エネルギーにこれほど大きな方位依存性があるのは不自然である。むしろ単純に活性サイトの数が各結晶面で異なると考える方が自然である。いずれにしても、高速充放電を行うためには結晶面の選択および結晶性が極めて重要であることが明らかとなった。例えば表面積が小さくても、PLD膜のように反応にとって有利な面が電解液と接触しているのであれば、通常の粉末電極以上に実用性の高い電極になることが分かった。

実用性の観点から、サイクル繰り返しにおける電荷移動抵抗値の変化を調査した。PLD膜の場合、100サイクル繰り返してもほとんど抵抗値の変化と容量の劣化は観測されなかった。下にPLD360分膜のサイクル試験結果を示す。電流は $10\mu\text{A}$ で30Cに相当する。R2はSEI等の被膜抵抗、R3が電荷移動抵抗を示す。

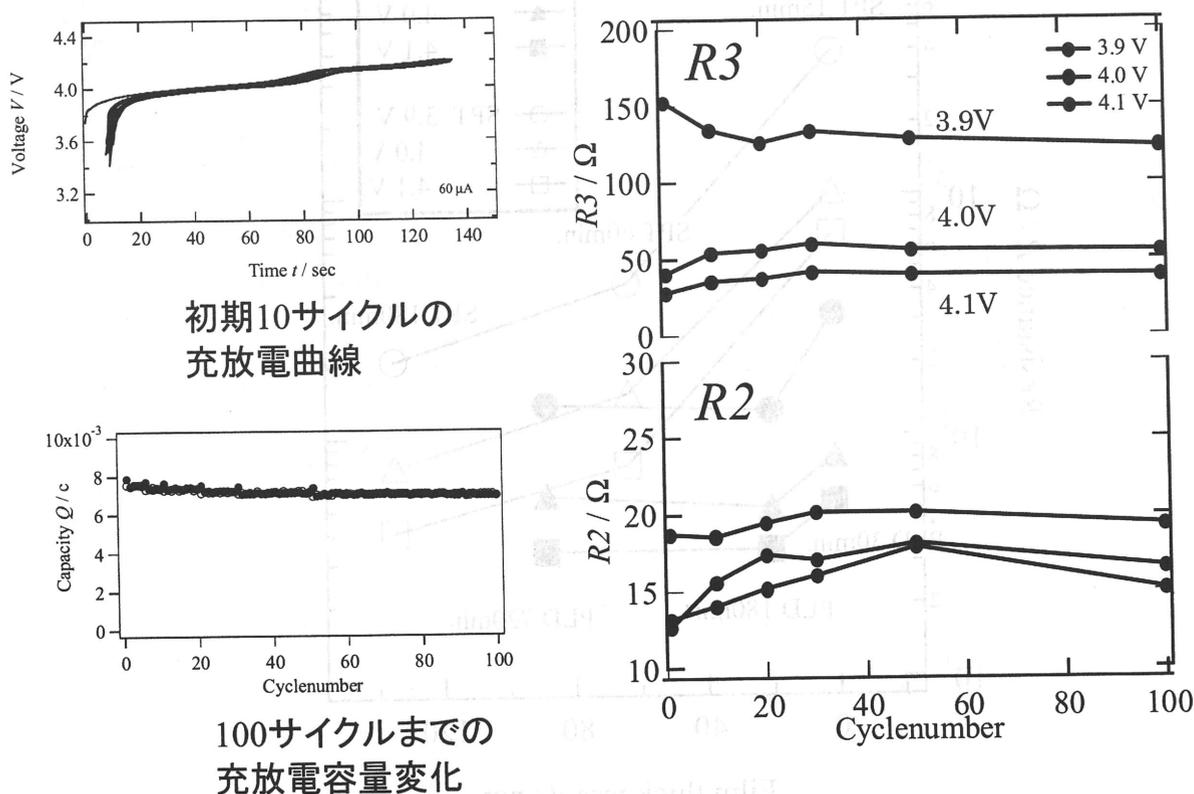


図7 初期100サイクルにおける直流および交流応答の変化

PLD 膜の高い配向性と結晶性が膜内のイオン移動と電子電導のパスの機械的安定性をもたらし、その結果優れたサイクル性が得られると考えられる。PLD 法は基礎研究用として本研究で適用を行ったが、優れた実用電極を作成できる方法としても大変魅力的な方法であると考えられる。

4-1-3 電解質溶媒の電荷移動抵抗への影響

電荷移動反応と電解液の相関性について交流インピーダンス法による検討を行った。

- ・使用した電極 PLD 膜(180分)
- ・使用した電解液 EC/DEC(DN=16.4), PC(DN=15.1), DMSO(DN=29.8)

これら3種類の電解液を用いた場合の直流充放電挙動を観察した。

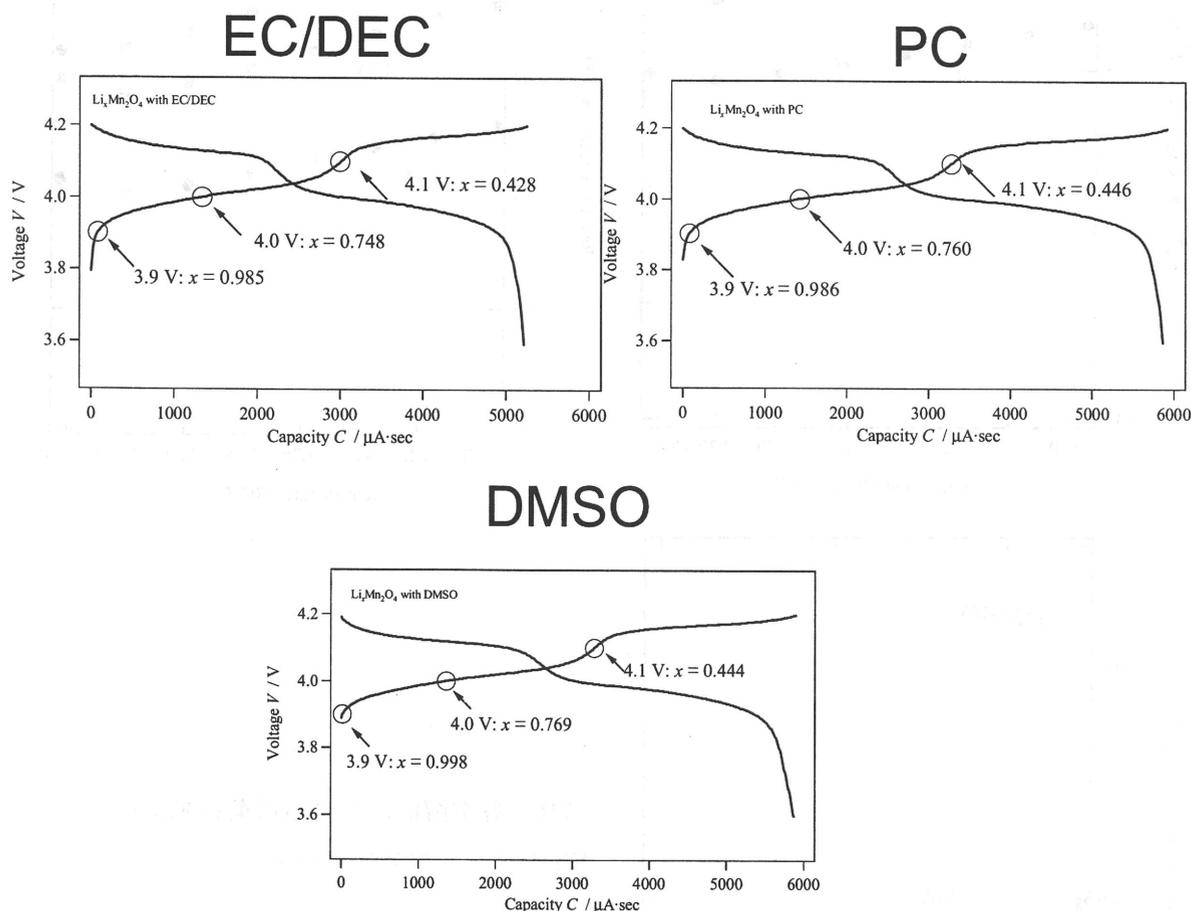


図8 異なる電解質溶媒中の LiMn_2O_4 -PLD 膜の充放電曲線

10 μ A の電流においてこれらは全く同じ充放電曲線を示す。直流分極性能は溶媒間に差が無いといえる。

次に、交流法による解析を行った。まず定電位充電を行い、平衡状態を実現した後でインピーダンス測定を行った。充電電位としてリチウムマンガンスピネルの単一相領域に相当する 3.9, 4.0, 4.1V の 3 つを選択した。

