

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 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

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

金村 聖志 (首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 教授)

主たる共同研究者

渡邊 正義 (横浜国立大学大学院 工学研究院 教授)

益田 秀樹 (首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 教授)

門間 聰之 (早稲田大学高等研究所 客員准教授)

3. 研究内容及び成果

本研究は、電気化学エネルギー変換デバイス(リチウム二次電池、燃料電池、キャパシタ、ソフトアクチュエータ)に関連する材料のナノ領域からマイクロ領域におよぶ構造、形状、物性の制御を行い、高次規則構造複合体によりデバイス内部におけるイオンと電子の流れを設計・構築することで、エネルギー変換デバイスのエネルギー変換効率、耐久性、安全性、エネルギー密度、出力密度、デバイス設計の自由度を向上させることを目標し、そのための要素技術の研究開発を進めたもので、得られた主な成果として以下のものが挙げられる。

セラミックス系三次元規則配列多孔体を利用した全固体リチウム電池および燃料電池の創製(金村グループ)

三次元規則配列多孔性固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の開発

鋳型法を用いてリチウムイオン伝導性固体電解質( $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ )の三次元規則配列多孔体を作製する方法を確立した。得られた多孔性固体電解質の $\text{Li}^+$ イオン伝導率は室温で $1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 以上であり、この三次元多孔性固体電解質中に電極活物質( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ や $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )を充填し、三次元規則配列複合構造体を作製した。得られた複合電極がリチウム電池用電極として機能することを実証し、小型の全セラミックリチウム電池を実現できることを明確にした。これまでほとんど研究されていなかったセラミックス材料同士のナノレベルでの複合構造化に取り組み、そのような検討がデバイス化する上で有効なことを具体的に立証した初めての例である。

焼結式多孔性電極の作製と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

リチウム二次電池電極活物質の球状粒子の合成法を確立した。これらの球状粒子を用いて焼結式多孔性電極を作製し、焼結式多孔性電極内部にポリマー電解質を充填することにより全固体型複合電極を作製し、室温で作動可能であることを実証した。ポリマー電解質を用いた全固体型リチウム電池はこれまで室温作動が困難であったが、全固体電池内部における電子伝導経路とイオン伝導経路をマイクロレベルで構築することで、全固体型リチウム電池の室温作動に成功した。

三次元規則配列複合構造を有する燃料電池用プロトン伝導性コンポジット膜の作製

三次元的に規則配列した孔を有するシリカ及びポリイミドの多孔質膜を作製し、その孔内にプロトン伝導性の電解質を充填したコンポジット膜について検討した。本研究ではダイレクトメタノール形燃料電池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た。三次元的に規則配列した孔を有するシリカ多孔質膜の孔内にプロトン伝導性のポリマー電解質を導入したコンポジット膜について検討を進め、充填状態を制御することで、Nafion®膜程度のプロトン伝導性( $2.3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ )を有し、且つメタノール透過性が1/200以下のコンポジット膜の開発に成功し、選択的物質透過性を格段に向上できた。

新規イオン液体・イオンゲルの開発と高次規則配列多孔性電極を用いたナノ構造規制された電極 | 電解質界面の創製(渡邊グループ)

新規イオン液体およびイオンゲルの開発

新規イオン液体の開発を行い、室温で液体のリチウム塩(すなわちリチウムイオン液体)を創製することに成功した。また、イオン液体とポリマーを複合化することにより、固体薄膜化することに成功した。さらに、グライム-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た。これらの新規電解質は高い電気化学的安定性を有し、リチウム二次電池の電解質として良好に機能することを実証した。

超強プロトン酸であるHTFSIと種々の有機アミンを混合することで、プロトン酸-塩基中和反応によりイオン液体が形成されることを確認した。プロトン化されたアミンやTFSIアニオンの拡散(Vehicle Mechanism)のみならず、アミン分子間での迅速なプロトン交換(Grotthuss Mechanism)も発現することから、100 以上の温度域で $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ のプロトン伝導性を示すことを明らかにした。これを電解質として用いることにより無加湿中温領域(100 ~ 130 )で $\text{H}_2/\text{O}_2$ 燃料電池発電が可能であることを世界で初めて明らかにした。

