

新規 Si 系ナノ材料の合成と電池への応用に関する研究

熊井 葉子

= 目 次 =

第 1 章 緒言	5
<参考文献>	9
第 2 章 メソポーラスシリカ (MPS) 薄膜の合成と有機修飾プロセスの検討 ---燃料電池 (FC) 電解質膜への応用を題材として---	
2.1 はじめに	12
2.2. 細孔周期性の高い MPS 薄膜合成条件の検討	
2.2.1 はじめに	15
2.2.2 実験	15
2.2.2.1 MPS 薄膜の合成	15
2.2.2.2 MPS 細孔内での Pt ナノ粒子の合成	17
2.2.2.3 分析	17
2.2.3 結果	17
2.3 MPS 薄膜へのアルキルフェニルスルホン基の修飾プロセスの検討	
2.3.1 はじめに	29
2.3.2 アルキルフェニルスルホン基修飾 MPS の合成	29
2.3.2.1 MCM-41 へのアルキルフェニル基含有シランカップリング剤の修飾	29
2.3.2.2 アルキルフェニル基修飾 MCM-41 のスルホン化	30
2.3.2.3 分析	31
2.3.2.4 結果	32
2.3.3 アルキルフェニルスルホン基修飾 MPS の耐水性・耐熱性評価	42
2.3.3.1. 実験	42
2.3.3.2. 結果	43

2.3.4	アルキルフェニルスルホン基修飾 MPS の合成・耐久性の再現実験、 修飾基結合度の向上検討およびプロトン伝導度評価	51
2.3.4.1	FSM22 へのアルキルフェニル基含有シランカップリング剤の修飾	51
2.3.4.2	アルキルフェニル基修飾 FSM22 のスルホン化	51
2.3.4.3	FSM22 に対するアルキルフェニル基の結合度向上の検討	52
2.3.4.4	アルキルフェニルスルホン基修飾 FSM22 の耐水性・耐熱性評価	52
2.3.4.5	アルキルフェニルスルホン基修飾 FSM22 のプロトン伝導度測定 (交流法)	52
2.3.4.6	結果	53
2.4	MPS 薄膜へのイオン液体充填の検討	
2.4.1	はじめに	60
2.4.2	イオン液体充填方法の検討	60
2.4.3	イオン液体充填 MPS 薄膜およびイオン液体充填スルホン基修飾 MPS 薄膜の合成	61
2.4.4	プロトン伝導度測定 (直流法)	63
2.4.5	結果	64
2.5	MPS 薄膜を用いた膜/電極接合体 (MEA:Membrane Electrode Assembly)作製の検討	
2.5.1	はじめに	68
2.5.2	MEA 作製の検討	69
2.5.3	MEA 性能評価	70
2.5.4	結果	70
	<参考文献>	73

第 3 章 層状ポリシラン (LPS) の作成およびその改質

---Li 二次電池負極への応用を題材として---

3.1	はじめに	76
-----	------	----

3.2 LPS の合成	80
3.3 LPS の Li 二次電池負極性能	
3.3.1 電極および電池の作製	81
3.3.2 電池特性評価	82
3.3.3 電極の分析	82
3.3.4 結果	84
3.4 LPS 電極性能の向上の検討	
3.4.1 はじめに	92
3.4.2 Si-C 複合材料の Li 二次電池負極性能	
3.4.2.1 Si-C 複合材料の合成	92
3.4.2.2 Si-C 複合材料の分析	93
3.4.2.3 Si-C 複合材料の電池特性評価	94
3.4.2.4 結果	94
3.4.3 カーボンコート LPS の Li 二次電池負極性能	
3.4.3.1 カーボンコート LPS の合成	104
3.4.3.2 カーボンコート LPS の分析	104
3.4.3.3 カーボンコート LPS の電池特性評価	105
3.4.3.4 結果	105
<参考文献>	109
第 4 章. 結言	113
<u>謝辞</u>	119
<u>業績リスト</u>	121

第 1 章. 緒言

本論文は、Si 系ナノ材料であるメソポーラスシリカ（MPS：mesoporous silica）および層状ポリシラン（LPS：layered polysilane）を基にした新規構造規則性 Si 系ナノ材料の特徴的な合成と、化学修飾、改質プロセスによる物性の変化を、燃料電池電解質膜あるいは、Li 二次電池負極材料への応用を題材とし、その性能を指標として検討した研究をまとめ、これらの Si 系ナノ材料の将来展望をまとめたものである。

MPS の合成は 1990 年代初頭に報告された¹⁻³⁾。直径 2～50nm の細孔が規則正しく並んだ「規則性ナノ空間を有する無機化合物」が世の中に始めて認識された。MPS は、界面活性剤が水中でシリカ原料と共に棒状あるいは球状ミセルを形成し自己組織化したものを、脱水縮合することでシリカ壁を形成し、焼成することでミセルを焼失させることにより得られる、ミセルの形状に細孔が空いたシリカ材料である（図 1-1）。

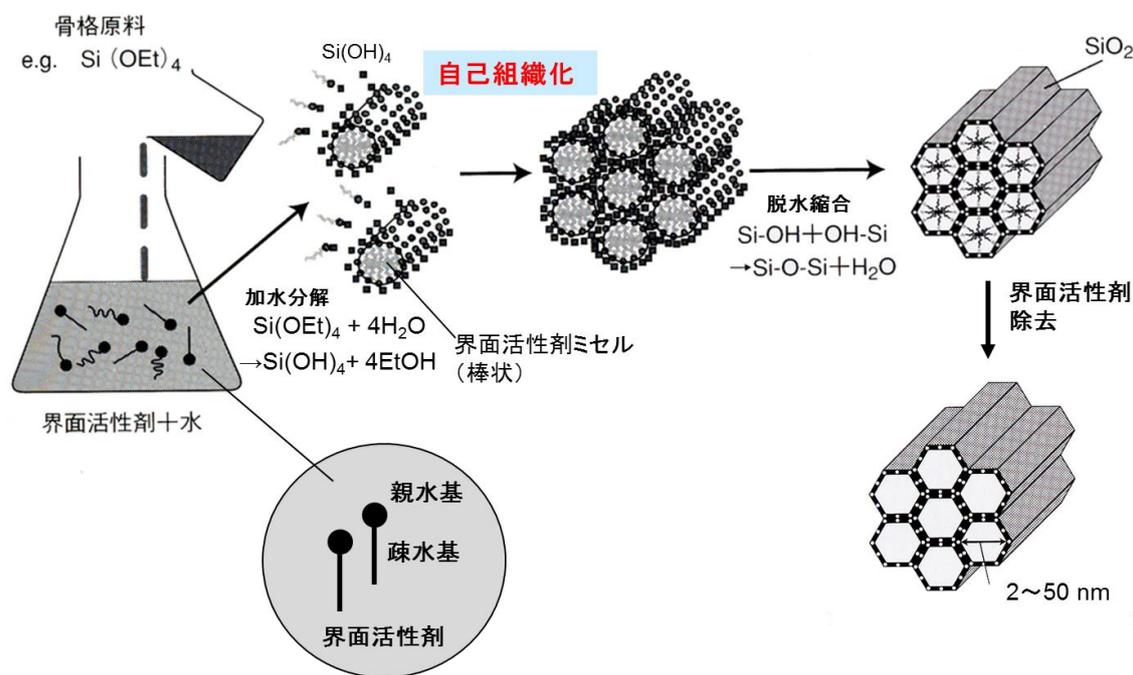


図 1-1. MPS 合成の模式図⁴⁾

従来の多孔材料である活性炭およびシリカゲルは、細孔のサイズがマイクロ孔 (< 2 nm) からマクロ孔 (> 50 nm) まで広い範囲の細孔を同一材料の中に持ち合わせているが、細孔のサイズおよび配列に均一性、規則性が無かった。同じく多孔材料であるゼオライトは、均一性、規則性のある細孔を持っているが、細孔サイズがマイクロ孔に限定されていた。つまり MPS は、均一性、規則性のある直線的なメソ孔 (2~50 nm) を持つ点で新規性のある材料である。このような特徴を持つ MPS は、これまでに様々な分野へ応用検討されており (図 1-2) 現在でもそれは続いている。例えば、細孔をナノ鑄型として利用することで金属ナノ粒子を合成し^{5,6)}低温下での酸化触媒として利用したもの⁷⁾およびカーボンナノチューブ合成の触媒として利用したもの^{8,9)}、細孔内の物質拡散性及び細孔壁のシリカを有機修飾することによる吸着選択性を高めてセンサとして利用したもの^{10, 11)}、等がある。本論文では、FC 電解質膜への応用を題材とし、周期性、連続性の高い MPS 薄膜の合成と、有機修飾プロセスの検討を行った。

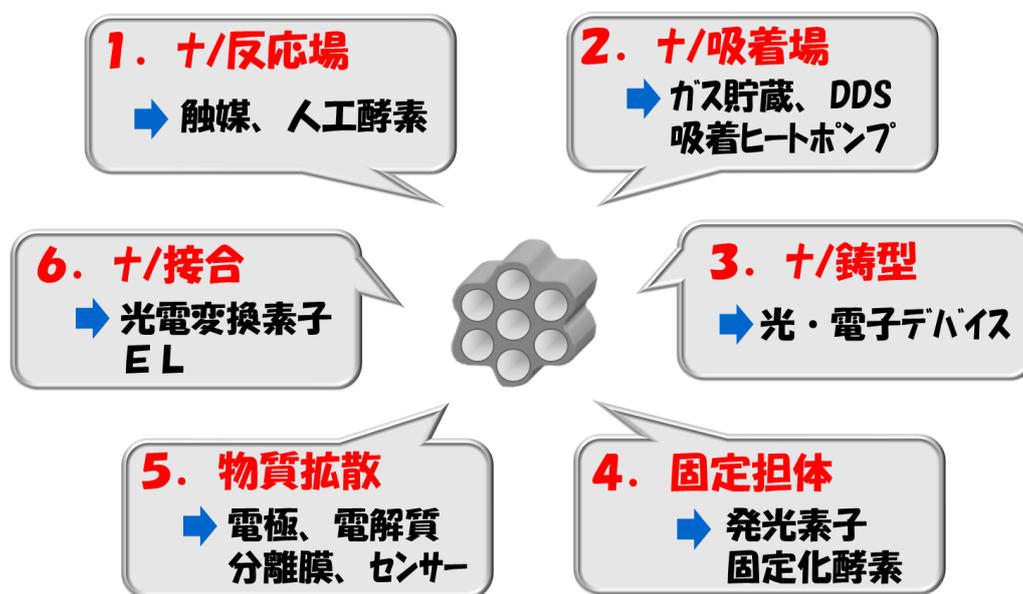


図 1-2. MPS の応用例

LPS (組成式 ; Si_6H_6) の類似構造体であるシロキセン (組成式 ; $\text{Si}_6\text{H}_6\text{O}_3$) と呼ばれる Si の 6 員環から成るシートの積層体の合成は、1863 年に報告された¹²⁾。当時は構造的にいくつかのモデルが提唱されていたが確定したものではなかった。1993 年に合成法が J.R. Dahn らによって確立され¹³⁾、LPS とシロキセンの作りわけや構造の特定が行われ、規則正しい層構造を持った Si ナノシート材料の合成法が確立された。これらは CaSi_2 を原料として合成され、その Si の構造を保持したまま Ca と OH あるいは H のイオン交換がなされたものであり、LPS の Si ナノシート間の空隙は 0.265 nm である (図 1-3 : 図中 a, c は六方晶の単位格子の長さを示し、c は CaSi_2 の場合は Si ナノシート 7 枚、LPS は 2 枚間が 1 単位である)。LPS はシロキセンとともにその構造のユニークさから、フォトルミネッセンスの分野で着目されていた^{14, 15)}。しかし、大気中で酸化され SiO_2 になってしまう取扱いの困難さから、MPS のような幅広い分野への応用は見られていない。本論文では、LPS の骨格が Si から成ること、および層間がリチウムイオン (Li^+) の直径 0.12 nm よりも大きいことに着目し、近年 Si 材料が検討されている Li 二次電池負極としての性能を指標として、LPS の作製および修飾プロセス、特に大気中での取扱いを可能にするカーボンでの被覆方法を検討した。

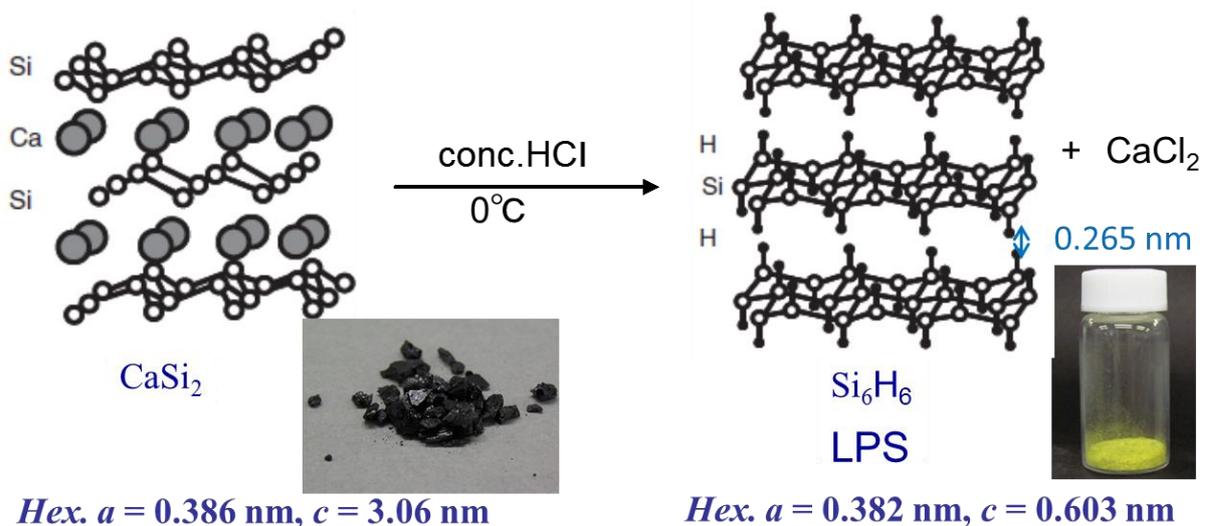


図 1-3. LPS 合成の模式図

=参考文献=

1. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.C. Beck, *Nature*, 359, 710 (1992).
2. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 63, 988 (1990).
3. S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680 (1993).
4. 後藤康友, 名古屋大学学位論文 (2006).
5. A. Fukuoka, H. Araki, Y. Sakamoto, N. Sugimoto, H. Tsukada, Y. Kumai, Y. Akimoto, M. Ichikawa, *Nano Lett.*, 2, 795 (2002).
6. Y. Kumai, H. Tsukada, Y. Akimoto, N. Sugimoto, Y. Seno, A. Fukuoka, M. Ichikawa, S. Inagaki, *Adv. Mater.*, 18, 760 (2006).
7. C. Jiang, K. Hara, A. Fukuoka, *Angew. Chem.*, 52, 6265 (2013).
8. K. Kobayashi, R. Kitaura, Y. Kumai, Y. Goto, S. Inagaki, H. Shinohara, *Carbon*, 47, 722 (2009).
9. K. Kobayashi, R. Kitaura, Y. Kumai, Y. Goto, S. Inagaki, H. Shinohara, *Chem. Phys. Lett.*, 458, 346 (2008).
10. B. Yulianto, Y. Kumai, I. Honma, S. Inagaki, H. Zhou, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 165, 893, (2007).
11. B. Yulianto, Y. Kumai, S. Inagaki, H. Zhou, *Sens. Acutuat. B-Chem.*, 138, 417 (2009).
12. F. Wöhler, *Ann. Chem. Pharm.*, 127, 257 (1863).
13. J.R. Dahn, B.M. Way, E. Fuller, *Phys. Rev. B*, 48, 17872 (1993).
14. J. He, J.S. Tse, D.D. Klug, K.F. Preston, *J. Mater. Chem.*, 8, 705 (1998).
15. U. DettlaffWeglikowska, W. Honle, A. MolassiotiDohms, S. Finkbeiner, J. Weber, *Phys. Rev. B*, 53,13132 (1997).

第2章 メソポーラスシリカ (MPS) 薄膜の合成と
有機修飾プロセスの検討
---燃料電池 (FC) 電解質膜への応用を題材として---

2.1 はじめに

自動車の駆動にはガソリンあるいはディーゼルエンジンを用いることが主流であったが、これら燃料の燃焼時に CO_2 、 NO_x 、 SO_x など環境に負荷がかかるガスが発生することが問題である。また、これら化石燃料の埋蔵量には地球規模で限りがあり、代替エネルギーが強く求められている。その中で、水素エネルギーはエネルギー効率に優れ、環境に調和するものとして大きな期待を集めている。水素エネルギーは、 H_2 と O_2 を反応させたときに発生するエネルギーであり、電気を直接取り出すことができるという特徴がある。水の電気分解と全く逆の反応と考えればよく、基本的に水以外の物質は生成しないことから環境に優しい。FCはこの原理を利用した電池である（図 2-1）。

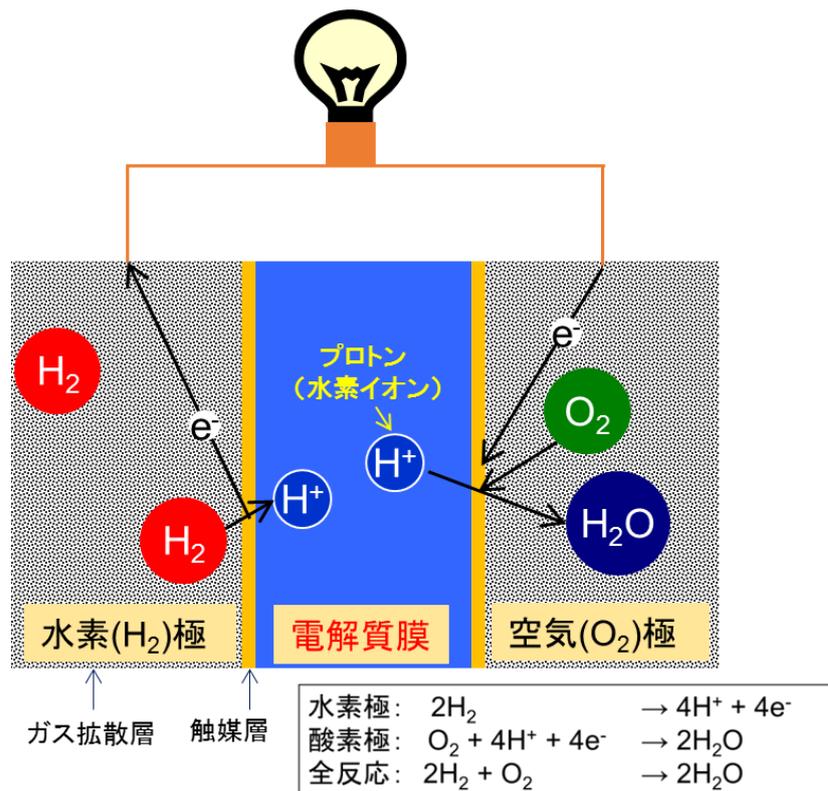


図 2-1. FC の模式図

FC 電解質膜には、プロトン (H⁺) 伝導性は勿論、耐熱性、ガスバリアー性、機械的強度および電子絶縁性等様々な性能が求められる。これらを満たす材料の代表的なものとしてデュポン社のナフィオンがある。ナフィオンはパーフルオロスルホン酸から構成される図 2-2 のような有機膜である。プロトンの伝導機構は湿度雰囲気依存して以下の 2 つが考えられている¹⁾。高湿度において膜の内部の空隙が十分に保水されている場合はパーフルオロスルホン酸基と水が水素結合のネットワークを作り、電極から出てくるプロトンがネットワークの上を伝播していく Grötthuss 機構、低湿度において空隙の保水性が低い場合はプロトンが H₃O⁺ となって移動する Vehicle 機構である。プロトンの移動速度としては、前者の Grötthuss 機構の方が速い²⁾。ナフィオンは有機材料であることから耐熱性が約 100 °C までと低く、また低湿度条件下ではプロトン伝導性が低くなることが問題である。プロトン伝導性が低くなる原因の 1 つとして、ナフィオン膜内のプロトン伝導経路がランダムであるため、プロトンが効率的に膜内を移動できないことを推察する。

そこで上記内容を検証することを目的に、MPS 薄膜を応用した以下の 3 種類の材料の合成を行った。

① ナフィオンと同様にプロトン伝導のためのスルホン基を導入した MPS。具体的にはアルキルフェニルスルホン基を細孔内に修飾した MPS 薄膜 (図 2-3)。

基材の MPS 薄膜がシリカから成る無機材料であることから高耐熱性が期待でき、細孔が直線的であることから高速プロトン伝導性が期待できる。また、元々 nm サイズの細孔内に有機修飾をすることから細孔サイズはさらに小さくなり、低湿度領域での毛管凝縮による保水が期待でき、このことから低湿度雰囲気下でも Grötthuss 機構が発現しプロトンが高速伝播することが期待できる。

② イオン液体を細孔内に充填した MPS 薄膜 (図 2-4)。

イオン液体は湿度に依存しないプロトン伝導性が報告されており、300 °C 以上の高い熱安定性、低い蒸気圧 (ゼロではないが無視できる程度) を持つ³⁾。イオン液体の保持体として、耐熱性の高い無機材料で直線的な細孔を持つ MPS 薄膜の効果を期待する。

③ イオン液体を充填したアルキルフェニルスルホン基修飾 MPS 薄膜

①と②の効果を併せ持った効果を得ることを検討した。

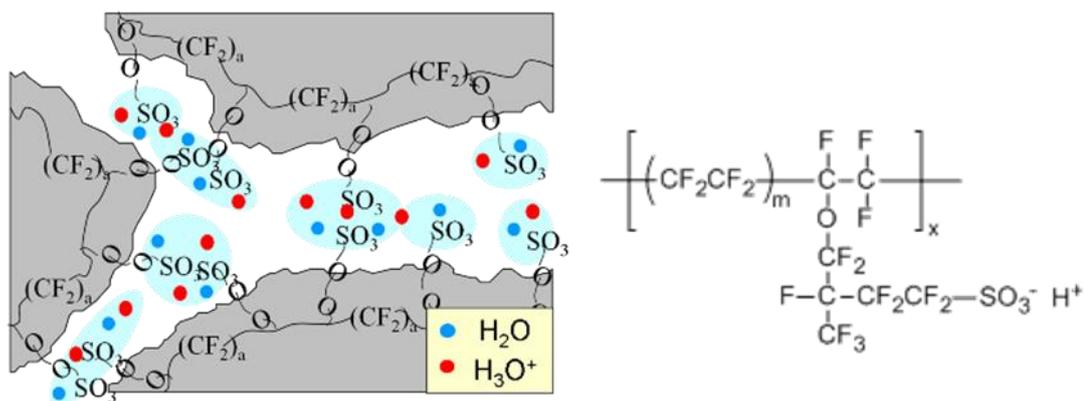


図 2-2. ナフィオンの模式図

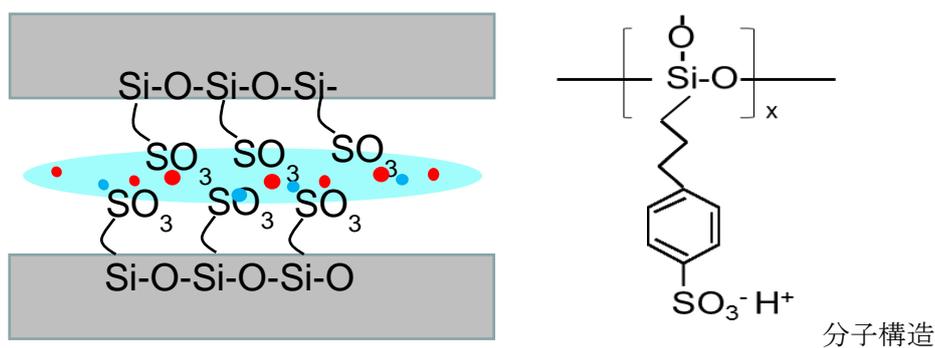


図 2-3. アルキルフェニルスルホン基修飾 MPS 薄膜の模式図

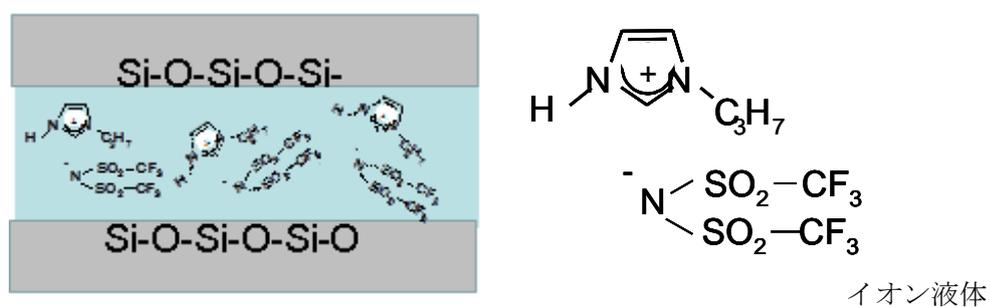


図 2-4. イオン液体充填 MPS 薄膜の模式図

2.2. 細孔周期性の高い MPS 薄膜合成条件の検討

2.2.1. はじめに

MPS 薄膜を FC 電解質膜へ応用するに当たって、MPS 薄膜の細孔は、FC 電極間のプロトンの経路として利用するため途中で行き止ることのない連続性を持つ必要がある。そのためには、細孔周期性が高く、細孔に連続性がある MPS 薄膜を合成する必要がある。本章では、細孔の配列が cubic、hexagonal の 2 種類の MPS 薄膜に関して、細孔周期性を高くする合成条件の検討、および細孔の連続性を確認する目的で細孔中に H_2PtCl_6 水溶液を入れて Pt 粒子を広範囲に合成することを試みた。

2.2.2. 実験

2.2.2.1. MPS 薄膜の合成

MPS 薄膜は、ゾルゲル法を用いて合成した^{4, 5)}。図 2-5 に示すように、ゾル溶液は薄膜の骨格となる Si 源テトラメトキシシラン (TMOS) を塩酸水溶液で加水分解・脱水縮合してポリマー状に縮合し、メソ細孔の鑄型となる界面活性剤および濃度調整のための純水およびエタノール (EtOH) を加えることで合成した。薄膜はゾル溶液を基板にディップコートしたものを乾燥することで作製し、それを焼成することで鑄型を焼失させて薄膜中にメソ細孔を得た。細孔周期性の高い MPS 薄膜を合成するため、TMOS を加水分解・脱水縮合するための界面活性剤の混合量、塩酸水溶液の濃度、ディップコート時の雰囲気湿度を検討した。

合成には Si 源としてトリケミカルラボ製 TMOS、界面活性剤として東京化学製オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド (ODTMA) を用いた。

cubic (Pm-3n) MPS を合成するために、TMOS 15.22 g に 2N-HCl 100-1250 μl 、 H_2O 50 ml を混合し、室温で 1 時間攪拌して初期溶液を作製した。ODTMA 5.80 g を EtOH 20 ml、 H_2O 30 ml、12N-HCl 100 μl で溶解させたものを作製し、初期溶液に加えて 40 分間攪拌し、Si と界面活性剤のゾル溶液を作製した。このゾル溶液の最終的なモル比は TMOS : ODTMA : HCl : H_2O : EtOH = 1 : 0.17 : 0.0022-0.0041 : 19 : 3.4 である。

2.2.2.2 MPS 細孔内での Pt ナノ粒子の合成

田中貴金属製 H_2PtCl_6 水溶液 (15 wt%) を Pt 源として用いた。シリコンウエハ上に作製した MPS 薄膜を 24 時間真空乾燥し、15% $\text{H}_2\text{PtCl}_6 : \text{EtOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 2$ (体積比) の溶液中に含浸し、10 分間超音波洗浄器にかけ、24 時間静置した。この薄膜を取り出し、石英ガラス窓で覆われた真空セルに入れ、24 時間真空乾燥した。その後、10 torr のメタノール蒸気、10 torr の H_2O 蒸気を真空セルに導入し、UV 光 (300-600 nm) に 72 時間照射し、 H_2PtCl_6 を Pt に還元した。Pt 粒子は薄膜の細孔中のみでなく、薄膜表面にも形成された。表面上の Pt 粒子は、分析前にふき取った。