○電荷移動反応抵抗の電位依存性

26~40°Cの間でアレニウスプロットを作成し、各溶媒中で 3.9, 4.0, 4.1V のデータ比較を行った。結果を下に示す。

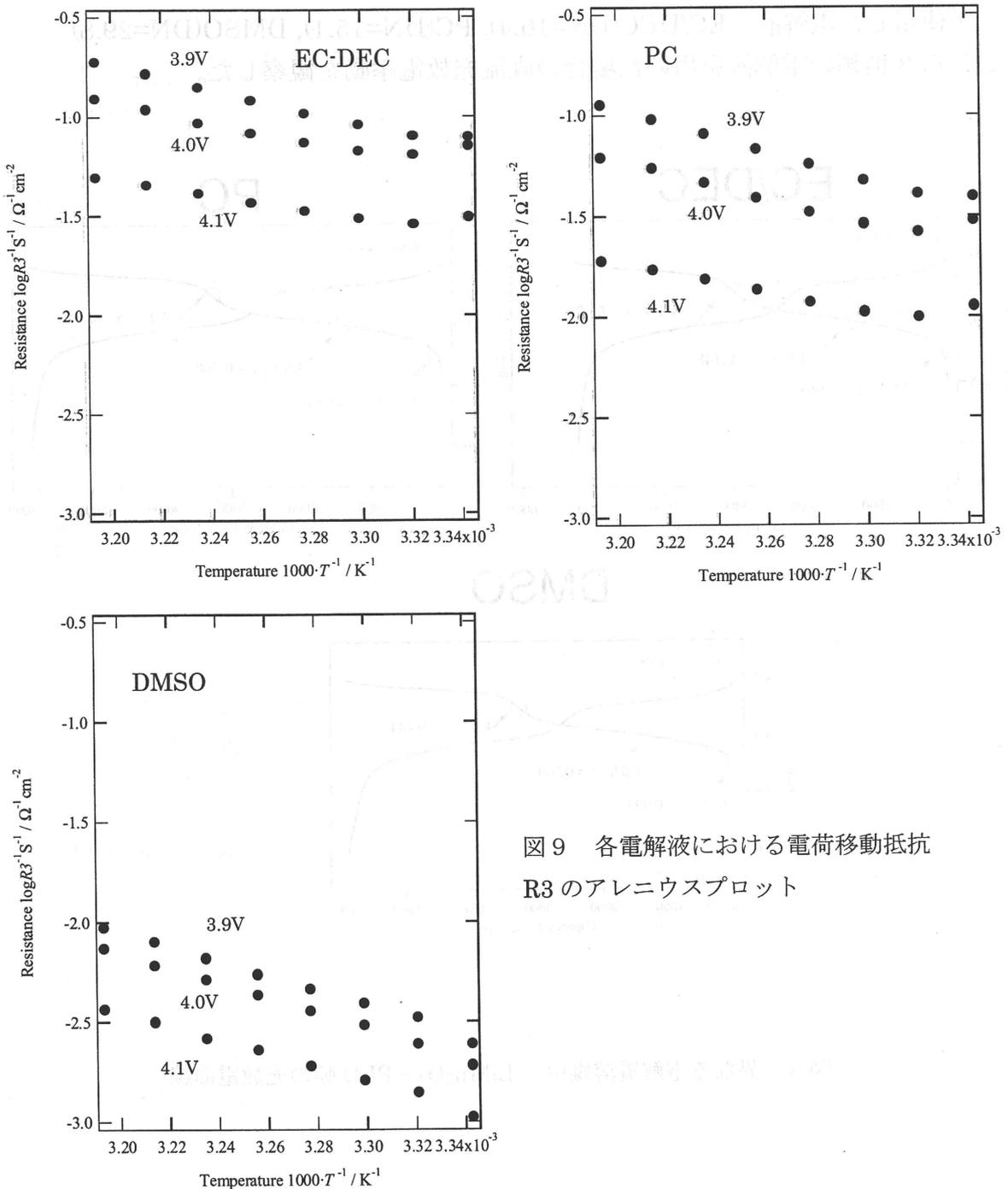


図9 各電解液における電荷移動抵抗 R_3 のアレニウスプロット

EC/DEC の場合をみると最も抵抗が大きいのは 3.9V であり、4.0, 4.1V と電位上昇に伴い抵抗値は小さくなる。異なる溶媒では抵抗の数値そのものは大きくシフトするが、電位による抵抗値の序列と相互の差はほとんど変化しない。つまり、反応の速度は基本的に溶媒により決定される。電極電位がこれとは独立に抵抗値に影響を及ぼす。電極側のパラメータとしてリチウム欠陥濃度、格子定数、表面電位などが考えられる。

○電荷移動反応抵抗の溶媒依存性

電極電位を固定し溶媒が異なる場合の電荷移動抵抗の差異を調査した。例えば 4.0V の場合、アレニウスプロットの傾きより活性化エネルギーは EC/DEC で 48.8、PC で 62.1、DMSO で 69.5kJ/mol となり、溶媒のドナー性の順序になる。しかし、

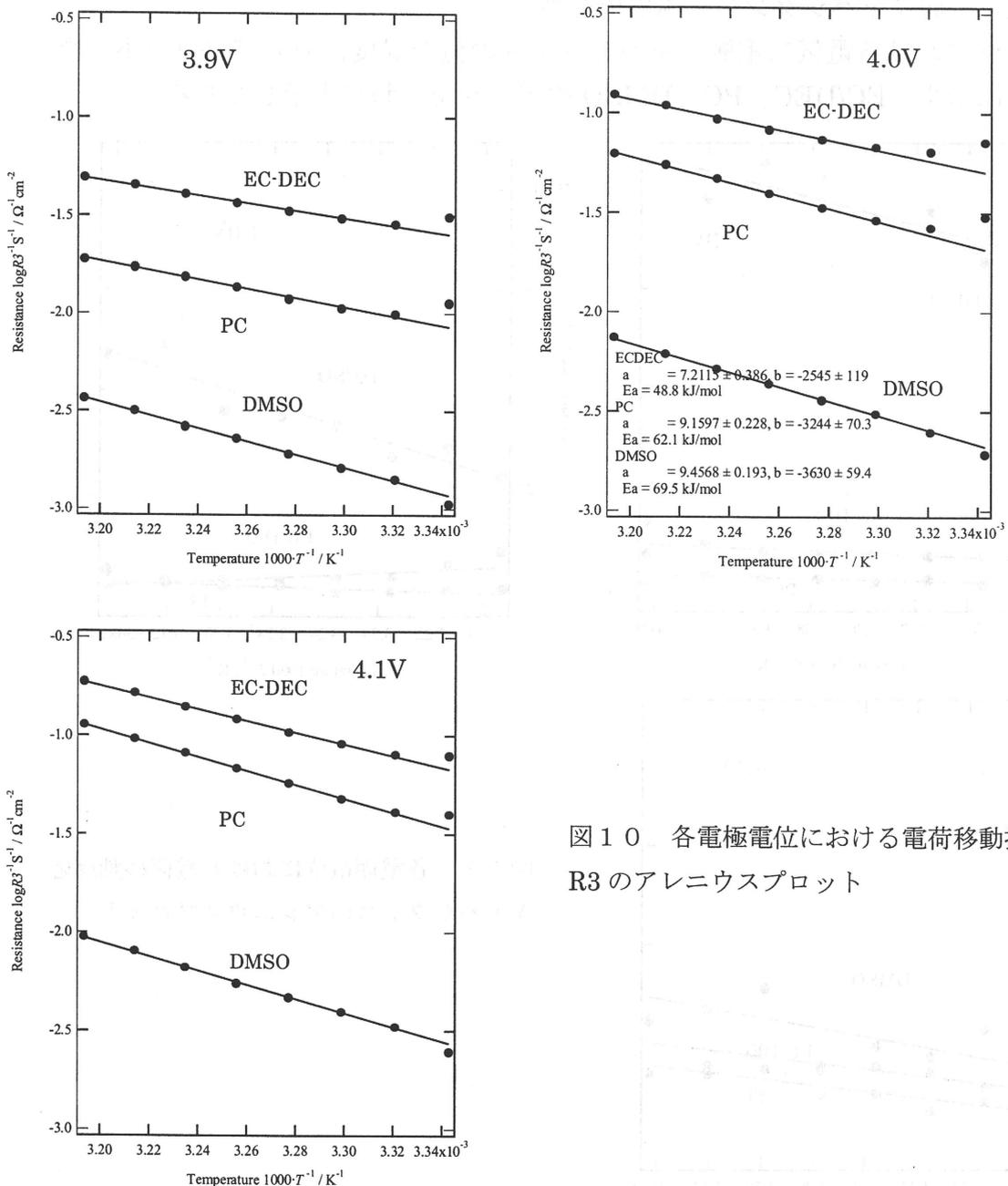


図10 各電極電位における電荷移動抵抗 R3 のアレニウスプロット

DMSO のドナー数は EC や PC の約 2 倍であり、ドナー数のみにて活性化エネルギーが決定されるとするには、もう少しデータを蓄積する必要がある。活性化エネルギーよりも顕著に異なるのは抵抗の値であり、DMSO は非常に大きな抵抗値を示す。EC/DEC と PC は小さく、互いに比較的近い値を示す。DMSO と EC/DEC の差は 1 桁を越え、溶媒の選択が電極反応速度に決定的な役割を果たしていることが分かる。

抵抗値の違いは、活性化エネルギーの違いに加えて、頻度因子の違いが原因と考えられる。頻度因子は電気二重層を構成するイオンの運動性に関係していると推測され、電気二重層の構造と密接に関わっていると考えられる。そこで、交流測定で得られるもう一つの情報であるキャパシタンスを取り上げ、検討を行った。

○電気二重層キャパシタンスの温度依存性

各電位における電気二重層キャパシタンスの値を温度に対してプロットしたものを下に示す。EC/DEC、PC、DMSO のデータを重ねて表示してある。

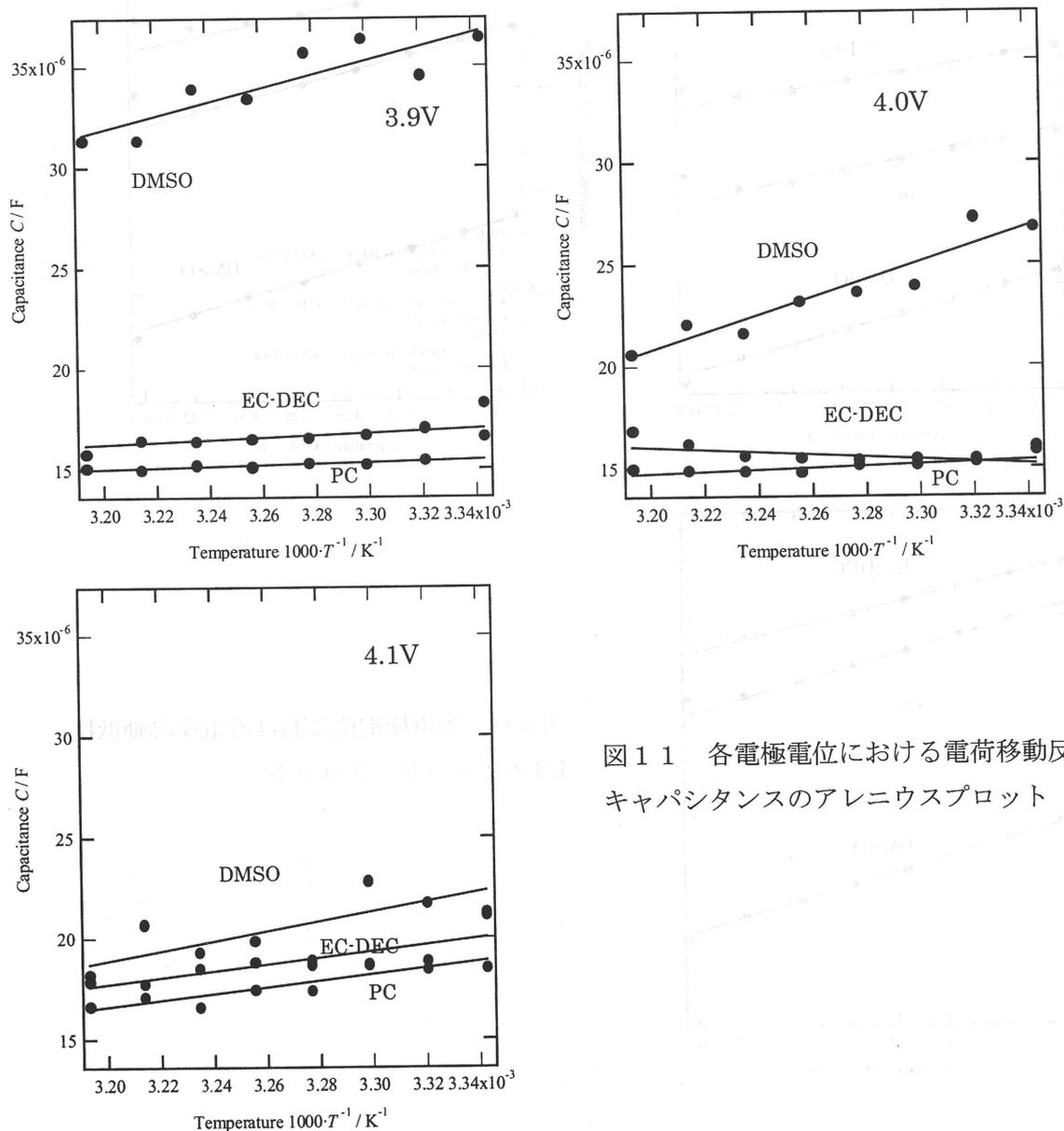


図 1 1 各電極電位における電荷移動反応キャパシタンスのアレニウスプロット

3.9V のデータを見ると、DMSO のキャパシタンスが他の溶媒に比べて大きいことが分かる。EC/DEC と PC はほぼ同じ値である。溶媒の違いが電気二重層の性質の違いを生じている。キャパシタンスが大きい状況が発生するのは一般に、電気二重層の厚みが小さい、より多くのイオンが電気二重層を構成している、等が挙げられる。3.9V における電荷移動反応の頻度因子は DMSO が最も大きく、EC/DEC と PC はそれより小さく、同程度の値である。頻度因子とキャパシタンスは物理的に同じではないが、密接に関連していることが伺われる。

