

「エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製」  
平成14年度採択研究代表者

金村 聖志

(東京都立大学大学院工学研究科 教授)

## 「高次規則配列複合構造体を用いたエネルギー変換デバイスの創製」

### 1. 研究実施の概要

電気化学的なエネルギー変換デバイス(リチウム電池、燃料電池、キャパシタ)を固体系で創製することで、新しい市場を開拓し未来社会への貢献を目指す。本プロジェクトにおける固体系電気化学デバイスの創製は、規則的な孔を有する材料を作製し、その孔内部に異なる性質を有する材料を三次元的に規則化された状態で充填・複合化させることで行われる。この材料設計概念に基づき、リチウム電池の電極、燃料電池の膜・電極接合体(MEA)、キャパシタ用電極を創製する。したがって、多孔体の作製とその孔に充填するための物質についての検討が必要であり、本年度の研究成果として、いくつかの新規多孔体の作製に成功した。また、充填物質についても検討を進め、優れた性能を有する充填物質について部分的に成功した。そして、これらの材料を用いて複合化の研究を推進している。リチウム電池に関しては、作製された試料が電極として機能することを実証した。また、燃料電池に関する研究では、実用レベルに近い発電特性を有する電池の作製に成功した。キャパシタについては多孔体の作製プロセスに関する研究において大きな進展が見られた。今後、リチウム電池では多孔体および充填方法の改良を進めることで、実用レベルの全固体系電極の作製が可能と考えている。燃料電池については新規材料であるイオン性ゲルとの組み合わせについて詳細な検討を行うことにより、トップデータを得ることができると期待される。また、キャパシタについては、複合化研究を行い、実電極を作製し評価する予定である。

### 2. 研究実施内容

#### 2.1 リチウム電池用電極創製に関する研究

##### 2.1.1 三次元規則配列多孔体を用いたリチウム電池用電極・電解質複合構造の創製

リチウムイオン伝導性を有するセラミックス系および高分子系多孔体の孔に正極あるいは負極活物質を充填した複合電極を作製する。昨年度からの研究に引き続きリチウムイオン伝導性を有するセラミックス系多孔体の作製プロセスに関する検討を行っている。減圧濾過を用いて鑄型となる直径3  $\mu\text{m}$ の単分散球状ポリスチレン粒子を規則配列化させた。次にLi-La-Ti-O系のゾルをポリスチレン粒子の隙間に充填し、これを熱処理することでポ

リスチレン粒子を除去し多孔体とした。昨年度までに、600°C程度で熱処理することにより非結晶性のLi-La-Ti-O多孔体を得ているが、非晶質であるためリチウムイオン導電率が室温で $10^{-5}$  S  $\text{cm}^{-1}$ 程度と小さかった。そこで、平成15年度はイオン導電率を向上させるため1000°Cで焼成して多孔体を結晶化させ、ペロフスカイト構造の $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 多孔体試料の合成に成功した。Fig. 1に示すように直径10 mmの円形の膜が得られ、X線回折からこの膜が結晶化していることを確認した。Fig. 2に示す電子顕微鏡写真より、焼成後も微細孔が維持されていることが分かる。しかし、得られた多孔体の機械的強度が低いため、イオン導電率などの電気化学的特性の評価を行うことは困難であった。これは、ポリスチレン粒子の隙間に詰めるゾルの充填がまだ不十分であるためゾルのつながりが弱く、かつ多孔度が高いことによると考えられる。平成16年度はゾルの充填条件をさらに検討することで機械的強度の高い多孔体を作製することを目指す。また、多孔性固体電解質中への $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (正極活材料)や $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (負極活材料)などの充填方法についても検討を行っており、平成16年度までには目標を達成する。

平成15年度にはゾルゲル法の一つであるエマルジョン法を用いて電極活物質の球状粒子の合成法を検討し、負極活物質である $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の微小球状粒子を作製することに成功した。得られた粒子の大きさは0.3~0.4  $\mu\text{m}$ 程度の比較的粒径の揃ったものであった。この $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 球状粒子を白金基板上に堆積させ、熱処理を短時間行うことによりオパール