2.2.2.3. 分析

合成した試料は、MPS の細孔周期および Pt 粒子径を調べるために X 線回折 (XRD : X-ray diffraction)、透過型電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscope) 観察を行い、MPS の膜厚計測を行った。

XRD はリガク製 RINT-2200 を用いて、測定条件は線源に $\text{CuK}\alpha$ を用い DS 0.5、SS 0.5、RS 0.3 とし、電圧および電流は 40 kV、30 mA に設定した。

TEM 観察は JEOL 製 JEM2000EX を用いて行った。TEM 観察用の試料は、シリコンウエハから針を用いて削り取ったもの、あるいはマイクロトーム切断したものをを用いた。

膜厚は ULVAC 製 Dektak3ST を用いて測定した。

2.2.3 結果

cubic と hexagonal の細孔構造を持つ薄膜は、 $\text{ODTMA/TMOS} = 0.17$ および 0.10 で合成される⁵⁾ことが確認された。また新たに、初期溶液中の HCl/TMOS 比およびディップコート時の湿度の最適化が細孔周期性の高い MPS 薄膜を合成する条件として重要であることがわかった。図 2-6 は、異なる HCl/TMOS 比で合成した界面活性剤を焼成除去した後の MPS 薄膜の XRD パターンである。格子定数は各々 cubic は $a = 7.6 \text{ nm}$ (図 2-6a : $\text{HCl/TMOS} = 2.33 \times 10^{-3}$)、hexagonal は $a = 4.5 \text{ nm}$ 、 $c = 2.0 \text{ nm}$ (図 2-6b : $\text{HCl/TMOS} = 2.82 \times 10^{-3}$)

であった。両構造の薄膜はともに、HCl/TMOS 比がピーク強度に影響を及ぼすことがわかった。薄膜の厚さはほとんど均一 (cubic: 380-420 nm、hexagonal: 480-530 nm) であり、ピーク強度が高いことは薄膜の細孔構造の周期性の高さを意味する。なお、ピークの出現する回折角に違いがあるが、メソ孔周期については散乱角が小さいので、試料設置上からこの程度の誤差はやむを得ない。

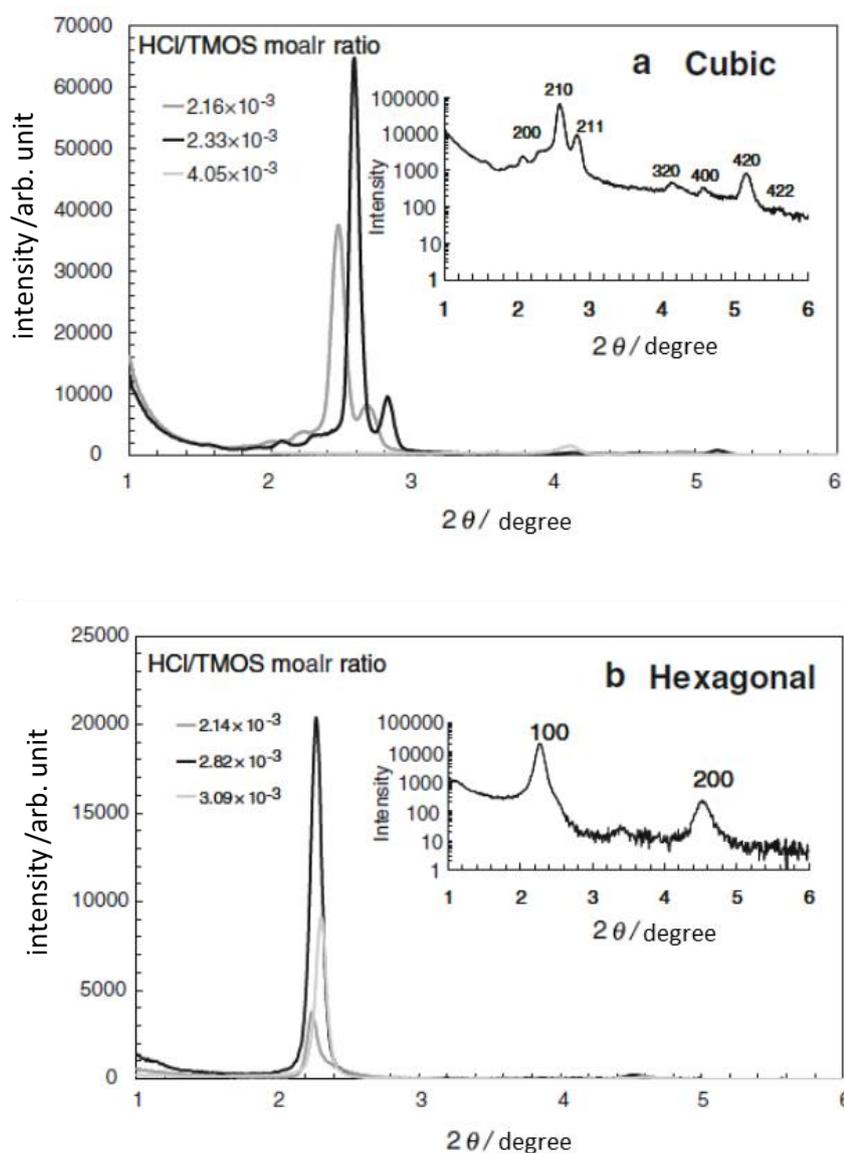


図2-6. 焼成後MPS薄膜のXRD パターン a. cubic (HCl/TMOSモル比 = 2.16×10^{-3} , 2.33×10^{-3} , 4.05×10^{-3})、b. hexagonal (HCl/TMOSモル比 = 2.00×10^{-3} , 2.82×10^{-3} , 3.37×10^{-3})

図 2-7 は、cubic の場合 210、hexagonal の場合 100 のピーク強度と HCl/TMOS 比の関係を示したものである。ピーク強度が最高となる HCl/TMOS 比は、cubic の場合 0.0023、hexagonal の場合 0.0028 であった。HCl/TMOS 比が増加することで、TMOS の加水分解が加速される。TMOS の加水分解度の高さは、TMOS の水酸基の割合が高くなることを意味し、TMOS と界面活性剤イオンとの親和性が促進される。しかし TMOS の脱水縮合は中性領域で促進されることから、過剰な HCl/TMOS 比の増加は TMOS の縮合を抑制し、これはメソ構造の骨格形成を困難にする。このことから、図 2-8 に示すように HCl/TMOS 比に最適値が存在したと考察する。

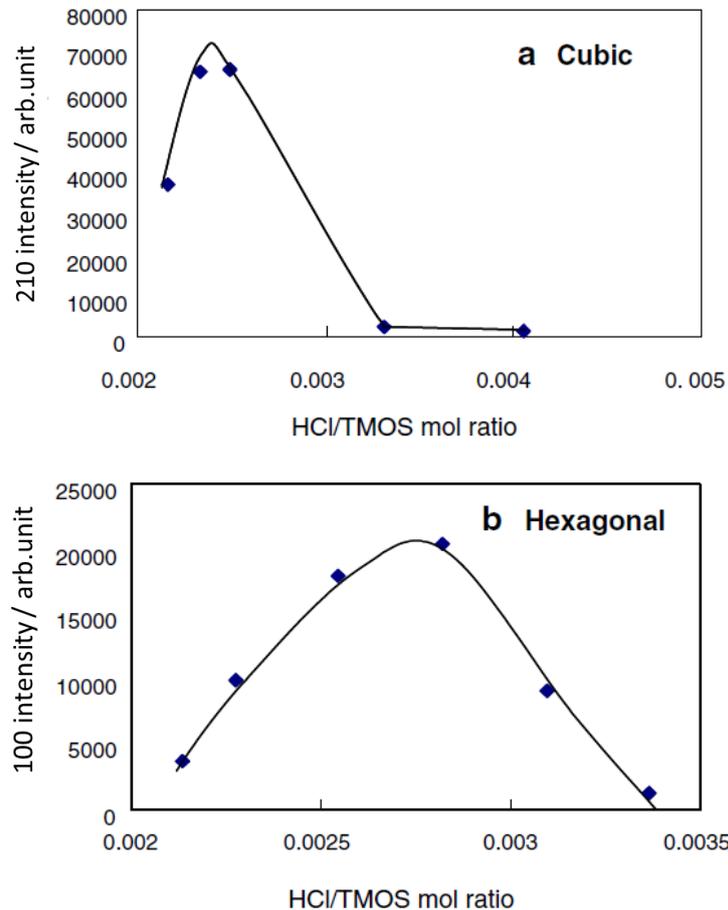
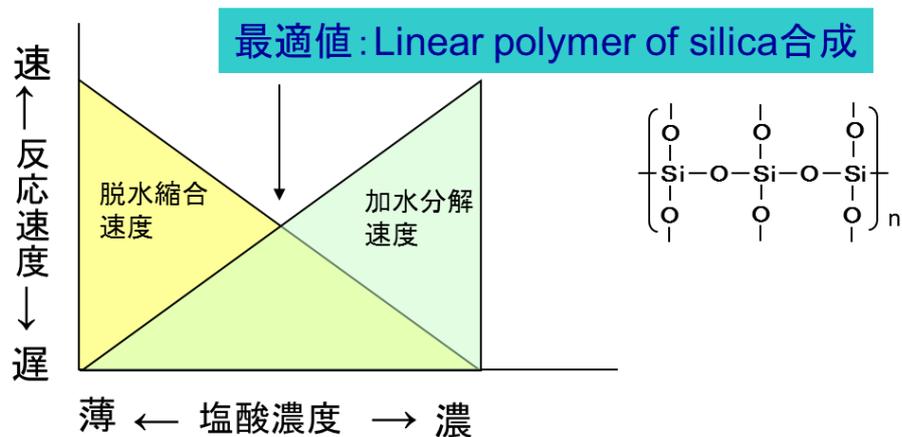


図2-7. 焼成後MPS薄膜のXRDピーク強度とHCl/TMOS比の関係 a. cubic (210 peak)、
b. hexagonal (100 peak)



加水分解: 触媒効果のあるHCl濃度が高いほど促進
 脱水縮合: 酸性より中性領域=HCl濃度が低いほど促進

図 2-8. MPS 薄膜合成時に最適な HCl 濃度が存在する理由

次に、ディップコートチャンバー内の湿度が MPS 薄膜の細孔周期性に及ぼす影響について調べた。図 2-9 は cubic と hexagonal 構造の薄膜を最適な HCl/TMOS 比を用いて 5、35、70 % および 5、42、74 % で製膜したものの XRD パターンを示す。図 2-10 は 210 および 100 のピーク強度とチャンバー内の湿度の関係を示したものである。ピーク強度は湿度が高いほど増加した。薄膜の厚さは cubic の場合は 400-560 nm、hexagonal の場合は 480-750 nm でほぼ一定であった。湿度が高い場合はディップコート後の溶媒の揮発が遅いため図 2-11 に示すように^{6, 7)} ミセルの構造が均衡をとった後に乾燥固定化するため、周期性の高いメソ構造を持つ薄膜が形成されたと考える。

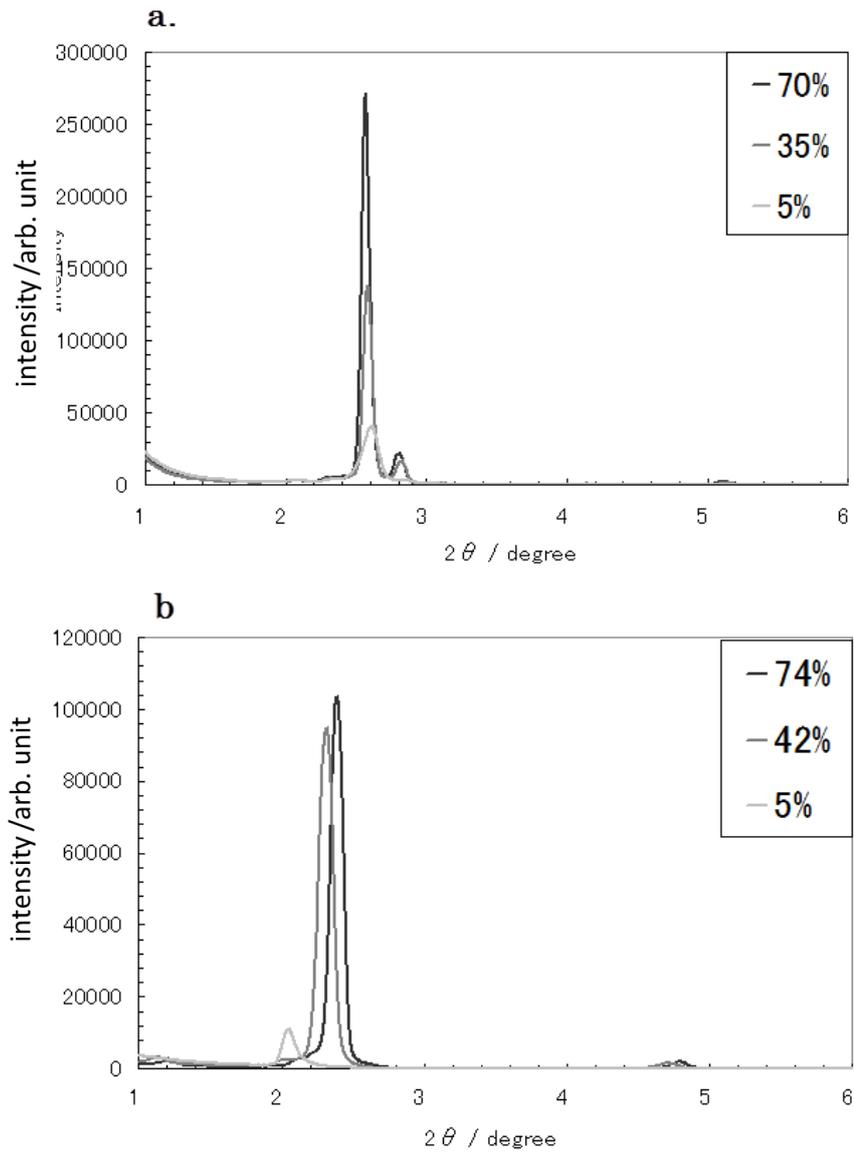


図 2-9. 焼成後 MPS 薄膜の XRD パターンに及ぼすディップコートチャンバー内湿度の影響 a. cubic、 b. hexagonal

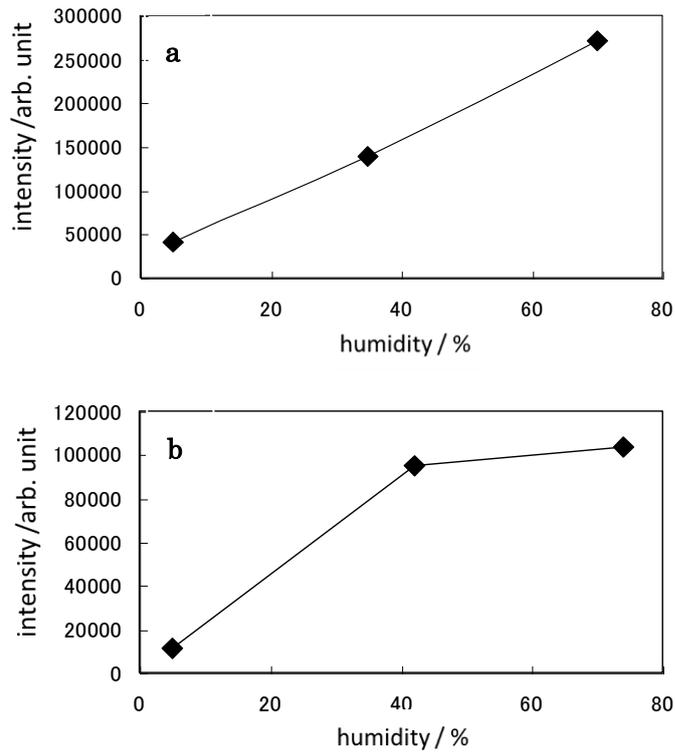
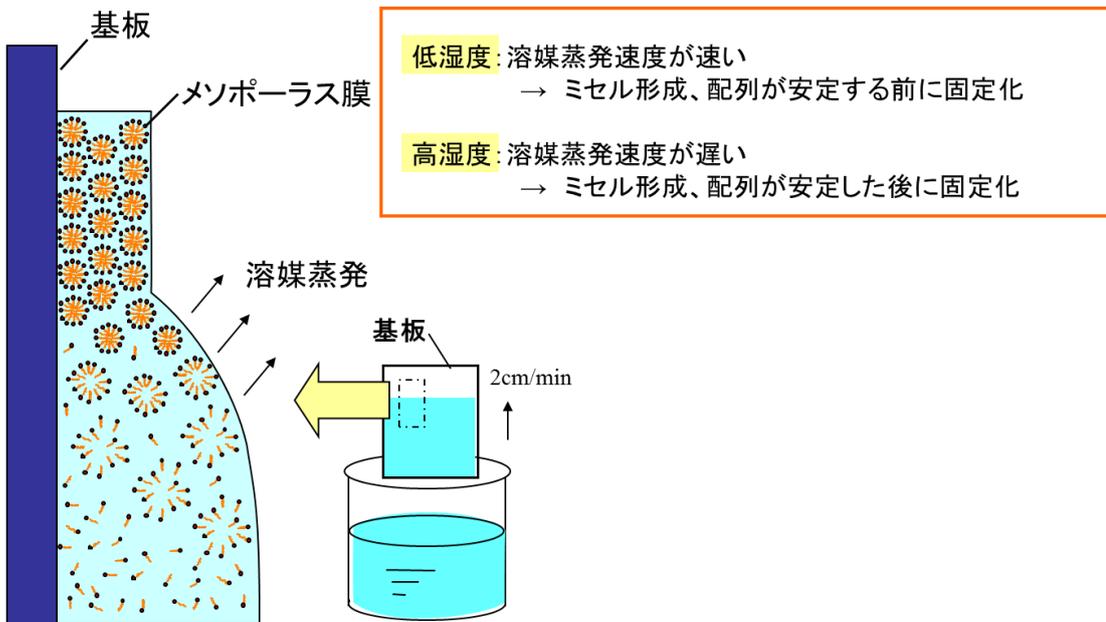


図2-10. 焼成後MPS薄膜のXRDピーク強度とディップコートチャンバー内湿度の関係

a. cubic (210 peak)、b. hexagonal (100 peak)



Evaporation-Induced Self-Assembly(EISA)

図 2-11. ディップコート法による MPS 薄膜の形成過程

図 2-12、2-13 に最適化を行ったメソポーラスシリカ薄膜 cubic ($Pm\bar{3}n$)、hexagonal ($P6_3/mmc$) の TEM 像を示す。cubic メソポーラスシリカ薄膜を針で削り取った試料を観察した結果、[100] 面 (図 2-12a) および [210] 面 (図 2-12b)、また同一視野内に [100] 面と [210] 面が (図 2-12c) が観察された。単一面は 200-600 nm の範囲で確認でき (図 2-12c、d)、異なる面は緊密に接しており隙間が見られなかった。cubic 構造の薄膜の断面像 (図 2-12d) からは薄膜表面から基板までの深さ方向でも単一面が形成されていることが確認できた。hexagonal 構造の薄膜も細孔の高規則性周期構造が見られ、[110] 面 (図 2-13a,b) および [100] (図 2-13c) 面が確認できた。単一面は少なくとも 300-500 nm の範囲で形成されており、異なる面は緊密に接しており隙間が見られなかった。

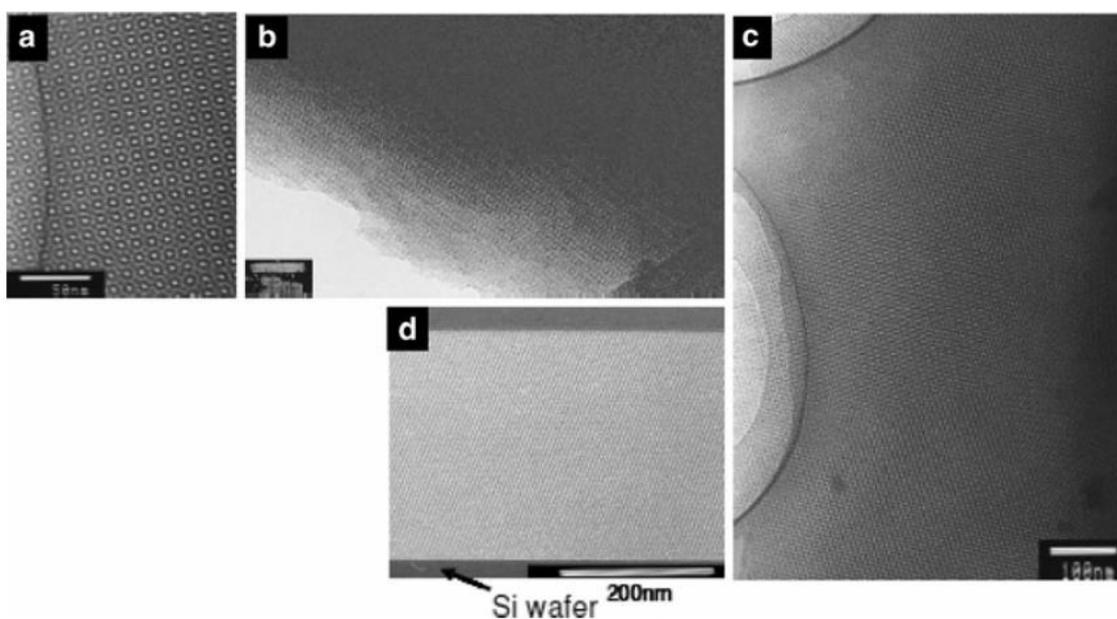


図 2-12. 焼成後 MPS 薄膜 cubic ($Pm\bar{3}n$) の TEM 像

a. [100]、b. [210]、c. [100]+ [210]の平面像および d. 断面像

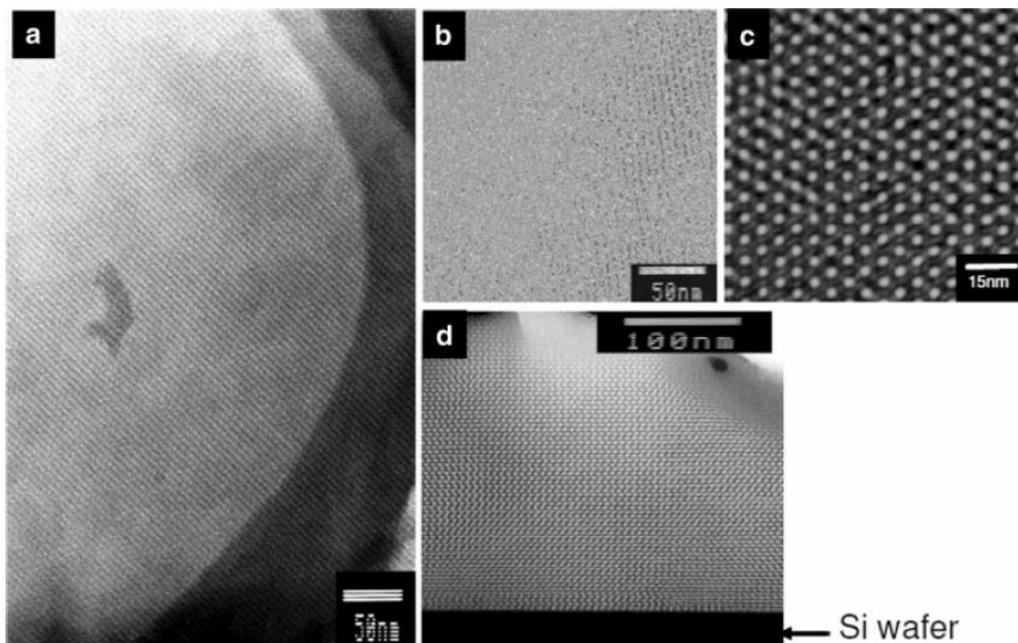


図 2-13. 焼成後 MPS 薄膜 hexagonal ($P6_3/mmc$) の TEM 像

a, b. [110]、c. [100]の平面像および d. 断面像

MPS 薄膜の細孔の連続性を確認する目的で、細孔中に H_2PtCl_6 水溶液を入れて Pt 粒子を
 広範囲に合成することを試みた⁸⁾。図 2-14 に Pt 粒子の充填前後の cubic ($Pm\bar{3}n$) 構造を
 持つ MPS 薄膜の HRTEM 像を示す。図 2-14a,b は Pt 粒子充填前、図 2-14c-f は Pt 粒子充
 填後である。図 2-14a,c は [210] 面、図 2-14b,d は [100] 面を示し、図 2-14c,d 中にはディフ
 ラクトグラムを示す。これらの図から、広い領域 (約 $0.17 \mu m^2$) に 6.8 nm 間隔の非常に
 高い周期性を持つ cubic ($Pm\bar{3}n$) 構造 MPS 薄膜が合成できたこと、ディフラクトグラムが
 スポット状となっていることから結晶性が非常に高いことが確認された。図 2-14d に大き
 く見られる (図中矢印) Pt 粒子径は約 4 nm であることが読み取れた。

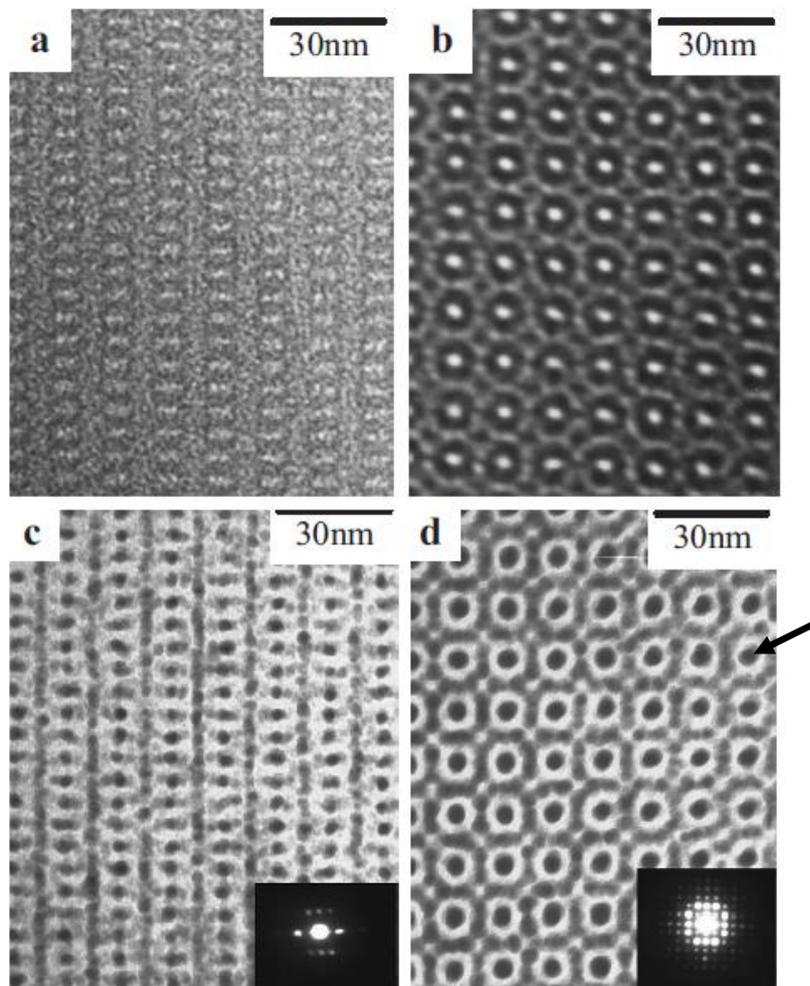


図 2-14. Pt 粒子含有 cubic ($Pm\text{-}3n$) MPS 薄膜の HRTEM 像 a, c. [100]、b, d. [210]

