

「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

(首都大学東京大学院都市環境科学研究科 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し、固体系電気化学デバイスの創製に関する研究を推進している。本プロジェクトの特徴は、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・複合化させる点にある。この材料設計概念に基づき、リチウム電池の電極、燃料電池の電解質膜、キャパシタ用電極の創製を目指し研究を行ってきた。平成 17 年度までに三次元規則配列構造を有する多孔体に機能性材料を充填し、リチウム電池の全固体電極や燃料電池用の電解質膜などの 3 次元規則配列複合材料の開発を行った。平成 18 年度は本プロジェクトで開発したリチウム電池、燃料電池、キャパシタの部材を用いて、実際に全固体型デバイスの試作を開始した。具体的には以下の項目の研究を実施した。

- [1] セラミックス固体電解質を用いた全固体型リチウム二次電池の開発
- [2] ポリマー電解質を用いた全固体型リチウム二次電池の開発
- [3] リチウムイオン伝導性イオン液体と三次元規則配列多孔体によるコンポジット膜を用いたリチウム二次電池への展開
- [4] 逆オパール炭素電極を用いたリチウム二次電池への展開
- [5] リチウムイオン二次電池用多孔性負極合金材料の作製
- [6] 高規則ナノポーラス材料の作製と電池特性の評価
- [7] プロトン伝導性複合電解質膜を用いた燃料電池に関する研究
- [8] マイクロ DMFC カソード用 Pd-Co 合金触媒の合成
- [9] マクロ孔およびメソ孔が制御された多孔性カーボンの電気化学キャパシタへの応用
- [10] 低電圧大気下駆動型イオンゲルアクチュエータに関する研究
- [11] アルミニウム電解コンデンサ電極箔用高規則トンネルピット配列の作製

最終年度となる平成 19 年度は、これまで明らかとなった問題点を解決していくとともに、デバイスの高性能化に主眼を置き、本研究課題の目標達成に向けて仕上げを行う。

## 2. 研究実施内容

全固体型のリチウム二次電池、燃料電池、キャパシタの創製を目指し研究を行ってきた。おおむね当初計画していたとおりのスケジュールで研究が進展してきたと考えている。平成 18 年度は全固体型デバイスの試作検討を行い、実際にデバイスを作製する際の問題点が明らかとなり、これらを解決しながらデバイスの性能向上を図っている。平成 18 年度の研究実施内容について以下に記述する。

### [1] セラミックス固体電解質を用いた全固体型リチウム二次電池の開発

平成 17 年度までに三次元規則配列多孔構造を有するリチウムイオン伝導性酸化物 ( $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ ) の作製技術を確立し、この 3 次元多孔質電解質中に電極活物質 (正極:  $\text{LiCoO}_2$ 、負極:  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) を充填し、3 次元規則配列複合構造を有する全固体正極と全固体負極の開発を行った。平成 18 年度は全固体正極と全固体負極の接合技術を開発し、セラミックス固体電解質を用いた全固体型リチウム二次電池の作動を目標に研究開発を行った。ドライポリマー電解質を用いることにより、全固体正極と全固体負極の接合を行うことが可能であり、このようにして作製された全固体型リチウム二次電池は室温で作動可能であることを確認した。しかしながら、作製された電池は理論容量の 25% 程度の容量を得るにとどまっている。これは、3 次元多孔質電解質と電極活物質の複合化を行う際に、電極活物質の充填率が低いためである。最終年度である平成 19 年度はこれまで明らかとなった問題点を克服し、電池特性の改善につとめる。

### [2] ポリマー電解質を用いた全固体型リチウム二次電池の開発

平成 17 年度までにポリマー電解質を用いた全固体型リチウム二次電池の室温作動に成功し、平成 18 年度は電池性能の改善につとめた。正極に  $\text{LiFePO}_4$  を用いて全固体型リチウム二次電池を構成し、図 1 に示すように室温で理論容量 ( $170 \text{ mA h g}^{-1}$ ) の 95% ( $160 \text{ mA h g}^{-1}$ ) を達成した。今後、電極構造を最適化することにより出力特性の改善を図る。

