

平成 21 年 5 月 25 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19360438

研究課題名（和文） 階層的イオン伝導チャンネル設計とハイパワー電池材料への適用

研究課題名（英文） Construction of ion conduction channel of hierarchic structure and its application to high power battery materials.

研究代表者

八尾 健 (YAO TAKESHI)

京都大学・エネルギー科学研究科・教授

研究者番号:50115953

研究成果の概要：

ハイパワー電池材料を得るために様々なイオン伝導チャンネルをもつ構造体の構築を目指した。一次元系サブナノ伝導チャンネル物質 CoV_3O_8 について構造を精密に調べ、リチウム挿入サイトをほぼ決定した。二次元系伝導チャンネル物質のグラファイト層間化合物においてリチウムの挿入過程及び引き抜き過程における構造変化を詳細に調べた。さらに、三相界面に適した複合伝導チャンネル構造を探索し、部分酸化反応とガス拡散とを両立した高い出力特性の燃料極支持型一室式燃料電池を作製した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	11,500,000	3,450,000	14,950,000
2008年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
年度			
年度			
年度			
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：ハイパワー電池、リチウムイオン電池、燃料電池、高イオン伝導、複合材料

1. 研究開始当初の背景

電気自動車の加速用補助電源や分散型発電の負荷変動対策などのために高容量かつハイパワーの電池が望まれている。現在最も期待されているリチウムイオン電池、燃料電池などの電気化学エネルギーデバイスにおいては、ハイパワー作動すなわち大電流作動は、材料に対して高速イオン伝導を要求する。電池の類似デバイスであり従来からハイパワー用途に使用されている電気二重層キャパシタは、容量不足のため僅かな放電量での使用に限られ、高容量化は原理的に期待で

きない。したがってリチウムイオン電池などの高容量電池のハイパワー化が期待されている。そのためには大電流での高速充放電を可能とする電極固体構造の設計・構築が不可欠である。

これまでに申請者らは電極材料のためのイオン伝導体開発を行ってきたが、一次元トンネル構造をもつ酸化物を新規に合成してその構造を明らかにするとともに (Y. Oka, T. Yao, N. Yamamoto and Y. Ueda, *J. Solid State Chem.* **141**, 133-139 1998, "Crystal Structure and Metal Distribution of

α -CoV₃O₈)、可逆に充放電できることを報告した(M. Hibino, N. Ozawa, T. Murakami, M. Nakamura, and T. Yao, *Electrochem. Solid State Lett.*, **8**(10), A500-A503, 2005, "Lithium Insertion and Extraction of Cobalt Vanadium Oxide CoV₃O₈"). 一般にトンネル構造体のイオン伝導は、トンネル(イオン伝導チャンネル)の大きさにより本質的に機構が異なることが予想されるが、現在までに詳細に知られていない。これらのチャンネルの大きさは結晶構造中のサブナノからメソ構造体における数十ナノスケールまで広い範囲にわたる。ここでのメソスケールは、直径 2–50 nm の孔をメソ孔とする IUPAC の定義に従っている。結晶中のトンネルでは、イオンの電荷を遮蔽する原子が存在しないため、イオン同士の静電反発効果が大きく、例えば秩序無秩序転移の発現なども期待される。電気化学的手法により、トンネル内のイオン数を制御できるため、こうした効果のイオン伝導との相関を調べるのみならず電極、電解質などへの適性を調べることができる。またシリカで広く知られているメソ構造体では、数ナノ～数十ナノメートルの径のトンネルがある。メソ構造体においてもイオン伝導についてトンネルサイズを連続的に議論した例はほとんどない。したがって、高速イオン伝導チャンネルを結晶構造などの一次構造とともに二次的構造を考慮して設計・構築した例もない。

2. 研究の目的

イオン伝導は原子位置に制限のある固体内よりも自由空間の方が有利であるため、イオン伝導チャンネルを電解質溶液で満たせば、短時間でより遠くまでイオンを運ぶことができる。このようなイオン伝導は、通常の液相とは異なりイオン伝導チャンネル径の影響を受ける。イオン伝導チャンネルから見た固体側表面での電気化学的な酸化還元反応は、アニオンとカチオンの分離、蓄積を起こす。高速に反応を進めるためには、適切な溶媒、イオン伝導チャンネル径が必要となる。したがって、これらの相関を明らかにするとともに異なったスケールのイオン伝導チャンネルを組み合わせることで高速イオン輸送体が可能となる。こうして実現できた高速イオン輸送体は、リチウムイオン電池、燃料電池などのイオンが電気化学的に反応するタイプのエネルギーデバイスの材料として大きく期待できる。本研究は、これらの相関を調べると同時に、異なったスケールのイオン伝導チャンネルを組み合わせることで高速イオン輸送を実現する。その上で、条件を最適化することにより、高速充放電作動が可能なリチウムイオン電池電極や燃料電池