(図中の矢印は Pt 粒子)

cubic ($Pm\text{-}3n$) の細孔は、坂本らにより二つのサイズのケージで構成されることが報告されている⁹⁾。彼らは cubic ($Pm\text{-}3n$) 構造を持つ MPS 粉末を電子顕微鏡で観察することによって直接的にその細孔構造を決定し、A-cage、B-cage と名づけた二つのケージ (A-cage の方が大きい) からなることを証明した (図 2-15a)。図 2-15b および 2-15c は cubic ($Pm\text{-}3n$) の [100] および [210] のモデルを示す。図 2-15b、c における A-cage、B-cage の分布は、拡大した HRTEM 像の [100] および [210] (図 2-15d、e) と酷似しており、このことはほ

とんど全ての A-cage、B-cage に Pt 粒子が充填されていることを示す。これは、Pt 粒子の原料である H_2PtCl_6 水溶液が細孔を広範囲で通ったことを意味し、細孔が相互に繋がっている可能性を強く示唆している。

HRTEM 像のいくつかの Pt 粒子 (例: 図 2-15d 矢印) はサイズが大きいように見られる。これは、深度の異なる Pt 粒子 (図 2-15e 矢印) の列が観察方向から若干角度がついていることが原因と推察する。

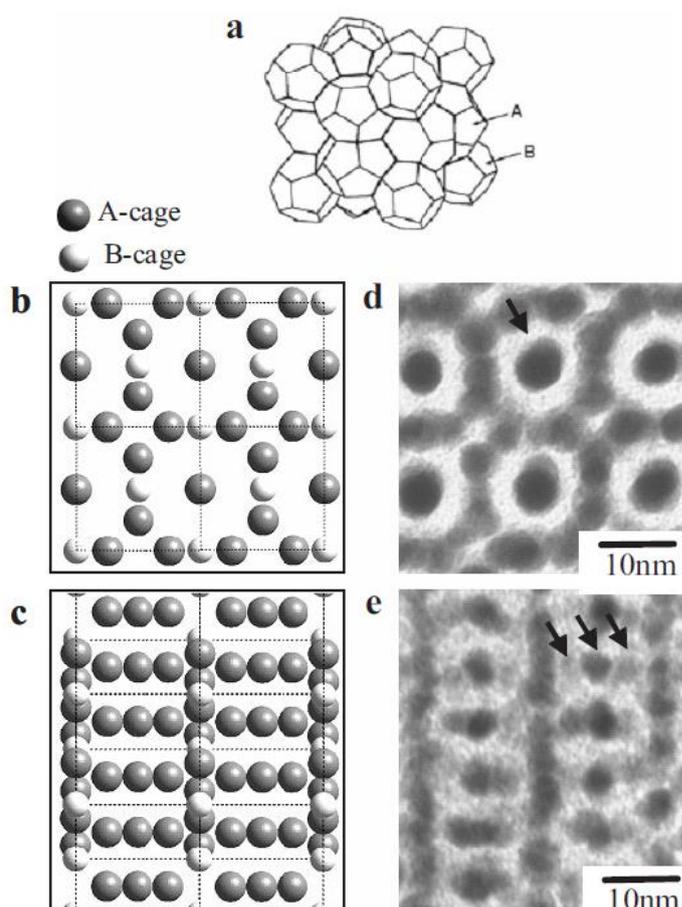


図 2-15. a. cubic ($Pm\bar{3}n$) の A-cage、B-cage 構造モデル図、b、c. [100]、[210] の A-cage、B-cage 構造モデル図、d. [100] の HETEM 像 (図中の矢印は Pt 粒子)、e. [210] の HETEM 像 (図中の矢印は深度の異なる Pt 粒子)

Pt 粒子を充填した MPS 薄膜の XRD パターンを図 2-16 に示す。図 2-16a から細孔周期が Pt 粒子充填前と同様に cubic 構造が維持されていることが確認でき、図 2-16b から Pt ナノ粒子の面心立方 (fcc) 111 と 200 に由来するブロードなピークが確認された。Pt の粒子径は Scherrer 式から 2.7 nm であると算出された。これは A-cage、B-cage の二つのケージ内 Pt 粒子の平均値であり、TEM 観察から大きい方の A-cage 内粒子が約 4 nm と見積もられた結果から考えると妥当である。

我々の知る限り、これは cubic メソポーラスシリカ薄膜細孔内における高規則性ナノ粒子合成の初めての例である¹⁰⁾。

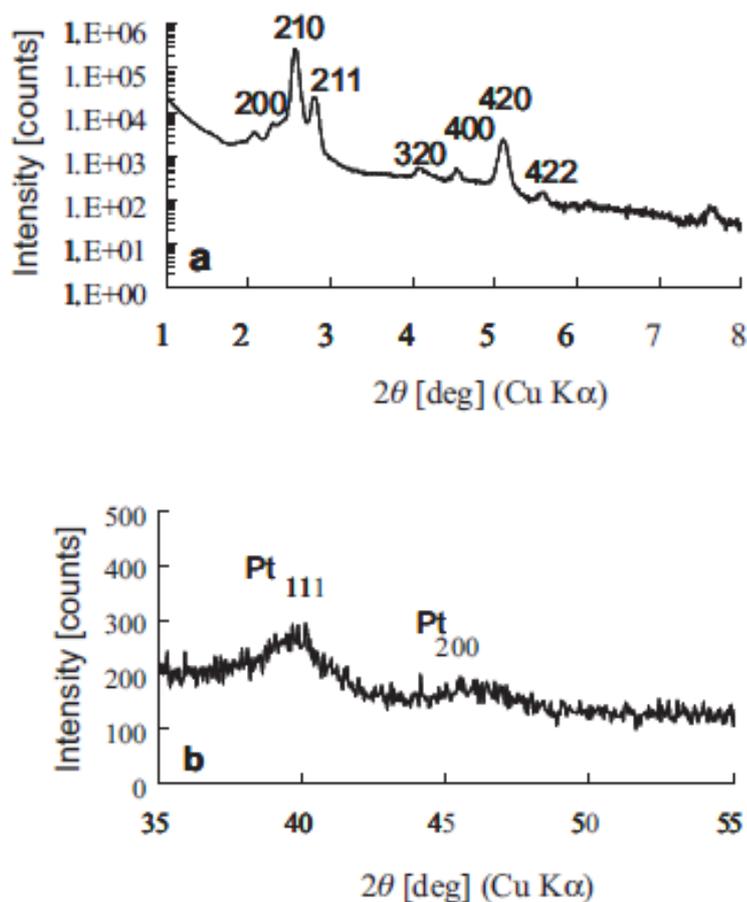


図 2-16. Pt 粒子含有 cubic (Pm-3n) MPS 薄膜の XRD パターン

a. 低角度領域、b. 中角度領域

図 2-17 は hexagonal 構造を持つ MPS 薄膜の細孔中に Pt が充填されたものの TEM 像である。これらは cubic 薄膜 (図 2-14) ほど Pt ナノ粒子の周期性が明確に確認できなかった。これは、Pt ナノ粒子を形成する間に MPS 薄膜の構造周期性が低くなったことが原因と推察する。

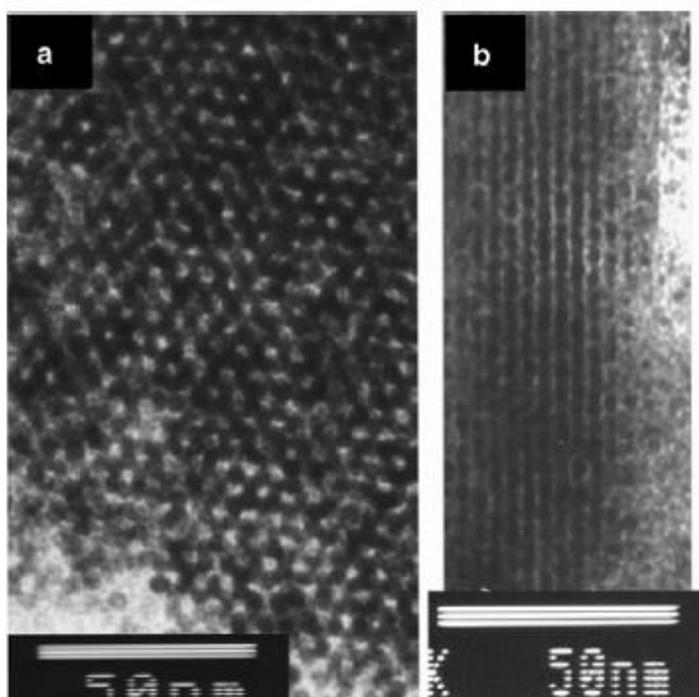


図 2-17. Pt 粒子含有 3d-hexagonal ($P6_3/mmc$) MPS 薄膜の HRTEM 像

a. [100]、b. [110]

以上の検討から、ODTMA/TMOS 混合比を最適化することによって MPS の細孔構造を作り分けることができ、TMOS を加水分解する際の HCl/TMOS の混合比を最適化し、ディップコートする際の湿度雰囲気を高くすることによって細孔周期性の高い MPS を合成できた¹¹⁾。また、MPS 薄膜の細孔内に Pt 粒子を広範囲・連続的に充填できることが確認され¹⁰⁾、MPS 薄膜の細孔は連続性があることがわかった。

2.3 MPS 薄膜へのアルキルフェニルスルホン基の修飾プロセスの検討

2.3.1 はじめに

アルキルフェニルスルホン基修飾 MPS 薄膜は、まず MPS 薄膜にアルキルフェニル基を修飾し、次にそのフェニル基にスルホン基を修飾する 2 段階を経て合成した。アルキルフェニル基の修飾は、これまでの検討において MPS 薄膜の細孔内へ有機修飾する場合に最適化しているシランカップリング剤を用いた方法で行った。

2.3.2 MPS 薄膜へのアルキルフェニルスルホン基の修飾プロセス

2.3.2.1 MCM-41 へのアルキルフェニル基含有シランカップリング剤の修飾

MPS 薄膜では NMR など各種分析に必要な量を基板からの掻き取りにより得ることは困難であるため、原材料として MPS 粉末である MCM-41 (豊田中研内製) を用いて合成を行った。細孔内のフェニルスルホン基の密度を変える目的で、アルキル鎖の長さが異なる 3 種類のアルキルフェニル基含有シランカップリング剤である phenylmethoxysilane (以降 C0 : 信越化学製、図 2-18a)、3-Phenylpropyltrimethoxysilane (以降 C3 : ナード研究所製、図 2-18b) および 5-Phenylpentyltrimethoxysilane (以降 C5 : ナード研究所製、図 2-18c) を用いた。修飾反応は、以下のように行った。MCM-41 0.36 g (6.0 mmol) を冷却管付きナス型フラスコ入れ、試薬特級トルエン 8.4 ml および C0、C3、C5 試薬を各 12.0 mmol を入れ、内容物を攪拌子を用いて攪拌しながら 115 °C × 20 h で加熱した。その後反応物をトルエンを用いてろ過洗浄を行い、室温真空乾燥した。合成した試料は、C0-MCM-41 のように記す。

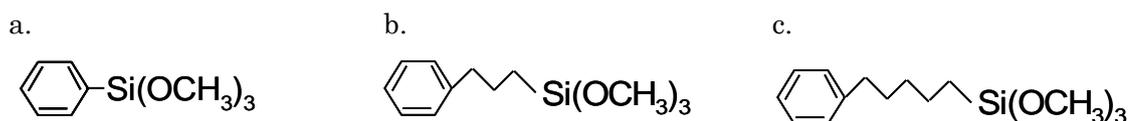


図 2-18. アルキルフェニル基含有シランカップリング剤 a. phenylmethoxysilane (C0)、
b. 3-Phenylpropyltrimethoxysilane (C3)、c. 5-Phenylpentyltrimethoxysilane (C5)

2.3.2.2 アルキルフェニル基修飾 MCM-41 のスルホン化

2.3.2.1で合成したアルキルフェニル基修飾MCM-41のベンゼン環にスルホン基を修飾するために、クロロスルホン酸 (図 2-19a) を用いた反応を検討した。反応機構としては、クロロスルホン酸が電子供与性を持つアルキルのついたフェニル基から電子を供与され、アルキルフェニルスルホン酸と塩酸が生成することが考えられる (図 2-19)。

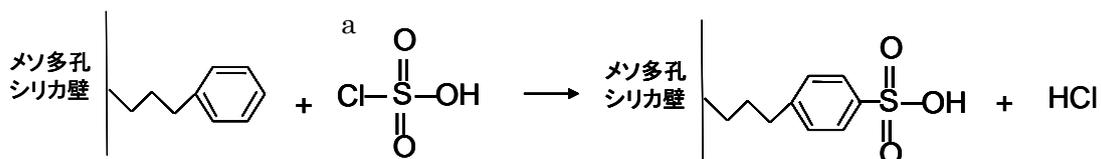


図 2-19. アルキルフェニル基修飾 MCM-41 のスルホン化反応

(a:クロロスルホン酸)

クロロスルホン酸は、刺激性(臭)、発煙性、および水との反応性が強く瞬時に塩酸と硫酸に分解する特性を持っているため、絶乾状態で反応を進めることが重要である。反応装置を図 2-20 に示す。200 ml ナス型フラスコに U 字管を取り付け、一方に冷却管、他方に活栓を取り付ける。冷却管には三方コックを取り付け Ar ガスを流し、排出ガス (HCl) は炭酸水素ナトリウム水溶液などのアルカリ溶液を通して中和することで排出した。反応装置内にはあらかじめアルゴンガスを流し、ヒートガンで加熱することによって極力水を飛ばした。2.3.2.1 で合成したアルキルフェニル基修飾 MCM-41 を 0.25 g、和光純薬製 1,2 ジクロロエタン 100 ml を粉体ロートを用いて U 字管から 200 ml ナスフラスコに入れ、和光純薬製クロロスルホン酸を 3 ml (50 mmol) 注射器で計りとり、U 字管から入れた。これをオイルバスで 50 °C×6 h 加熱攪拌し、空冷後 200 ml のヘキサンに混合し、OMNIPORE 製耐酸性フィルタ (Type JA、1.0 μm) で吸引ろ過した。その後、未反応のクロロスルホン酸を除去する目的で 1,2 ジクロロエタンを用いてろ過洗浄を行い、最後に水を用いてろ過洗浄を行った。試料は風乾を半日行い、室温真空乾燥を半日行った。合成した試料は、S-C0-MCM-41 のように記す。



図 2-20. クロロスルホン酸によるスルホン化のための反応装置

2.3.2.3 分析

合成した試料は、シランカップリング後およびスルホン基修飾後の MPS の細孔周期性を確認するために XRD を行い、MPS へのアルキルフェニルスルホン基の修飾を確認するために N_2 吸着特性、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR : Fourier transform infrared spectroscopy)、核磁気共鳴 (NMR : Nuclear Magnetic Resonance)、ラマン分光分析 (Raman spectroscopy) を測定した。

XRD は 2.2.2.3 に記載した条件と同様に測定した。

N_2 吸着特性は、ユアサイオニクス製 表面積・細孔分布測定装置 Nova3000e を用いて測定した。

FT-IR は、サーモニコレー・ジャパン株式会社製 Avatar 360 を用いて、ATR 法により試料の赤外線吸収特性を測定した。

NMR は、Bruker 製 AVANCE 400 を用いて測定した。 ^{29}Si NMR は、測定手法を DD-MAS、測定周波数を 79.5 MHz、パルスの繰り返し時間を 60 秒、積算回数を 480 回、

パルス幅を 3 μ sec、測定温度を室温、試料回転数を 5 KHz として測定した。 ^{13}C -NMR は、測定手法を CP-MAS、測定周波数を 100.6 MHz、パルスの繰り返し時間を 2 秒、積算回数を 9000 回、測定温度を室温、試料回転数を 5 KHz として測定した。

ラマン分光法による測定は、日本分光製レーザーラマン分光装置（NRS-3300）を用い、測定面積を 1 $\mu\text{m}\phi$ として行った。

2.3.2.4 結果

スルホン化前後のアルキルフェニル基修飾 MCM-41 の XRD 回折結果を図 2-21 に示す。

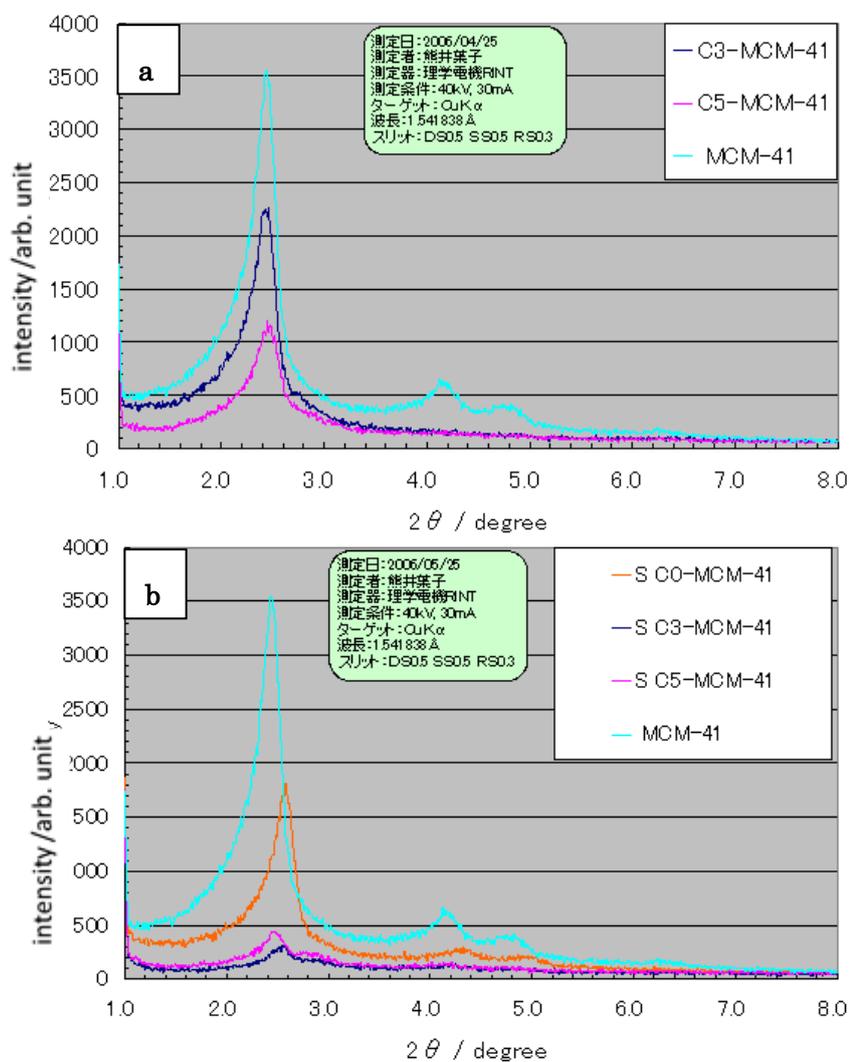


図 2-21. アルキルフェニル基修飾 MCM-41 の XRD パターン

a. スルホン基修飾前、b.スルホン基修飾後

これらの結果から、全ての修飾試料に $2\theta = \text{約 } 2.5^\circ$ の位置に MCM-41 の 2d-hexagonal 構造 001 に由来するピークを確認することができ、カップリング反応後もスルホン化反応後も細孔構造を保っていることがわかった。アルキル鎖のより長いアルキルフェニル基を修飾することで、ピーク強度が弱くなった。この原因は、細孔内に充填される分子がより大きくなることで細孔内の電子密度が上がり、細孔壁との電子密度差がなくなることから X 線の回折強度が低下したためと考える。特に、スルホン化後 (図 2-21b) ではピーク強度が大きく低下したが、これはスルホン基によってさらに細孔内の充填密度が高くなったことが原因と考える。なお、C0-MCM-41 に関しては XRD 測定前にスルホン化合成に使用してしまい、未計測である。

試料の N_2 吸着特性を調べるために、スルホン化前後のアルキルフェニル基修飾 MCM-41 の N_2 吸着測定結果を図 2-22 に示す。吸着等温線は、細孔のサイズでその形状が異なりメソ細孔 (2 ~ 50 nm) が存在する場合は毛管凝縮により急に吸着量が増大する。図中の C3-MCM-41、C5-MCM-41、S-C3-MCM-41、S-C5-MCM-41 の形状はメソ細孔の存在を示している。図 2-22a の結果は、修飾するアルキルフェニル基のアルキル鎖長が長くなるほど N_2 吸着量が減少していることを示しており、これは鎖長が長くなるほど細孔中心部の空隙が減少したことが原因と考える。図 2-22b から、S-C3 および S-C5-MCM-41 は C3 および C5-MCM-41 と比べてさらに N_2 吸着量が減少し、スルホン基によって細孔充填率が高くなっていることが推察される。しかし、S-C0-MCM-41 は基材である MCM-41 よりも N_2 吸着量が増加している。この理由は、先述の XRD による S-C0-MCM-41 にも細孔周期が存在しそれが元の MCM-41 と大きなズレが無かった結果から、S-C0-MCM-41 は MCM-41 と同等の周期の細孔壁を持つが、細孔壁が溶解して薄くなり細孔内容積が大きくなったことが推察される。S-C0-MCM-41 のみに細孔壁溶出がみられた原因は、後述の IR および NMR の結果とあわせて考察する。

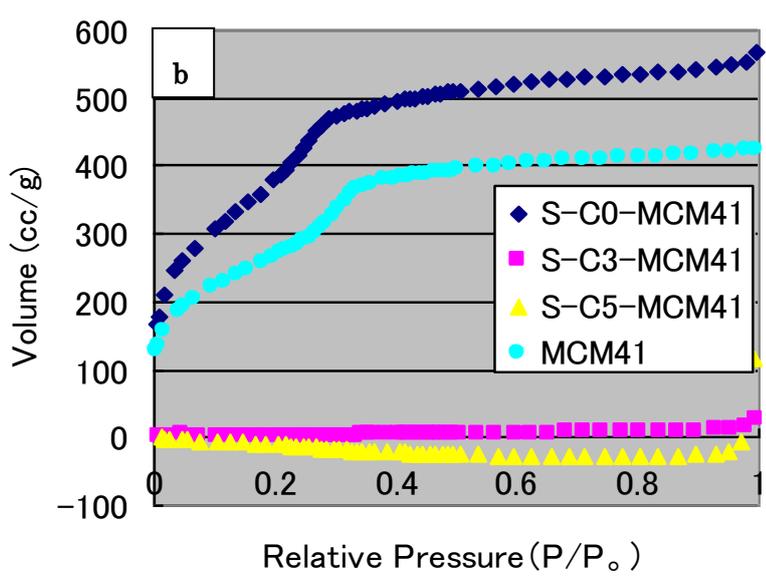
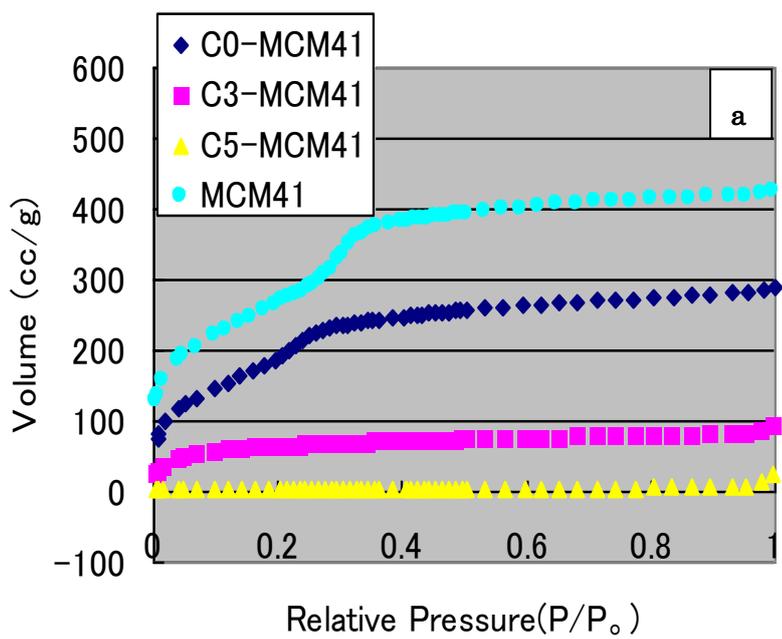


図 2-22. アルキルフェニル基修飾 MCM-41 の N₂ 吸着測定結果
 a. スルホン基修飾前、b.スルホン基修飾後

試料の修飾物を調べるために、MCM-41、スルホン化前後のアルキルフェニル基修飾 MCM-41 の IR 測定結果およびスルホン化前後の試料の両者間の差スペクトル、比較として用いた p-Toluenesulfonic acid のスペクトルを図 2-23 に示す。

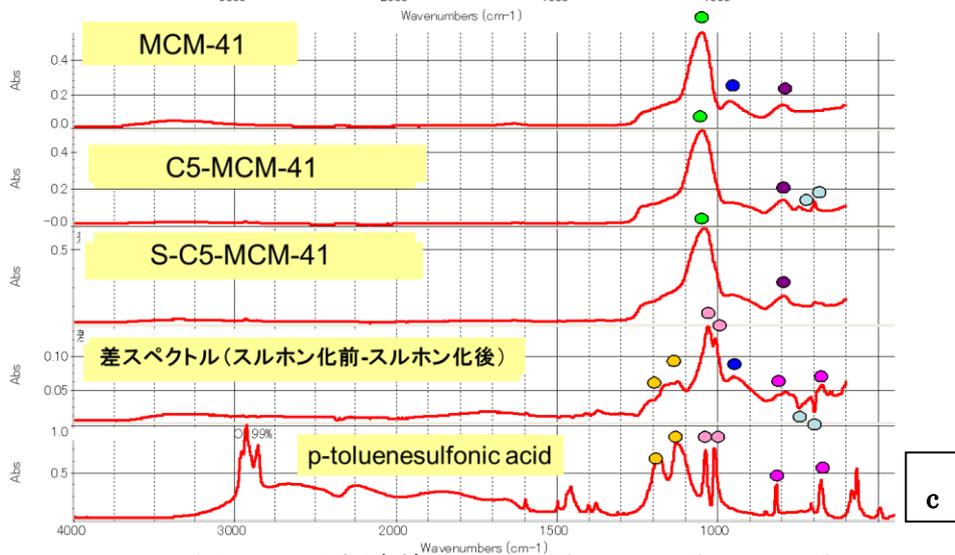
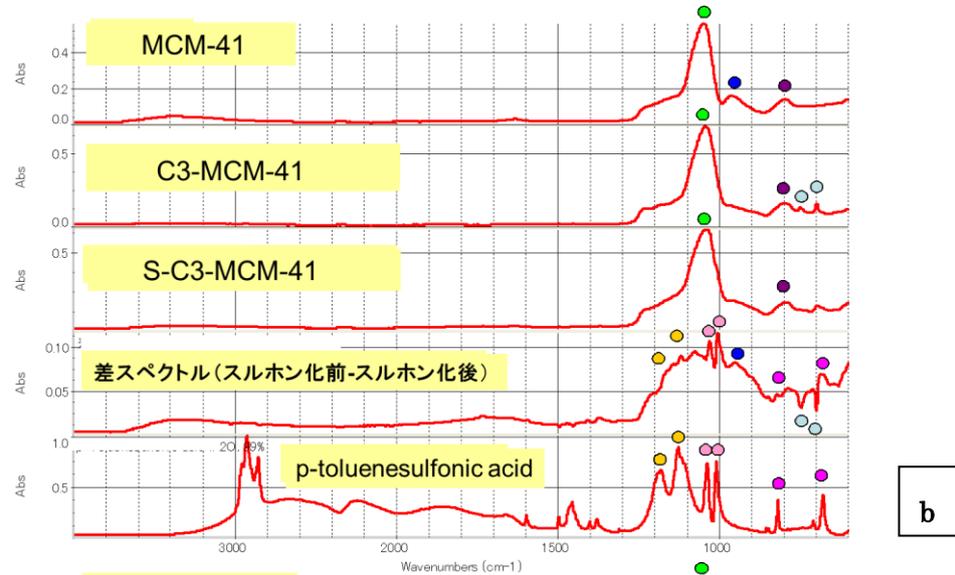
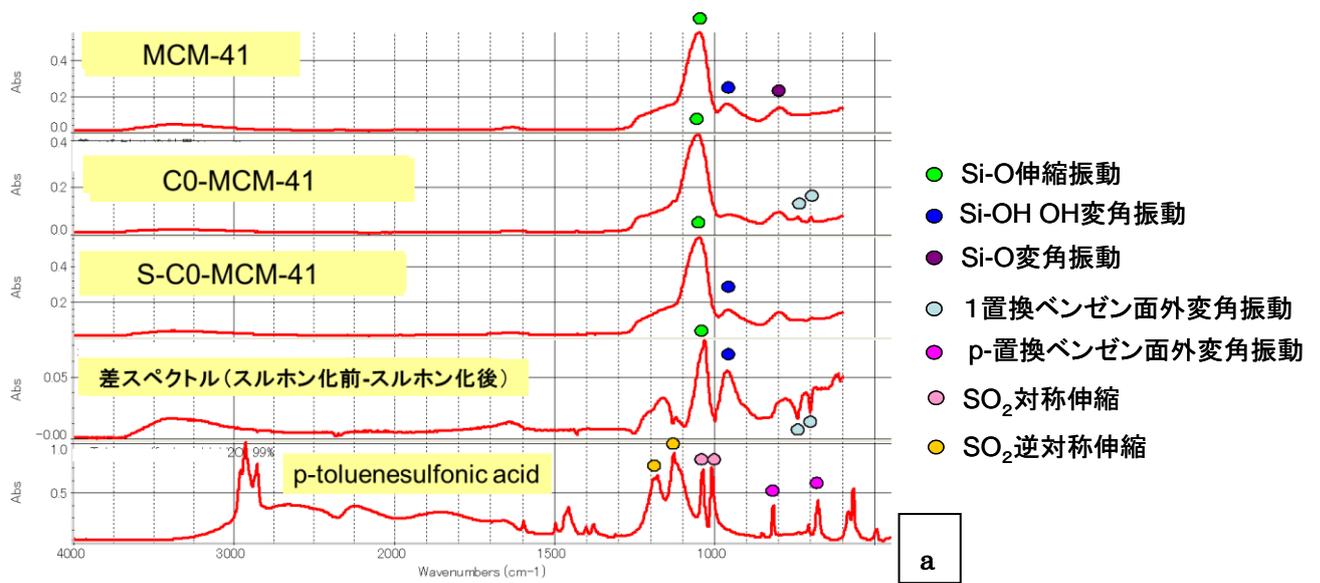