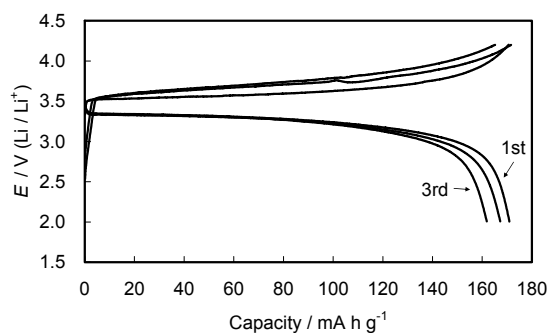


図 1  $\text{LiFePO}_4$  を正極に用いて作製したポリマーリチウム二次電池の充放電曲線 (0.1C レート)。

### [3] リチウムイオン伝導性イオン液体と三次元規則配列多孔体によるコンポジット膜を用いたリチウム二次電池への展開

昨年度までにグライム- $\text{LiTFSI}$  等比錯体が、高温においても揮発しにくいイオン液体的な挙動を示すことを見出してきた。これはグライム中のエーテル配位子がすべてリチウムイオンに配位し、熔融錯体中のカチオンはすべてこの配位を受けた状態で存在することを

磁場勾配 NMR 法からも明らかにした。本年度はこのグライム-LiTFSI 等比錯体を電解質に、逆オパール炭素を電極として用い、充放電測定を行ったところ、約  $300 \text{ mA h g}^{-1}$  の放電容量が得られた。これは一般的な有機溶媒を用いた系より小さい値であったが、イオン液体的挙動を示す液体を電解質として用いた系でも、リチウムイオンの充放電可能であることを明らかにした。すなわち難揮発液体を電解質に用いているため、リチウム二次電池に応用する際、安全性の向上が期待される。

#### [4] 逆オパール炭素電極を用いたリチウム二次電池への展開

これまでに逆オパール炭素を電極として用いた場合に、逆オパール炭素にリチウムイオンが充放電可能であることを明らかにしている。本年度は、真の放電特性を明きからにするために低速で定電流定電圧充電を行い(0.3C)、放電速度を変えて逆オパール炭素の放電容量測定を行った。その結果、逆オパール炭素は市販ハードカーボン電極に比べて、倍以上の容量 ( $> 1000 \text{ mA h g}^{-1}$ ) を示すことが明らかになり(図1)、しかもその容量は逆オパール炭素の表面積に対して比例することを見出した。これは逆オパール炭素内部へリチウムイオンが吸蔵することに加え、炭素表面にリチウムイオンが吸着したことを示唆しており、この効果がより支配的であるものと考えられる。

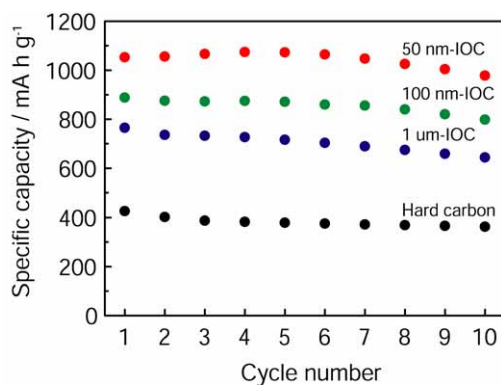


図 2 逆オパール炭素を用いた放電容量のサイクル特性 (0.3 C)

#### [5] リチウムイオン二次電池用多孔性負極合金材料の作製

電極をリチウムイオン二次電池負極として設計する際、多孔質にして単位重量あたりの表面積を増大させることは反応面積の増大およびLiの固体内拡散距離の減少、さらには電極体積の膨張収縮に対して、同構造の導入による電極の安定化が期待される。一方、我々はナノオーダーの孔を有する各種金属電極の直接形成手法を開発してきた。本検討ではSn系多孔質薄膜の作製を試みリチウムイオン二次電池負極としての電気化学的特性について検討した。

合成されたメソ孔を有する Sn 合金負極のリチウムイオン二次電池としての充放電試験結果より作製された試料は1V以下においてSnとLiの反応と考えられるプラトーが観察され、Liと可逆的に反応することが示唆された。また、1V以上の電位で観察された大きな不可逆容量は、電極の大きな表面積による電解液分解に起因するものと考えられる。試料の初期容量は約  $600 \text{ mA h g}^{-1}$  であり、サイクルに伴う顕著な容量劣化は観察されなかった。クーロン効率は60%程度であり、電解液の分解が継続して起きているものと考えられる。Sn系材料に予想される充放電に伴う顕著な体積変化が構造に与える影響を検証するため1サ

イクル充放電後における TEM 像を確認したところ、乱雑な数ナノオーダーのポーラス構造が保持されていることが確認されており、本薄膜が体積膨張・収縮に対する耐性を有することが示唆された。