古典的な電気二重層モデルは電極表面の反対符号の電荷に束縛されて配列している固定二重層 C_h と固定二重層の外側で自由に運動しているイオンからなる拡散二重層 C_d の直列結合としている。DMSO のキャパシタンスは温度の逆数 $1/T$ に対して比例する挙動を示す。この挙動は Curie-Weiss 則に従っており、この二重層が paraelectric=常誘電体であることを示している。このような性質を有するためには、イオンが明確な双極子を電極との間に構成しており、外部の熱に応じてその位置が乱れるような環境を有していなければならない。これより DMSO の場合、固定二重層に存在するイオンが電気二重層の主体と推測される。これに対して EC/DEC と PC はこのような明確な温度依存性がないだけでなく、時には逆方向の依存性を示すデータもある。値そのものが小さく、Curie-Weiss 則が成立しないことより、これらの溶媒においてはもともとイオンが電極近傍では配列をしておらず、運動性の激しい拡散二重層的な状態になっているのではないかと考えられる。

DMSO におけるキャパシタンスの温度依存性から、電極表面に存在している固定二重層中のイオンが多いということになる。固定二重層にあるイオンが電極反応に参加するイオンであるから、このイオンの数が多いために、頻度因子が大きくなったと説明できる。EC/DEC と PC はその逆のパターンとなる。しかし、活性化エネルギーの大きさから室温近傍においてはその抵抗値の順序が逆転をする。この仮説は電気二重層の構造の推測に基づくものであり、今後このモデルの検証を行う必要がある。

一般に言われる電解液の濡れがいい悪いというのは、物理的な接触面積が基本で、次いで原子レベルの濡れとして、電極表面に吸着するイオンの数、 C_h が大きい小さいかということと考えられる。DMSO の場合はドナー数が大きく、溶媒和イオンとして存在した場合にプラスの雰囲気はより減少する。それでも固定二重層がより明確に構成されるとしたら、例えば、カチオン間の斥力が小さい方が二重層を構成しやすい、あるいは EC や PC の場合は多数配位することでよりカチオンが中和され、電極からのクーロン力に応答しにくくなるなど、様々な理由が考えられる。キャパシタンスの温度依存性はこれまで電極反応の検討に用いられたことが無いが、電気二重層の構造に関する情報を与えてくれる。また、活性化過程の頻度因子とも関連が示唆される。さらに研究を重ねてキャパシタンスの理解を深めることで、高速化への具体的指針が得られると考えられる。

4-1-4 電荷移動反応における電子伝導の役割

電荷移動反応における電荷はイオンと電子である。電子はイオンよりもはるかに存在する量も多く輸送速度が速いのでその伝導度が問題になることは通常ない。しかし、現実の電極という巨視的で不均一な構造においては、高速充放電というある意味極端な条件下での反応における、電子伝導の役割も明確にしておく必要がある。そこで電子導電率の小さい LiFePO_4 の薄膜を用いて、膜厚と電荷移動反応抵抗の相関性を調査した。また、電子伝導の影響をより顕著にするため膜をある程度厚くしなければならない。そこで、PLD 法ではなくスパッタリング法による電極膜を用いた。

電気化学反応は外部回路を電子が、電解質をイオンが移動する。電極ではその両者が等量反応することで電気的中性が維持されると共に電流が継続して流れる。電極においてイオンと電子の会合あるいは解離が起こる部位は電極・電解質界面と考えられる。SPT 電極は多孔質であるから、膜の上に電解液の浸み込みが起こらないポリマー固体電解質を積層し、スパッタリング膜の厚さを変えて直流および交流電気化学測定を行った。これにより、電子の注入は電極膜の基板側から、イオンの注入は電極膜のポリマー側からとなり、両者は膜厚の距離だけ隔たることになる。

- 使用した電極 SPT 膜 15 分, 30 分, 60 分, 180 分
- 使用した電解質 PEO 固体電解質 ($M_w=600,000$ $\text{Li}/\text{O}=1/18$)

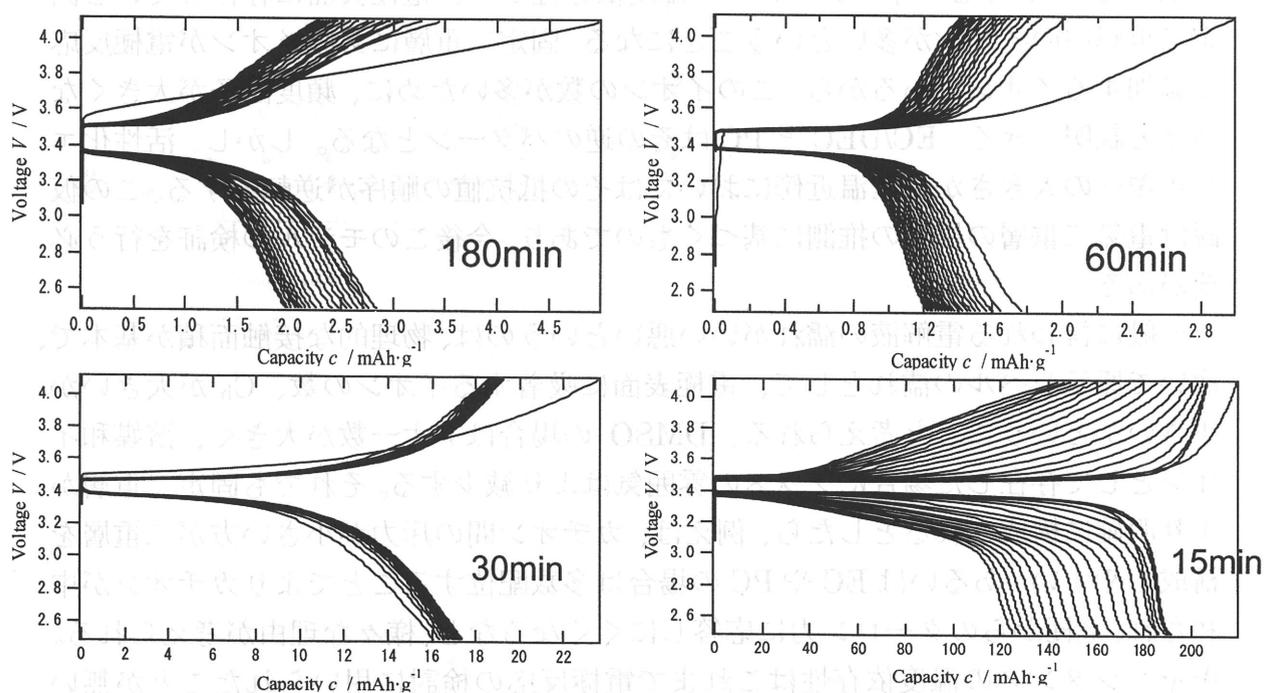


図 1 2 厚さの異なる LiFePO_4 スパッタリング膜の直流分極挙動

4通りの厚さの LiFePO_4 -SPT 膜電極の充放電曲線を上に示す。これより、SPT 膜の厚さにより分極の大きさが変化することが分かる。薄くなるほど容量は大きくなり、15分の薄い電極の場合には理論値に近い容量が得られた。電極の電子伝導は電解質同様 IR 損に数えられるので、理論的には充放電曲線の縦軸方向への平行移動という形で現れるはずである。そうならないのは、電子伝導の大きさが単純に IR 損の形で現れるだけではないことを示している。

分極の変化の理由を検討するため、電荷移動抵抗の大きさが厚さによって変化するか否かを交流測定によって調査した。ポリマー電解質が液化する 60°C 以上で実験を行った。その結果を以下に示す。

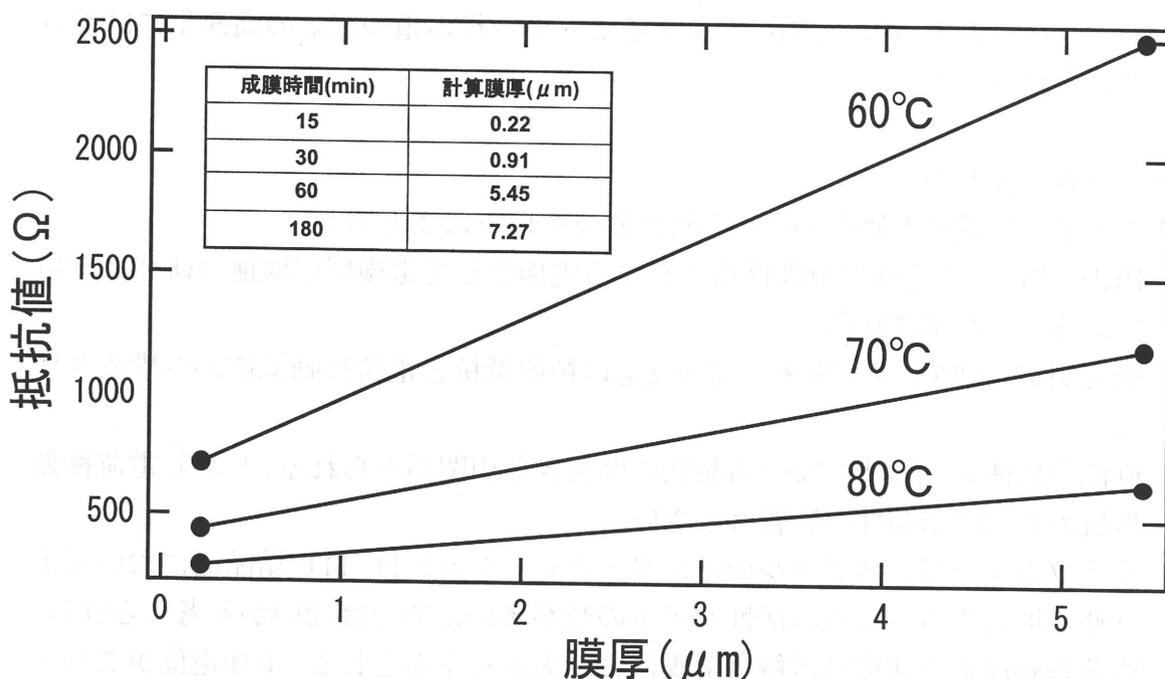


図 13 LiFePO_4 の抵抗値 R_3 の電極厚さ依存性

データは交流測定から得られた電荷移動抵抗値の厚さ依存性ならびに温度依存性を示している。直流分極の結果と同様に、厚さが増すほど電荷移動反応の抵抗値が増大した。直流分極の大きさが厚さに依存した理由の一つは電荷移動抵抗の値が増大したためであると考えられる。一方、先に述べた LiMn_2O_4 の SPT 膜の場合、膜の厚さが増すほど電荷移動抵抗の抵抗値は減少した (図 6)。これは表面が荒れて電極面積が増大するからだと考えた。今回の結果はこれとは全く逆の傾向を示している。同じ SPT 膜でも膜の厚さは数オーダー異なるので同列に論ずるのは適当ではなく、逆に今回の LiFePO_4 のように μm 程度のものは表面の荒れの程度は大きく変わらなくなっているともいえる。従って電極面積の効果とは別のパラメータが厚さを増すことによって影響力を持つようになったと考えることができる。