#### 逆オパール構造を有する多孔性カーボンの開発とキャパシタへの応用

逆オパール構造を有する多孔性カーボンの作製に成功した。この逆オパール炭素はリチウムイオンの可逆的な吸蔵が可能であり、 $1000 \text{ mA h g}^{-1}$ 以上の充放電容量を示すことから、リチウムイオンキャパシタの負極として有望な材料である。また、逆オパール炭素とイオンゲルを複合化して電気二重層キャパシタ材料として評価を行った結果、従来の有機電解液を用いた場合よりもキャパシタ容量が増大することを明らかにした。

#### 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

イオンゲルを用いて、大気下で $\pm 1.5\text{V}$ という従来にない低電圧で駆動可能な、電気エネルギーを力学エネルギーに変換するアクチュエータを開発した。このアクチュエータは高分子中に相溶しているイオン液体が揮発しないため、大気下で安定に $\pm 1.5\text{V}$ という低電圧で駆動できることを実証した。

#### 金属規則ポーラス構造形成にもとづく大容量コンデンサの作製(益田グループ)

Al電解コンデンサの電気容量の増大を目的とし、Al規則配列多孔体の作製手法に関し検討を行った。益田グループでは、規則配列した開孔を有するマスクをAl箔表面に設置し、マスク開孔位置でのみ選択的にピッチングを開始させることで、理想的なピット配列を形成させる手法を確立し、2ミクロン周期の高規則ピット配列を得ることができた。更に、電解エッチングに先立ち微量のCuを表面に析出することにより、マスク開口部で発生したピットが均一に深さ方向に成長することが見出された。これにより、理想容量を達成する幾何学形状を有するAlトンネルピット配列の形成が可能となった。

#### 電源デバイス用メソポーラス金属電極開発と小型電源システムの検討(門間グループ)

##### リチウム二次電池用多孔性合金負極の開発

リチウム二次電池負極材料として新たにNi-Sn合金を門間グループが提案し、従来材料の炭素( $372 \text{ mAh g}^{-1}$ )を上回る $560 \text{ mA h g}^{-1}$ の容量を有することを示すとともに、Sn材料の欠点である充放電に伴う電極破壊をNiとの合金化により抑制できることを示した。また、Ni-SnやSnにメソポーラス構造(門間グループ)や三次元規則配列マクロポーラス構造(金村グループ)を導入することにより、多孔構造が充放電に伴う合金の体積変化を緩和するのに有効であることを見出した。さらに、ナノインプリントと電解エッチングの手法を用いることにより、高密度高規則ナノポーラス構造を有するシリコンをリチウム二次電池の負極材料として開発した(益田グループ)。以上の検討により、電極材料の多孔構造を最適化することにより合金系負極の長寿命化が可能であることを示した。

##### メソポーラス金属電極の開発とマイクロDMFCへの適用

電気化学的エネルギー変換デバイス用新規電極材として、大きな反応場面積と集電構造を併せ持つメソポーラス金属電極の合成手法を開発し、従来にない極めて高い規則性を持つメソ構造金属を実現した。また、MEMS技術を応用し、新規な構造を有する平面構造型マイクロDMFCをシリコン基板へ形成するプロセスを開発した。メソポーラス化技術を応用し、微小チャンネル内にPt触媒およびPt-Ru触媒のメソポーラス構造を形成したマイクロDMFCを作製し、電池としての作動を確認した。

## 4. 事後評価結果

#### 4 - 1 . 外部発表(論文、口頭発表等)、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

電気化学エネルギー変換デバイス(リチウム二次電池、燃料電池、キャパシタ、ソフトアクチュエータ)のエネルギー変換効率、耐久性、安全性、エネルギー密度、出力密度、デバイス設計の自由度の向上を見据えた研究を通じて得られた科学的知見や基礎技術に関する成果は、論文発表125報(国内誌7報、国際誌118報)、招待講演61件(国内会議38件、国際会議23件)、口頭(ポスター含む)発表449件(国内会議344件、国際会議105件)を通じて公開され、研究課題の基本的な考え方である電気化学エネルギー変換材料のナノ構造制御とナノ複合化の重要性を実践的に示し、電気化学エネルギー変換デバイスの新たな研究開発の方向性の提示と振興に大きく貢献した。特許は国内で10件出願されており、企業との共同出願も数件あることは評価に値する。これらの共同研究は、デバイスの実用化を見据えた研究が行われていたことを反映するものである。