池電極などの電気化学エネルギーデバイスを作製することを目的とする。

3. 研究の方法

まずサブナノイオン伝導チャンネル系物質、ナノメソ伝導イオンチャンネル物質それぞれについて合成、解析を進める。続いて両者の複合化、階層化及びイオン伝導チャンネルの設計、構築を行う。具体的な手法としては以下に述べる。

(1) サブナノイオン伝導チャンネル系物質の合成と構造解析及び物性評価

結晶構造に一次元トンネルを有する物質である CoV₃O₈ を合成してイオン伝導と構造との相関について調べる。CoV₃O₈ においては Co を Ni などで置換することが可能であり、いずれもリチウムインターカレーションが可能と考えられているため、電気化学的に平衡電位や充放電特性を調べ、リチウムの移動におけるイオン伝導チャンネルや、構造を詳細に調べることでリチウムインターカレーションサイトやボトルネックなど構造と電気化学特性の相関を調べる。

二次元性結晶のグラファイト層間化合物(GIC)においてはインターカラントの量による構造の変化が知られている。イオンの移動チャンネルを推定するため、GIC の代表的物質であり、かつリチウムイオン電池負極として利用されている Li_xC において、電気化学的にリチウム量を精密にコントロールすることで、異なるリチウム量の試料を作製し詳細に構造を調べる。

(2) ナノメソイオン伝導チャンネル系材料の作製及び評価

水溶液法、水熱合成や界面活性剤を利用した方法などによりメソスケールで隙間をもった構造体を作製する。これらの組成を熱重量分析や ICP 発光分光分析を利用して求め、窒素ガス吸着により求めたイオン伝導チャンネルとなるメソ孔、マイクロ孔に基づいた比表面積との相関を調べる。また電気化学的な方法、すなわち交流インピーダンス法、あるいは直流分極によって拡散係数などの動的パラメータを求める。電気化学的に求めた化学拡散係数は電気化学デバイスで材料を利用する際の実際的な値であり、高速イオン輸送のための複合体設計にとって重要な知見となる。

(3) 様々なスケールの伝導パスを組み合わせることで高速電気化学反応が可能となる系の探索

上記項目(1)(2)で得られた材料や考え方をを用いてリチウムイオン電池や燃料電池

を作製し、充放電あるいは発電試験を行う。燃料電池については、ガスを分離して供給する必要の無い一室式システムを用いる。一室式システムは、容易な設計のためコストを抑えられることや、シビアなシーリングが必要ないため熱的衝撃と機械的衝撃に高い耐性を有することなどから、モバイル用途での利用が期待できる。

4. 研究成果

(1) サブナノイオン伝導チャンネル系物質の合成と構造解析及び物性評価

結晶構造にサブナノイオンチャンネルの一次元トンネルを有する CoV_3O_8 について、リチウムインターカレーション特性を調べた。一次元トンネルへのインターカレーションとみられる組成-電位の関係のみならず、充放電サイクルにおいて不可逆反応が見られる1サイクル目及び可逆サイクルとなる2サイクル目以降についても、組成と構造を詳細に調べた。インターカレーションの起こるリチウム組成領域においては、特に、リチウム量とともに変化する構造を、粉末X線回折測定データを用いてリートベルト解析を行うことで精密に調べることができた。リートベルト解析の計算には、八尾の開発した解析プログラム Rievec を使用した。その結果、リチウムのインターカレーションサイトをほぼ決定することができ(図1)、サブナノ伝導チャンネルに関する情報が得られた。図1のように(a) LiO_4 四面体、(b) LiO_6 八面体の可能性があるが、リチウム挿入量と電位の関