図 2-23. IR 測定結果 a. C0 系、b. C3 系、c. C5 系

これらの結果から図中に示したように、アルキル鎖長に係わらずスルホン化前のアルキルフェニル基修飾 MCM-41 には 1 置換ベンゼン環の面外変角振動が検出され、アルキルフェニル基が修飾できていることが確認できた。また、スルホン化後の試料は全てのアルキル鎖長試料において 1 置換ベンゼン環の面外変角振動が消失し、S-C0-MCM-41 の場合は Si-O の伸縮振動および Si-OH の変角振動が S-C3 および S-C5-MCM-41 と比べて強く検出され、S-C3 および S-C5-MCM-41 からは P 位置換のベンゼン環の面外変角振動が検出された。以上のことから、C0 の場合はスルホン化を行うことで修飾したアルキルフェニル基が脱離し、その結果 MCM-41 細孔表面に Si-OH 基が多く生成したことが推測される。先述の N₂ 吸着の結果において、スルホン化を行うことによって基材である MCM-41 よりも細孔が大きくなったことを考察すると、アルキルフェニル基の脱離のみならず細孔壁の溶出も発生したことが推察される。S-C3 および S-C5-MCM-41 は P 位にスルホン基が修飾されたアルキルフェニル基が生成したことが推測される。

試料のシランカップリング状態、およびスルホン基の修飾位置を調べるためにスルホン化前後のアルキルフェニル基修飾 MCM-41 の ²⁹Si-NMR を測定した結果を図 2-24 に示す。²⁹Si-NMR は検出されるピーク位置によって Si の化学環境が判別できる。まずは Si に結合した O の数によって M (1 個)、D (2 個)、T (3 個)、Q (4 個) と分類され、さらにその中でもその O に Si が結合している数により例えば Q1~Q4 と分類される。C0 の場合はスルホン化前後に係わらず、C3 および C5 と比べて T サイトがほとんど見られなかった。これは、Si に 3 つの O と 1 つの他元素を持つシランカップリング剤の修飾量は非常に少ないことを示している。C0 の場合は電子吸引性のスルホン基がベンゼン環を介して細孔壁に修飾されているため細孔壁のシリカから電子を引っ張ることで離脱し、C3 および C5 の場合はベンゼン環と細孔壁の間に電子供与性のアルキル基があるため電子バランスが取れて細孔壁から離脱しなかったことが原因と考えられる。先述の N₂ 吸着の結果において基材である MCM-41 よりも細孔が大きくなっていたが、これは、C0 の場合のみアルキルフェニル基が修飾できずに細孔表面が露わになっていることからスルホン化の際に発生する HCl(図 2-19 参照) が C0 の場合のみシリカ細孔表面に接触し、シリカが加水分解されて溶出して

細孔壁が大きくなったと推察する。また、C3 および C5 の場合は、スルホン化前は T サイト中 T_1 、 T_2 がメインであったのに対してスルホン化後は T_2 、 T_3 がメインとなった。これは、スルホン化を行う際に発生する HCl が触媒になって、カップリング反応（脱水縮合）が促進されたためと推察する。

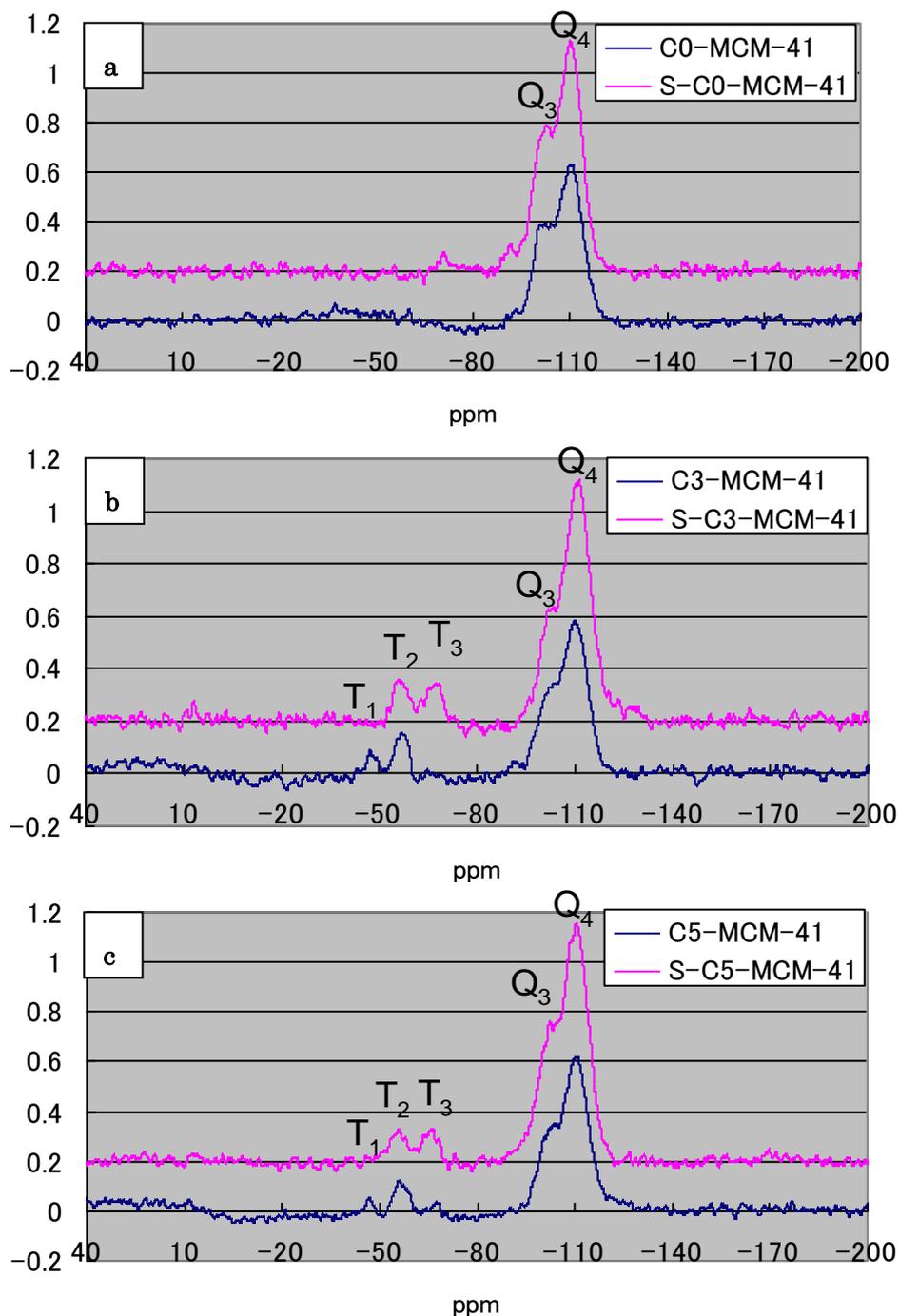


図 2-24. スルホン化前後の ^{29}Si -NMR 測定結果 a. C0 系、b. C3 系、c. C5 系

スルホン化前のアルキルフェニル基修飾 MCM-41 の ^{13}C -NMR 測定結果を図 2-25 に示す。
 また、修飾物と比較的類似した分子（図の横に表記）とその分子中 C の ppm の見積もり値
 を図中に記す。

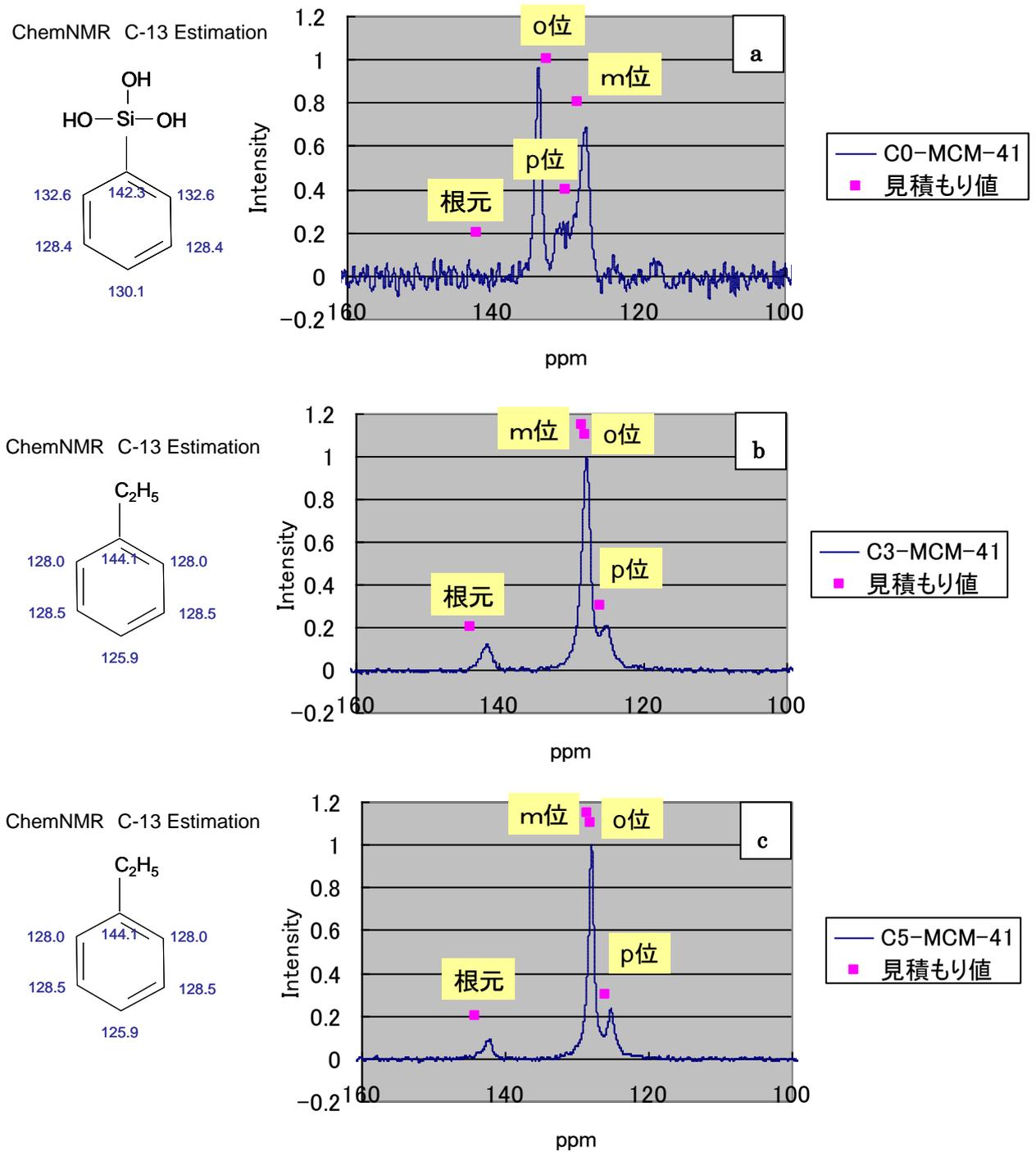


図 2-25. ^{13}C -NMR 測定結果 a. C0-MCM-41、b. C3-MCM-41、c. C5-MCM-41

図 2-25 の結果から、測定値と見積もり値がほぼ同じ位置に存在し、o, m 位と p, 根元位の面積比が約 2 : 1 と修飾物のベンゼン環に適した値が検出された。この結果および²⁹Si-NMR の結果から、MCM-41 にベンゼン環が壊れることなく修飾できていることが確認できた。ただし、波形の粗さから C0-MCM-41 のベンゼン環修飾量は微量であることが推察される。

次に、スルホン化後のアルキルフェニル基修飾 MCM-41 の¹³C-NMR 測定結果およびエチルベンゼンの p 位、o 位、m 位に-SO₂NH₂ 基 (-SO₂H の類似物：参考値とする) が置換した場合の C の ppm 見積もり値を図 2-26 に示す。図 2-26a の結果からは、図 2-26b、c と異なりピークは観測されず、このことから C0 の場合はスルホン化工程を経ることによって修飾物が脱離したと考えられる。理由は先述のとおりである。また、C3 および C5 に修飾したアルキルフェニル基のベンゼン環がスルホン化された位置を確認するために、図 2-26b, c 中には、エチルベンゼンの p 位、o 位、m 位に-SO₂NH₂ 基 (-SO₂H の類似物：参考値とする) が置換した場合のピーク位置を点で示す。o 位、m 位に-SO₂NH₂ 基が修飾された場合は、ベンゼン環の C が 6 種類の異なる位置で同等の面積のピークが検出され、p 位に修飾された場合は、ベンゼン環にエチル基が付いた根元の箇所および-SO₂NH₂ 基が置換した箇所が 1 箇所ずつと、根元を基準に o, m 位が各 2 箇所ずつの計 4 種類の異なる位置で面積比が 1 : 2 で検出される。以上のことを鑑みると、図 2-26b, c の結果からスルホン基はアルキルフェニル基のベンゼン環の p 位に修飾されたことが推測される。これは、IR の結果とも一致した。

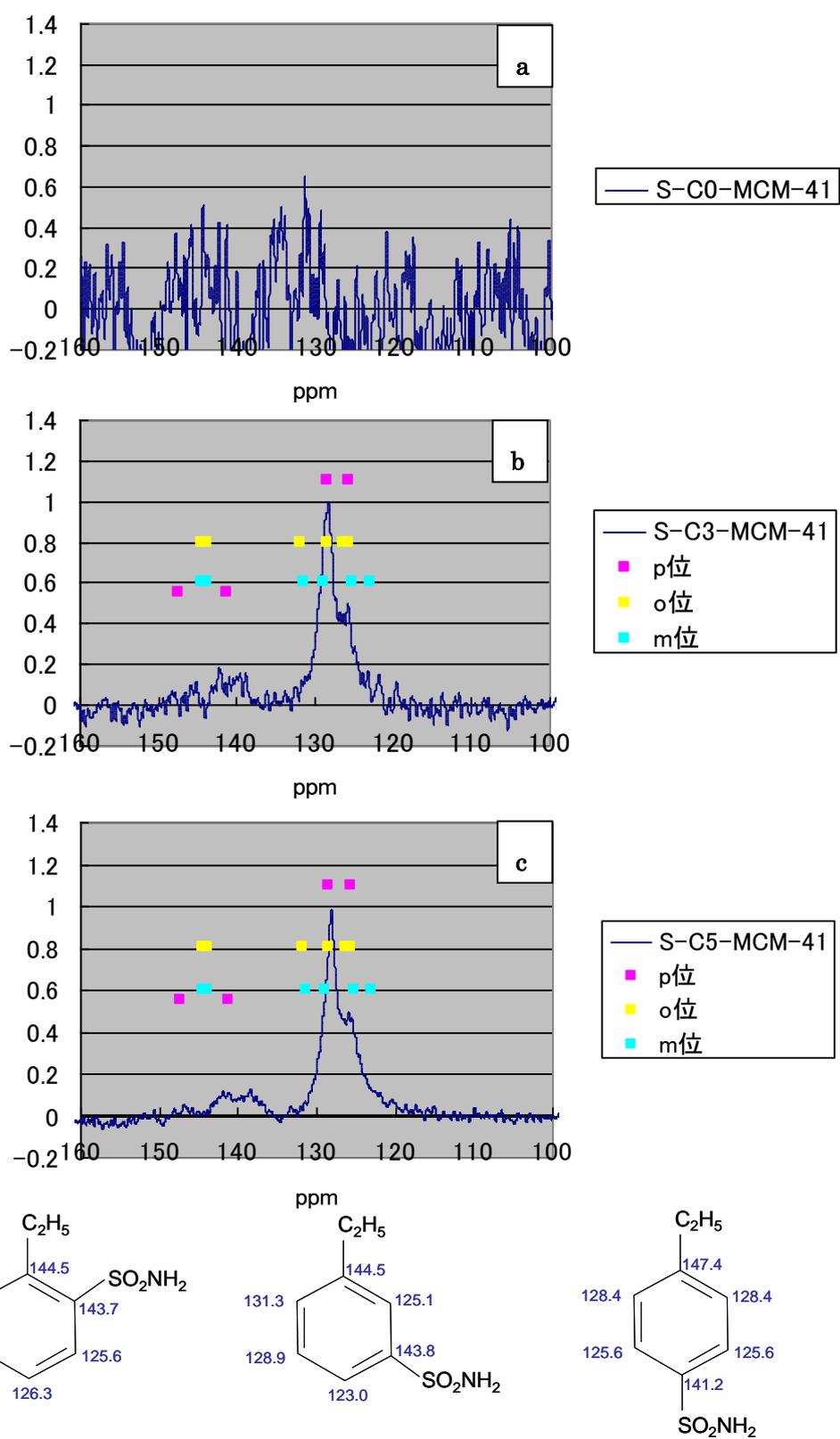


図 2-26. ^{13}C -NMR 測定結果 a. S-C0-MCM-41、b. S-C3-MCM-41、c. S-C5-MCM-41、

およびエチルベンゼンの p 位、o 位、m 位に $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 基が修飾した場合の見積もり値

また、C3 および C5 のスルホン化前後の ^{13}C -NMR の広域測定結果を図 2-27 に示す。図の左に修飾したアルキルフェニル基とそのアルキル鎖を形成する炭素の番号を記した。図中に記したピークの番号は、その番号に対応する。C3 および C5 は、スルホン化前後ともにアルキル鎖の存在が確認できた。また、両者とも $-\text{OCH}_3$ 基はスルホン化前には存在し、スルホン化後には消失していた。この結果から、スルホン化工程を経ることによって、細孔壁に未縮合であった修飾基の $-\text{OCH}_3$ 基が加水分解脱水縮合でき修飾が強固になったと考察する。これは、 ^{29}Si -NMR の結果とも一致する。なお、S-C3-MCM-41 に観測された $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 基は、試料管洗浄に用いた EtOH が残存していたことが原因だと推察する。

なお、スルホン化後の試料を測定した結果、蛍光が強く発光したためスルホン基の同定が不可能であった。

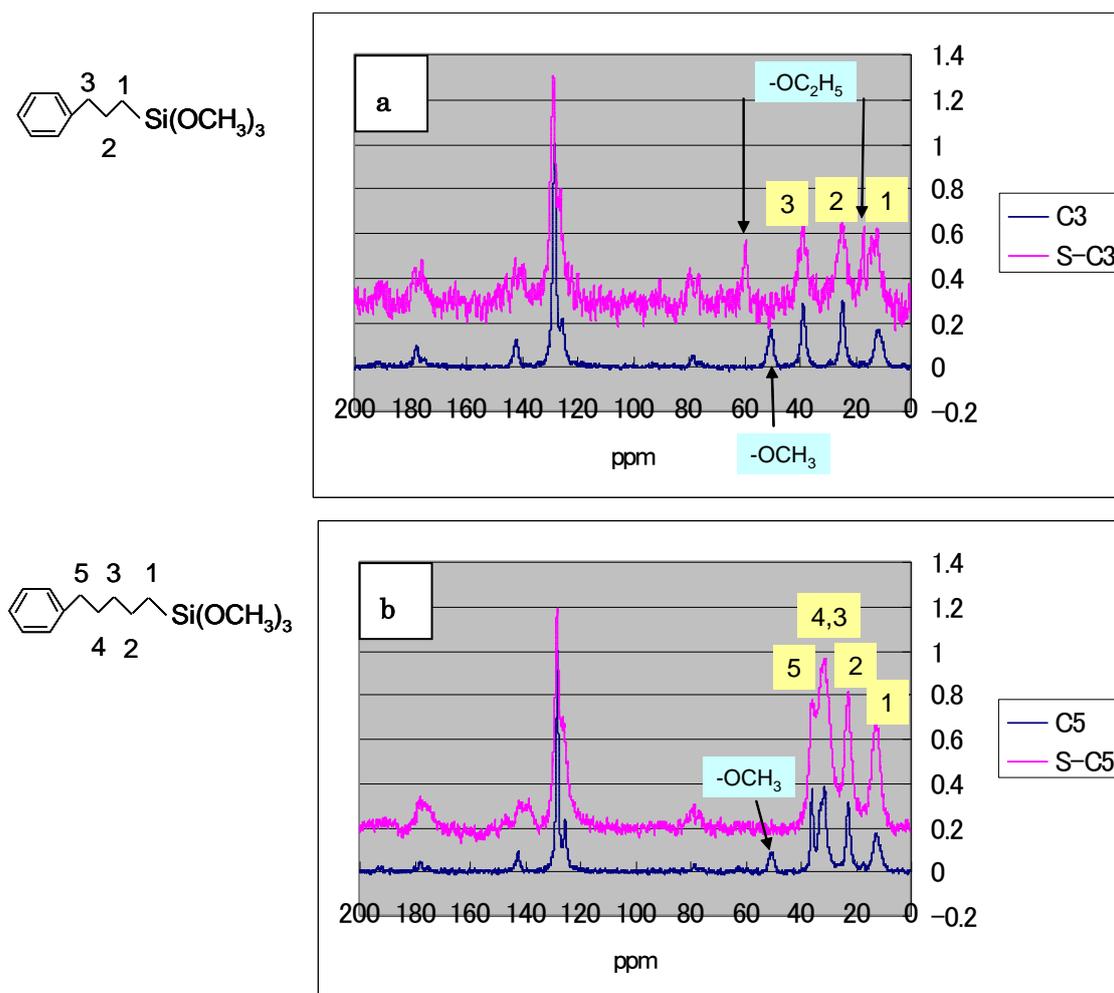


図 2-27. スルホン基修飾前後 MCM-41 の ^{13}C -NMR 測定結果 a. C3 系、b. C5 系

試料へのスルホン基修飾の確認を行うためにラマン分光分析を実施したが、蛍光が強く発光したため同定が不可能であった。

以上の分析結果をまとめると、アルキルフェニル基修飾 MCM-41 のベンゼン環にクロロスルホン酸を用いてスルホン化を試みたところ、IR および NMR の結果からアルキルフェニル基のベンゼン環の p 位がスルホン化されたことが確認できた。また、スルホン化工程を経ることによって、アルキルフェニル基の細孔壁への結合（シランカップリング）が促進されていることが NMR の結果より明らかになった。

2.3.3 アルキルフェニルスルホン基修飾 MPS の耐水性・耐熱性評価

2.3.3.1 実験

合成したアルキルフェニルスルホン基修飾 MPS に対して、FC 電解質膜として必要な耐水性および耐熱性を評価した。

耐水性試験は、以下に示す常温および高温における 2 条件に S-C3-MCM-41、S-C5-MCM-41 を曝すことで行った。

常温耐水条件は、0.5 g の S-C3-MCM-41、S-C5-MCM-41 に対して常温でイオン交換水によるろ過洗浄を、MILLIPORE 製耐酸性メンブレンフィルター 1.0 μm JA の上でイオン交換水 200 cc を用いて行うものとした。

高温耐水条件は、同試料 0.5 g に対して沸騰イオン交換水 100 cc 中で 1h 攪拌という工程を、水を換えて 2 回繰り返す（2 回目のイオン交換水は Fresh イオン交換水と同じ pH であることを確認した）、上記フィルターでろ過するものとした。

試料の耐水性を確認するために、耐水試験前後の試料の N_2 吸着特性を測定することで MCM-41 細孔内の修飾基保持性を調べた。

また耐熱性を評価するために、S-C3-MCM-41 および S-C5-MCM-41 に対して熱重量分析 (TG: Thermogravimetric Analysis) および発生気体分析-質量分析 (EGA-MS: Evolved Gas Analysis- Mass Spectrometry) を行った。

N_2 吸着特性は、2.3.2.3 と同様に測定し、試料の前処条件は、試料中の有機物を分解せず

に吸着水を除去する目的で真空下 50 °C × 3 h とした。

TG は、RIGAKU 製 熱重量分析装置 Thermo plus TG8120 を用いて、air を 0.5 l/min 流し、室温から 1,000 °C まで昇温速度 2 °C/min とし測定を行った。また、S-C5-MCM-41 のろ過洗浄品においては上述の air を N₂ に変えた条件でも測定を行った。

EGA-MS は、EGA にフロンティア・ラボ製ダブルショットパイロライザーPY-2020D を、MS に日本電子製 Automass Sun を用いて、He ガス雰囲気、55 °C から 700 °C まで昇温速度 20 °C/min とし測定を行った。