#### [6]高規則ナノポーラス材料の作製と電池特性の評価

シリコンへのナノインプリントと電解エッチングにより作製される高密度高規則性ナノポーラスシリコンをリチウムイオン二次電池の負極とし、充放電試験を行った。その結果、50 サイクルの充放電実施後も細孔配列が維持され、高い理論容量をもつシリコン負極の実用上の障壁である構造の崩壊と崩壊に伴う容量の低下が抑えられることがわかった。

#### [7] プロトン伝導性複合電解質膜を用いた燃料電池に関する研究

ダイレクトメタノール形燃料電池 (DMFC) の特性向上を目的に、メタノール透過性を抑えた電解質膜の開発を行っている。三次元的に規則配列した孔を有する多孔質膜の孔内にプロトン伝導性の電解質を導入したコンポジット膜について検討を進め、前年度までに、安価な材料を用いて Nafion<sup>®</sup>膜以上のプロトン伝導性 ( $0.1 \text{ S cm}^{-1}$ ) を有し、且つメタノール透過性が 1/4 以下のコンポジット膜を開発した。本年度は二成分の電解質を充填したシリカコンポジット膜を作製し、その充填状態を制御することで、メタノール透過性を Nafion<sup>®</sup>膜の 1/10 以下に低減することに成功した。プロトン伝導性とメタノール透過性から求められる膜性能は Nafion<sup>®</sup>膜の 20 倍となり、DMFC 用電解質膜として十分な性能を有する電解質膜を得た。作製したコンポジット膜へ触媒層を接合し、DMFC としての作動を確認した。現在、発電特性の向上を目指し、コンポジット膜と触媒層の接合性の改良を進めている。また、ポリイミドを基材とした多孔体では、孔と孔を繋ぐ連通孔のサイズ制御に成功し、連通孔が膜中の物質透過に及ぼす影響を明らかにした。その結果を応用し、プロトン伝導性を維持し、メタノール透過性のみを低減する方法を確立した。

Electrolyte membrane	$\sigma_{\text{at } 30^{\circ}\text{C}}$ ( $\text{S cm}^{-1}$ )	$P_{\text{M at } 30^{\circ}\text{C}}$ 20M ( $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$\Phi = \sigma P_{\text{M}}^{-1}$ ( $10^4 \text{ S cm}^{-3} \text{ s}$ )
<b>Nafion</b>	<b>0.040</b>	<b>3.55</b>	<b>1.13</b>
<b>SPEES – PAMPS (30%) Composite</b>	<b>0.073</b>	<b>0.28</b>	<b>26.1</b>

#### [8] マイクロ DMFC カソード用 Pd-Co 合金触媒の合成

直接メタノール形燃料電池 (DMFC) の実用化への課題の一つにメタノールクロスオーバーによる発電効率の低下が挙げられる。その解決策として、メタノール酸化に対する触媒能のない酸素還元触媒の開発が検討されている。近年、太田らや Bard らによって Pd 系合金、特に Pd-Co が上述の触媒としての可能性を有していることが報告された。また、当グループでは、マイクロ DMFC の開発を行っており、そのカソード触媒は電析法により析出させた Pt 黒を用いてきた。上記の新規触媒に関する先行研究では、スパッタ法や熱分解

法により触媒が調製されており、我々のマイクロ DMFC への応用は容易ではない。そこで、本研究においては電析法による Pd-Co 合金の作製およびその特性の評価を試みた。

作製した Pd-Co 膜について、ICP (induced coupled plasma) 原子吸光分析および XRD (X-ray diffraction) により組成分析を行った結果、Pd<sub>66</sub>Co<sub>34</sub> であり、Pd と Co が共に析出していることが分かった。さらに XRD の結果より、Pd 単体の結晶格子に類似したパターンが得られ、コバルト単体に起因するピークは見られなかった。得られた XRD パターンでは、Pd 単体と比べ、ピークが高角度側へわずかにシフトしていることから、Pd 結晶格子への Co 原子の固溶が示唆された。今回作製した Pd-Co の開回路電位は 100 mV 程度、Pt と比較し卑な電位であるものの、酸素還元触媒としての活性を示すことが明らかとなった。また、1M メタノール存在下においても Pd-Co カソードは 50 mV 程度しか開回路電位は低下せず、Pt よりも 200 mV 程度の貴な開回路電位を有していることが分かった。これらの結果は、先行研究と比較して同様の結果であり、電析法によってもメタノール酸化耐性が良好な酸素還元触媒の作製が可能であることが示唆された。