リチウム二次電池材料に関する研究では、全固体型リチウム二次電池に関する研究開発を積極的に推進し、これらの研究成果を基に、全セラミックス電池に関する実用化研究を企業との共同研究の形で開始しており、全セラミックス電池の実用化を期待させるものである。これらの成果は、現在問題となっている電池の安全性に大きく資するものであり社会に与えたインパクトは大きい。未来のエネルギーネットワーク社会構築上重要な意義を持つ研究成果である。

また、本プロジェクトで基礎的研究を行ってきたイオン液体やイオンゲルは蒸気圧が非常に低く、不燃性であることから安全性に優れるリチウム二次電池や燃料電池用電解質として非常に有望である。本研究を通じてイオン液体のエネルギー変換分野における重要性が社会に向け発信され、その結果、多くの研究者によりイオン液体に関する研究が行われるようになったことは意義深い。

本研究で確立したセラミックス系材料、ポリマー系材料、金属系材料、炭素系材料など様々な材料の高次規則配列多孔体作製技術は、電池分野に限らず広く応用が可能な技術であり、今後の展開が期待される。特に、これまでは困難とされていた三次元空間におけるセラミックス造形の実証は、いろいろな研究に波及効果を及ぼした。新しい材料化学の基礎あるいはブレークスルーとなる技術の提案が今回のプロジェクト研究を通じて行われている。このことは、国際会議での招待講演依頼やマスコミからの取材状況からも明らかである。本研究を通じて、電気化学エネルギー変換材料のナノ・マイクロ構造制御の重要性を明確に示した点で社会的な意義は大きい。

#### 4 - 2 . 成果の戦略目標・科学技術への貢献

リチウム二次電池や燃料電池などの電気化学エネルギー変換デバイスは、電気自動車、電力貯蔵など電源として極めて重要であり、省エネルギー、CO<sub>2</sub>削減の観点からも期待されている技術である。近年これらのエネルギー変換デバイスに関する研究開発が全世界的に活発になされている。本研究提案では、電気化学エネルギー変換デバイスを全固体系で創製することで、デバイスの安全・安心にもつながる取り組みとなっており、意欲的な研究目標であった。全固体デバイスの場合、電極と電解質の両者が固体であり、反応場となる固体/固体界面をいかに形成するかが大きな技術的課題であるが、本プロジェクトでは、ナノ領域からマイクロ領域に及ぶ材料の構造、形状、物性の制御を行うことで反応界面の増大を図り、固体内部のイオンと電子の流れを高次規則構造複合体により制御・構築することで、全固体型エネルギー変換デバイスのエネルギー変換効率、耐久性、安全性、エネルギー密度、出力密度、デバイス設計の自由度を向上に取り組み、全固体型電池実現のための新たな研究開発の方向性の提示に到っている。本研究を通じて、全固体電池実現のための要素技術の確立がなされており、実用化を目指した共同研究が複数の企業とすでに開始されている点は高く評価できる。

#### 4 - 3 . その他の特記事項(受賞歴など)

本研究は、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託事業「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発/次世代技術開発」の「構造規制型新規金属負極の研究開発(首都大学東京)」および「リチ

ウムイオン液体を用いた安全性と高性能を兼ね備える蓄電システム構築(横浜国立大学)」として新しい研究開発フェーズに移行する基礎ともなった。また、本研究で開発した多孔体作製技術を活かした多くの共同研究が進行しており、今後の更なる発展が期待される。

受賞については、金村聖志、The Electrochemical Society Energy Technology Division Research Award「Advanced Materials Chemistry for Solid-State Rechargeable Lithium-Ion Battery and New Polymer Electrolyte Fuel Cell」(受賞日：平成17年5月18日)、渡邊正義、電気化学会学術賞「高分子電気化学に関する研究」(受賞日：平成18年4月2日)および平成17年度高分子学会賞「機能性高分子イオニクス材料の設計と創成」(受賞日：平成18年5月25日)が挙げられる。