2.3.3.2 結果

常温耐水条件、高温耐水条件に曝した S-C3-MCM-41 および S-C5-MCM-41 に対して N₂ 吸着等温線測定を行った結果を図 2-28 に示す。

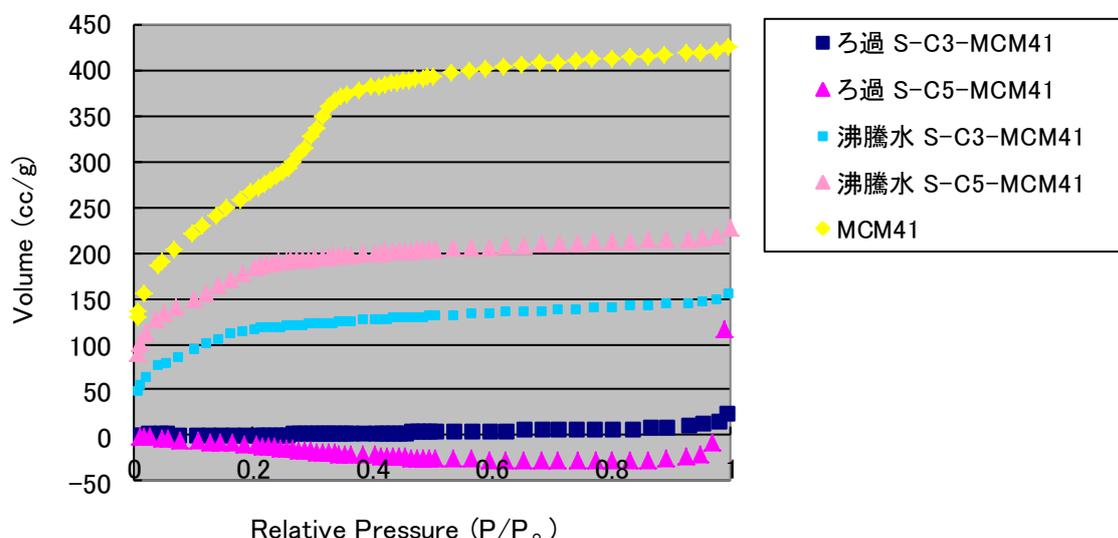


図 2-28. 耐水試験後のアルキルフェニルスルホン基修飾 MCM-41 の N₂ 吸着等温線

この結果から、MCM-41 は P/P_0 (相対圧 : 吸着平衡圧 / 飽和蒸気圧) = 1 で 400 cc/g の N₂ を吸着することがわかった。これに対し、ろ過洗浄試料はアルキル鎖長に係らず圧力が上昇してもほとんど N₂ を吸着しなかった ($P/P_0=1$ で約 0 cc/g)。このことから、細孔内がアルキルフェニルスルホン基で満たされていると推測された。これに対し、沸騰水中で

攪拌した試料は $P/P_0 = 1$ で 150~200 cc/g を示した。このことから、試料を沸騰水中で攪拌することによって体積換算で半量程度のアシルフェニルスルホン基が脱離したことが推察された。以上の結果から、アシルフェニルスルホン基修飾 MCM-41 はアシル鎖長に係わらず常温耐水条件対しては耐久性があるが、高温耐水条件に対しては耐久性が低いことがわかった。沸騰水によって修飾基が加水分解されて細孔壁から脱離したことが推察される。

試料の耐熱性を調べるために、常温耐水条件に曝した S-C3-MCM-41、S-C5-MCM-41 および比較として同条件に曝した MCM-41、C3-MCM-41、C5-MCM-41 の TG を air 雰囲気下で測定した結果を図 2-29 に示す。

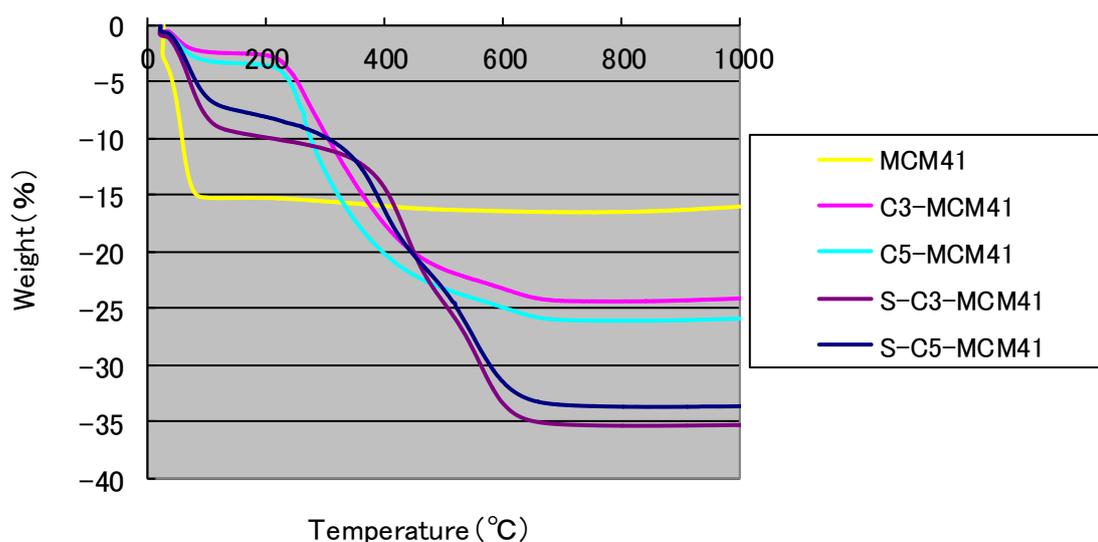


図 2-29. air 雰囲気下における TG 測定結果

基材である MCM-41 は約 100 °C まで重量減少が見られ、それ以上の温度では重量変化は観測されなかった。100 °C までの重量減少は吸着水の脱離によると推察され、MCM-41 は 1000 °C までの温度に安定な材料であることが確認された。C3-MCM-41 および C5-MCM-41 の約 100 °C までの重量減少は数 wt % であり、MCM-41 の重量減少が約 15 wt % であったのに対して少なかった。これは、アシルフェニル基修飾によって体積あた

りの重量が増加したことのほかに、細孔表面がアルキルフェニル基で修飾されて細孔表面が疎水性になり水を吸着し難くなったことが原因と考える。また約 220～600 °Cでの重量減少は、約 25 wt%観測された。これは、加熱によるアルキルフェニル基の分解と推察する。S-C3-MCM-41 および S-C5-MCM-41 の 100 °Cまでの吸着水に起因すると推察される重量減少は、C3-MCM-41 および C5-MCM-41 と比較すると約 3 倍多い。これはスルホン基が修飾されることで、細孔内が親水性になり吸着水の量が増加したことが原因と推察する。また重量減少は、約 120～400 °Cで数 wt%、約 400～600 °Cで約 25 wt%測定された。これら温度範囲で分解した物質については、次項の EGA-MS の結果から考察する。しかし S-C3-MCM-41 および S-C5-MCM-41 は、アルキル鎖長に係わらず約 120 °Cから重量減少が見られたことから、120 °C以上の温度領域における耐熱性は低いことがわかった。

常温耐水条件に曝した C3-MCM-41、C5-MCM-41 および S-C3-MCM-41、S-C5-MCM-41 の4点に関し EGA-MS を測定した結果を図 2-30a-d に示す。その結果、C3-MCM-41 および C5-MCM-41 は、約 400～650 °Cの範囲でフェニル基含有物質が検出された。前述の TG においては約 220～600 °Cの範囲で重量減少が見られ、EGA-MS の温度範囲よりも低温であった。温度不一致の理由は、TG は O₂が存在する Air 雰囲気、EGA-MS は O₂不在の He 雰囲気での測定のため、TG では酸化反応が起こり、重量減少開始温度が低温側になったと推察する。S-C3-MCM-41、S-C5-MCM-41 は、アルキル鎖長に係わらず約 120～700 °Cで SO₂が、約 400～620 °Cでフェニル基含有物質が検出された。このことから、TG において計測された約 120 °Cからの重量減少は、スルホン基由来と推察する。

C:3

メソト: 検電550 4.6×10⁻² C3 27 μg EGA

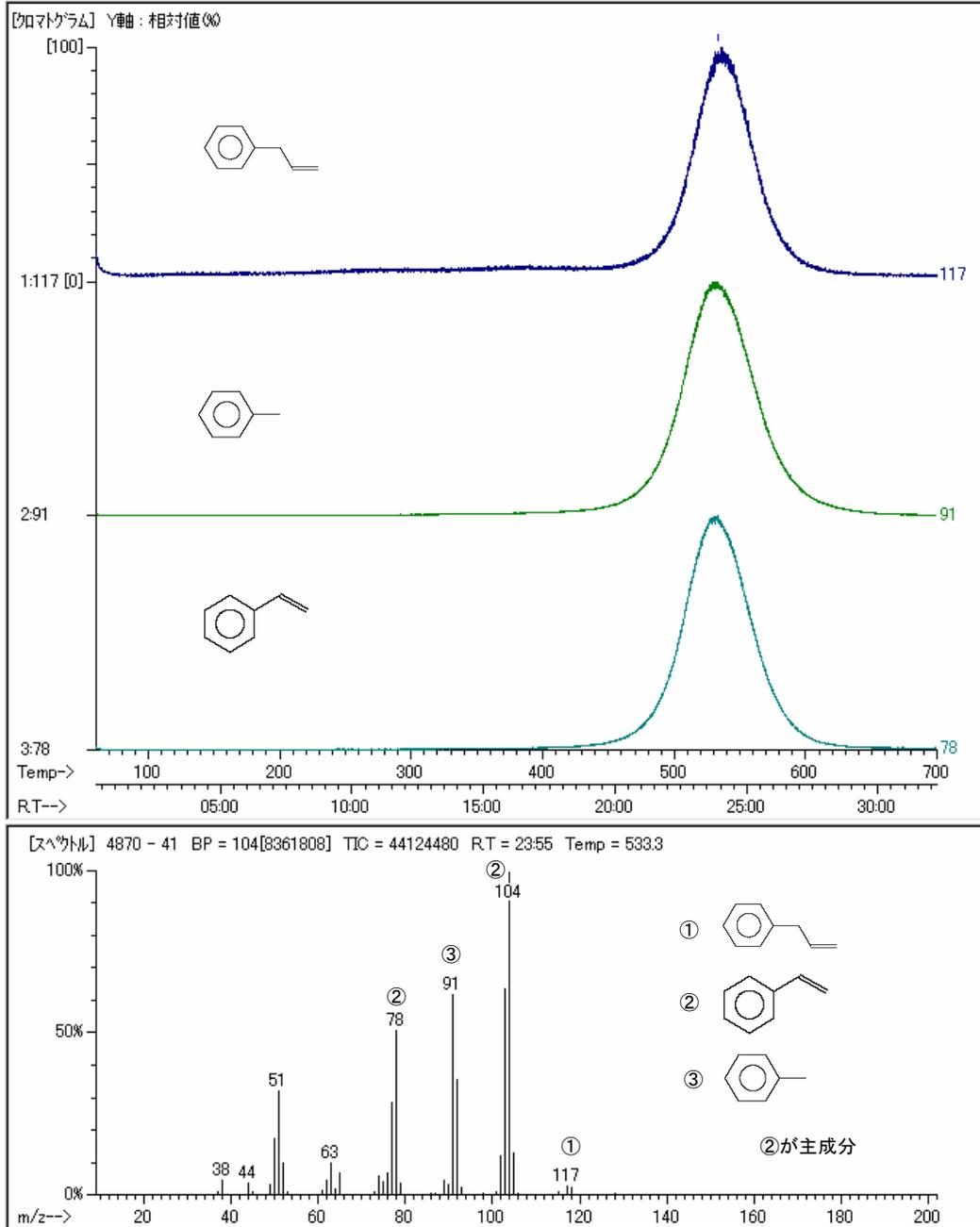


図 2-30a. C3-MCM4 の EGA-MS 測定結果

C:5

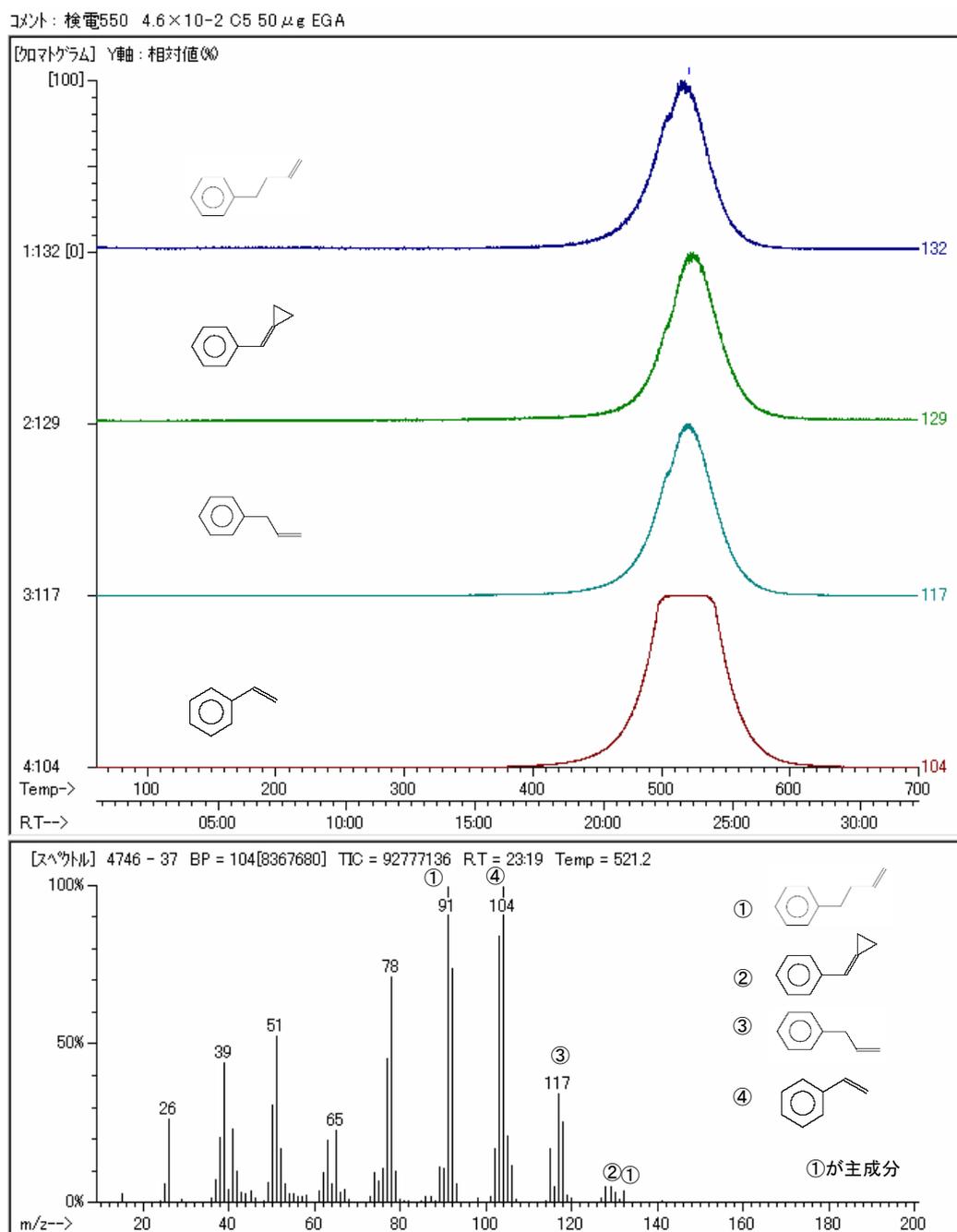


図 2-30b. C5-MCM4 の EGA-MS 測定結果

S C:3

コメント: 検電550 4.6×10⁻² C3S 28 μg EGA

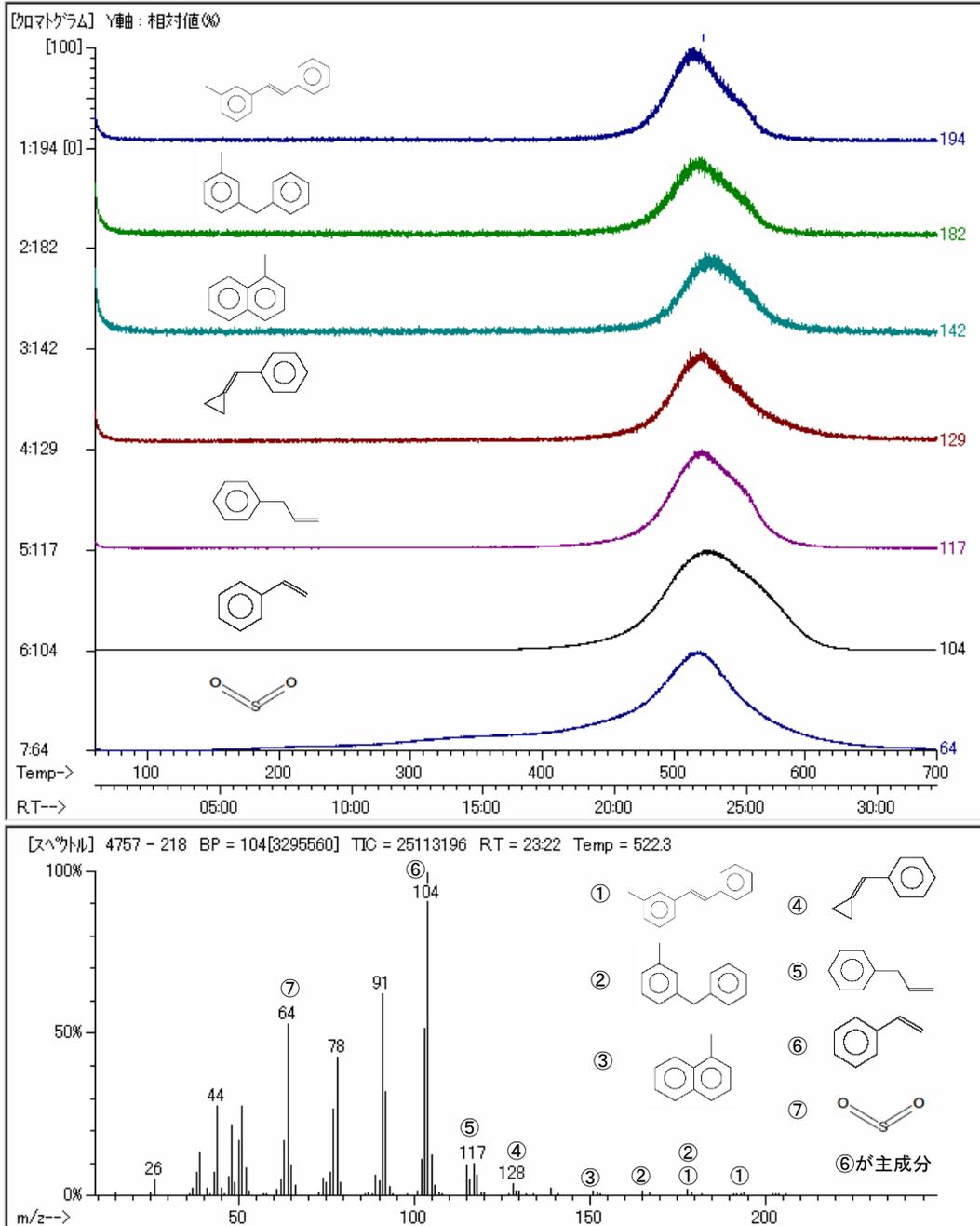
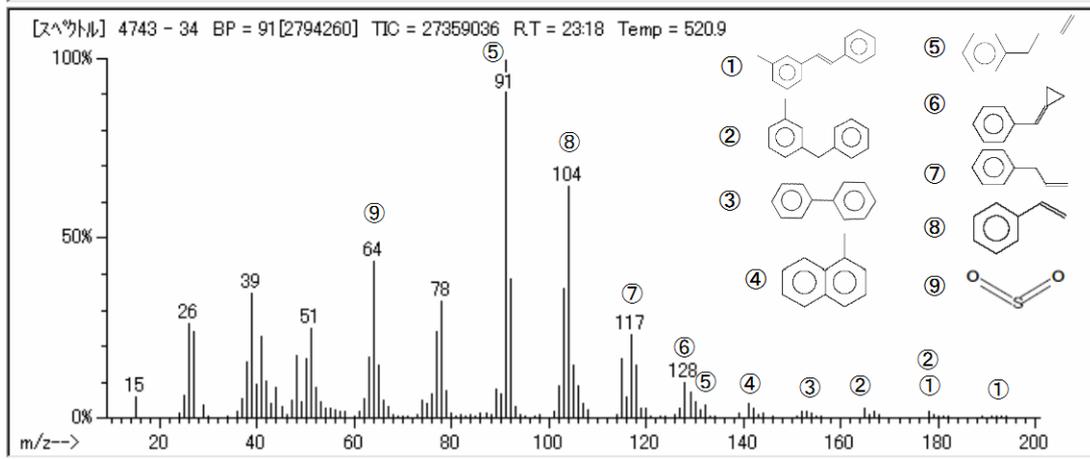
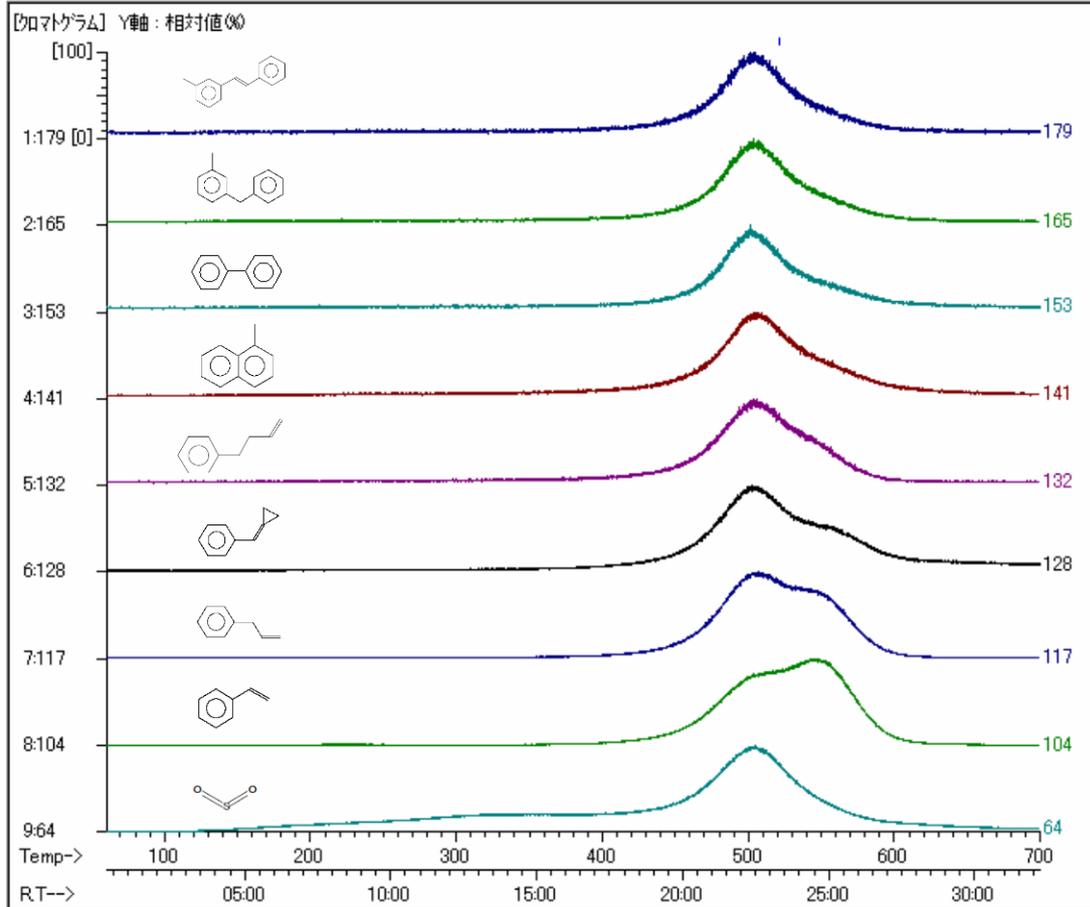


図 2-30c. S-C3-MCM4 の EGA-MS 測定結果

S C:5

コメント: 検電550 4.6×10⁻² C5S 28 μg EGA



⑤が主成分

図 2-30d. S-C5-MCM4 の EGA-MS 測定結果

図 2-31 に S-C5-MCM-41 の air および N₂ 雰囲気における TG 測定結果を示す。この結果から、約 120 °C からの重量減少つまり SO₂ の脱離は雰囲気中の O₂ の有/無 (air/N₂) に係わらず始まることがわかった。しかし、その後の重量減少つまりフェニル基含有物質の脱離は酸素が有る場合により低温で始まることがわかり、このことは前述の TG と EGA-MS の温度領域が異なる理由を考察した内容と合致した。

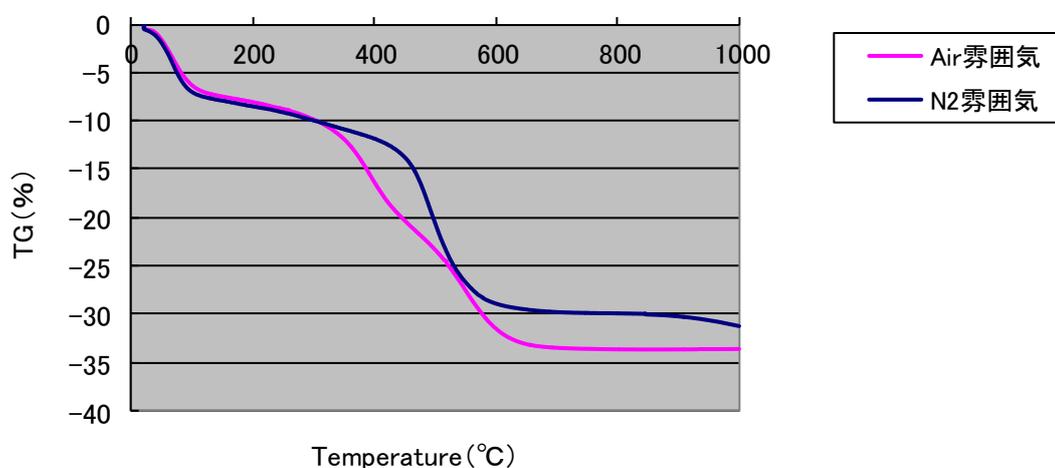


図 2-31. S-C5-MCM-41 の air 、 N₂ 雰囲気における TG 測定結果

以上の結果から、アルキルフェニルスルホン基修飾 MCM-41 の耐水性に関しては、修飾物は室温でろ過洗浄する程度では脱離しないが沸騰水で 2 h 攪拌することで脱離することがわかった。また耐熱性に関しては、約 120 °C 程度からスルホン基が脱離することがわかった。つまり、本材料は 120 °C 以下、沸騰水が触れない条件での使用が好ましいことがわかった。

2.3.4. アルキルフェニルスルホン基修飾 MPS の合成・耐久性の再現実験、修飾基結合度の向上検討およびプロトン伝導度評価

2.3.2 で検討した MPS へのアルキルフェニルスルホン基修飾、および 2.3.3 で検討したアルキルフェニルスルホン基修飾 MPS の耐水性・耐熱性の再現性を確認するために、また、より耐久性の高い材料でプロトン伝導度を測定するために、これまで検討に用いた MCM-41 よりもシリカ壁の縮合度が高い FSM22 (太陽化学製 Lot.411290) を用いて修飾および耐水性・耐熱性の評価を行い、プロトン伝導度の測定を行った。シリカ壁の縮合度の差はシリカ源に依存し、MCM-41 の場合は低分子の TMOS を、FSM22 の場合は高分子の層状シリケートを用いることから後者の縮合度が高い¹²⁾。

2.3.4.1 FSM22 へのアルキルフェニル基含有シランカップリング剤の修飾

MPS として FSM22 を大気中で 550 °C × 6 h 焼成 (昇温速度 : 225 °C/h) したものをを用い、2.3.2.1 に記載のアルキルフェニル基含有シランカップリング剤 C3 および C5 を用いて修飾反応を同様に行った。FSM22 2g (33.4 mmol) を冷却管付きナス型フラスコ入れ、試薬特級トルエン 140 ml および C3、C5 試薬を各 66.8 mmol 入れ、攪拌子で攪拌しながら 115 °C × 20 h で加熱した。その後反応物はトルエンを用いてろ過洗浄し、室温真空乾燥した。以降、合成した材料を C3-FSM22 のように示す。

2.3.4.2 アルキルフェニル基修飾 FSM22 のスルホン化

2.3.4.1 で合成した C3-FSM22 および C5-FSM22 のベンゼン環にスルホン基を修飾するために、クロロスルホン酸を用いた反応を 2.3.2.2 と同様に行った。C3-FSM22 および C5-FSM22 約 0.5 g、和光純薬製 1,2 ジクロロエタン 100 ml、および和光純薬製クロロスルホン酸 3 ml (約 50 mmol) を 200 ml ナスフラスコに入れた。これをオイルバスで 50 °C × 6 h 加熱攪拌し、空冷後約 200 ml のヘキサンに混合し、OMNIPORE 製耐酸性フィルタ (Type JA、1.0µm) を用いて吸引ろ過した。その後、未反応のクロロスルホン酸を除去する目的で 1,2 ジクロロエタン 100 ml を用いてろ過洗浄を行い、最後にイオン交換水 100 ml