SPT 膜は微粒子の集合体である。LiFePO₄ のような絶縁体の場合、電子はより電気抵抗の小さい領域、例えば粒界抵抗が小さければそこを伝導することになる。こうした SPT 膜は、電子伝導ネットワークは原子レベルでみて不均一なものと考えられ、膜が厚くなるほど流れやすい経路に電子流は集中する。厚みが増すほど経路の淘汰と集中が進んで、表面に連続的に到達する電子の伝導断面積は小さくなるであろう。すなわち電極表面の反応サイトが少なくなり、電流密度が大きくなる。この仮説も今後検証が必要である。

電極自身がある程度の電子導電性を有している場合は問題がないが、半導性や絶縁性、厚い塗布型電極を作成する場合は、導電剤の存在は高速性能を追求する上で重要である。電子を電極表面という反応場へ供給する均一なネットワークの構築とはどのようなものであるか、明らかにすることが今後の電極反応の高速化には不可欠と考えられる。

4-1-5 まとめ

リチウムイオン電池の研究から得られた知見を以下にまとめた。

- PLD 法による電極は単純構造を有する電極として電極反応機構の研究に有用であることが示された。
- 交流測定の結果から、電極表面の反応は被膜抵抗と電荷移動抵抗から構成される。
- 直流分極曲線の形状と膜の結晶性には大きな相関がみられる。しかし電荷移動抵抗の点では結晶性の影響は小さい。
- リチウムマンガンスピネルのインターカレーションは 111 結晶面においてより速く進行する。これは活性サイトの数が多いためではないかと考えられる。
- 電荷移動反応の速度は電解質溶媒により大きく左右される。電極電位がこれとは独立に抵抗値に影響を及ぼす。
- 電解質溶媒の違いは脱溶媒和(活性化エネルギー)と電気二重層構造の違い(頻度因子)と推測される。電気二重層の違いは、電極表面に吸着するイオンの数、 C_h が大きい小さいかということと解釈される。
- 電子導電性の乏しい電極の場合、電荷移動反応は電極膜厚の影響を受けることが示唆された。

4-2 燃料電池

固体電解質型燃料電池の空気極における酸素還元反応の高速化を目指して、PLD法による電極作成とインピーダンス解析の組み合わせによる機構解明を目指した。リチウムイオン電池の研究と異なり、基板として単結晶のYSZを用いることができるため、電極の結晶構造制御ならびにより詳細な結晶構造の同定を行うことができる。この点を生かして電荷移動反応の原子論的解釈を目標とする。

4-2-1 セル構成材料の合成

電極材料として合成したものは $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ の3種類である。これらは通常の固相法で合成した。原料は La_2O_3 , SrCO_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 である。合成の条件は下表の通りであるが、Aサンプルはキャラクタリゼーションおよび予備測定に用い、Bサンプルはレーザーアブレーション用のターゲットとして用いた。

表2 空気極用ペロブスカイト酸化物の合成条件

Material	A-samples each about 5 grams		B-samples each about 10 grams	
	Calcination	Sintering	Calcination	Sintering
$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_3$	1000 °C / 1 h	1400 °C / 12 h	1000 °C / 6 h	1400 °C / 20 h
$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{CoO}_3$	1000 °C / 1 h	1300 °C / 12 h	1000 °C / 6 h	1300 °C / 20 h
$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_3$	1000 °C / 1 h	1300 °C / 12 h	1000 °C / 6 h	1300 °C / 20 h

3種類の空気極材料を異なる配向性を有する8YSZ単結晶基板の上にPLD法によって析出させた。単結晶8YSZの配向面は(100)、(110)、(111)の3種類である。この上に成長する電極薄膜はジルコニア表面の酸素原子間隔と最も近い間隔で酸素原子が並んでいる結晶面が堆積していくと考えられる。レーザーアブレーションの条件は以下の通りである。

表3 合成時のPLD条件

Target Material	Pulse Energy / Pulse Frequency	Substrate Temp.	Atmosphere	Duration
$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_3$	≈ 300 mJ / 10 Hz	600 °C	0.025 Torr oxygen	30 min
$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{CoO}_3$	≈ 300 mJ / 10 Hz	600 °C	0.025 Torr oxygen	40 min
$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_3$	≈ 300 mJ / 10 Hz	600 °C	0.025 Torr oxygen	45 min

4-2-2 X線回折測定

ターゲット材料として用いた試料の構造は粉末 X 線回折による同定を行った。PLD 法によって単結晶 YSZ 基板上に析出させた電極についても同様に通常の粉末 X 線回折装置による測定を行った。

3 種のサンプルの X 線回折パターンを以下に示す。X 線データベースとの比較から、 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_3$ は単斜晶、 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{CoO}_3$ は六方晶、 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_3$ は菱面体晶と考えられ、それぞれの晶系に従って指数付けを行った。また指数付けを基に格子定数を計算することができる。それぞれの系について計算した結果を表に示した。これらペロブスカイトにおける酸素原子間隔は単結晶ジルコニア表面に配列している酸素原子間隔との整合性によってどの面が選択的に接合するかを決定する要素の 1 つになると予想される。