#### [9] マクロ孔およびメソ孔が制御された多孔性カーボンの電気化学キャパシタへの応用

平成 17 年度までにコロイド結晶鑄型法を用いることにより、比表面積が 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 程度のマクロ孔およびメソ孔が制御された多孔性カーボンの作製に成功していた。平成 18 年度は 1400 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> の比表面積を有する多孔性カーボンの合成に成功した。この多孔性カーボンの電気二重層容量は有機電解液中で 120 F g<sup>-1</sup> 程度であり、実用電気二重層キャパシタの電極として用いられている電極材料と同程度の容量を得ることができた。平成 18 年度はさらに多孔性カーボンとポリアニリンの複合化についても検討し、マクロ孔内部にポリアニリンを充填することに成功した。平成 19 年度はレドックスキャパシタ用電極として研究開発を進める。

#### [10] 低電圧大気下駆動型イオンゲルアクチュエータに関する研究

昨年度までは様々な炭素電極材料を用いて、性能に及ぼす影響を検討した。今年度は電解質であるイオン液体の構造を変化させた結果、イオン伝導度が高いイオン液体を含むイオンゲルアクチュエータが大きな変位を示すことを明らかにした。またイオン液体を構成するイオンのサイズに関わらず、全て陽極方向に変位する現象を見出した。これに対応して、電極/電解質界面に形成される電気二重層容量が常にカチオン分極の場合の方が大きいことを見出した。アクチュエータ駆動のドライビングフォースは、この電気二重層容量の違いに起因する陽極側と陰極側のが界面の状態（濡れ性、表面張力など）の相違によるものと考えられた。

#### [11] アルミニウム電解コンデンサ電極箔用高規則トンネルピット配列の作製

アルミニウム箔表面のマスクングによるトンネルピットの高規則配列について検討を進

めた結果、より広い面積で高アスペクト比トンネルピット配列を形成することができた。また、マスクパターンを自在に形成できるインクジェットプリンタを用いてトンネルピットの高規則配列の形成を行ったところ、5  $\mu\text{m}$  周期のインクドットの規則配列をアルミニウム箔に形成することができた。更に、電解エッチング条件の最適化により、インクドットの配列に対応したピット配列の形成が可能であることがわかった。

### 3. 研究実施体制

#### (1)「金村」グループ

##### ①研究者名

金村 聖志(首都大学東京 教授)

##### ②研究項目

- ・セラミックス固体電解質を用いた全固体型リチウム二次電池の開発
- ・ポリマー電解質を用いた全固体型リチウム二次電池の開発
- ・プロトン伝導性複合電解質膜を用いた燃料電池に関する研究
- ・マクロ孔およびメソ孔が制御された多孔性カーボンの電気化学キャパシタへの応用

#### (2)「渡邊」グループ

##### ①研究者名

渡邊 正義(横浜国立大学 教授)

##### ②研究項目

- ・リチウムイオン伝導性イオン液体と三次元規則配列多孔体によるコンポジット膜を用いたリチウム二次電池への展開
- ・逆オパール炭素電極を用いたリチウム二次電池への展開
- ・低電圧大気下駆動型イオンゲルアクチュエータに関する研究

#### (3)「益田」グループ

##### ①研究者名

益田 秀樹(首都大学東京 教授)

##### ②研究項目

- ・アルミニウム電解コンデンサ電極箔用高規則トンネルピット配列の作製
- ・高規則ナノポーラス材料の作製と電池特性の評価

#### (4)「門間」グループ

##### ①研究者名

門間 聰之(早稲田大学 客員助教授)

## ②研究項目

- ・マイクロ DMFC カソード用 Pd-Co 合金触媒の合成
- ・リチウムイオン二次電池用多孔性負極合金材料の作製

## 4. 研究成果の発表等

### (1) 論文発表(原著論文)

#### [国内論文]

- 清水 貴弘, モハメディ モハメド, 門間 聰之, 逢坂 哲彌, “パッシブ型 DMFC の発電性能における電解質膜厚の影響”, *Electrochemistry*, vol. **74**, pp. 326-331 (2006).
- 一色 康博, 獨古 薫, 金村 聖志, “ゾルゲル法による  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  粉体の合成と規則配列多孔膜の作製”, *粉体および粉末冶金*, vol. **53**, 856-859 (2006).