を用いてろ過洗浄した。試料は風乾を半日行い、室温真空乾燥を半日行った。以降、合成した材料を S-C3-FSM22 のように示す。

2.3.4.3 FSM22 に対するアルキルフェニル基の結合度向上の検討

アルキルフェニル基の FSM22 の細孔壁への結合度を向上させることを目的に、2.3.4.2 で合成した試料を大気中で 150 °C×4 h あるいは 150 °C×5 days 加熱し、シラノールの脱水縮合を促進させることを試みた。また、クロロスルホン酸を反応させる際に、それが酸触媒となって脱水縮合が促進されるか調べた。結合度向上の評価は、²⁹Si-NMR を測定・比較することにより検討した。²⁹Si-NMR は、2.3.2 と同様に測定した。

2.3.4.4 アルキルフェニルスルホン基修飾 FSM22 の耐水性・耐熱性評価

耐水性および耐熱性は、2.3.3 で検討したアルキルフェニルスルホン基修飾 MCM-41 の場合と同様に評価した。耐水性は、S-C3-FSM22、S-C5-FSM22 0.5 g を常温でイオン交換水 200 cc よろろ過洗浄を行ったものおよび同試料 0.5 g に対して沸騰イオン交換水 100 cc 中で 1 h 攪拌を水を換えて 2 回繰り返した後にろ過したものを作製し、N₂ 吸着等温線を測定することにより評価した。

耐熱性は常温ろ過洗浄を行った S-C3-FSM22、S-C5-FSM22 に対して、TG 測定を行い評価した。

2.3.4.5 アルキルフェニルスルホン基修飾 FSM22 のプロトン伝導度測定（交流法）

2.3.4.2 で合成した S-C3-FSM22、S-C5-FSM22 を常温耐水条件、高温耐水条件に曝した試料のプロトン伝導度を測定するために、ペレットを作製した。ペレットの作製方法は以下のとおりである。三井-デュポンフロロケミカル社製テフロン分散液 PTFE 30-J を水で希釈し、50 wt% の溶液を作製した。試料 0.15 g を試料瓶に分取し、テフロンが 50 wt% となるように上記テフロン溶液を滴下し試料と混練した。次に 100 °C×1h で水分を適度に蒸発させ、めのう乳鉢を用いて延練した。その後延練試料をピンセットで引きちぎり錠剤成

型器に入れて $100 \text{ kgf/cm}^2 \times 30 \text{ sec}$ 加圧し、 $1 \text{ cm}\phi$ のペレットを作製した（ペレット厚：約 $0.6 \sim 0.7 \text{ mm}$ ）。ペレットの両面に $0.7 \text{ cm}\phi$ の Pt 電極を蒸着作製した。Pt 蒸着は日電アネルバ製高周波 2 極スパッタ装置 SPF-210H を用いて $50 \text{ W} \times 12 \text{ min}$ で行った（Pt 厚さ約 250 nm ）。Pt 電極には Pt ワイヤを藤倉化成製ドータイト XA-874（高耐熱型）を用いて取り付け、シリコンボンドで覆った。プロトン伝導度は、 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ でガス雰囲気（ $20, 40, 60$ および $80 \% \text{RH}$ の加湿 N_2 、とし、2 端子・交流法でコールコールプロットを測定し比較した。

2.3.4.6 結果

C3-FSM22 および C5-FSM22 の大気中 $150 \text{ }^\circ\text{C} \times 4 \text{ h}$ 、 $150 \text{ }^\circ\text{C} \times 5 \text{ days}$ 加熱後および加熱前の $^{29}\text{Si-NMR}$ 測定結果を図 2-32 に示す。

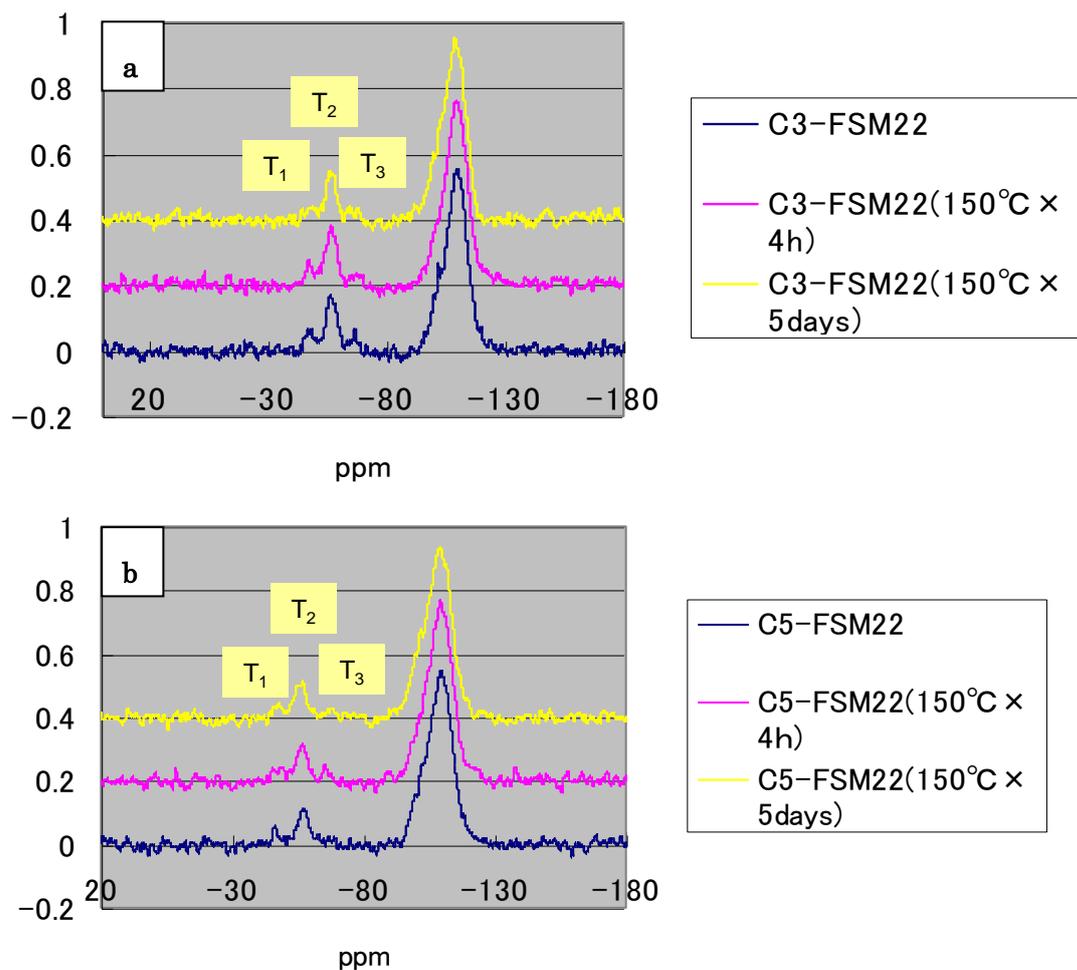


図 2-32. 加熱時間が異なる試料の $^{29}\text{Si-NMR}$ 測定結果 a. C3 系、b. C5 系

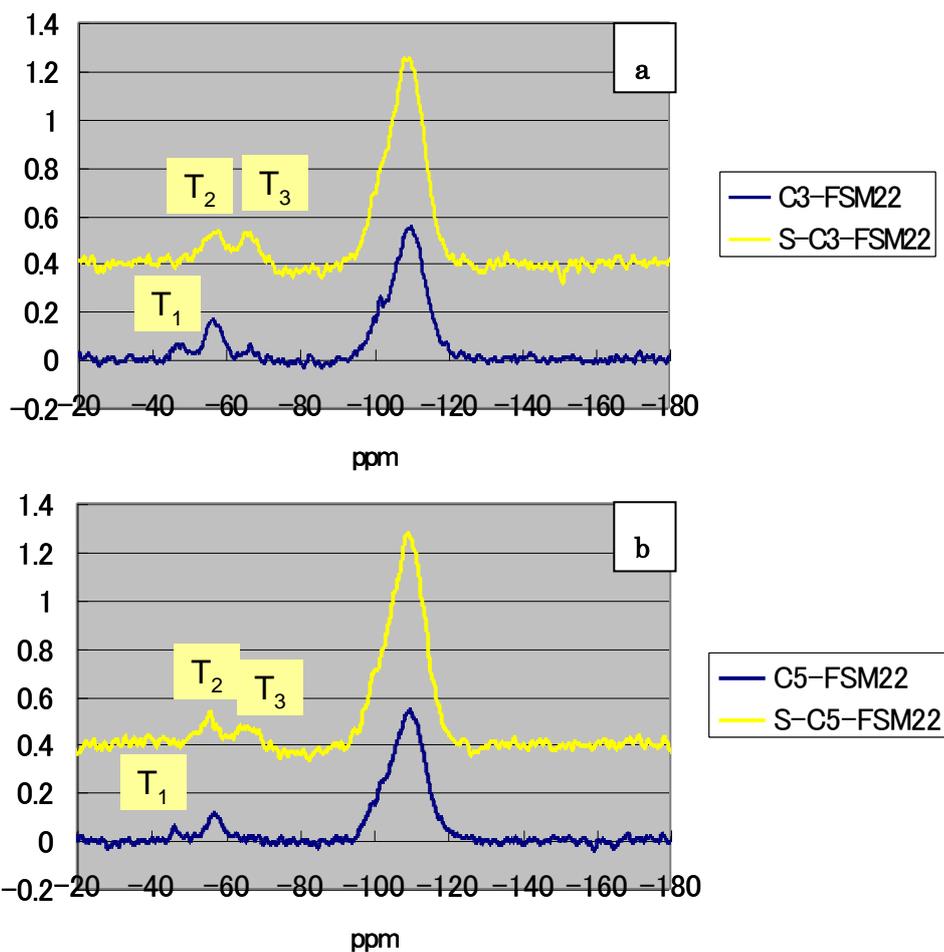


図 2-33. クロロスルホン酸反応前後の ^{29}Si -NMR 測定結果 a. C3 系、b. C5 系

これらの結果から、C3-FSM22 および C5-FSM22 は C3-MCM-41 および C5-MCM-41 と同様に T サイトが検出され、アルキルフェニル基が修飾できたことがわかった。また、アルキル鎖長に係わらず加熱時間が長くなるのに従って T₁ サイトが減少するのが確認され、このことから加熱によって修飾基の FSM22 細孔壁に対するシラノール縮合度が向上したことが推察された。次に、クロロスルホン酸の反応前後の ^{29}Si -NMR 測定結果を図 2-33 に示す。この結果から、クロロスルホン酸反応後は T₁ サイトが消失し、上述の加熱を施した試料と比較しても T₃ サイトが増加していることがわかった。このことから、クロロスルホン酸反応を行うことでそれが酸触媒となって脱水縮合が促進し、アルキルフェニル基の結合度が向上する効果があることがわかった。

常温耐水条件、高温耐水条件にさらした S-C3-FSM22、S-C5-FSM22、および比較として C3-FSM22、C5-FSM22 および FSM22 の N₂ 吸着等温線測定結果を図 2-34 に示す。

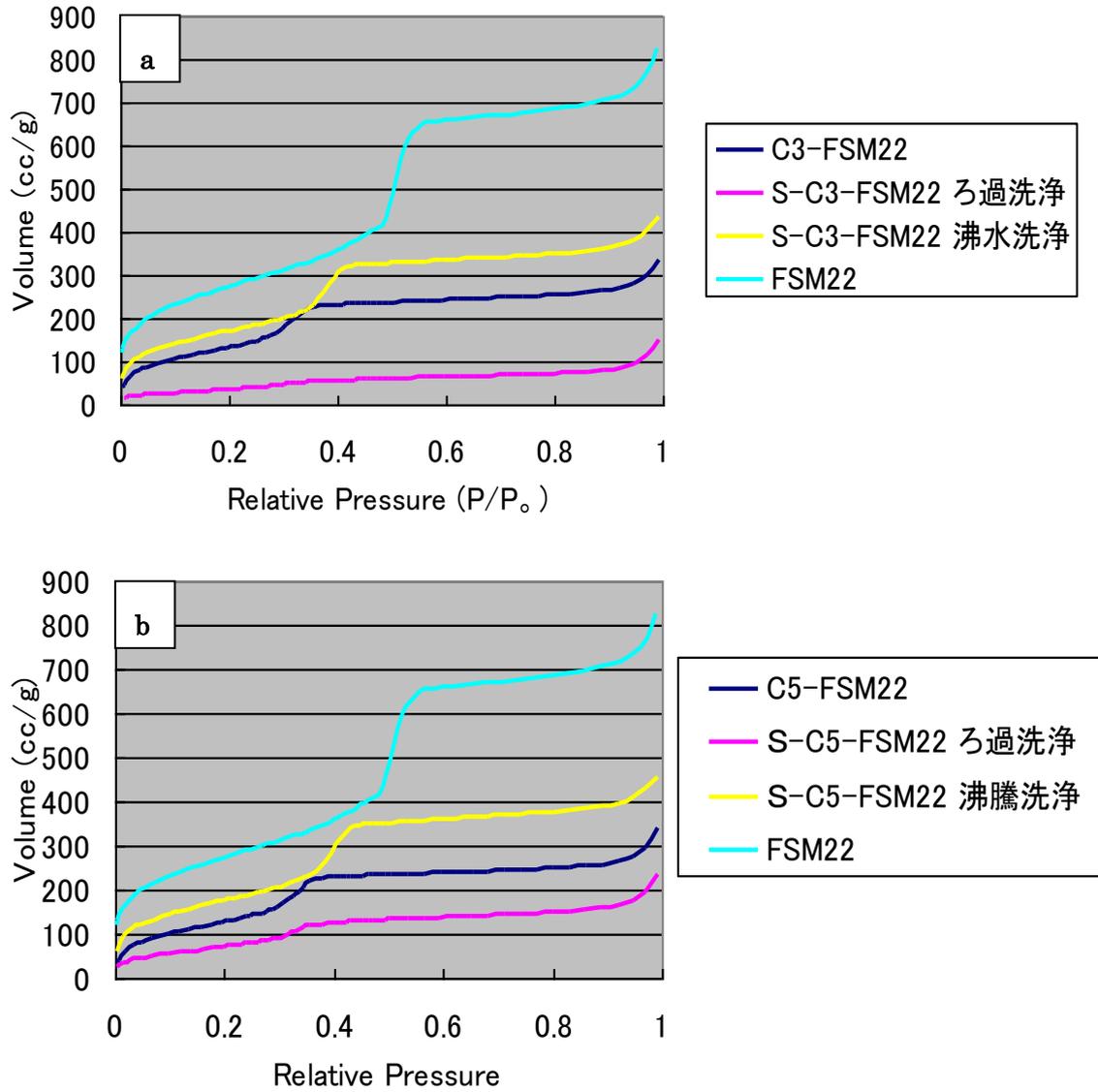


図 2-34. N₂ 吸着等温線測定結果 a. C3 系、b. C5 系

この結果から、FSM22 は $P/P_0 = 1$ で 800 cc/g の N₂ を吸着することがわかった。これに対し、C3-FSM22 および C5-FSM22 は $P/P_0 = 1$ で 350 cc/g で FSM22 よりも少ない N₂ 吸着量を示した。これはアルキルフェニル基が細孔壁へ修飾されることによって細孔容量が減少

したことが原因と考える。常温耐水条件に曝した S-C3-FSM22 および S-C5-FSM22 は、C3-FSM22 および C5-FSM22 と比べてさらに N₂ 吸着量が減少している。これはスルホン基が細孔内のアルキルフェニル基に修飾されることによって細孔容量がさらに減少したことが原因と推察される。しかし、高温耐水条件に曝した S-C3-FSM22 および S-C5-FSM22 は、C3-FSM22 および C5-FSM22 よりも N₂ 吸着量が増加した。このことから、高温耐水条件に曝すことによってスルホン基が脱離したこと、およびアルキルフェニルスルホン基が加水分解により脱離したことが推察される。以上の結果より、アルキルフェニルスルホン基修飾 FSM22 はアルキル鎖長に係わらず常温耐水条件に対しては耐久性があるが、高温耐水条件に対しては耐久性が低いことがわかった。これは MCM-41 を基材として用いた場合と同様であり、MPS のシリカ壁の縮合度は耐水性に効果を発揮しないことがわかった。

常温耐水条件、高温耐水条件に曝した S-C3-FSM22、S-C5-FSM22 の耐熱性を調べるために TG 測定を行った結果を図 2-35 に示す。この結果から、基材である FSM22 は約 130 °C まで重量減少が見られ、それ以上の温度では重量変化は観測されなかった。130 °C までの重量減少は吸着水が脱離したことが原因と考察され、FSM22 は 1000 °C までの温度に安定な材料であること確認された。C3-FSM22 および C5-FSM22 の約 130 °C までの重量減少は、FSM22 の重量減少が約 8 wt%であったのに対して、2 wt%弱と少なかった。これは、アルキルフェニル基修飾によって体積あたりの重量が増加したことのほかに、細孔表面がアルキルフェニル基で修飾されて疎水性になり水を吸着し難くなったことが原因と考える。また約 220~600 °C の重量減少は、約 20 wt%観測された。これは、加熱によるアルキルフェニル基の分解に起因していると考察される。常温耐水条件に曝した S-C3-FSM22 および S-C5-FSM22 の 130 °C までの吸着水に起因すると推測される重量減少は、C3-FSM22 および C5-FSM22 と比較すると約 3 倍多かった。これはスルホン基が修飾されていることで、細孔内が親水性になったため吸着水の量が増加したことが原因と考える。また重量減少は、約 120~400 °C で数 wt%、約 400~600 °C で約 18 wt%測定された。2.3.3.2 の EGA-MS の結果から、アルキル鎖長に係わらず約 120~700 °C で SO₂ が、約 400~620 °C でフェニル基含有物質が検出された。このことから、TG の重量減少に起因する物質は、約 120 °C 以上は

スルホン基由来、約 400 °C以上はフェニル基含有物質由来と推察する。以上のことから、アルキルフェニルスルホン基修飾 FSM22 は、本条件では 120 °C以上の温度領域における耐熱性は低いことがわかり、これは基材に MCM-41 を用いた場合と同様であった。

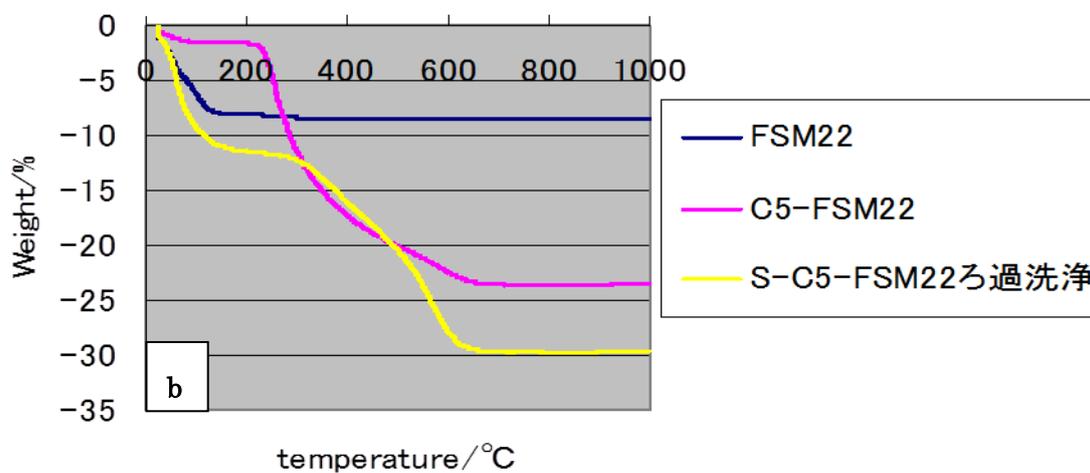
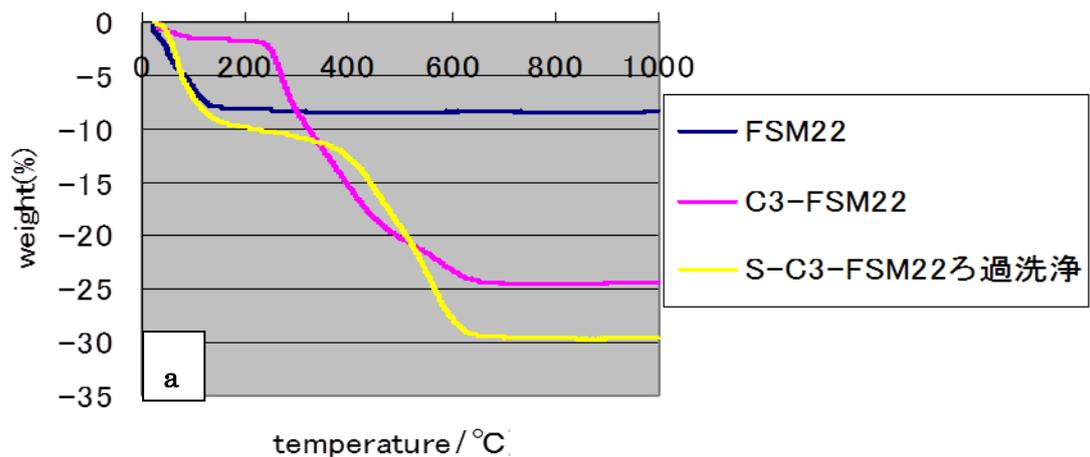


図 2-35. TG 測定結果 a. C3 系、b. C5 系

上述のように、MPS へのアルキルフェニル基の修飾およびそのスルホン化を、MPS の種類を MCM-41 からシリカ壁の縮合度の高い FSM22 に変えて試みたところ、再現性が確認できた。また、試料を 150 °C×5 days 加熱することによって修飾基の FSM22 細孔壁に対する縮合度が向上することがわかった。しかし、期待していた耐水性および耐熱性の向上はシリカ壁の縮合度を上げた場合でもみられなかった。

常温耐水条件、高温耐水条件に曝した S-C3-FSM22、S-C5-FSM22 のプロトン伝導度を測定した結果を図 2-36 に示す。

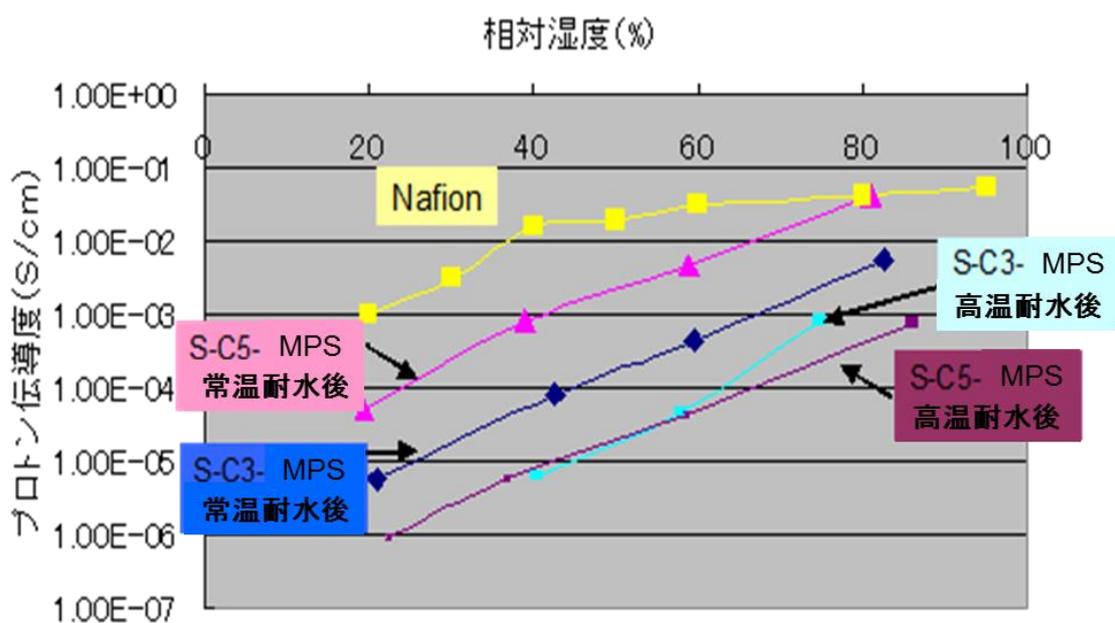
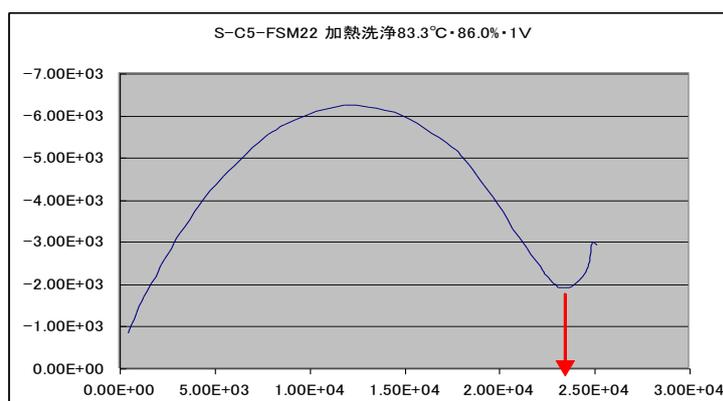


図 2-36. アルキルフェニルスルホン基修飾 FSM22 のプロトン伝導度測定結果

図中に示した伝導度は、80 °Cで 20、40、60 および 80 %RH におけるコールコールプロットの測定結果から、図 2-37 のように膜の抵抗値を読み取り計算したものである。図 2-36 の結果から、高温耐水条件に曝した S-C5-FSM22 および S-C3-FSM22 は常温耐水条件に曝した S-C5-FSM22 、および S-C3-FSM22 と比べてプロトン伝導度が低いことがわかった。これは、高温耐水条件では修飾基が細孔壁から脱離していることが上述の N₂ 吸着等温

線測定結果から推察されており、そのためにプロトン伝導度が低かったと考える。常温耐水条件では修飾基が細孔内に残っていることから高温耐水条件と比べてプロトン伝導度が高く、S-C5-FSM22 と S-C3-FSM22 とではアルキル鎖が長い前者のプロトン伝導度が高かった。この理由は、嵩高い有機基が細孔内に充填されることで FSM22 の実質的な細孔空間が小さくなって H₂O の毛管凝縮力が大きくなり、H₂O の介在が不可欠なスルホン基によるプロトン伝導を低湿度条件でも発現したと推察する。

しかし、本章で検討した材料は全湿度範囲においてナフィオンのプロトン伝導度を超えることができなかった。これは、細孔径が 4 nm である FSM22 に C5 のアルキルフェニルスルホン基を修飾した場合でもナフィオンの保水孔サイズよりも大きく H₂O の毛管凝縮力が小さかったこと、MPS はナフィオンと異なり図 2-2、2-3 に示したように膜の骨格が親水性であるため H₂O がスルホン基周辺に凝集しにくいこと、またナフィオンと異なり保水孔の形態にフレキシビリティが無いことが低湿度雰囲気に応答しにくい原因として推察される。以上のことから、ナフィオンの直線的でないプロトン伝導経路を FSM22 の直線的なプロトン伝導経路に変更してもその効果が発現できなかったと考えられる。しかし、FSM22 に修飾するアルキル鎖長をさらに長くすることで H₂O の毛管凝縮力を向上し、プロトン伝導度を向上させられる可能性が考えられる。