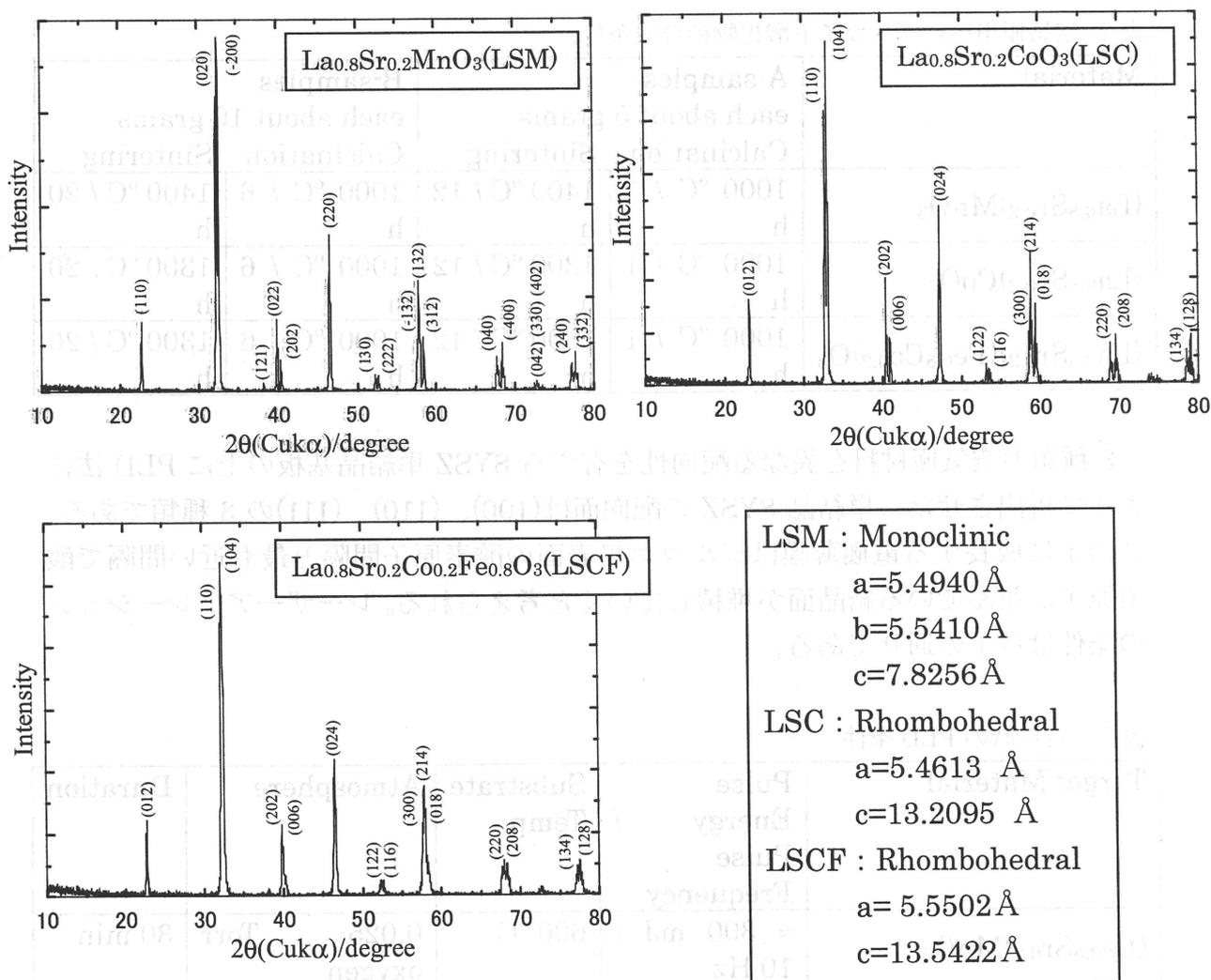


図 1 4 3 種類のペロブスカイト材料合成体の X 線回折パターン

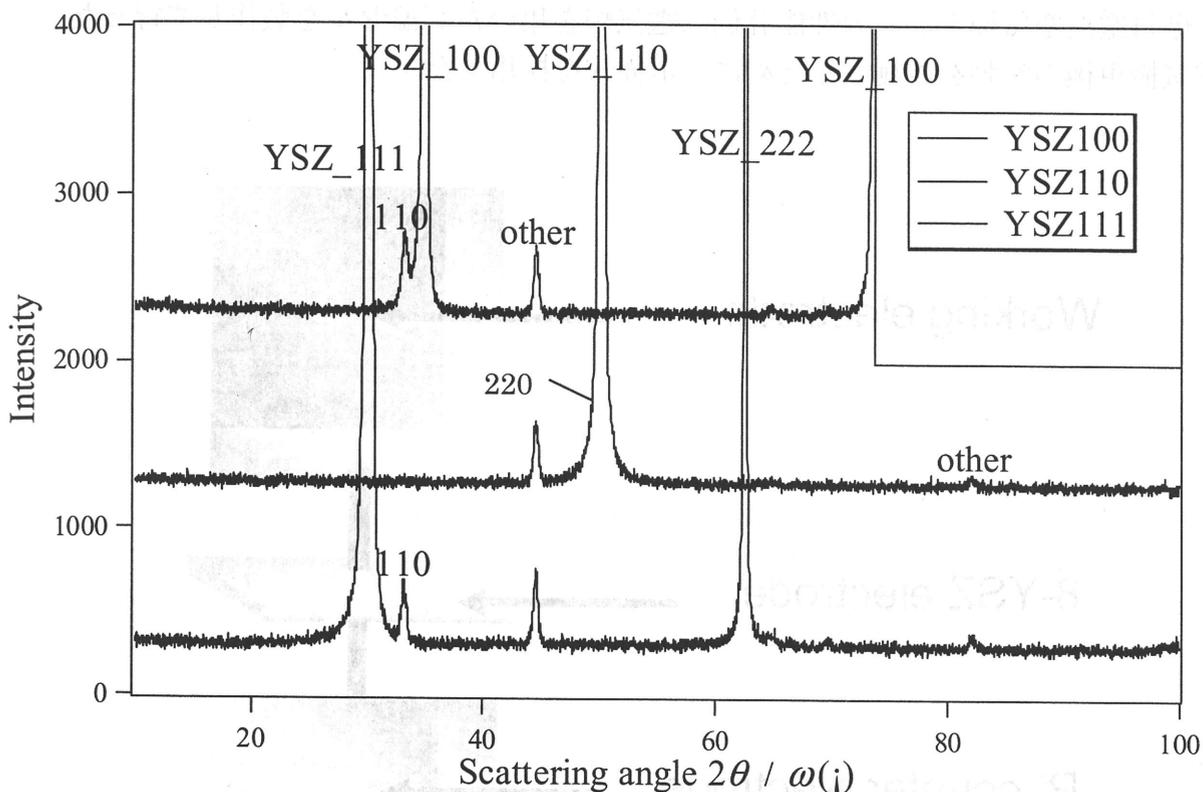


図15 LSCのPLD膜の薄膜X線回折測定。Out-of-Planeのパターンを示す。基板のYSZの配向性は図中に示した。

薄膜X線回折パターンにおいては、基板のYSZのピークが強く表れている。このピークは特定の結晶面のもので、単結晶として配向していることを表している。PLDで析出したLSC電極は非常に薄いためピークは小さいが、こちらも明確に表れている。YSZ110の場合はYSZのピークの一部にオーバーラップしていると考えられる。これをもとにLSC電極の格子定数を算出した。結晶系が不明であるため、ここではCubicで指数付けを行った。その結果、

YSZ(100)→LSC 110 配向 $a=3.8153\text{Å}$

YSZ(110)→LSC 200 配向 $a=3.6368\text{Å}$

YSZ(111)→LSC 110 配向 $a=3.8264\text{Å}$

となった。格子定数の値はどの場合もおおよそ同じになっていることから、同じLSCの結晶が配向性を変えてエピタキシャルに基板上に成長していることが確認できた。

4-2-3 電気化学セルの構成と分極測定

燃料電池空気極としての性能評価は電気炉を用いた高温セルを製作して行った。空気極単極の挙動を観測するために三電極式を採用した。

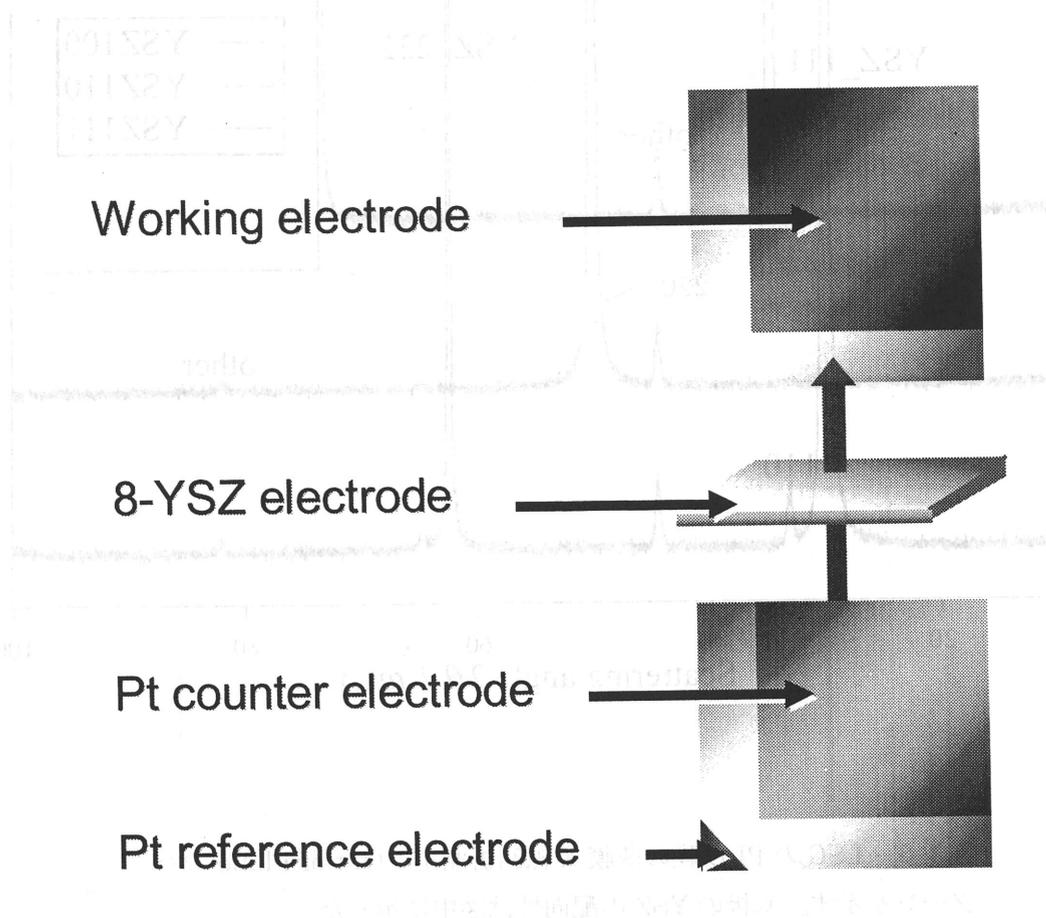


図 1 6 分極測定及び交流測定用の 3 極式セルの模式図

図に示すようなレイアウトで電極を YSZ の両面に作成した。白金参照極は作用極と同じ面に、対極は反対側の面にそれぞれ白金ペーストを塗布後 650°C で 1.5 時間焼き付けた。通常焼き付けは 1000°C 程度で行うが、アブレーションしたペロブスカイト空気極と YSZ とが化学反応を行いやすいので、これを避けるため白金の焼付けが可能と思われる最も低い 650°C を採用した。この温度ではペーストに含まれる有機化合物が完全に燃焼すると考えられる。

分極測定は所定の直流分極電流を対極・作用極間に流し、その際の参照極・作用極間の電圧変化をポテンシオスタットで測定した。参照極・作用極間の IR 損は交流インピーダンス測定を行いあらかじめ見積もった。

4-2-4 直流分極特性

各試料の分極特性を下図に示す。8YSZの配向性が分極特性に大きな影響を及ぼすことが分かる。また、 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_3$ と $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{CoO}_3$ とで同じ過電圧に対し約1桁の電流密度の差が生じている。これも一般に認識されている性能と一致している。即ち今回作成したレーザーアブレーションによる電極は多結晶体を電極とした場合の結果をよく反映しており、そのメカニズムを検討する対象として妥当である。多結晶体を用いている限りはある特定結晶面の電気化学的情報の獲得は困難だが、今回の試料はこのような目的の研究に適している。

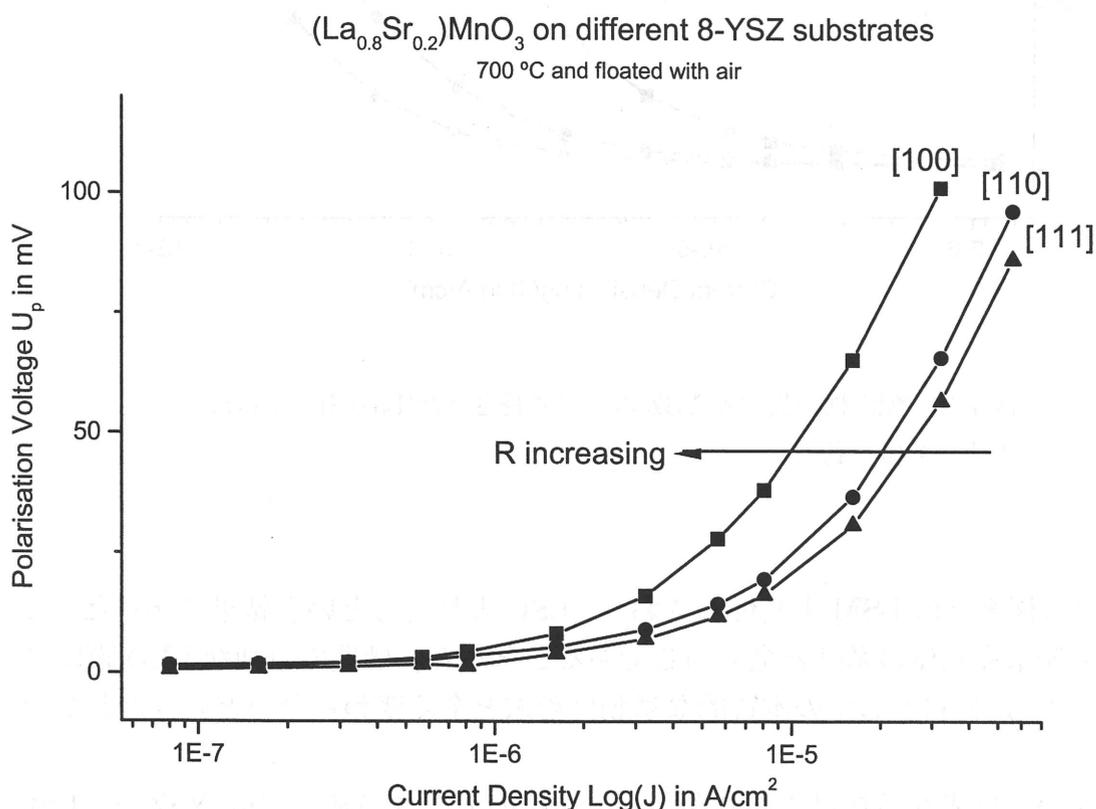


図17 配向性が異なるYSZの上に成長させた $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_3$ の直流分極挙動