構造を有する三次元規則配列多孔性電極を作製した(Fig. 3)。この電極を電解液中で評価したところ、導電材および粘結材を使用していないにもかかわらず理論放電容量の90 %以上(160 mA h  $\text{g}^{-1}$ )の容量を示した。また、50サイクルの充放電試験後も容量の低下はほとんど確認されなかった。以上の結果から、このような電極作製プロセスを用いることで、リチウム電池用の多孔性電極すなわち電気化学反応界面の大きな電極が作製できることが分

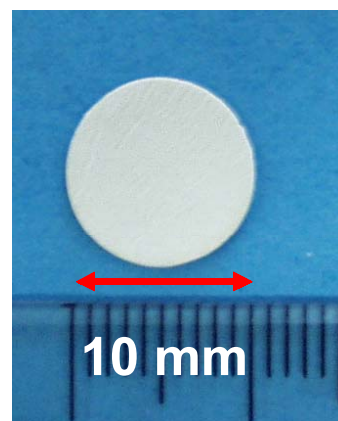


Fig. 1 結晶化 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ の多孔体

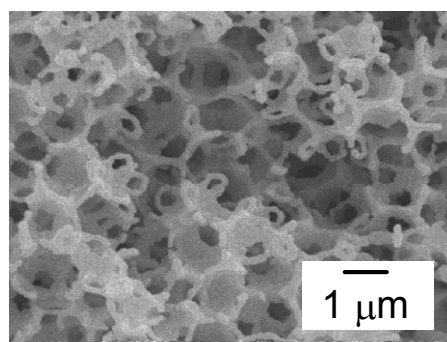


Fig. 2  $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ の多孔体の電子顕微鏡写真

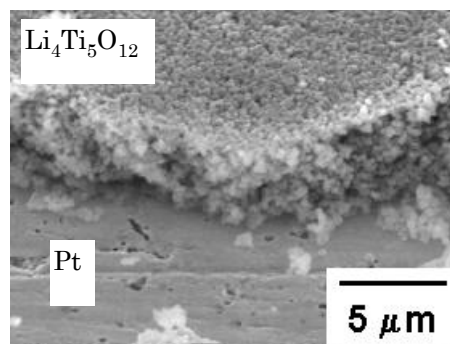


図3 Pt基板上に作製した $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の多孔性電極

かった。この多孔性電極内部に高分子固体電解質を含浸する方法についても検討を進めており、平成16年度までには全固体型の電極活物質・電解質複合体を作製する。さらに、正極活物質である $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の球状粒子の合成法についても検討を行う。

### 2.1.2 リチウムイオン性液体のイオン伝導挙動

カチオンをリチウムとする新規イオン性液体を創製した(Fig. 4)。このイオン性液体はアニオンにエーテル鎖が結合しているため、イオンの自己解離能を有しており室温においても液体状態である。さらに我々は、電子吸引基やエーテル構造を変化させたリチウムイオン性液体を作製し、その導電性やイオン拡散挙動についても検討した。また、このイオン性液体を塩とした非水系電解質溶液に関しては、塩濃度の増加にともない塩の解離度が増加するという、従来の電解質溶液とは異なる挙動を見出した。



Fig. 4 リチウムイオン性液体の構造と写真

### 2.1.3 逆オパール構造を有する多孔質材料の作製

エネルギー変換デバイスの更なる高性能化を行うためには、電解質のイオン伝導性の向上だけでなく、広い電極/電解質界面の構築が重要である。本年度は、シリカコロイド結晶を鋳型に用いて逆オパール構造を有する多孔質材料の検討を開始した。Fig. 5(a) に作製した逆オパール型多孔質炭素材料の電子顕微鏡写真を示す。鋳型粒子の粒径を反映した三次元規則多孔構造が観察された。この炭素は、リチウム系二次電池や燃料電池、電気二重層キャパシタ用電極に適用可能な材料である。今後これとイオン性液体または高分子固体電解質を用いて、三次元規則配列構造を有する電極/電解質界面を構築し、その電子移動反応を検討する。