この点を膜の抵抗値とした

図 2-37. コールコールプロットからの膜の抵抗値の読み取り

以上、MPS 薄膜の細孔内にアルキルフェニルスルホン基を修飾した材料を再現性良く合成し、本材料は燃料電池の電解質膜としてプロトンを伝導することを確認した。また、アルキルフェニルスルホン基のアルキル鎖を長くすることによって伝導性が向上することが確認され、プロトン伝導度向上のためには細孔内に嵩高い物質を修飾し MPS の実質的な細孔径を小さくすること、MPS 骨格に疎水基を導入することを材料設計指針として得ることができた。

2.4 MPS 薄膜へのイオン液体充填の検討

2.4.1 はじめに

2.3 で検討したアルキルフェニルスルホン基修飾 MPS 薄膜は、現行の FC 電解質膜であるナフィオンと比べて耐熱性が約 20 °C 高いことが確認されたが、80 °C 全湿度領域においてナフィオンのプロトン伝導度を超すことができなかった。MPS に修飾されたアルキルフェニルスルホン基は沸騰水との接触で MPS 細孔壁から脱離してしまうことが実験により確認されたが、これが原因となってナフィオンより低いプロトン伝導度となったことは明らかである。そこで、プロトンの伝導媒体として水の代わりにイオン液体を用いることで、耐熱性・耐水性が高くナフィオンのプロトン伝導度を凌駕する材料の合成を検討することにした。イオン液体は湿度に依存しないプロトン伝導性が報告されており、300 °C 以上の高い熱安定性、低い蒸気圧（ゼロではないが無視できる程度）を持つ³⁾。

材料の検討として、まず MPS 細孔内にイオン液体を充填してそのプロトン伝導度を評価し次にスルホン基修飾 MPS 細孔内にイオン液体を充填してそのプロトン伝導度を評価した。

2.4.2 イオン液体充填方法の検討

分析に必要な量を得るために、原材料として MPS 薄膜の代わりに MPS 粉末である MCM-41（豊田中研内製）を用いてイオン液体充填の検討を行った。イオン液体には、3-propylimidazolium trifluoromethanesulfonylimide（図 2-38）を用い、以下に示す方法で MCM-41 細孔内にイオン液体を充填することを試みた。

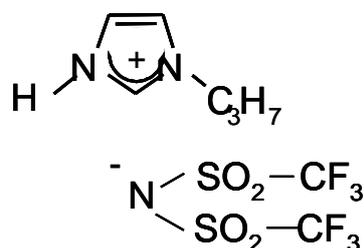


図 2-38. イオン液体 3-propylimidazolium trifluoromethanesulfonylimide

MCM-41 0.1 g、イオン液体 1.2 ml を 50 ml ガラス製蓋なしサンプル瓶に入れ、サンプル瓶を真空デシケータ内に設置して真空⇄大気を 3 h 繰り返した。その後大気圧で半日静置し、MCM-41 の外部に付着した過剰なイオン液体を除去する目的で① EtOH 60 ml を用いた吸引ろ過洗浄、② hexane 60 ml を用いた吸引ろ過洗浄、③ 溶媒を用いない吸引ろ過の 3 種類の方法を試み、その後 1 日間風乾した。

MPS 細孔内へのイオン液体充填度を確認するため、N₂ 吸着等温線測定による比較を行った。

2.4.3 イオン液体充填 MPS 薄膜およびイオン液体充填スルホン基修飾 MPS 薄膜の合成

Pt 電極付きガラス基板を、中性洗剤で洗浄したガラス（アズワン製白スライドグラス切放 No.1）を用いて図 2-39a に示すように Pt を真空蒸着して作製した。Pt 電極の厚さは約 200nm になるよう制御した。

イオン液体充填 MPS 薄膜（以降、ion-MPS と記す）は、Pt 電極付きガラス基板に MPS 薄膜（細孔構造：cubic (Pm-3n)）を 2.2.2.1 記載のようにディップコート法で作成し⁸⁾（膜厚：1090 nm）、この MPS 薄膜上にイオン液体を過剰に塗布して真空⇄大気を 3 h 繰り返した後に hexane 60 ml を用いて膜表面を洗浄し、クリーンワイプ P で薄膜表面を押さえ拭きした後に真空乾燥を行い作製した。

イオン液体充填スルホン基修飾 MPS 薄膜（以降、ion-S-MPS と記す）の合成は、まずス

ルホン基修飾メソ多孔シリカ薄膜を以下のように合成した¹³⁾。MPTMS (3-mercaptopropyl trimethoxysilane) 0.80 g と TMOS (tetramethylorthosilicate) 0.91 g (MPTMS/TMOS = 2/3 モル比) を 10 分間攪拌した。そこへ EtOH を 5 ml 添加して 10 分間攪拌し、さらに 2N-HCl/H₂O = 200 μl/30 ml 溶液を 1 ml 添加して 1 時間攪拌した。ここへ、界面活性剤 octadecyltrimethylammoniumchloride 1.1 g と EtOH 10 ml、H₂O 100 μl、2N-HCl 10 μl をあらかじめ混合したもの、および 30 %過酸化水素水 5 g を添加してさらに 2 時間攪拌し、ゾル溶液を調製した。Pt 電極付きガラス基板に、ディップコータを用いて上記ゾル溶液をコートした。コート条件は、ゾル溶液中への下降および上昇が 6 cm/min の速度でゾル溶液中への含浸時間を 10 秒とした。雰囲気湿度は約 60 %RH、でコート後の基板は、1 日静置後 100 °C × 1 h 乾燥し、HCl 添加 EtOH 中で 60 °C × 2 h 浸漬することで界面活性剤を除去した。次に、このスルホン基修飾 MPS 薄膜に対して ion-MPS 合成時と同様にイオン液体を充填し作製した。

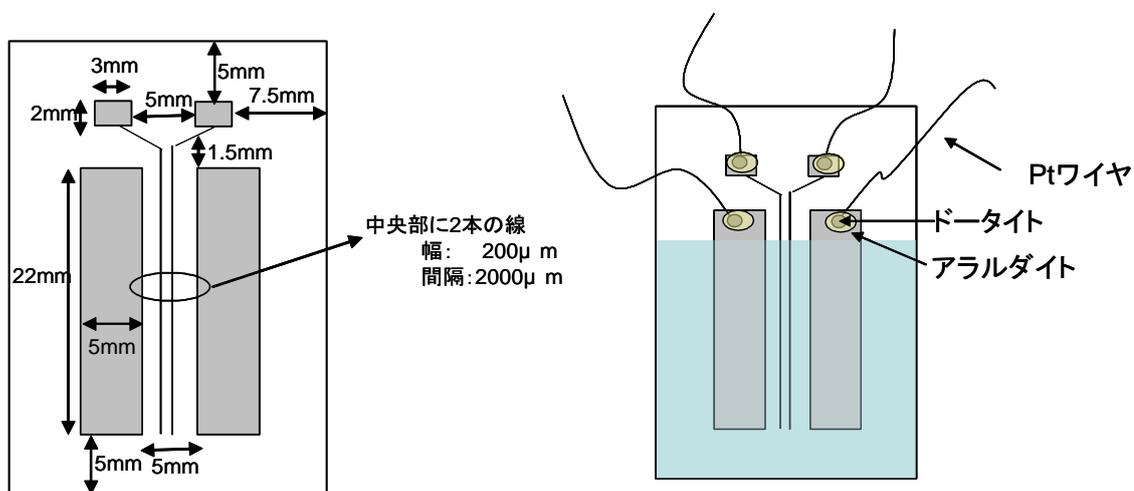


図 2-39. a. Pt 電極付きガラス基板 (灰色 : Pt 蒸着部位)

b. Pt 電極への Pt ワイヤ取り付け (水色 : イオン液体充填 MPS 薄膜)

2.4.4 プロトン伝導度測定（直流法）

本章におけるプロトン伝導度測定は、2.3.4.5 章で測定した交流法とは異なり直流法で行った。その理由は、交流法ではプロトンが電極の端から端まで移動するのではなく振動するのみであるため評価試料の欠陥が分かりにくいため、直流法でプロトンを実際に移動させて測定することにした。

ガラス基板上の電極 4 つに、 $\phi 0.1$ mm の Pt ワイヤを二本折り重ねたものを図 2-39b のように各々取り付けした。Pt ワイヤは室温乾燥型銀ペースト（藤倉化成製ドータイト）を用いて電極に取り付け、ドータイトの剥がれ防止のために 2 液硬化型接着剤（ニチバン製アラダイト）でコートした。Pt ワイヤを取り付けた薄膜はサンプル支持台の上に乗せ支持台から出ている 4 本の Au ワイヤと各々結び、図 2-40 に示すように直径 5 cm、長さ 50 cm の石英管の中央部に設置してシリコン栓で蓋をした。石英管は、管状加熱炉内に設置した。石英管には、 H_2 1%、 N_2 バランスで総流量が 2 l/min となるようにガスを流した。 H_2 は、Pt 電極でプロトン (H^+) に分解され、プロトン供給源として使用される。また石英管内の相対湿度は、 N_2 ガスの所定量を水の入った温度制御可能なバブラ 2 個に通すことで調整し、石英管内の温湿度はサンプル上部に温湿度センサを設置して測定した。石英管内の温度は 30 °C および 80 °C の 2 条件、相対湿度は 0 % から 95 % まで段階的に上昇させた。設定温湿度で 30 分間ガスを流した後に、プロトン伝導度の測定を行った。石英管とシリコン栓の隙間から取り出した 4 本の Au ワイヤは、サンプルの両端電極に接続された 2 本を電流計（YHP 社製 pA METRE 4140A）に、中央電極に接続された 2 本を電圧計（KEITHLEY 社製デジタルエレクトロメータ 616）に接続した。電流計を用いて 0.5 V の電圧を印加して電流を測定し、電圧計を用いて中央 2 電極間の電圧を測定した。イオン液体単体の性能測定は、Pt 電極付きガラス基板にイオン液体を塗布して行った。プロトン伝導度は、上記の方法で求めた電流および電圧から抵抗値を算出し、式 2-1 のように求めた。

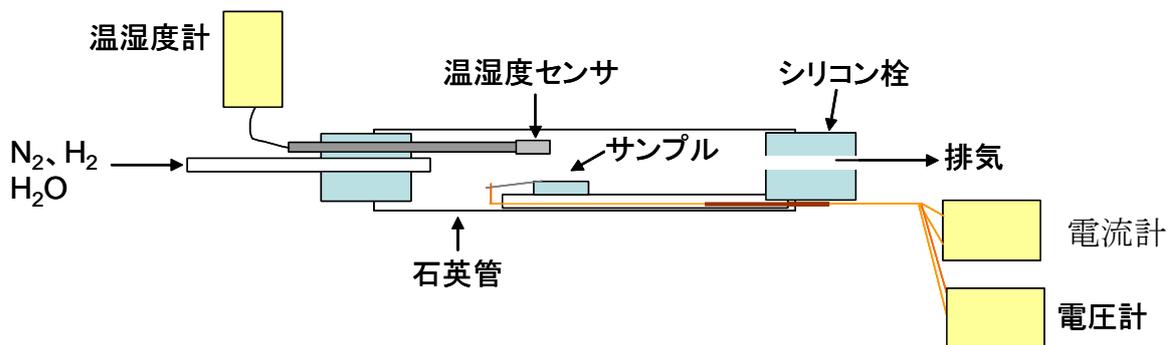


図 2-40. プロトン伝導度測定装置概略図

$$\sigma = 1/R \cdot l/S \quad (\text{式 2-1})$$

σ : 伝導度 S/cm

R : 抵抗値 Ω

l : 電極間距離 cm

S : 断面積 cm²

2.4.5 結果

各種洗浄を行った ion-MPS の N₂ 吸着等温線を図 2-41 に示す。この結果において、EtOH 洗浄の場合は、イオン液体充填前の MCM-41 とほぼ同等の吸着等温線を示したことから、細孔内に充填されたイオン液体が洗浄時に流出したことが推察される。hexane 洗浄および溶媒を用いない吸引の場合は、N₂ が試料にほとんど吸着しなかった。溶媒を用いない吸引の場合は、MCM-41 の表面の洗浄ができていないことが容易に類推され、hexane 洗浄は MCM-41 の細孔内にイオン液体を保持したまま表面を洗浄できたと考える。溶媒の種類によって結果が異なった理由は、hexane はイオン液体と混ざり合わない貧溶媒であり、EtOH はイオン液体と混ざり合う良溶媒であることに由来すると考える。

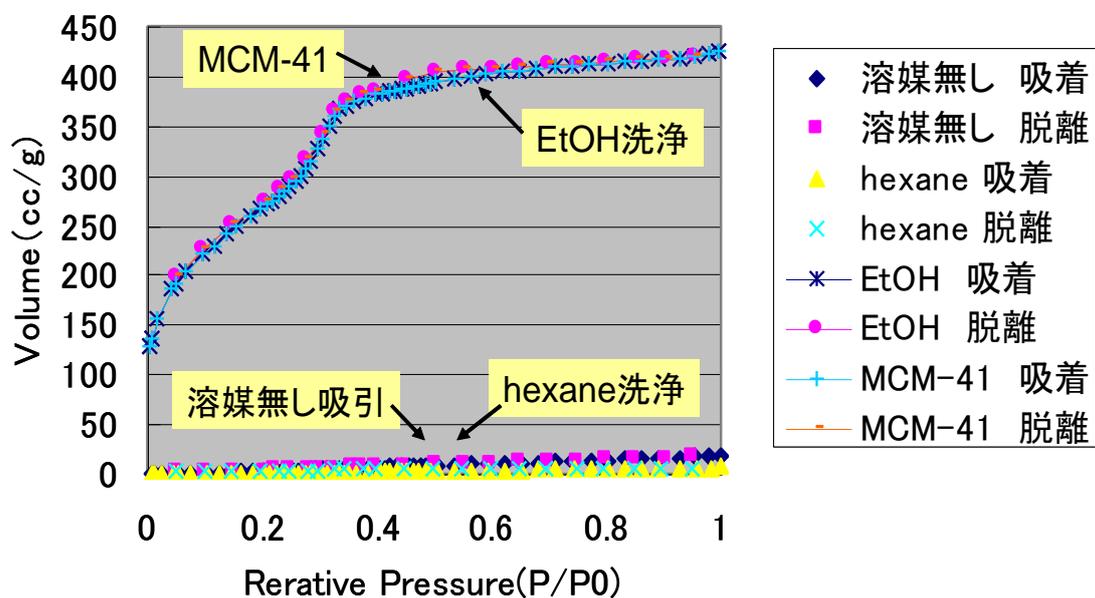


図 2-41. N₂ 吸着等温線

図 2-42a に 30 °C における ion-MPS、MPS 薄膜、イオン液体、ナフィオン膜のプロトン伝導度を、図 2-42b に 80 °C における同試料のプロトン伝導度を示す。これらの結果から、ion-MPS は湿度に関わらず一定のプロトン伝導度を発現し、温度を高くすることでプロトン伝導度は高くなることがわかった。また、湿度 30 %RH 以下ではナフィオンよりも高いプロトン伝導度を示したが、それ以上の湿度条件においてはナフィオンの伝導度の方が高いことがわかった。

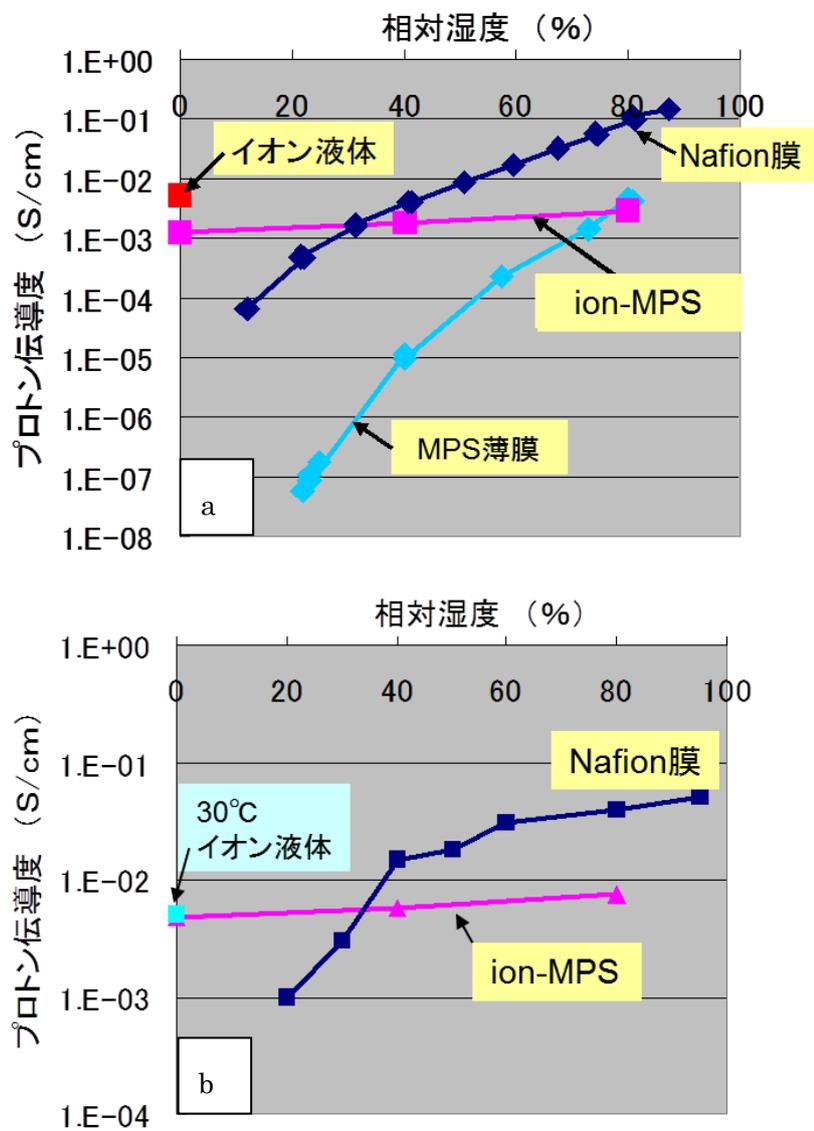


図 2-42. プロトン伝導度測定結果 測定温度 a. 30°C、b. 80°C

図 2-43 に ion-MPS および ion-S-MPS の湿度 0 %RH での 25~180 °Cにおけるプロトン伝導度測定結果を示す。ion-S-MPS は 120 °Cで性能が低下しそれ以上の温度では測定不能となったが、ion-MPS の初期性能は 180 °Cまで温度上昇に伴って上昇し、45 分後の性能は 150 °C以上で一定となった。ナフィオンは、有機膜であることと保水することでその性能を

発揮することから使用温度範囲は 100 °C 以下であるが、ion-MPS はそれ以上の温度で湿度 0 %RH で使用できることが明らかになった。

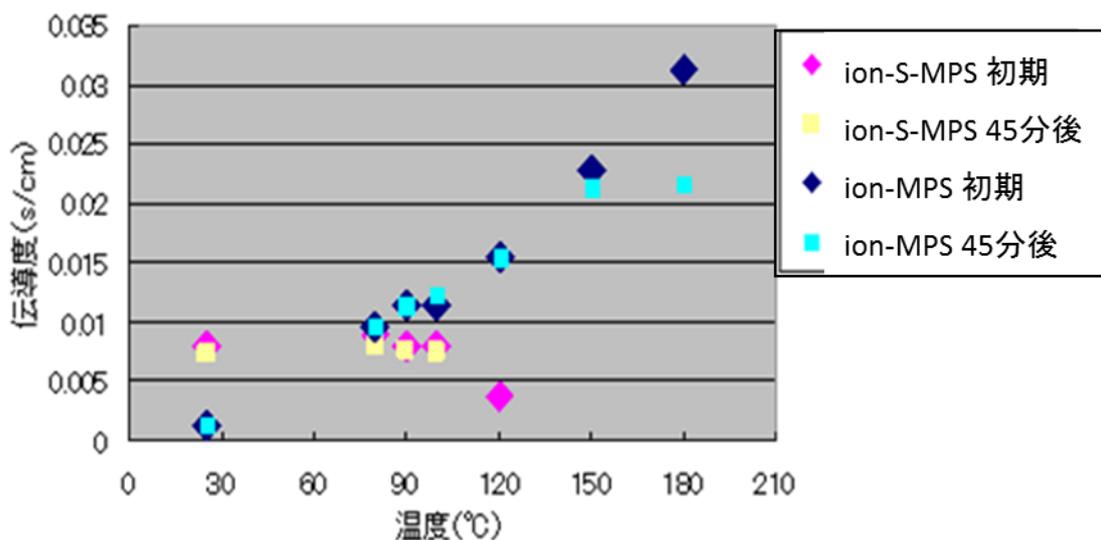


図 2-43. 湿度 0 %RH におけるプロトン伝導度測定結果

また、80 °C 未満では ion-S-MPS の性能が高かったが、80 °C 以上では ion-MPS の性能が高く、また ion-MPS のプロトン伝導度は温度上昇に伴って上昇したが、ion-S-MPS のプロトン伝導度は 25°C におけるプロトン伝導度が 100°C までほぼ一定の値を示し、120°C では低下することがわかった。イオン液体充填膜のプロトン伝導機構には、プロトンがイオン液体の流動に伴って伝導するビークル機構と、プロトンがイオン液体のカチオン間を伝播するホッピング機構の 2 種が考えられる。通常は、温度雰囲気が増加することによって、プロトンの運動エネルギーが増加してホッピング機構が促進され、またイオン液体の粘度が低下してビークル機構も促進されると考えられる。しかし、スルホン基修飾した膜を用いた場合は異なる結果が得られた。この理由は定かではないが、昇温によって上記のような反応促進効果がある反面、イオン液体が流動化し、プロトン伝導に必要なイオン液体の

カチオンが細孔壁に修飾したスルホン基にクーロン力で求引されることでプロトン伝導が阻害されたと推察する。

なお上記プロトン伝導度を測定するに際し、以下のような事象が見られた。電極の両端 2 端子に $1 \times 10^{-8} \text{ A} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ A}$ まで等間隔で 10 点電流を変化させようとしたところ、ion-MPS は各条件において設定どおりの電流を流すことができた。しかし、ion-S-MPS は 25 °C、80 °C、90 °C、100 °C の初期は設定どおりの電流を流すことができたが、同温度の 45 分後および 120 °C における初期は電圧リミッター (1.0 V 設定。イオン液体が分解しない電圧) がかかり、設定どおりの電流を流すことができなかった (大きさの異なる電流を流すことはできたので、その傾きから伝導度を算出した)。このような現象が起こった原因は定かではないが、スルホン基が存在することによって 100 °C 以下では経時的に、120 °C では初期から、先述のようなプロトン伝導の阻害要因が発生したためと考えられる。また、本測定は同一サンプルで温度を変えて測定しており、電圧の印加が解かれることによって設定電流が再び流せる結果がでている。以上のことから、プロトン伝導阻害要因は加熱温度の上昇と電圧印加によって発生し、これは可逆的な反応であることが確認された。

以上の結果から、ion-MPS は湿度 0 %RH でプロトン導電性を示す耐熱性の高い材料であり、加湿が必要で使用温度領域が 100 °C 以下に限定される現行 FC 用電解質膜ナフィオンに比べ長所があることがわかった。一方、MPS 薄膜にスルホン基を修飾すると、イオン液体を充填してもスルホン基がイオン液体の機能を阻害することがわかった。

2.5 MPS 薄膜を用いた膜/電極接合体 (MEA:Membrane Electrode Assembly) 作製の検討

2.5.1 はじめに

2.4 で検討した ion-MPS は湿度 0 %RH でプロトン導電性を発現し 150 °C までの高い耐熱性を持つ材料であり、加湿が必要で使用温度領域が 100°C 以下に限定される現行 FC 用電解質膜ナフィオンに比べ長所があることがわかった。

実際に FC 用電解質膜としての性質を評価するためには、膜/電極接合体 (MEA :

Membrane Electrode Assembly) を作製する必要がある。本章では ion-MPS を用いた MEA を作製し、電池性能を評価した。

2.5.2 MEA 作製の検討

ion-MPS を電解質膜とした MEA (以降、ion-MPS-MEA) を図 2-44 に示す構成で以下の手順により作製した。φ 1.8 cm×t 200 μm の Ni 多孔膜表面に φ 1.0 cm×t 200 nm の Pt をスパッタし、その上に MPS 薄膜を積層した。MPS 薄膜は、Pt/Ni 多孔膜の Pt 積層の無い面をシールして Pt 積層面に MPS 前駆体ゾル溶液をディップコートした後にシールを剥がし、400 °C で焼成することによって作製した (膜厚 : 500 nm)。この MPS 薄膜へのイオン液体の充填は、2.4.2 で検討したようにイオン液体 3-propylimidazolium trifluoromethanesulfonylimide を塗布し、真空下で膜の細孔内を脱気することによりイオン液体を細孔内へ充填し、余分なイオン液体を MPS 薄膜表面からクリーンワイプ P でふき取ることにより行った。この積層体の上に 2 種類の方法 ①Pt ネットで作製した電極を直接押さえつける、②カーボンペーパーと撥水ペーストから成る拡散層に Pt/ketjen を 0.29 mg/cm² 噴霧担持したもの (以降 Pt/カーボンペーパー) を Pt/ketjen 担持側が MPS 薄膜に接するように載せて、Pt ネットで作製した電極を押さえつける (図 2-44)、で測定用電極を取り付けた。また比較としてイオン液体の性能を測定するために、テフロン製フィルタ (細孔径 : 0.2 μm) にイオン液体を充填し、上下を Pt/カーボンペーパーで挟んで Ni 多孔膜上に載せ、Pt ネット電極で挟んだ MEA (以降、ion-テフロン-MEA) を作製した。

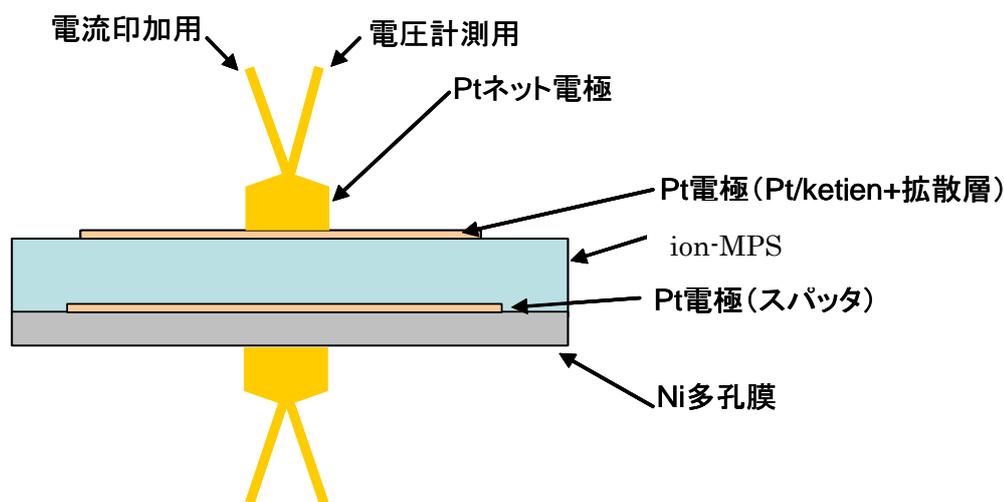


図 2-44. MEA 断面モデル図

2.5.3 MEA 性能評価

2.5.2 で作製した MEA を電池評価用セルに組み込み、北斗電工製ポテンショスタット/ガルバノスタット HA-151 に接続した。MEA の温度を 25 °C、80 °C および 150 °C に設定し、Ni 多孔膜側から 100 % H₂ ガスを、反対側から 100 % O₂ ガスを供給 (各 200 ml/min) して開回路電圧 (OCV) を測定した。その後、一定電流 (I) を 10 秒間流し、50 秒間休止のサイクルで徐々に電流値を上げ、10 秒目電圧 (V) を測定して I-V 特性を評価した。

2.5.4 結果

ion-テフロン-MEA は、ガスを流した直後から安定した電圧を示し、25 °C における OCV は 0.55 V であった (表 2-1)。

Pt/カーボンペーパーを用いず作製した ion-MPS-MEA は、サンプルを変えて n=3 で OCV 測定を試みたが短絡のため電気特性を評価できなかった。MPS 薄膜は硬く脆い材料であるため、Pt ネットのような凹凸のある電極を押し付けたことで破壊され短絡したと考えられる。Pt/カーボンペーパーを用いて作製した ion-MPS-MEA の OCV を測定したところ、Pt ネット