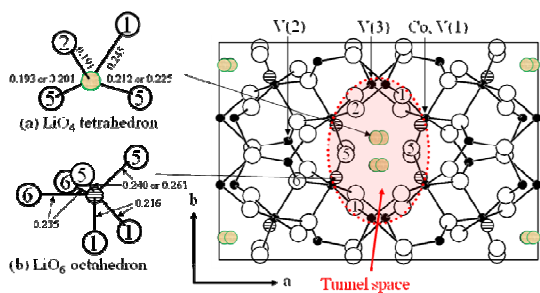


図1 CoV_3O_8 結晶(空間群 Ibam)の構造とリチウムインターカレーションサイト。

係に対する考察から(a) LiO_4 四面体を形成する(16k サイト(x,y,z); $x \sim 0.01, y \sim 0.07, z \sim 0.11$)ようにリチウムが入ると推察した。また、 CoV_3O_8 の充放電における2サイクル目以降の挙動については、初めの放電時に非晶質及び新たな結晶相が生成し、以後のサイクルでの可逆なりチウム挿入引き抜きは非焼失相が担っていることが明らかとなった。

天然グラファイトを用いて二次元性の高い結晶のグラファイト層間化合物(GIC)を電気化学的に作製し、リチウム挿入量を制御しながらインターカレーション過程及びデ

インターカレーション過程における構造の変化をリートベルト法により詳細に調べた。

(2) ナノメソイオン伝導チャンネル系材料の作製及び評価

酸化鉄と炭素材料との複合体を作製し、種々の電気化学測定を行った。リチウムインターカレーション活物質と炭素材料との複合体電極では、電気化学反応が進むためにはリチウムが電極中を通して供給されねばならない。したがって、電極中のメソサイズの設計が重要となる。我々が用いた酸化鉄は、典型的なサイズとして $20 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ 程度のナノサイズ針状粒子 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であり、炭素材料としてはマイクロ孔及びメソ孔を有するケッチェンブラックであった。電気化学インピーダンス解析の結果、電荷移動抵抗は、活物質量に対する通常の依存性とは異なり、酸化鉄含有比とともに増大することがわかった。これは、集電体からの電子供給あるいは電解液からのリチウム供給が複合体電極の構造、すなわち、確かにメソレベルの構造が大きく関与していると考えられる。今後は、活物質のサイズ・構造を反映したリチウムイオン伝導チャンネルと複合体電極におけるリチウムイオン供給チャンネルとの結合による電気化学反応を進めるため、さらに精密な階層構造の設計が必要である。

(3) 様々なスケールの伝導パスを組み合わせることで高速電気化学反応が可能となる系の探索(高速充放電電極の作製と特性評価)

複合チャンネルによる高速イオン伝導という考え方を燃料電池電極に適用するため、様々なタイプの一室式燃料電池を作製した。ただし、電解質としては、高い氧化物イオン伝導性を持ちながら還元雰囲気でも容易に分解してしまうため通常の一室式燃料電池では利用できないバリウムインジウム系酸化物($\text{BaLaIn}_2\text{O}_{5.5}$ 、以下BLI)を用いた。これは燃料極側で穏やかな還元雰囲気となる一室式のメリットをきわだたせるためである。このような一室式燃料電池を作製して電解質、電極材料、気相の三相界面での反応のインピーダンス解析を行い、電極反応について詳細に調べた。その際、Niサーメットの燃料極への適用も試みた。燃料極中の酸化ニッケルを還元する際に電解質BLIが分解するのを防ぐために保護層として $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC)を導入し、セルの作動を安定化させた。これにより、発電時における最高のセル性能はメタン:酸素の比がメタンの部分酸化反応の化学量論比(2:1)に等しくなるときに得られ、Niサーメットがメタンの部分酸化触媒として有効に機能することが示された。電気化学反応が起こっている実際の系に即したイオン伝導チャンネルを構築す

るために、電極において気体-固体（電極）-固体（電解質）の三相界面に適した構造を探索した。その結果、我々が以前から比較的高い性能を得てきた電解質支持タイプのセルを燃料極支持タイプに変更することで高い性能が期待できることがわかった。燃料極支持タイプセルを設計し、実際に作製して発電試験を行ったところ、電解質支持セルを越える性能を示した。図2は電解質支持タイプセル及び燃料極支持タイプセルの発電特性である。電解質支持タイプセルは800℃、燃料極支持タイプセルは700℃での発電結果を示した。燃料極支持タイプでは発電する温度を低くしており、電荷移動抵抗や電解質のオーミック抵抗が高いにもかかわらず、より高い出力性能が得られた。これは燃料極支持タイプとすることで電解質が薄膜化でき、全体としてのセル抵抗が減少したためであると考えられる。