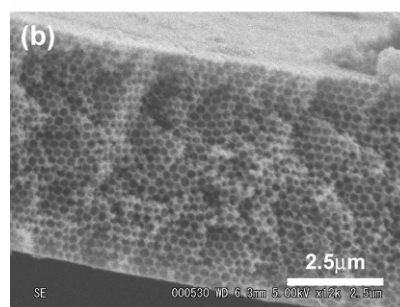
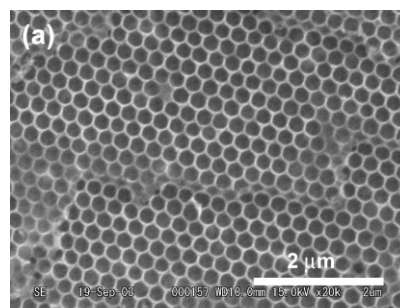


Fig. 5 逆オパール構造を有する炭素材料 (a) と導電性高分子 (b)

また、逆オパール構造を有する導電性高分子(ポリピロール)の新規作製法の検討も行った(Fig. 5(b))。過去に報告されている電気化学法に比べて、より高い構造規則性を有する逆オパール型ポリピロールの作製が可能であることを見出した。

### 2.1.4 新規合金系負極材料の合成

リチウムイオン二次電池用負極として電析Ni-Sn合金の作製とその特性評価を行った。その結果、従来の炭素材料の放電容量である $370 \text{ mA h g}^{-1}$ を大きく凌駕する新たな負極材料として $\text{Ni}_{38}\text{Sn}_{62}$ を見出した。その容量は $600 \text{ mA h g}^{-1}$ を超えた。また、その構造解析を進

め、リチウムイオン二次電池用負極として充電、すなわちNiSn合金にリチウムが導入される際にLiSn合金相が形成され、また放電反応時にはリチウムが脱離するとともにLiSn相が減少し、同時にNiSn合金相が増加することが示された(Fig. 6)。この可逆的な相変化が良好な充放電反応を示す要因であると考えた。これらの知見を基に、さらなる構造解析による詳細な金属負極の作動と相変化を追跡し、高エネルギー密度、高出力密度を実現するための負極材料の設計指針を得るべく検討を進めている。

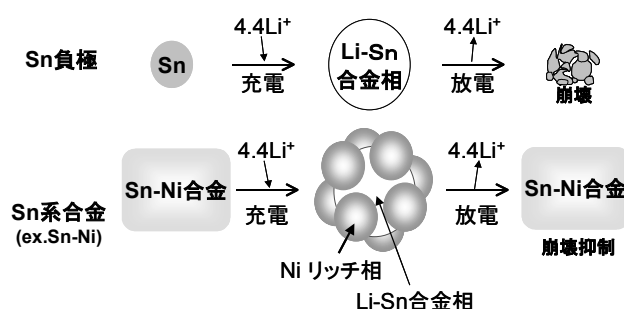


Fig. 6 SnおよびSn系合金の充放電反応

## 2.2 燃料電池に関する研究

### 2.2.1 シリカ多孔質膜を用いたプロトン伝導性コンポジット膜の作製と最適化

我々はこれまでにシリカ三次元規則配列多孔体をマトリクスとして用い、プロトン伝導性の電解質をその孔内に導入した無機・有機コンポジット電解質膜について検討してきた。これまでにコンポジット化により電解質の膨潤が機械的に抑

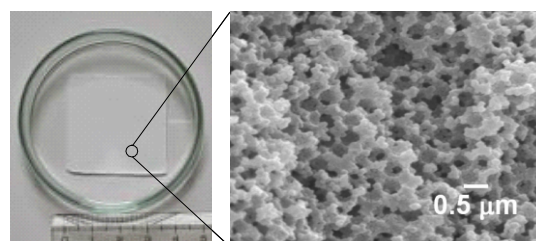


Fig. 7 作製した角形 (4 cm x 4cm) シリカ多孔質膜

えられ、メタノールのクロスオーバーが抑制されることを明らかにした。本年度は実用化に向け、シリカ多孔質膜の作製条件を最適化し、数cm以上の大きさを有する円形または正方形のシリカ多孔質膜を得ることに成功した(Fig. 7)。この多孔体を用いてプロトン伝導性コンポジット電解質膜の作製を行い、Nafion®を用いた燃料電池と同等の特性を得ることに成功した。今後は、この多孔質膜内部に充填するポリマーの種類を変化させ、より高温での作動が可能なコンポジット膜の開発を行う。