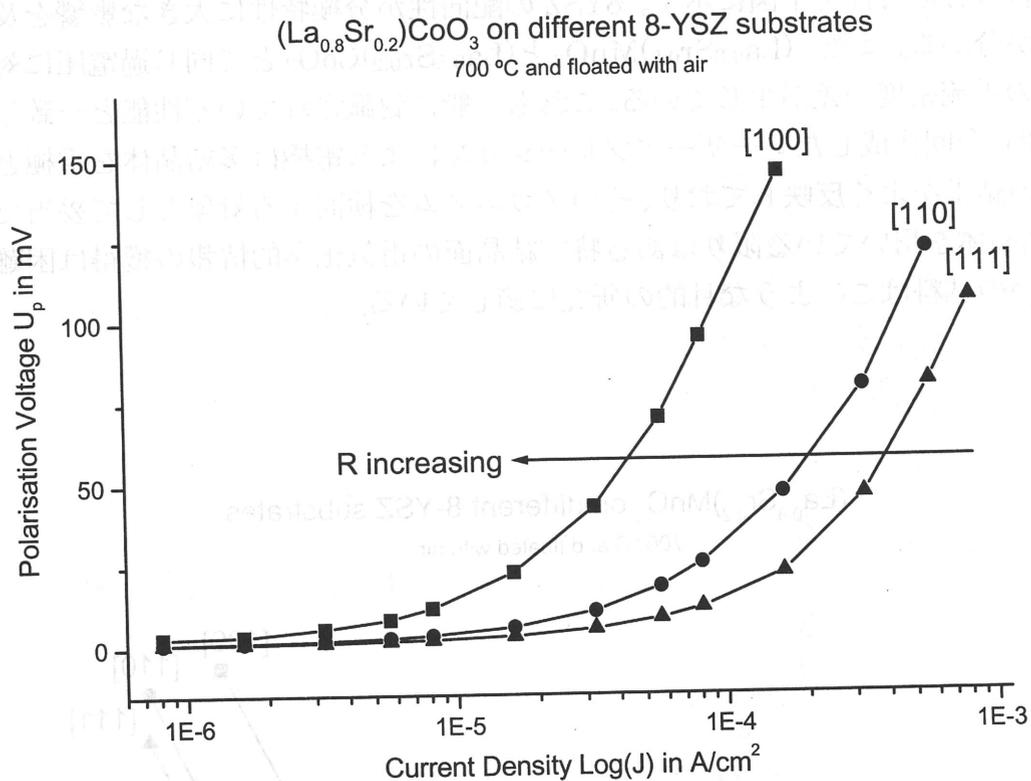


図 18 配向性が異なる YSZ の上に成長させた $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{CoO}_3$ の直流分極挙動

LSCF の分極挙動は LSM より優れており、LSC より劣るという結果であった。この順序も粉末多孔体の挙動と全く同じであることから、構造の単純な PLD 膜になったとしても、材料としての本質的な挙動は粉末と全く変わらないということが示された。

興味深いのは異なる材料でありながら、分極の大きさが常に基板 YSZ の 100, 110, 111 の順番に小さくなってゆくことである。この現象の説明は後のインピーダンス解析において詳述するが、 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_3$ と $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{CoO}_3$ 電極の表面原子の配列が基板によって決定され、材料によらず同一であることが考えられる。 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_3$ と $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{CoO}_3$ は同じペロブスカイト構造で、サイズもほぼ同じであるからこのようなことが可能である。しかし、Co と Mn の触媒能は前者がはるかに高いために、基板依存性は同じだが、触媒能自体は $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{CoO}_3$ が一桁高くなると推測される。

4-2-5 交流インピーダンス解析

実験項で述べた3極式セルを構成し、700°Cまで温度を上げてから交流インピーダンス測定を行った。得られた一般的なインピーダンススペクトルを示す。また、等価回路を併せて示す。3-2項で示したように、酸素還元のプロセスは O_2 の吸着解離（電荷移動）、電極内移動、電極・電解質界面移動と連続的に進行する。この内、電極内移動は膜厚が小さいためほとんど現れない。この結果、スペクトルは主に2つの半円から構成されるような外見を呈する。下の例はまさにその通りのスペクトルを与えている。我々はここから数学的なフィッティング処理を行い、低周波数側に現われている電荷移動抵抗を見積もった。

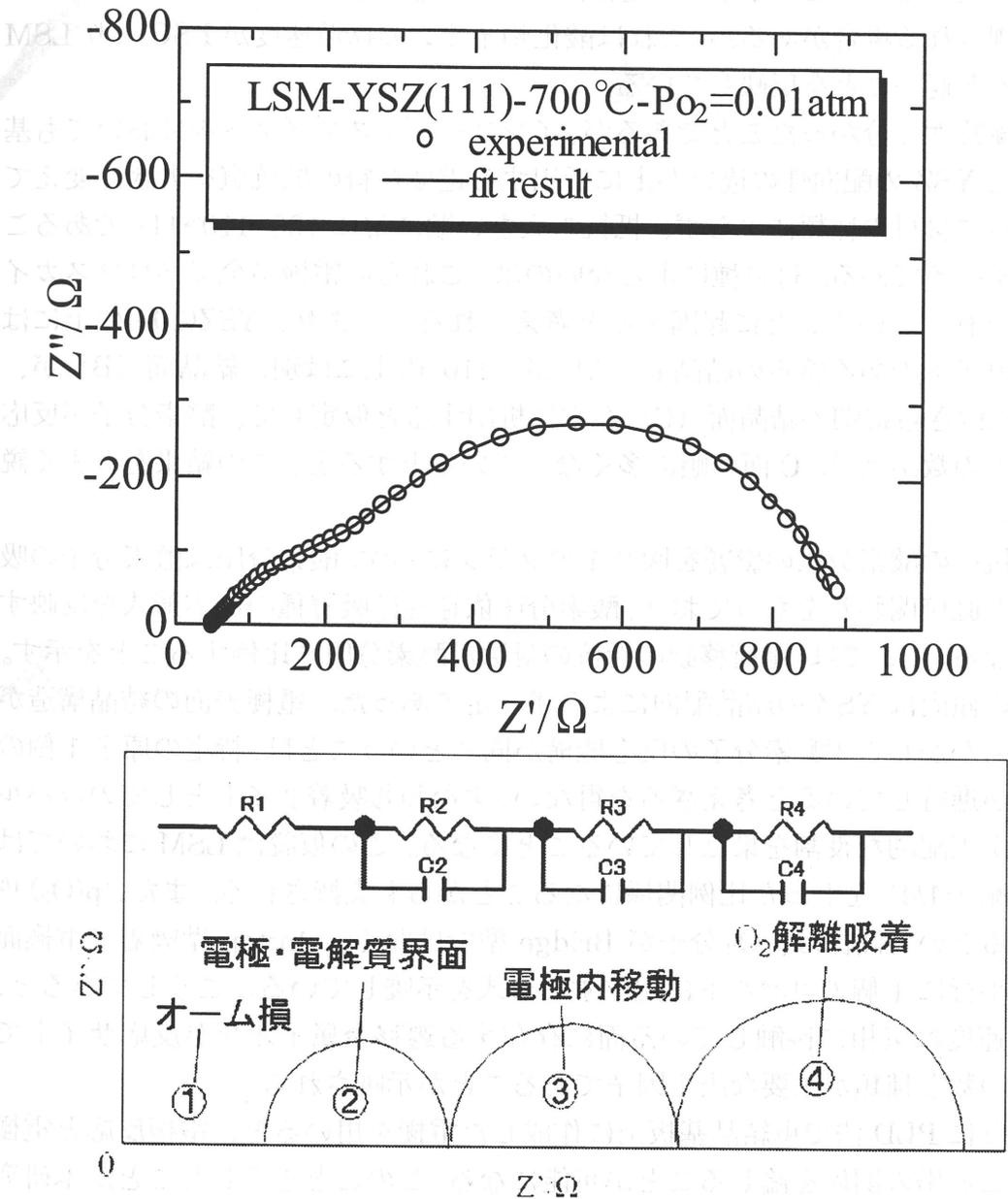


図19 代表的なインピーダンススペクトルとフィッティング結果（上図）および使用した等価回路（下図）

図20に上から LSM、LSC、LSCF 電極の 700°C のインピーダンススペクトルを示す。全抵抗を比較すると LSM、LSCF、LSC の順に小さくなるが、これは一般に受け入れられている電極性能の傾向と一致するとともに、直流分極の大きさと一致している。PLD 膜は粉末の電極特性をそのまま反映できることを示している。各スペクトルは基本的に2つの半円からなることが3種の材料全てについて確認された。各半円のキャパシタンスと電極反応メカニズムから2つの半円の帰属を推測すると、高周波数側から②電極/YSZ 界面、④電極表面での酸素の吸着解離(電荷移動)となる。電極の集電方法によっては最も高周波数側に YSZ のバルク伝導に相当する第3の半円①が現れることがある。電極抵抗の大部分を占めるのは④であり、②の界面抵抗の寄与はごく小さい。電極内のイオン移動抵抗③については LSM の場合に観測される場合があるが、これは酸化物イオンの拡散速度が LSC より LSM の方がずっと遅いことを反映している。

直流分極特性で分かったことであるが、インピーダンススペクトルにおいても基板に用いた YSZ の配向性の違いが上に析出する電極材料の抵抗値を大きく変えている。さらに材料の種類によらず、抵抗の大きい順に常に 100>110>111 であることは注目すべきである。材料種によらないのは、これらの電極が全てペロブスカイト型構造を有していることに起因すると考えられる。つまり、YSZ(100)の上にはペロブスカイトのある特定の結晶面 (A) が、110 の上には別の結晶面 (B) が、111 の上にはさらに別の結晶面 (C) が常に析出すると仮定して、酸素分子が反応するサイトの数が A, B, C 面の順に多くなっているとすると、この結果をうまく説明できる。

この抵抗への酸素分圧の影響を図21のグラフに示す。酸素分圧は酸素分子の吸脱着平衡と直接関わりをもっており、酸素分圧依存性は吸着種の反応形式を反映することになる。ここでは、電荷移動の抵抗の対数が酸素分圧に比例することを示す。しかもこの傾向は YSZ の結晶配向によらず一定であった。電極表面の結晶構造が異なるにもかかわらず酸素分子の反応機構が同じということは、特定の原子1個の上で反応が進行していると考えざるを得ない。すなわち吸着サイトとしてのコバルトの存在が支配的な役割を果たしていることになる。この仮説は LSM においては異なる勾配 (-1/4) をもった比例関係になることから支持される。また、 $p(\text{O}_2)^{1/2}$ に比例するという関係は、 O_2 分子が Bridge 型ではなく、On-top 型吸着で電極面に対して平行に1個のコバルトに配位する形式を示唆している。こうしてみると、電極反応速度は気相に接触している面に存在する遷移金属イオンが反応サイトであり、その数と種類が主要な決定因子であることが示唆される。以上のように PLD 法で単結晶基板上に作成した電極を用いると、電極反応と電極反応が起こる場の関係を論じることが可能になる。このことを示したことが本研究の成果の一つである。

