

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名

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

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名（研究機関名・職名は研究参加期間終了時点）

研究代表者 小久見 善八（京都大学 大学院工学研究科 教授）
主たる研究参加者 水崎 純一郎（東北大学 多元物質科学研究所 教授）
服部 武志（東北大学 多元物質科学研究所 教授）
垣内 隆（京都大学 大学院工学研究科 教授）

3. 研究内容及び成果：

電池や燃料電池のような電気化学的エネルギー変換反応は定温で進行してカルノーの制約を受けなく、ギブス自由エネルギー基準の理論変換効率は100%となり、高い変換効率が期待できる。化石燃料を利用する場合にも、また、将来の太陽エネルギーなどの再生可能エネルギー源を使用することを考えても、エントロピー生産の最も少ない効率の高いエネルギー変換・貯蔵システムである。すなわち、一次エネルギー源がどのように変わろうとも、原理的に環境負荷の最も低減できるシステムである。

このように高い効率が期待されるシステムであるが課題も多い。その最も基本的なものは電気化学反応が電極/電解質界面で進行することに起因する。熱力学的には効率の高いシステムであるが、速度論的には問題が多い。不均一界面で進行する反応であるのでその反応のフラックスを高めるためには反応自体の速度を上げることと反応サイトである界面を増大させることが必要である。前者の界面反応については、これまで、界面電子移動の視点から研究が進められてきたが、界面におけるイオン移動に着目した研究は殆どなされていない。しかし、電子移動と対になって進行するこのイオン移動は電子移動に比べて遅い場合が予測される。実際のリチウム二次電池システムなどではこの界面反応の遅れが明白な問題となってこなかったのは、後者の反応サイトを増やす努力の成果によって反応面積が著しく大きくされてきたことと、反応速度を反映する出力密度よりも熱力学的特性を反映するエネルギー密度の方が重視されてきたからである。しかし、今後出力密度が重要視されるようになると、界面反応の遅れが全体の出力を律するようになる。

本研究では、リチウムイオン電池の起電反応を Li^+ イオンの電極相と電解質相の相間を横切る「界面イオン移動」反応として捉え、この反応を速度論的に解析し、その律速段階を明らかにすることを目指した。一方、燃料電池では固体酸化物形燃料電池(SOFC)の混合導電体電極の反応を電子移動とイオン移動とに分離して反応の律速段階を解明すると共に、固体高分子形燃料電池(PEFC)では、反応が起こる電極相、電解質相、気相の三相界面を構成するNafion塗布層(電解質相)のイオン移動に焦点を当てた。

界面イオン移動に関する研究はこれまで極めて限られているので、リチウム二次電池や燃料電池の性能の飛躍的向上を図るための開発指針を提案すると共に、基礎的なモデル実験や理論的検討を並行して進め、界面イオン移動に関する基礎化学の発展に寄与すること

も目指した。この目標を達成するために固体 / 液体界面におけるイオン移動、固体 / 固体界面におけるイオン移動、界面構造、液体 / 液体界面におけるイオン移動の 4 グループを構成し、これらのグループが、相互に密な連携の下に分担して研究を進めた。主な成果は次の通りである。

(i) 固体 / 液体界面グループ

固体 / 液体界面グループではリチウムイオン電池の界面イオン移動の問題を世界で初めて取りあげ、固体電極 / 有機液体電解質界面の界面 Li^+ イオン移動ではその活性化エネルギーが約 60 kJ/mol、固体電極 / ポリマー電解質界面では約 90 kJ/mol と大きく、これが電池反応の中で最も遅い過程であることを明らかにした。さらに、 Ag^+ イオン導電性の固体電解質 / ガラス電解質界面を模擬的に構成し、その界面 Ag^+ イオン移動の活性化エネルギーが固体内 Ag^+ イオン移動の値と同程度であることを見出し、リチウムイオン電池でも固体活物質表面をガラス電解質を用いて界面修飾することによって界面 Li^+ イオン移動を促進できることを見出した。また、理論計算を併用して界面 Li^+ イオン移動障壁が脱溶媒和過程であることを明らかにした。これらの成果は、ハイブリッド自動車用などのハイレート用途のリチウム二次電池を開発する上で、電池の内部抵抗を低減させるためのガイドラインとなる。

Nafion 薄膜に沿ったプロトン移動に関する研究では、サブミクロンの厚さの Nafion 層ではバルク Nafion の示すプロトン移動とは異なる挙動が現れることを見出した。この成果は、PEFC の高性能化・高寿命化を図る上で重要なポイントとなる。

(ii) 固体 / 固体界面グループ

固体 / 固体界面グループでは、SOFC の酸素還元反応を取りあげ、混合導電体酸化物を電極とし、CaO 或いは Gd_2O_3 をドーブした CeO_2 を電解質にした界面を構成し、その電子移動とイオン移動を詳細に解析し、混合導電体電極 / 固体電解質界面の酸化物イオン移動は速く、混合導電体電極表面における表面反応が律速過程であることを明らかにした。これは、上の固体 / ガラス電解質界面の界面イオン移動の活性化障壁が低いという結果と一致している。また、この表面反応の律速過程が酸素ポテンシャルに影響されることを見出した。これらの成果は SOFC の電極反応を活性化する方策と電極設計の指針となる。