### 2.2.2 表面化学修飾による新規プロトン伝導パスの創製

マトリクスであるシリカ多孔質膜は表面に目的とする官能基を導入することが可能である。本年度は界面プロトン伝導パスの創製を目的とし、スルホン酸基の導入法について検討した。シランカップリング剤を用いた方法と1, 3-propanesultoneを用いた方法でスルホン酸基を界面に導入し、多孔体自身にプロトン伝導性を付与できることを明らかにした。今後、表面修飾された多孔体のプロトン伝導機構について調べる。

### 2.2.3 電気泳動法を用いた電極層の作製

セラミックス多孔質マトリクスにより構成されているコンポジット電解質膜を、従来のMEA作製法(ホットプレス法)により優れたMEAを得ることは困難である。そこで我々はMEAの作製に電気泳動法を適用し電極層の接合について検討した。Nafion®117および112を用いてMEAを作製し燃料電池を構成し、その特性を調べた結果、非常に高い性能を有するこ



とが分かった (Fig. 8)。今後、電気泳動条件の最適化を行い、優れた触媒利用率を生かした高性能燃料電池を作製する。

## 2.2.4 ポリイミドの三次元規則配列多孔体マトリクスとしての検討

我々は新規マトリクス材料として機械的強度が高く化学的・熱的に安定なポリイミドの三次元多孔質膜の作製に成功した (Fig. 9)。さらに、ゲル電解質とのコンポジット化を行いプロトン伝導性コンポジット膜として機能することが分かった。しかしながら表面の一部がポリイミド膜によって完全に被覆されており、伝導率の低下を引き起こしている可能性があるため、今後、作製条件の最適化を行う。

## 2.2.5 100℃以上でプロトン伝導を示すイオン性液体の創製

我々はこれまでに、有機アミンと超強酸を特定の割合で混合することでプロトン伝導性を示すイオン性液体を報告した。さらに本年度は、有機アミンにベンズイミダゾールを用いることで100℃以上の中温領域で使用可能なプロトン伝導性イオン性液体を創製した (Fig. 10)。パルス磁場勾配NMR測定やラマン分光測定により、100℃以上の温度領域においてもイオン分子自身の拡散 (Vehicle Mechanism) と、塩基間での迅速なプロトン交換 (Grotthuss Mechanism) が発現していることを解明した。また電気化学実験によりイオン性液体を用いた100℃以上での燃料電池試験も実現した。

## 2.2.6 MEMS技術を用いたマイクロDMFCの開発

マイクロ相分離構造を利用した高機能高分子電解質の開発およびMEMS技術を用いた新たな構造の平板上マイクロDMFCの検討を進めている。

## 2.3 キャパシタ電極に関する研究

### 2.3.1 A1電解コンデンサ電極の開発

A1電解コンデンサ用電極箔の面積拡大処理を目的に、アノード電解にともなうトンネル状ピット形成反応におけるピット形成位置の高精度制御を試み、高容量A1電解コンデンサの実現をはかる。平成15年度は、A1の表面に規則的な細孔配列を有する薄膜マスクをプリントし、トンネルピット発生位置を制御することで、広範囲でトンネルピットの規則配列

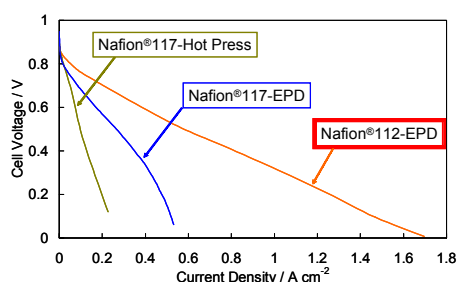


Fig. 8 電気泳動法で作製したMEAの発電特性 (80 °C,  $1 \times 10^5$  Pa)