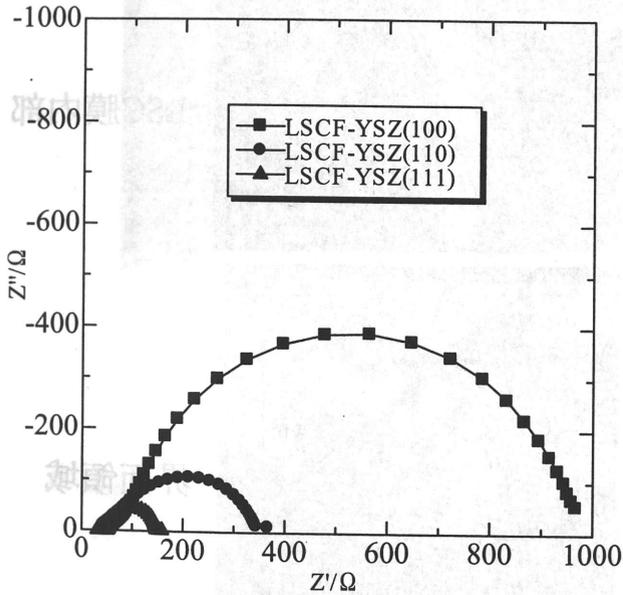
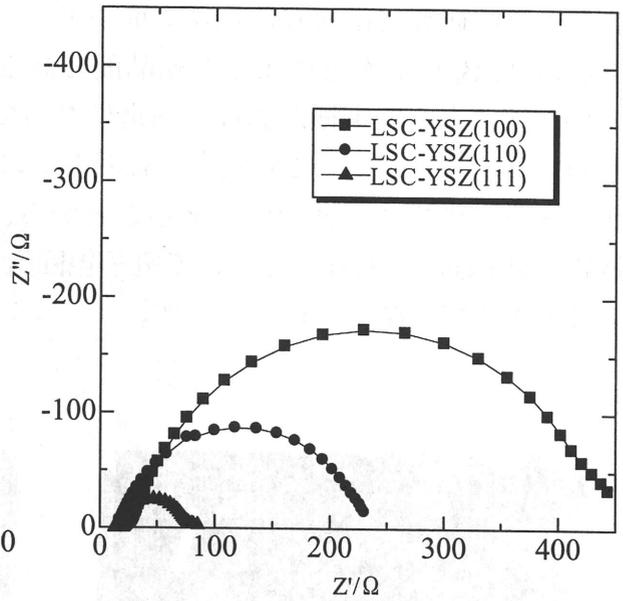
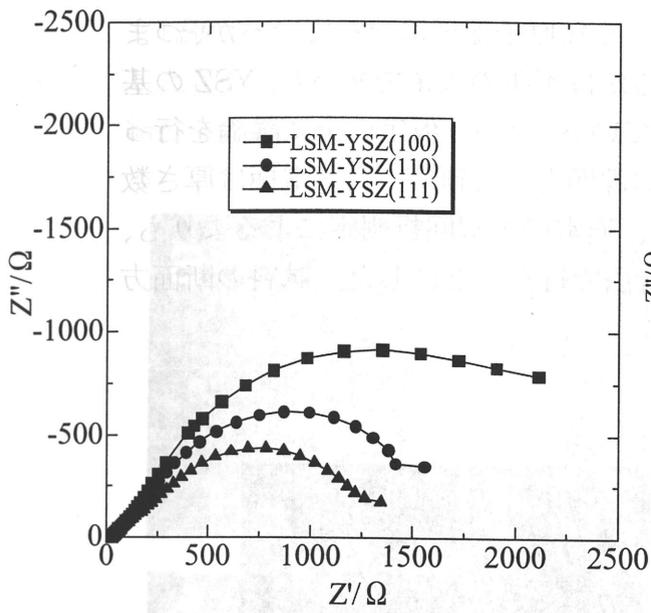


図20 LSM (左上), LSC (右上), LSCF (左下) のインピーダンススペクトル

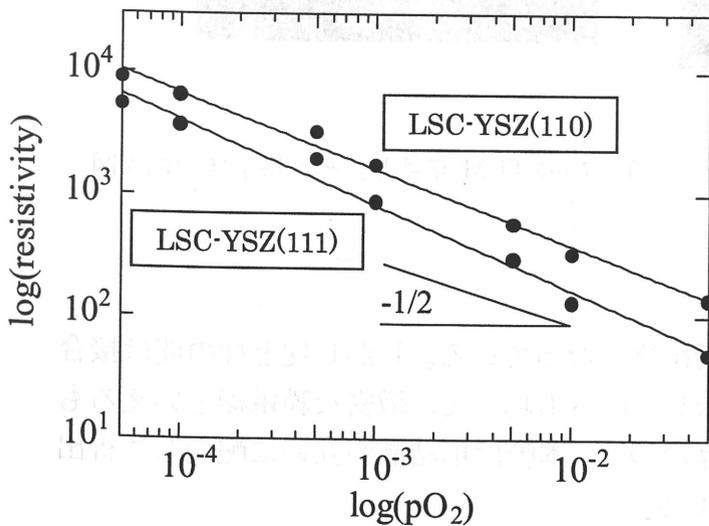


図21 LSCの電荷移動反応の酸素分圧依存性

4-2-6 透過電子顕微鏡を用いた電極結晶構造の観察

ここまでの研究では実際に電極表面がどのような原子配列になっているか、つまり上記の A, B, C 面がどのような結晶面であるかは不明のままであった。YSZ の基板の配向性によって電極が異なる構造になっている、という仮定の上に議論を行ったものである。そこで、この仮定の証明を次の課題として研究した。電極は厚さ数十ナノメートルの極めて薄い膜であることから、通常の X 線回折測定によるよりも、透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて電子線回折法で行うことにした。試料の断面方向の TEM 観察の結果を以下に示す。

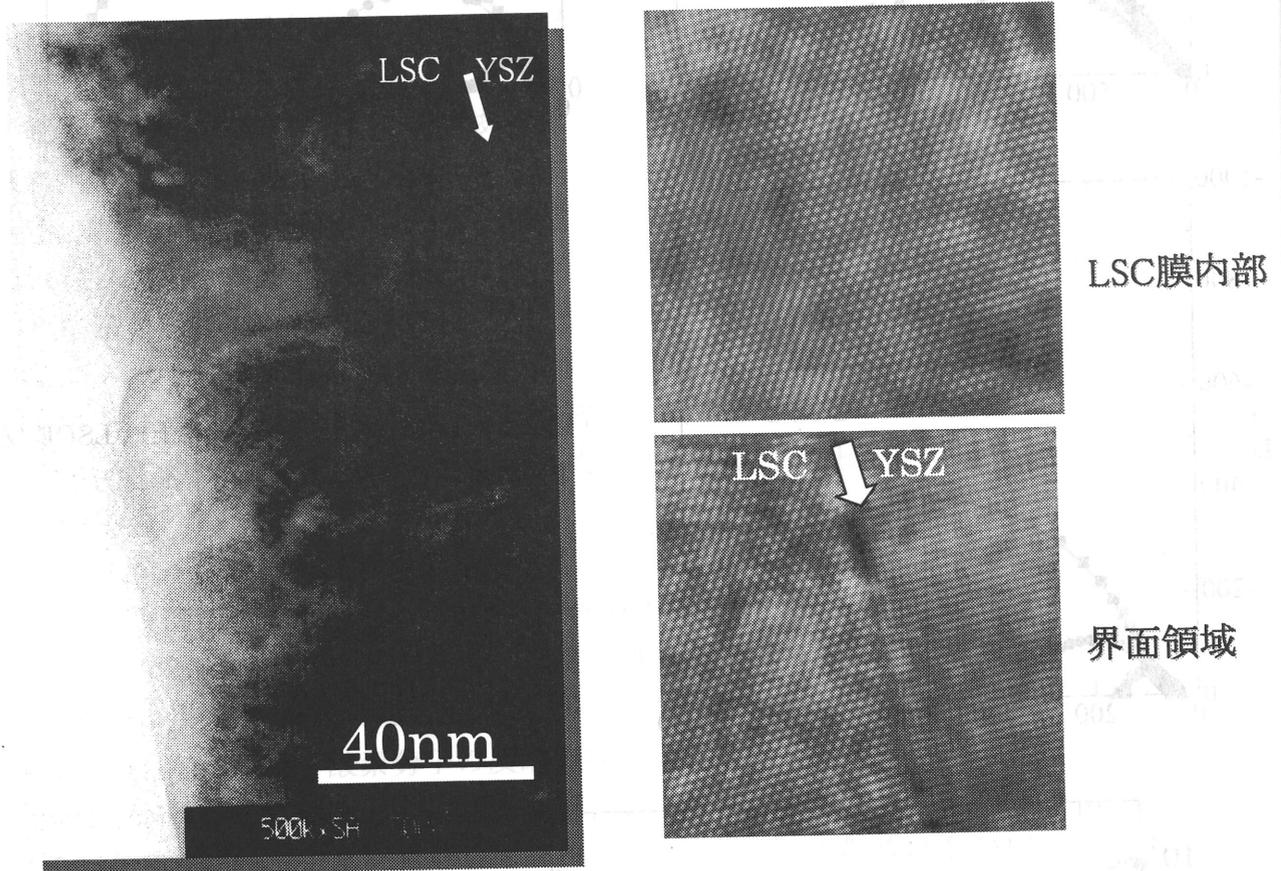


図 2 2 PLD 法による LSC 電極薄膜の断面方向の TEM 写真と、その格子像の拡大図

膜は完全な単結晶ではなく、柱状の析出物となっている。しかし柱と柱の間は接合した粒界となっており、孔は存在しない。厚さも均一で、緻密な膜電極といえるものである。一本の柱そのものは単結晶なので、本膜は単結晶が互いに配向して析出した配向性多結晶というべきものである。

4-2-7 PLD 電極の電子線回折解析

LSC-YSZ(110)の電子線回折パターンを示す。膜の任意の場所5点を選んで測定したところ、どの場所でも同じ回折結果が得られた。これは膜が全体として一定の結晶配向性を有していることを証明している。

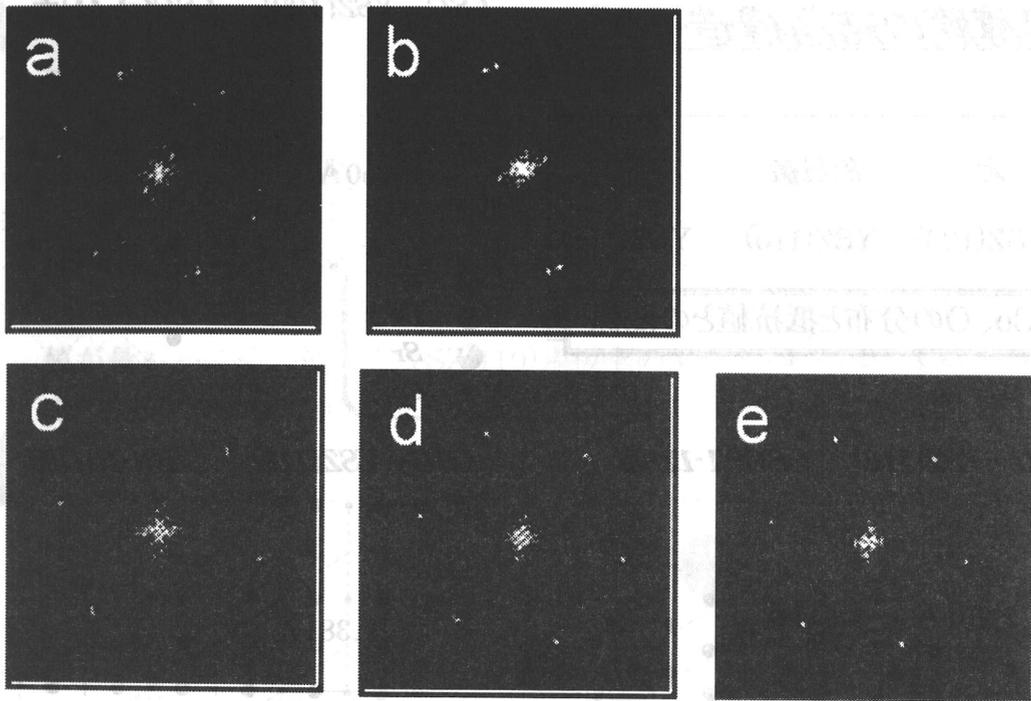


図 2 3 LSC-YSZ(110)の PLD 膜部分についての電子線回折像

得られたパターンはスポット間距離と角度を計測し、基礎となる単位格子の情報を加えて解析を行った。その結果、紙面に対する法線方向（晶帯軸）と各スポットの指数を得ることができた。図 2 4 にその一例を示した。このような方法で、LSC の 3 種類の膜についてその配向性を明らかにした。