従来、多孔性電極を作成するために電極材料に炭素材料を混合し、これを高温に加熱して炭素を酸化して除去し、孔を形成していた。しかし、電極材料と炭素材料が接した状態で高温に加熱すると電極材料が炭素あるいは炭素から生成する二酸化炭素と反応し電極性能を低下させることが問題となる。炭素材料の代わりに昇華性物質を用いた場合、電極材料との反応の起こりえない十分低温でこれを除去することができるため、電極材料の機能低下を招くことがない。実際昇華性物質を用いたときの方が炭素材料を用いたときよりも高い最大出力密度が得られた。

以上の結果は、燃料極の部分酸化反応とガス拡散とを両立したセルを作製することができ、今後さらにこのタイプの一室式燃料電池セルの性能の向上が期待できることを示唆している。

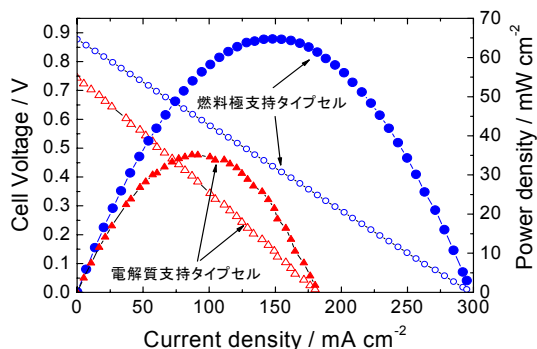


図2 一室式燃料電池セル Pt / Ni-SDC / SDC / BLI / LSMF / Au の発電特性. (混合ガス流量はメタン、空気それぞれ 80、200 cm³min⁻¹.)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Shin-nosuke Ichikawa, Mitsuhiro Hibino, and Takeshi Yao, "Lithium Intercalation Behavior of Cobalt Vanadium Oxide CoV₃O₈ Studied on the Basis of Rietveld Analysis", Journal of the Electrochemical Society, 156, A299-A304, 2009. 査読有
- ② Shin-nosuke Ichikawa, Mitsuhiro Hibino, Takeshi Yao, "Electrode property of amorphous material of Li-Co-V-O system prepared by chemical lithium insertion in CoV₃O₈", Solid State Ionics, 179, 1688-1692, 2008. 査読有
- ③ Mitsuhiro Hibino, Jumpei Terashima, Takeshi Yao, "Reversible and rapid discharge-charge performance of gamma-Fe₂O₃ prepared by aqueous solution method as the cathode for lithium-ion battery", Journal of the electrochemical society, 154, A1107-1111, 2007. 査読有
- ④ Shin-nosuke Ichikawa, Mitsuhiro Hibino, Takeshi Yao, "Electrode property of amorphous material of Li-Co-V-O system prepared by chemical lithium insertion in CoV₃O₈", Journal of the electrochemical society, 154, A1156-1159, 2007. 査読有

[学会発表] (計 20 件)

- ① 市川慎之介、日比野光宏、八尾 健、「バナジウムコバルト酸化物 CoV₃O₈ のリチウムインターカレーション特性」、第 34 回固体イオニクス討論会、2008.12.5、東京
- ② Mitsuhiro Hibino, Naomi Okazaki, Hiroshi Kawada and Takeshi Yao, "Electrochemical Lithiation Property of γ-Fe₂O₃ / Carbon", 第 34 回固体イオニクス討論会・Japan-Korea Joint Session、2008.12.4、東京
- ③ 日比野光宏、岡崎直美、川田浩史、八尾 健、「γ-Fe₂O₃ / 炭素複合体リチウムイオン二次電池正極の高速充放電特性」、第 49 回電池討論会、2008.11.5、大阪
- ④ 山内 智、日比野光宏、八尾 健、「電気化学的にリチウムイオンを挿入した γ-Fe₂O₃ の結晶構造解析」、第 49 回電池討論会、2008.11.5、大阪
- ⑤ Akifumi Hasesaka, Mitsuhiro Hibino,