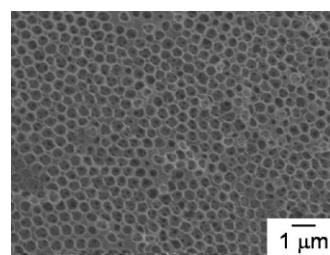


Fig. 9 規則配列構造を有するポリイミド多孔質膜

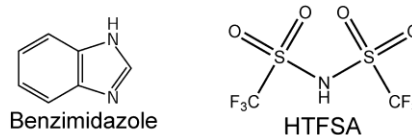


Fig. 10 新規プロトン伝導性イオン性液体を構成する酸と塩基の構造

を実現する手法を中心に検討を加えた。

Al箔の表面に薄膜マスクを形成するために、細孔配列を有するシリコン系のエラストマスタンプを作製した。この表面にポリクロロプレンの溶液を展開し、乾燥により薄膜とした。スタンプをAl箔に接触させ、薄膜マスクをAl箔へ転写した。このAl箔をアノード電解することで、薄膜マスクの孔配置に対応した位置に選択的にトンネルピットを形成し、トンネルピットが理想配列したAl多孔質体の形成を試みた。電解液濃度、電流密度等をパラメーターとし、広範囲でピット配列が得られる条件について最適条件の検討を行った。

Fig. 11に、細孔周期5 $\mu\text{m}$ のクロロプレンマスクをAlの表面に形成し、HCl電解液中においてアノードエッチングを施して得られたAl電極箔の例を示す。塩酸濃度を11 mol  $\text{dm}^{-3}$ の高濃度とすることで、マスクの細孔配列に対応した位置に選択的にトンネルピットが形成され、広範囲にわたり規則配列を形成することが確認された。形成されたピットは、Alの結晶方位に対応した正形状を有しており、異方性エッチングが進行していることを示している。今後、細孔周期の微細化により、高压型電解コンデンサの実用領域に対応したサイズでのトンネルピット配列の形成が期待される。

### 2.3.2 メソポーラス金属電極の開発

高比表面積・メソ領域の規則的細孔等の特徴を持つメソポーラス材料は、無機酸化物を中心に活発に研究され、その特異な反応場を利用した触媒材料・吸着材料等への応用が試みられている。一方、メソポーラス金属は高い電子電導性や金属固有の反応性・触媒能が期待され、電気化学反応系や、触媒反応系での幅広い応用展開が考えられる。我々は蓄発電デバイスへの応用を考え、高規則性メソポーラス金属の合成法の開発を行っている。

鋳型を含む溶液相中から金属の無電解析出を行うスキームをFig. 12に示す。まず、非イオン性界面活性剤を高濃度に溶解した水溶液で形成されるリオトロピック液晶相を用い、水相に $\text{Ni}^{2+}$ イオンと電子供給源となる還元剤を溶解した系によりメソ孔が規則性配列したメソポーラスNiの合成に成功した。金属析出過程に着目し、析出反応がメソ構造の秩序性に与える影響を検討した結果、還元剤の酸化反応が、その反応に対する触媒能を持った金属表面で進行することが重要であり、水相中への金属核生成と、金属表面での触媒的酸化

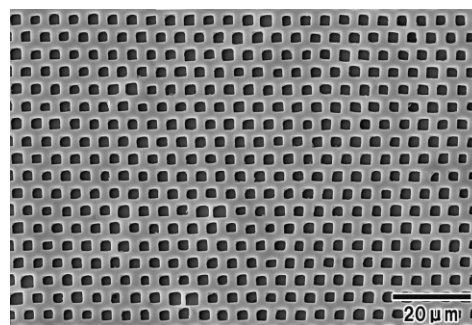


Fig. 11 薄膜マスクを用いて得られたAl電極箔における高規則ピット配列のSEM像

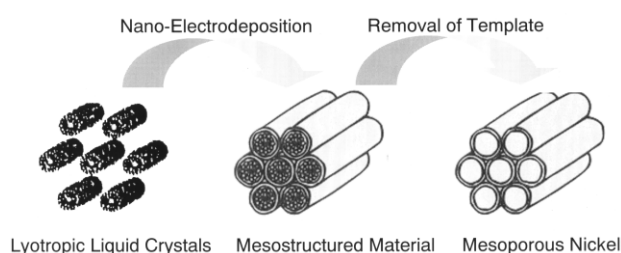


Fig. 12 鋳型を含む溶液相中から金属の無電解析出

反応の2反応が重要であることが示された。金属核発生用還元剤、触媒能を持つ金属、触媒的に酸化反応する還元剤の3種を適切に組み合わせた手法により、メソ孔が広い範囲で高く規則配列したメソポーラス金属が合成されることを明らかにした。現在蓄発電デバイス電極へ向け金属組成の制御を試み、まずメソポーラスNi-Co系合金の合成を可能としている。