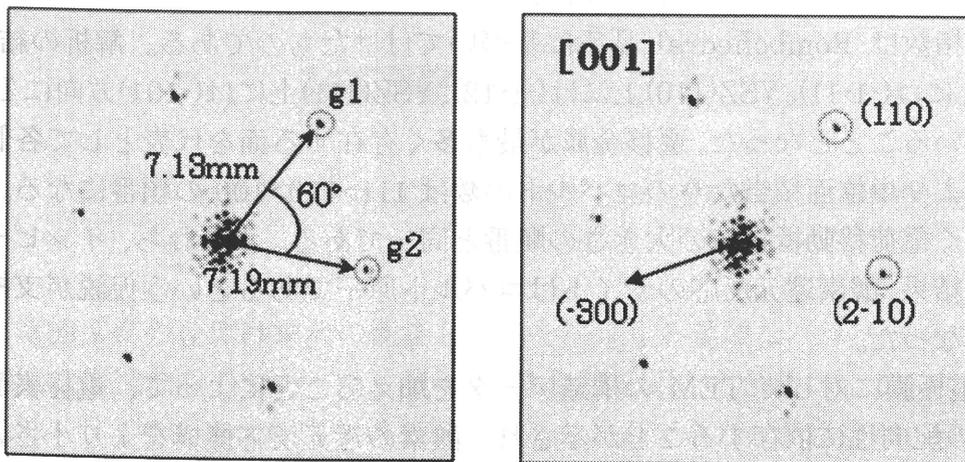


図 2 3 LSC-YSZ(110)の PLD 膜部分についての電子線回折像

4-2-8 PLD 電極の構造と電気化学反応の関係

LSC の TEM 観察で得られた電子線回折像の解析結果から、優先配向している電極表面の結晶面および面内の原子配列を導出した。結果のみを以下に示す。

LSC 薄膜の結晶構造モデル

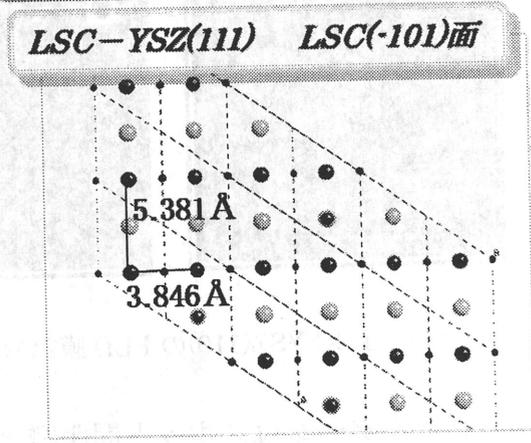
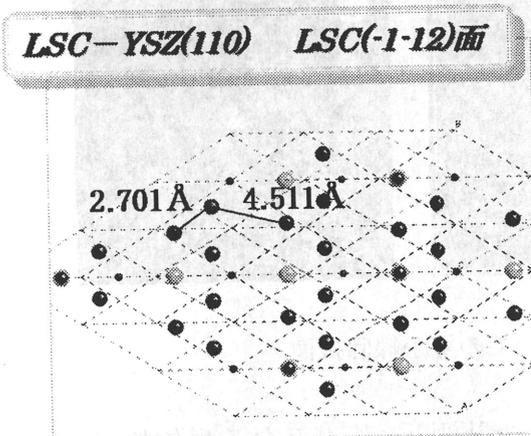
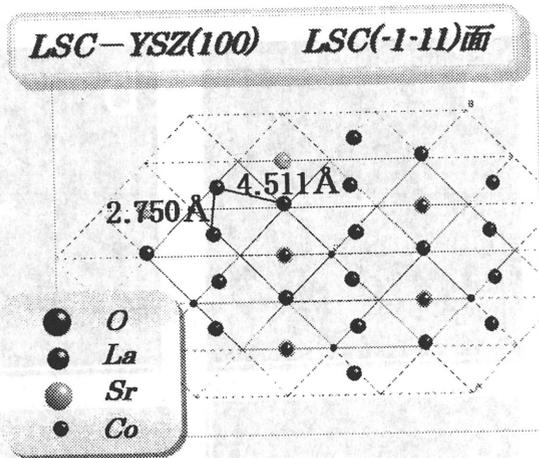
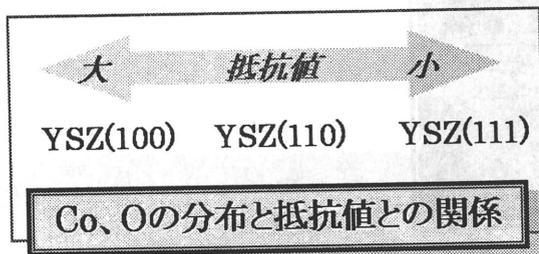


図 2 4 電子線回折より導かれた YSZ 単結晶基板 (100), (110), (111) 上の LSC 薄膜の結晶構造

これらの指数は Rhombohedral 晶系に基づいて付けたものである。解析の結果、YSZ(100)上には(-1-11)、YSZ(110)上には(-1-12)、YSZ(111)上には(-101)方向に LSC が配向していることとなった。遷移金属が最も多く存在する面を代表として各個に示す。これより単位面積当たりのコバルトの数は 111>110>100 の順番になる。これはまさしく電荷移動抵抗値の大きさの順番と同一である。すなわち、インピーダンス解析の結果、酸素還元反応のサイトはコバルト原子であるという仮説が支持される結果となった。

PLD の電極膜に対して TEM の構造データを加えることによって、電極表面構造が YSZ の配向性に依存することが示され、酸素の還元反応機構をより小さいレベル、つまり原子論的に論じることができるようになった。

4-2-9 まとめ

ペロブスカイト PLD 膜/単結晶 YSZ 基板の系における酸素還元反応について交流インピーダンス解析を行った。そこから得られた知見を以下にまとめた。

- ペロブスカイトの PLD 電極は配向性多結晶状態で粒子界面をもつが孔はなく、本研究に適した単純構造を有する。
- YSZ 基板の配向性によって、成長する LSC 薄膜の結晶構造は基板の配向性の影響を受ける。試料表面に現れる結晶面は、菱面体晶系で次のようになった。
YSZ(100)→LSC(-1-11)
YSZ(110)→LSC(-1-12)
YSZ(111)→LSC(-101)
- LSC 表面に現れる結晶構造の違いにより、電荷移動抵抗値に差が生じる。すなわち Co、酸素欠陥の分布が最も多い YSZ(111)基板上の LSC(-101)が抵抗値が最も小さく、続いて YSZ(110)基板上的 LSC(-1-12)、YSZ(100) 基板上的 LSC(-1-11) の順に大きくなる。この様子を図 25 に模式的に示した。

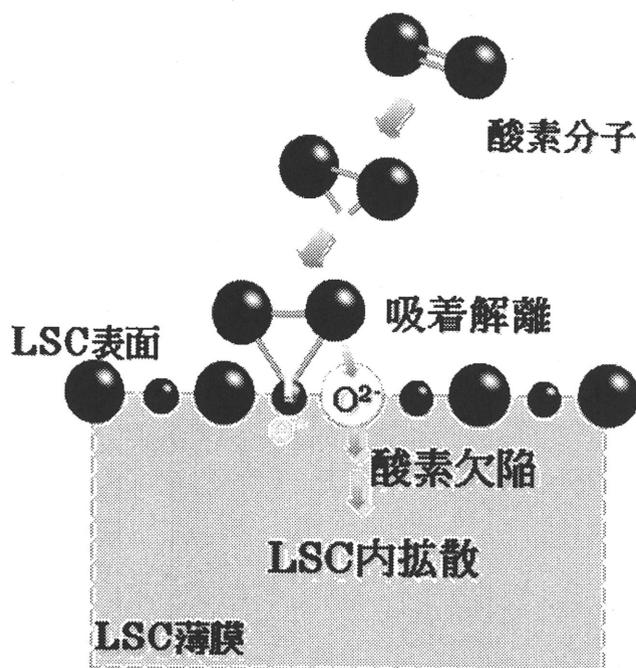


図 25 酸素分子のペロブスカイト電極上での吸着解離（電荷移動）のモデル

電極反応の速度は電池の性能と用途を決定する重要なパラメータであるが、その議論は複雑なものであった。我々の PLD 膜を用いた解析は、このような複雑さを低減し、より明確に反応機構を議論することができた。燃料電池に限らずあらゆる電池の研究に適用可能な手法として今後の発展が期待できる。

I リチウムイオン電池に関する研究成果

リチウムイオン電池は、高エネルギー密度、長寿命、低自己放電率、低温性能などの優れた特性を有する二次電池として、近年急速な発展を遂げています。本論文では、リチウムイオン電池の基本原理、電極材料、電解質、セパレーター、電池構造、性能評価、および最新の研究成果について詳しく説明します。

1. はじめに

リチウムイオン電池は、二次電池の中で最も高いエネルギー密度を有する電池です。これは、リチウムイオンの小さなサイズと高い電位差によるものです。また、充放電時の電極材料の体積変化が小さいため、長寿命と高いサイクル安定性を示します。

本論文では、リチウムイオン電池の基本原理、電極材料、電解質、セパレーター、電池構造、性能評価、および最新の研究成果について詳しく説明します。また、今後の研究動向についても触れます。

IMPEDANCE STUDY AND TEM CHARACTERIZATION OF A PbD PEROVSKITE AIR ELECTRODE

II 燃料電池に関する研究成果

Abstract

The deposition and electron diffraction analysis of a lead perovskite film was carried out. The film was deposited on a single crystal of yttria-stabilized zirconia substrate. The crystal orientation of the perovskite film varies depending on the kind of single crystal substrate. The surface structure of the perovskite arrangement was investigated based on an analysis of electron diffraction patterns. Its relation to the kinetics of the reduction of molecular oxygen is discussed.

Keywords: SOFC, lead perovskite, transmission electron microscopy, electrode

1. Introduction

The straightforward approach to evaluating electrode performance is simply and directly to measure the voltage-current characteristics of a fuel cell or a half-cell, and the active material itself has various surface morphologies, textures, and features which influence the kinetics of the reaction. A single crystal with a well-ordered lattice structure is an ideal model for the study of the reaction mechanism. In this respect, yttria-stabilized zirconia (YSZ) and lead perovskite (PbD) are the subjects of the present study. The present study is concerned with the