#### [国際論文]

- Young Ho Rho, Kaoru Dokko, Kiyoshi Kanamura, “ $\text{Li}^+$  ion diffusion in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film prepared by PVP sol-gel method”, *Journal of Power Sources*, Vol. **157**, pp. 471-476, (2006).
- Young Ho Rho, Kiyoshi Kanamura, “Fabrication of all solid-state rechargeable lithium battery and its electrochemical properties”, *Journal of Power Sources*, Vol. **158**, pp. 1436-1441 (2006).
- Jun-ichi Hamagami, Kazuhiro Hasegawa, and Kiyoshi Kanamura, “Micropattern of Colloidal Crystal by Using Electrophoretic Deposition Process with Three-Electrode System” *Key Engineering Materials*, Vol. **320**, pp. 171-174 (2006).
- Sang-Wook Woo, Kaoru Dokko, and Kiyoshi Kanamura, “Preparation of Three Dimensionally Ordered Macroporous  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Electrode”, *Key Engineering Materials*, Vol. **320**, pp. 263-266 (2006).
- Sang-Wook Woo, Kaoru Dokko, Keiji Sasajima, Takashi Takei and Kiyoshi Kanamura, “Three-dimensionally ordered macroporous carbons having walls composed of hollow mesosized spheres”, *Chemical Communications*, pp. 4099-4101 (2006).
- Yusuke Yamauchi, Sivakumar Sadasivan Nair, Toshiyuki Momma, Tetsu Ohsuna, Tetsuya Osaka, and Kazuyuki Kuroda, “Synthesis and Characterization of Mesoporous Pt-Ni Alloy (HI-Pt/Ni) Particles Prepared from Lyotropic Liquid Crystalline Media”, *Journal Materials Chemistry*, vol. **16**, pp. 2229 – 2234 (2006)
- Yusuke Yamauchi, Hiroki Kitoh, Toshiyuki Momma, Tetsuya Osaka and Kazuyuki Kuroda, “Development of microfabrication process of mesoporous Pt via Solvent-Evaporation-Mediated Direct Physical Casting: Selective deposition into sloped microchannels”, *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. **7**, pp. 438-445 (2006).
- Kazuyuki Nishio, Tatsuro Fukushima, and Hideki Masuda, “Control of Pitting Site on Al for Electrolytic Capacitors Using Patterned Masking Film”, *Electrochemical Solid-State Letters*, Vol.

9, B39-B41 (2006).

- Kazuyuki Nishio, Kenji Kanezawa, and Hideki Masuda, “Control of Anisotropic Tunnel Etching of Al by Indentation”, *Chemistry Letters*, vol. **35**, 1096-1097 (2006).
- Hiroyuki Tokuda, Seiji Tsuzuki, Md. Abu Bin Hasan Susan, Kikuko Hayamizu, and Masayoshi Watanabe, "How Ionic Are Room-Temperature Ionic Liquids? An Indicator of the Physicochemical Properties", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. **110**, 19593-19600 (2006).
- H. Mukaibo, T. Momma, Y. Shacham-Diamand, T. Osaka, and M. Kodairad, “In Situ Stress Transition Observations of Electrodeposited Sn-Based Anode Materials for Lithium-Ion Secondary Batteries”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. **10**, No. 3, A70-A73, (2007).
- Hirokazu Munakata, Yuko Nowatari, Tomohiko Ishida, and kiyoshi Kanamura, “Fabrication of Catalyst Layers on Inorganic-Organic Composite Membranes by Electrophoretic Deposition”, *Electrochemistry*, Vol. **75**, No. 2, 115-118 (2007).
- Nobuyoshi NAKAGAWA, Yosuke SUZUKI, Takashi WATANABE, Takashi TAKEI, and Kiyoshi KANAMURA, “Preparation of Pt-Ru Nanoparticles with a Uniform Size Distribution on a Mesoporous Carbon and their Activity towards Methanol Electro-oxidation”, *Electrochemistry*, Vol. **75**, No. 2, 172-174, (2007).
- Kaoru Dokko, Shohei Koizumi, Keisuke Sharaishi, Kiyoshi Kanamura, “Electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub> prepared via hydrothermal route”, *Journal of Power Sources*, Vol. **165**, 656–659 (2007).
- H. Nakamoto, A. Noda, K. Hayamizu, S. Hayashi, H. Hamaguchi, M. Watanabe, “Proton Conducting Properties of Bronsted Acid-Base Ionic Liquids Consisting of Bis(trifluoromethane sulfonyl)imide and Benzimidazole for Fuel Cell Electrolytes”, *J. Phys. Chem. C*. **111**, 1541-1548 (2007).

## (2) 特許出願

平成 18 年度特許出願: 1 件 (CREST 研究期間累積件数: 10 件)