### 3. 研究実施体制

#### リチウムイオン電池(セラミックス系)グループ

- ① 研究分担グループ長：金村聖志（東京都立大学大学院工学研究科、教授）
- ② 研究項目：Li<sup>+</sup>イオン伝導性多孔体の調製および充填用ゾルの開発

#### 燃料電池(ポリマー系)グループ

- ① 研究分担グループ長：渡邊正義（横浜国立大学大学院工学研究院、教授）
- ② 研究項目：絶縁性およびLi<sup>+</sup>伝導性高分子多孔体の調製と充填用イオンゲルの開発

#### キャパシタ(金属系)グループ

- ① 研究分担グループ長：益田秀樹（東京都立大学大学院工学研究科、教授）
- ② 研究項目：金属系二次元多孔体の作製

### 4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

#### (1) 論文発表

- “Preparation of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Thin Film Electrode with PVP Sol-Gel for a Rechargeable Lithium Microbattery”, 盧 榮鎬, 金村 聖志, *表面科学*, Vol.24, No. 7, pp. 426-428 (2003年7月)
- “Formation Mechanism of Amorphous Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> Spheres Prepared by Sol-Gel and Ion-Exchange Method”, S. Suda, T. Yoshida, K. Kanamura and T. Umegaki, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 321, p.3(2003年6月15日).
- “Fabrication of Thin Film Electrodes for All Solid State Rechargeable Lithium Batteries”, Y. H. Rho and K. Kanamura, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 559, p. 69 (2003年11月15日).
- “Preparation of Li<sub>4/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>O<sub>4</sub> Thin Film Electrodes by a PVP Sol-Gel Coating Method and Its Electrochemical Properties”, Y. H. Rho and K. Kanamura, *Journal of The Electrochemical Society*, 151(1), pp.A106-A110 (2004年1月).
- “Observation of Interface Between Pt Electrode and Nafion Membrane”, K. Kanamura, H. Morikawa and T. Umegaki, *Journal of The Electrochemical Society*, 150(2), p. A193 (2003年1月).
- “LiCoO<sub>2</sub> and LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Thin-Film Electrodes for Rechargeable Lithium Batteries”, Y. H. Rho, K. Kanamura, and T. Umegaki, *Journal of The*

*Electrochemical Society*, 150, pp. A107-A111 (2003年1月).

- “Investigation of Lithium Ion Diffusion Behavior in a  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Thin Film Electrode by in situ UV-Visible Measurements”, Y. H. Rho and K. Kanamura, *Key Engineering Materials*, 248, p.155 (2003年1月15日).
- “Influence of Capacity Fading on Commercial Lithium-Ion Battery Impedance”, T. Osaka, S. Nakade, M. Rajamäki, T. Momma, *Journal of Power Sources*, 119-121, pp. 929-933 (2003).
- “Particle Size and Performance of  $\text{SnS}_2$  Anodes for Rechargeable Lithium Batteries”, Hitomi Mukaibo, Atsuhito Yoshizawa, Toshiyuki Momma, Tetsuya Osaka, *Journal of Power Sources*, 119-121, pp. 60-63(2003).
- “Electrodeposited Sn-Ni Alloy Film as a High Capacity Anode Material for Lithium Ion Secondary Battery”, Hitomi Mukaibo, Tomohide Sumi, Tokihiko Yokoshima, Toshiyuki Momma, and Tetsuya Osaka, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6(10), A218-A220 (2003年10月).
- “Characteristics of Interpenetrated Polymer Network System Made of Polyethylene Oxide- $\text{LiBF}_4$  Complex and Polystyrene as Electrolyte for Lithium Secondary Battery”, Toshiyuki Momma, Hiroaki Ito, Hiroki Nara, Hitomi Mukaibo, Stefano Passerini, Tetsuya Osaka, *Electrochemistry*, 71(12), p.1182 (2003年12月5日).
- “Bronsted Acid-Base Ionic Liquids and Their Use as New Materials for Anhydrous Proton Conductors”, Md. A. B. H. Susan1, Akihiro Noda1, Shigenori Mitsushima and Masayoshi Watanabe, *Chem. Comm*, pp.938-939 (2003年4月3日).

(2) 特許出願

なし