- Takeshi Yao, “Analysis of Fe Valence in Li Inserted γ -Fe₂O₃ by X-ray Absorption Edge Measurement”, 214th Electrochemical society Meeting, 2008.10.13, ハワイ
- ⑥ Naomi Okazaki, Jumpei Terashima, Mitsuhiro Hibino, Takeshi Yao, “ γ -Fe₂O₃ / carbon Composite Synthesized by Aqueous Solution Method as Cathode for Lithium-ion Battery”, 214th Electrochemical society Meeting, 2008.10.13, ハワイ
- ⑦ Satoshi Yamauchi, Mitsuhiro Hibino, Takeshi Yao, “Structure Change Analysis in γ -Fe₂O₃ / Carbon Composite in the Process of Electrochemical Lithium Insertion”, 214th Electrochemical society Meeting, 2008.10.13, ハワイ
- ⑧ Yuwa Chompoobutrgool, Hiroaki Suzuki, Mitsuhiro Hibino, Takeshi Yao, “Development of Single Chamber Solid Oxide Fuel Cell using BaLaIn₂O_{5.5} (BLI) Solid Electrolyte: Introduction of Sublimation Materials as Pore Former in Electrode Preparation”, 14th Electrochemical society Meeting, 2008.10.13, ハワイ
- ⑨ 岡崎直美, 寺島純平, 日比野光宏, 八尾健, 「 γ -Fe₂O₃/炭素複合体の合成条件とリチウムイオン二次電池電極特性との関係」, 電気化学会第 75 回大会、2008.3.31、山梨大学
- ⑩ 日比野光宏, 寺島純平, 八尾健, 「 γ -Fe₂O₃/炭素複合体のリチウムイオン二次電池正極特性」, 電気化学会第 75 回大会、2008.3.31、山梨大学
- ⑪ 渡邊真吾, 日比野光宏, 八尾健, 「水溶液法によるコバルト添加酸化マンガンの合成とリチウム電池電極特性」, 第 33 回固体イオニクス討論会、2007.12.6、名古屋国際会議場
- ⑫ 日比野光宏, 寺島純平, 八尾健, 「 γ -Fe₂O₃/炭素複合体のリチウムイオン二次電池正極特性」, 第 33 回固体イオニクス討論会、2007.12.6、名古屋国際会議場
- ⑬ Teruaki Kobayashi, Akifumi Hasesaka, Mitsuhiro Hibino, Takeshi Yao, “Crystal Structure and Electrical Conductivity of BaIn_{1-x}M₂O₃₋₆ (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)”, International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems, 2007.10.28, 京都リサーチパーク
- ⑭ Jumpei Terashima, Mitsuhiro Hibino, Takeshi Yao, “Electrode Property of Gamma-Fe₂O₃ Prepared by Aqueous Solution Method as the Cathode for Lithium-Ion Battery”, 212th Electrochemical Society Meeting, 2007.10.12, ワシントン DC
- ⑮ Hiroaki Suzuki, Kenichi Kanatani, Naoki Fujita, Teruaki Kobayashi, Mitsuhiro Hibino, Takeshi Yao, “BaLa₂In_{5.5} Electrolyte Single Chamber Fuel Cell Using Ni Cermet Anode: Introduction of Barrier Layer Between the Electrolyte and the Anode”, 212th Electrochemical Society Meeting, 2007.10.10, ワシントン DC
- ⑯ 藤田直樹, 鈴木博晶, 日比野光宏, 八尾健, 「BaLaIn₂O_{5.5} 電解質一室型燃料電池への Ba-In 系酸化物カソードの適用」, 電気化学秋季大会、2007.9.20、東工大大岡山
- ⑰ 寺島純平, 日比野光宏, 八尾健, 「水溶液法により合成した γ -Fe₂O₃/炭素複合体のリチウムイオン二次電池電極特性」, 電気化学秋季大会、2007.9.19、東工大大岡山
- ⑱ 小林輝明, 長谷坂彰史, 高橋景子, 日比野光宏, 八尾健, 「遷移金属置換 Ba-In 系酸化物の導電特性」, 電気化学秋季大会、2007.9.19、東工大大岡山
- ⑲ Shin-nosuke Ichikawa, Mitsuhiro Hibino, Takeshi Yao, “Electrode property of amorphous material of Li-Co-V-O system prepared by chemical lithium insertion in CoV₃O₈”, 16th International Conference on Solid State Ionics, 2007.7.5, 上海
- ⑳ Mitsuhiro Hibino, Shingo Watanabe, Takeshi Yao, “Electrode property of transition metal incorporated manganese oxide prepared by aqueous solution method”, 16th International Conference on Solid State Ionics, 2007.7.5, 上海

【その他】

ホームページ

<http://fssc.energy.kyoto-u.ac.jp/index.htm>

受賞

テクノ愛 '08 大学の部・アイデア賞

「昇華性物質混合による高機能多孔性燃料電池電極の形成」

Yuwa Chompoobutrgool

6. 研究組織

(1)研究代表者

八尾 健 (YAO TAKESHI)

京都大学・エネルギー科学研究科・教授

研究者番号:50115953

(2)研究分担者

日比野 光宏 (HIBINO MITSUHIRO)

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号:20270910