

平成 21 年 4 月 17 日現在

研究種目：基盤研究 (A)
研究期間：2006～2009
課題番号：18205024
研究課題名 (和文) 新規イオニクスデバイスの開発に向けた基礎研究
-電気化学界面の制御と物質開拓
研究課題名 (英文) Basic research on development of new ionics devices

研究代表者 菅野 了次 (KANNO RYOJI)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授
研究者番号：90135426

研究分野：化学
科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料
キーワード：固体イオニクス，二次電池，固体電池，電気化学界面

1. 研究計画の概要

電気エネルギー変換デバイスは、エネルギー貯蔵や可搬電源として、将来にわたって必要不可欠なデバイスであり、我が国のエネルギー問題の解決のための根幹を成す研究課題である。その中でも化学電池は貯蔵性に優れた化学エネルギーを高品位な電気エネルギーに変換可能なデバイスとして利用されている。エネルギー変換反応では、電極界面においてイオンが電子を受け取り還元され、電極中に拡散する電荷交換の過程が含まれる。この過程が律速となり、デバイス全体の特性を制限しており、次世代エネルギー変換デバイス実現へのブレークスルーは界面反応の高速化にある。

本課題申請は、実現に向けた基礎研究を推進したものである。電極と電解質界面に新たな電極構造と反応解析手法を導入し、反応に関わる因子を探し出し、それに基づいた次世代デバイスの提案を目指している。以下に、主な検討事項をまとめる。

- (1) エピタキシャルヘテロ接合を利用した固液ならびに固固界面反応機構の検討
- (2) 高速界面反応を実現する新規固体電解質材料の探索

2. 研究の進捗状況

(1) 主要な電極材料である層状岩塩型、スピネル型、オリビン型について、パルスレーザー堆積法を用いることで配向制御した二次元界面を有するヘテロエピタキシャル薄膜を作製に成功した。〔雑誌論文③④⑤〕

(2) 電池電極界面観察手法として、*in situ* X線散乱測定を初めて適用し、電池反応中の固液界面構造変化を明らかにした (大型放射

光施設 SPring-8 において実施)。電極界面は電極内部と異なり、反応中に劇的に結晶構造が変化することを初めて明らかにした。〔雑誌論文①③④⑤〕

(3) 既存デバイスのなかで究極の安全性を有する全固体電池の最適化、固固界面反応機構を検討した。チオリシコン電解質について、電極との間に自己組織化界面により固体・固体接合が形成され、大電流充放電が可能になることを明らかにした。〔雑誌論文②〕結晶構造に関しては多形材料の合成に成功し、低温相の構造解析に成功した。これらの結晶構造とリチウムイオンの導電機構との相関を明らかにし、高イオン導電性を示す材料設計指針を見出す基盤を築いた。

(4) 容量は高いが電気伝導性、耐久性に難のあった硫黄正極を気相法でアセチレンブラック上に作製することで、正極界面での接合性を向上させ理論容量動作を初めて実現した。全固体電池用電極材料の選択の幅を広げ、さらなる高機能化への道筋を示した。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由 本年度までに導いた知見は、電極最表面構造が電池反応の全体の可逆性や速度を決定する鍵のひとつであることを示しており、より詳細に機構を解析することで次世代電池開発の新しい道筋を切り開くことが期待出来る。さらに並行して遂行した物質探索についても新たな物質系を提案出来た。これらは本申請の狙いそのものである)

4. 今後の研究の推進方策

これまで新たな電極構造と反応解析手法

を導入し、固液ならびに固固界面の電気化学挙動を検出、解析を可能とした。今後は、固固のエピタキシャルヘテロ接合界面を作製し、配向、膜厚による、イオン導電性の差を明らかにし、固固界面を積層することにより、新規イオクスデバイス開発の指針を見出す。

5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕(計5件)

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

① K. Sakamoto, M. Hirayama, N. Sonoyama, A. Yamada, K. Tamura, and J. Mizuki, R. Kanno, Chem. Mater., doi: 10.1021/cm8033559, in press. 査読有

② Takeshi Kobayashi, Atsuo Yamada, and Ryoji Kanno, Electrochimica Acta, 53(15), 5045-5050, 2008. 査読有

③ M. Hirayama, N. Sonoyama, T. Abe, M. Minoura, M. Ito, D. Mori, A. Yamada, R. Kanno, T. Terashima, M. Takano, K. Tamura, and J. Mizuki, J. power sources, 168, 493 (2007) 査読有

④ M. Hirayama, K. Sakamoto, T. Hiraide, D. Mori, A. Yamada, R. Kanno, N. Sonoyama, K. Tamura, and J. Mizuki, Electrochim. Acta, 53, 871 (2007) 査読有

⑤ M. Hirayama, N. Sonoyama, M. Ito, M. Minoura, D. Mori, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki, and R. Kanno, J. electrochem. Soc., 154, 11, A1065 (2007) 査読有

〔学会発表〕(計3件)

① M. Hirayama, K. Sakamoto, T. Toujigamori, K. Suzuki, W. Cho, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki, R. Kanno, "Surface structure changes of intercalation cathodes during the initial electrochemical process", Pacific Rim Meeting 2008, Oct. 12-18, 2008, Hawaii.

② R. Kanno, M. Hirayama, K. Sakamoto, A. Yamada, N. Sonoyama, K. Tamura, J. Mizuki "SURFACE AND BULK STRUCTURE CHANGES OF INTERCALATION ELECTRODES AT ELECTRO-CHEMICAL REACTION" The 14th International Meeting on Lithium Batteries, 22-28 June, 2008, China.

③ R. Kanno, M. Hirayama, K. Sakamoto, D. Mori, A. Yamada, N. Sonoyama, K. Tamura, J. Mizuki, "Mechanistic Studies of Intercalation Reactions using Epitaxial Thin-Film Electrodes", 16th International Conference on Solid State Ionics, July 1-6, 2007, China.

〔図書〕(計1件)

① 戒能 俊邦, 菅野 了次, 東京化学同人, 材料科学-基礎と応用, 2008, 348p

〔その他〕

ホームページ

<http://www.echem.titech.ac.jp/~kanno/index.html>