(iii) 界面構造グループ

界面構造グループでは、上記二つのグループの界面の構成に協力すると共に、薄膜作製による界面構造に関する基礎的知見を得た。格子歪を制御したプロトン導電性人工格子を作製し、界面で起こる格子歪により酸素位置を変化させて高速プロトン導電性の発現が期待できる界面を人工的に作製した。また、 Ag^+ イオン導電性ガラス界面を横切る界面 Ag^+ イオン移動を磁気的手法を用いて計測する手法を開発した。更に、 Li^+ イオン導電性ガラスとリチウム金属との界面反応を光学的な手法により計測することに成功した。これらは、電極 / 電解質界面の構成のための基本的な指針を示している。

(iv) 液体 / 液体界面グループ

液体 / 液体界面グループでは、液液界面で起こる界面イオン移動の理論的な考察を進め、

液体 / 液体界面と固体 / 液体界面で起こる界面イオン移動の相互比較を行った。ニトロベンゼン(NB)相と水相の界面イオン移動が拡散律速で進むことを明らかにし、分子動力学計算から、水和 Cl^- が NB 相へ移動するときの過程は先ず水和 Cl^- が NB 相に移ることを見出した。これは固体の関与する界面イオン移動とは様子が異なることを示し、固体中へのイオン移動には脱溶媒和過程を考慮しなければならないことを支持しており、上の固体 / 液体界面の界面イオン移動における脱溶媒和の重要性を支持している。また、イオン性液体と水溶液界面についても、その界面イオン移動を基礎的に検討し、イオン性液体の疎水性が界面分極に大きな影響を与えることを見出した。

() 本研究成果の今後の展望

本研究で得られた成果は、今後問題となることが予測される電気化学的エネルギー変換デバイスにおける界面イオン移動の遅れについて、その速度決定因子を明らかにし、これを克服するための界面設計指針を提案することができた。ハイブリッド自動車用などのハイレートが要求されるリチウムイオン電池の開発や高出力密度燃料電池の研究開発に活かされていくと考える。

本研究を進める時点で認識されていたことであるが、イオンチャンネルのような生体膜現象の多くが界面イオン移動と密接に関係しており、今後この分野と連携を深めることによって、界面イオン移動に関する新しい学問領域が開かれると考える。

4 . 事後評価結果

4 - 1 . 外部発表(論文、高等発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

リチウムイオン電池や燃料電池のように、固体 / 液体界面を横切るイオンの移動が遅く、反応の律速過程になっているが、この問題を世界で初めて取り上げ、ガラス電解質を用いることにより界面イオン移動の活性化エネルギーが、固体内イオン移動と同程度であることを見出し、リチウムイオン電池でもガラス電解質を用いて界面修飾すれば界面イオン移動が大幅に促進されること、更に液体でも特異な性質を示すイオン性液体を用いて界面イオン移動の障壁がガラス界面と同程度まで低下できることなどを見出した。

さらに固体酸化物型燃料電池、及び固体高分子型燃料電池における界面のイオン移動、油水界面のイオン移動についても新たな知見を加えた。これまで、界面のイオン移動については基礎的知見も少なく、特にエネルギー変換の立場に立った研究は皆無であったが、研究代表者のグループは、実用性も高い大きな電気化学的成果を挙げたといえよう。

論文発表は国内 1 件、海外 100 件、招待・口頭発表は国内 141 件、海外 72 件、ポスター発表は国内 0 件、海外 7 件、特許出願国内 4 件、と十分な成果を挙げている。

4 - 2 . 得られた研究成果の科学技術への貢献

この研究は電気化学における基礎的分野の成果であり、40 名にのぼる共同研究者が名を連ねているが、ともすればバラバラになりがちな広範囲の研究内容を、研究代表者の小久見善八京大教授がベクトルの方向をよくとりまとめ、集中的に良い成果を挙げたといえよう。最終評価会の席上ではやや基礎的研究に過ぎ、リチウムイオン電池や燃料電池への成

果の応用に関する見通しがもう少し欲しかったとか、成果の発表がやや専門に偏り過ぎており、一般にも理解できるような説明が欲しいという意見も出されたが、逆にそのような実用化に関する展開は、自動車業界など世界に君臨する日本の産業界が、充分フォローできるものと研究総括は考えている。

更に、生体膜現象の多くが界面イオン移動と密接に関係していると言われるので、今後、これらの分野との連携を深めることによって、新たな学問領域が開かれることも期待される。

4 - 3 . その他の特記事項

研究者間の合同ミーティングは5回開かれたほか、2000年12月に合同セミナー、2002年2月に京都リサーチパークで公開シンポジウムを開催している。

受賞は小久見善八京都大学教授がアメリカ電気化学会フェローを2002年10月、安部武志京都大学助教授が電気化学会佐野進歩賞を2002年4月、稲葉稔同志社大学助教授が電池技術委員会賞を2001年11月に、それぞれ受賞しており、専門分野において高い評価を受けている。