ットの凹凸をカーボンペーパーで緩和したためか計測することができた。しかし、 $\text{H}_2 \cdot \text{O}_2$ ガスを流した直後から電圧は安定せず増加し続けたため (25 °C : 0.001 V/min、80 °C : 0.004 V/min)、2.5 h 後の電圧を OCV とした。ion-MPS-MEA の 25 °C における OCV は 0.36 V であった (表 2-1)。

燃料電池の 25 °C における OCV の理論値は 1.229V であるが¹⁴⁾、上述のようにどちらの MEA もそれに満たない値であったことから、MEA の完成度が低いことがわかった。その原因としては、例えば電極間の膜に欠陥が存在し H_2 ガスが通過するクロスオーバー現象が発生し、対極の O_2 と直接反応して H_2O が発生することで O_2 分圧が低下したことが考えられる。また、ion-MPS-MEA の方がより OCV が低い理由は、ion-テフロン-MEA の場合は両電極にガス拡散層を含んだ Pt/カーボンペーパーを用いているのに対して、ion-MPS-MEA の場合は片方が Pt スパッタで作製した電極であるためガスの透過性、反応性が低いことが主原因と考える。また、これまでの検討結果から、細孔周期性 (連続性) の高い MPS 薄膜は、表面平滑性の低い基板には作製が困難なことがわかっている。今回の MEA は Ni 多孔体を基板として作製しているため表面の平滑性が低く、細孔の連続性が低いことが推察される。よって、電極間のプロトンの伝導性が低くなっていることが推察される。

ion-MPS-MEA において、OCV は 150 °C に温度上昇させることで値が 0.57 V に上昇した。これは、イオン液体の粘度が低下して MPS の細孔内を流動し H_2 ガスの対極への漏れを防いだことが推察される。また I-V 特性の結果から、150 °C に温度上昇させることによって測定系の抵抗が小さくなることがわかった (図 2-45a)。これは、温度上昇に伴ってイオン液体の粘性が低くなりプロトンの輸送能力が上がったこと、電極へのガス到達速度および電極でのガス反応性が促進されたことが原因と推察される。

以上、ion-MPS を用いた MEA 作製には上述した複数の課題が存在し、MPS 膜をディップコートする基板を平滑化し基板上に Pt を微粒子状に点在させる必要があると考えられる。

表 2-1. イオン液体充填膜 MEA の OCV (V)

	25°C	80°C	150°C
ion-テフロン-MEA	0.55	-	-
ion-MPS-MEA	0.36	0.32	0.57

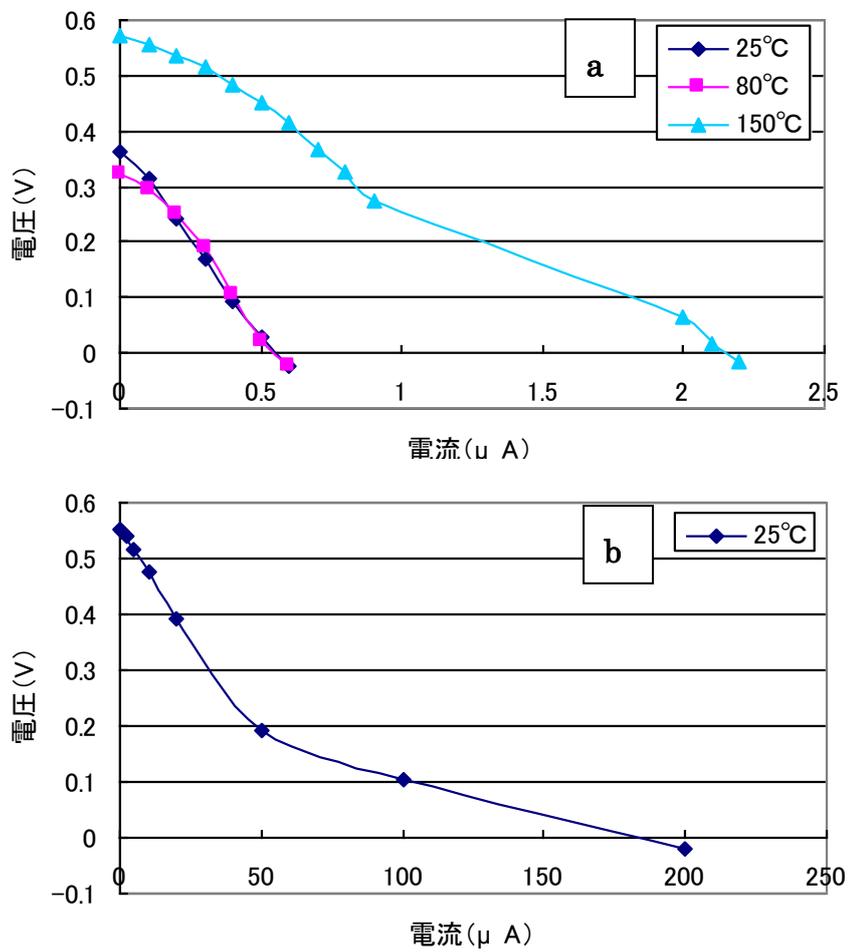


図 2-45. MEA の I-V 特性 a. ion-MPS-MEA、b. ion-テフロン-MEA

=参考文献=

1. K.D. Kreuer, *Chem. Mater.*, 8, 610 (1996).
2. 崔 隆基、大谷 実、土田 英二、*産総研 TODAY*,13, 6 (2013).
3. A. Noda, M.A.B.H. Susan, K. Kudo, S. Mitsushima, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem.B*, 107, 4024 (2003).
4. M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 7941 (1994).
5. D. Grosso, A.R. Balkende, P.A. Albouy, M. Lavergne, L. Mazerolles, F. Babonneau, *J. Mater. Chem.* 10, 2085 (2000).
6. M. Ogawa, *Chem. Commun.*, 1149 (1996).
7. Y. Lu et al., *Nature*, 389, 364 (1997).
8. A. Fukuoka, H. Araki, Y. Sakamoto, N. Sugimoto, H. Tsukada, Y. Kumai, Y. Akimoto, M. Ichikawa, *Nano Letters*, 2, 793 (2002).
9. Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Zhao, J. M. Kim, G. Stucky, H. J. Shin, R. Ryoo, *Nature*, 408, 449 (2000).
10. Y. Kumai, H. Tsukada, Y. Akimoto, N. Sugimoto, Y. Seno, A. Fukuoka, M. Ichikawa, S. Inagaki, *Adv. Mater.*, 18, 760 (2006).
11. Y. Kumai, N. Sugimoto, H. Tsukada, Shinji Inagaki, *J. Porous Mater.*, 17, 529 (2010).
12. Y. Inaki, H. Yoshida, K. Kimura, S. Inagaki, Y. Fukushima, T. Hattori, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 5293 (2000).
13. S. Fujita, A. Koiwai, M. Kawasumi, S. Inagaki, *Chem. Mater.*, 25, 1584 (2013).
14. 高橋武彦、燃料電池（共立出版）昭和 60 年発行

第3章 層状ポリシラン (LPS) の作成およびその改質 ---Li 二次電池負極への応用を題材として---

3.1 はじめに

電池といえば、以前はマンガン乾電池に代表される一次電池が主流であったが、近年では使い捨ての一次電池に対して資源の有効利用の立場から警鐘が鳴らされるようになり、充電することで再利用が可能な二次電池が家庭でも用いられるようになった。二次電池としては、鉛 (Pb) 蓄電池、ニッケル/カドミウム (Ni-Cd) 二次電池が初期のものであるが、Pb および Cd は環境に有害な重金属であるため回収義務など規制が強められ、1990 年前後にニッケル/水素 (Ni-MH) 二次電池、リチウム (Li) 二次電池が相次いで実用化された。電池性能の重要な尺度の一つとしてエネルギー密度があげられる。これは、電池の持つエネルギー (単位: Wh、容量 (Ah) と電池電圧 (V) を掛けた値) を電池の重量あるいは体積で割った値であり、Wh/kg あるいは Wh/l と示される。重量エネルギー密度が大きいほど軽い電池に、体積エネルギー密度が大きいほど小さい電池になる¹⁾。Li 二次電池は重量エネルギー密度、体積エネルギー密度ともに二次電池の中で最も高く (図 3-1)、様々な検討がされている。

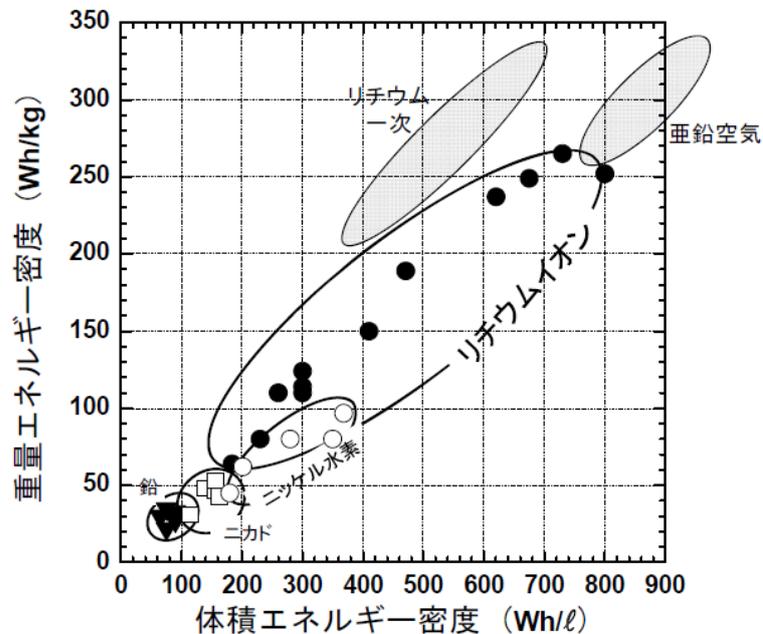


図 3-1. 二次電池のエネルギー密度²⁾

現行の Li 二次電池は正極に LiCoO_2 、負極に炭素材料（グラファイト）が用いられている。
 反応式を式 3-1 に記す。全反応式に示すように、可逆電池反応は負極・正極の間を Li^+ が往復するのみで、電解液は電極反応に必要ではない（図 3-2）²⁾。

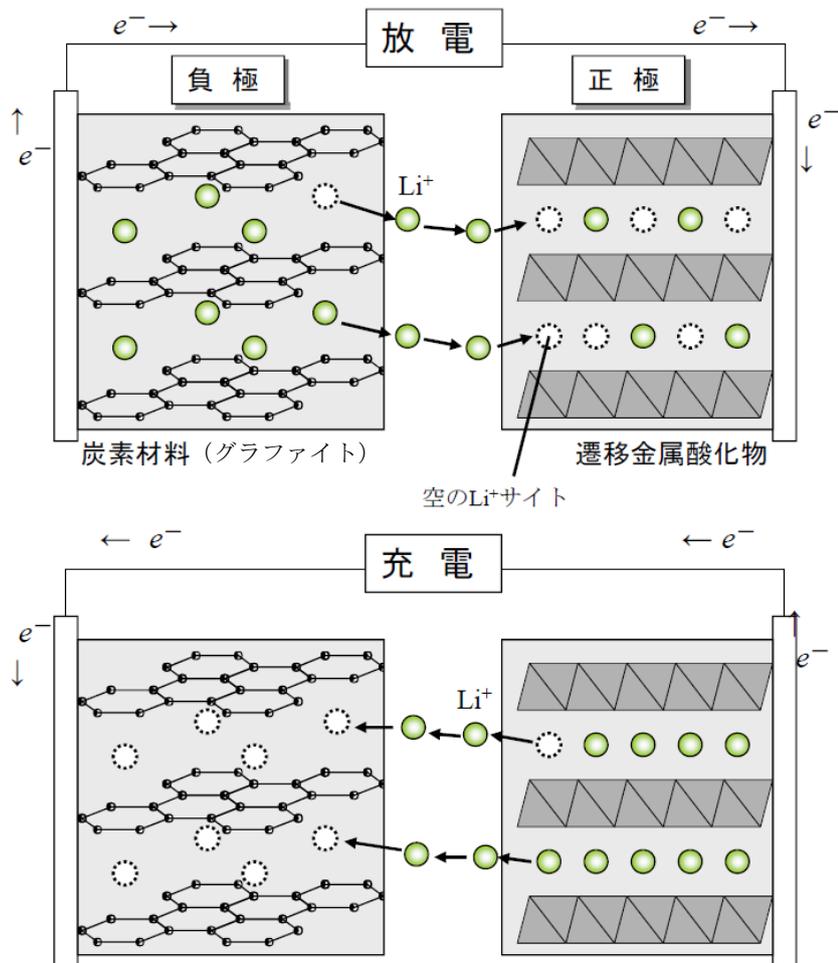
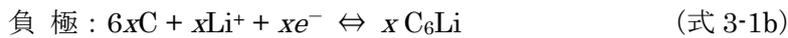
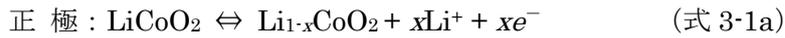


図 3-2. Li 二次電池の機能模式図²⁾

Li 二次電池の電極は、電極反応を起こす活物質、電極の電子伝導性を向上させる役割を持つ導電助剤および各材料を結着し、電極形状を保持するためのバインダー樹脂を Al や Cu の集電体上に塗布して形成されている (図 3-3)³⁾。

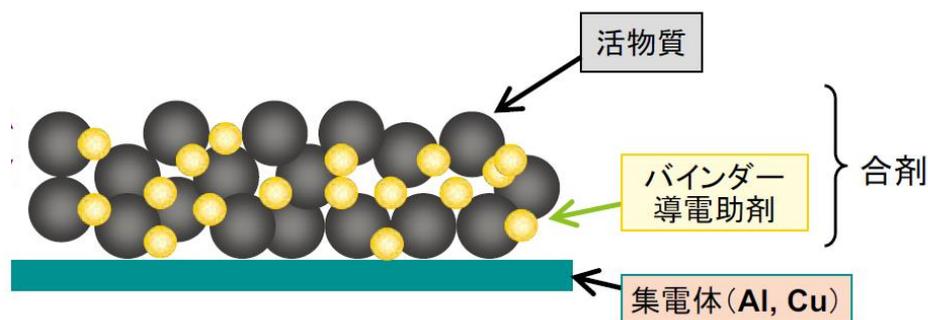


図 3-3. Li 二次電池電極の模式図³⁾

Li 二次電池負極材料の活物質として、現行では主にカーボン材料が使用されている。カーボンの理論容量は 372 mAhg^{-1} と小さいため⁴⁾、高容量の負極材料の開発が強く求められている。近年では、シリコンが新たな活物質として注目を浴びている。シリコンの理論容量は、常温で $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ を形成するため 3579 mAhg^{-1} と高い値を示す^{4,5)}。しかし、シリコンは充放電に伴って大きく体積変化するため、充放電サイクルの繰り返しにより導電助剤との隙間が発生することで導電性が低下し活物質の容量を発揮できなくなり、最終的には集電体から剥離してしまうという問題がある。これらの問題を解決するために、Si の微粒子 (マイクロサイズ⁶⁾、ナノサイズ^{7,8)}、Si 薄膜⁹⁾ を活物質とすることで、体積の変化率は同等であるがその絶対値を小さくして導電助剤との乖離を低減すること、あるいはカーボンで Si をコーティングし¹⁰⁻¹³⁾、その膨張を抑制すること等が検討されている。体積の変化は化学構造の変化を伴う。結晶性 Si は初回 50 mV までの放電 (Li 化) により非晶質の Li_xSi となり、続いて 0 mV までの放電により $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ となる。 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ からの充電 (脱 Li) により非晶質の Li_xSi が形成される⁴⁾。

我々は Si を骨格とする層状ポリシラン (LPS) の合成と物性を検討してきた。この一環

として、Li 二次電池負極を題材とし、その活物質としての性能を指標として LPS の合成と改質技術の深化を検討することとした。LPS とは、図 3-4 に示すように Si の 6 員環で構成されるシリコンナノシートが層状に重なった材料 $(\text{Si}_6\text{H}_6)_n$ で、シリコンナノシート一層の厚みは 0.338 nm であり、シリコンナノシート間の空隙は 0.265 nm である。実際の LPS は、図 3-5 の SEM 像に示すように粒子径は数十 μm 、厚さは数 μm という大きな異方性を持つ材料である。

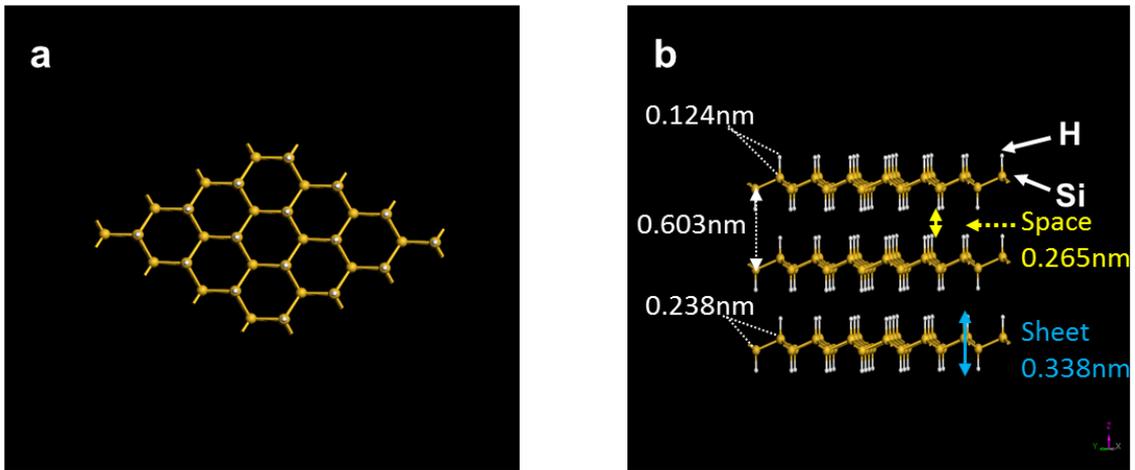


図 3-4. LPS のモデル図 a. 上面図、b. 横方向図

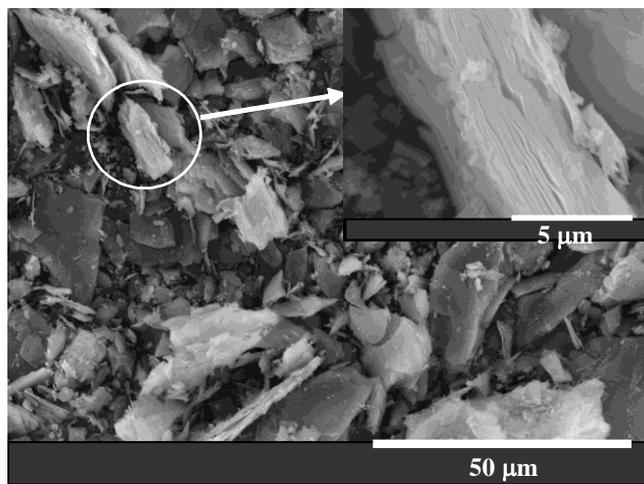


図 3-5. LPS の SEM 像

LPS はバルク Si と異なり元々空隙を持つ材料であることから、放電による体積の膨張率が低いことが推測される。また、リチウムイオン (Li^+) は直径 0.12 nm でありナノシート間の空隙はこれよりも大きい (0.265 nm) ことから、 Li^+ が結合対象である Si にこの空隙を通ることで接近しやすくなることが考えられる。このことから、バルク Si と比較して材料の深部の Si まで Li と結合しやすくなることが考えられ、実際に発現できる容量が大きくなり、大電流でもその容量を発現しやすくなることが予想される。しかし弱点として大気中で SiO_2 に変化してしまうため取り扱いが困難であるという性質を持つ。

本章では、まず LPS の Li 二次電池負極の活物質としての性能と反応機構について述べる。次に、性能向上を図ること、および大気中での取り扱いを簡単にするを目的に LPS とカーボンとの複合材料を 2 種類合成し、それらの活物質としての性能について述べる。

3.2 LPS の合成¹⁶⁾

LPS は文献^{14, 15)} を参考に以下のように合成した。 -20°C の冷凍庫の中で、ビーカー中に濃塩酸 (和光純薬製 35.0-37.0 %) と CaSi_2 (レアメタリック製) を入れ、攪拌子を用いて数日間攪拌した。その後、純水でろ過洗浄を行うことで HCl を除去し、つづいて HF でろ過洗浄を行うことで発生した SiO_2 を除去し、真空乾燥を行った。反応模式図は図 3-6 に示

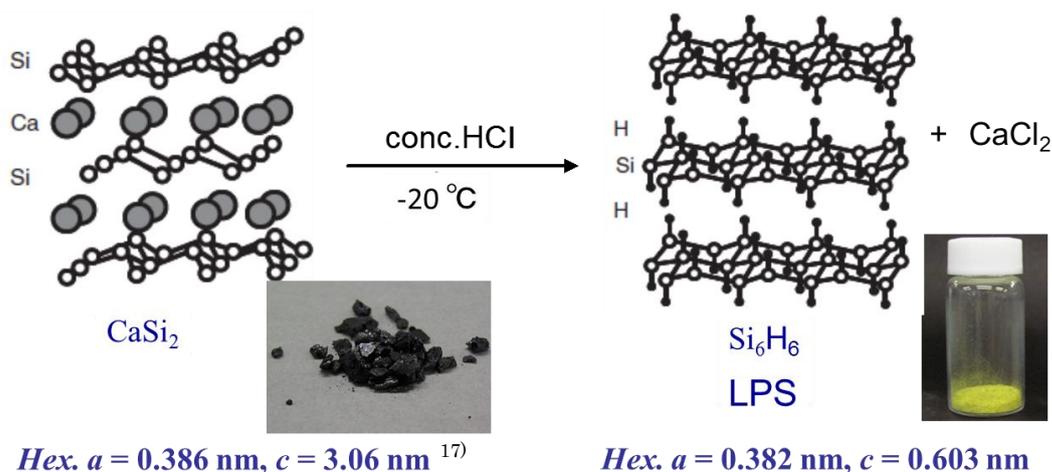


図 3-6. LPS の合成方法

すとおりであり、黒色粒子の CaSi_2 が黄色粉末の Si_6H_6 となった。C 値は Si_6H_6 の場合は 2 枚のシリコンナノシートの距離、 CaSi_2 の場合は Ca の配置により 7 枚のシリコンナノシートの距離を示す。よってシートの間隔は、 Si_6H_6 は 0.603 nm、 CaSi_2 は 0.510 nm であり、Ca と H のイオン交換によって間隔が広がることがわかった。

3.3 LPS の Li 二次電池負極性能¹⁶⁾

3.3.1 電極および電池の作製

LPS の Li 二次電池負極性能を評価するために、LPS を活物質として用いた電極および比較のために Si 粒子 (<100 nm particle size, Aldrich 製) を活物質として用いた電極を作製した。

電極は、LPS、導電性カーボンブラック (ライオン製 ECP)、成形のための 4 フッ化エチレン樹脂 (ダイキン製 F-104) を重量比 70/25/5 でクロロホルムを用いて混練した。クロロホルムが揮発してフィルム状にまとまった混練体を 10 mg 分取し、 ϕ 15 mm に切り出した伊勢屋金網工業製ステンレス金網 0.12 ϕ × 吋 50 目を均一に被覆するように乳棒で平らに押し付け、真空中で 110 °C × 2 h 乾燥した。

電池は、日本トムセル製二極式セル (図 3-7a) を用い、作用極に上述の電極、対極に ϕ 18 mm に切り出した金属リチウム箔 (本城金属製 0.4 mm 厚)、電解液に Li 二次電池用電解液 1M-LiPF₆ (富山薬品工業製。溶媒 : 炭酸エステル (EC) /炭酸ジエチル (DEC) =3/7 (体積比))、セパレータにポリエチレン微多孔膜 (東燃化学製 E25MMS) を用いてセルを図 3-7b のように組み立てた。以上の操作は全て露点-90 °C Ar 雰囲気グローブボックス中で行った。

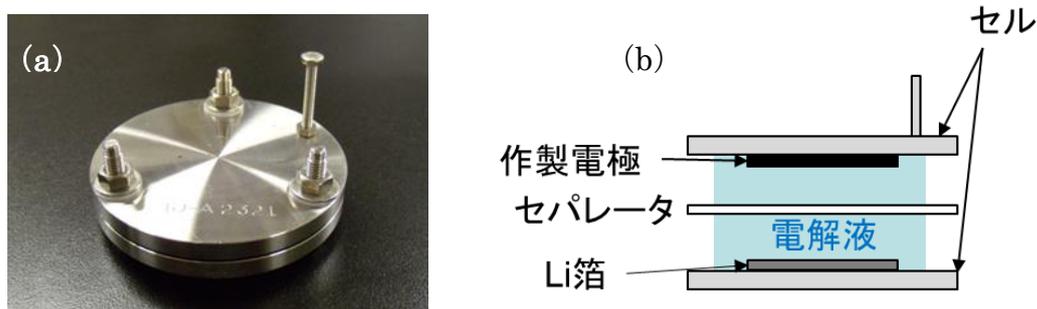


図 3-7. 電極構成 a. 二極式セル外観、b. セル内構造模式図

3.3.2 電池特性評価

3.3.1 に記載の電池を北斗電工製電池充放電装置 HJR-1010SM8 にセットし、0.7 mA 印加で 0-1 V の範囲で放電、充電の順に 10 サイクル繰り返す、その際の活物質当たりの充放電容量を測定した。

3.3.3 電極の分析

電池特性評価を行った電極を分析するために、評価の終わった電池を 3.3.1 記載の露点 -90 °C Ar 雰囲気グローブボックス中で解体し、取り出した電極をキシダ化学製 DEC で洗浄し、グローブボックス中に静置することで乾燥した。電極中の LPS と導電助剤（カーボンブラック）の接触性を調べるために走査型電子顕微鏡（SEM : Scanning Electron Microscope）により観察を行い、充放電による LPS の構造変化を調べるために X 線回折（XRD : X - ray diffraction）、LPS の Si-Si、Si-H 結合変化を調べるためにラマン分光分析（Raman spectroscopy）、LPS の Si 不対電子に関する変化を調べるために電子スピン磁気共鳴（ESR : Electron Spin Resonance）による分析を行った。

SEM は、試料の大気暴露を防ぐためにグローブボックス中で観察台に固定した後にチャンバに入れて SEM 装置に移動し、日立ハイテクノロジー製超高分解能電界放出形走査電子顕微鏡 S-5500 を用いて観察した。

XRD は、試料の大気暴露を防ぐためにグローブボックス中で自作のドーム型ホルダに固定し、リガク社製 RINT-TTR を用い、線源 CuK α 、電圧 50 kV、電流 300 mA、DS 0.5 °、SS 0.5 °、RS 0.15 mm で測定した。

ラマン分光分析は、試料の大気暴露を防ぐために電極をグローブボックス中で石英セル中に封入し、日本分光製 NRS-3300 型レーザーラマン分光計を用いて、励起波長 785nm、対物レンズ 20 倍、露光時間 30 秒、レーザーパワー 2.2mW で測定した。ラマン分光分析に関しては我々の調査の結果 LPS に関するデータベースがなかったため、量子化学計算によりその帰属を明らかにした。量子化学計算は以下のように行った。まず、LPS を 18 個の SiH₂、6 個の SiH を含む Si₂₄H₃₆ としてモデル化し (図 3-8)、分子の最安定構造を求めた。その構造について、エネルギーの原子核座標に対する二次微分を計算し、振動解析を行った。計算手法として、B3LYP^{18,19)} を交換相関汎関数とする密度汎関数法を用い、基底関数系として 6-31G(d)²⁰⁾ を用いた。この計算手法と基底関数系の組み合わせについては、振動数のスケール因子として、0.9613 が知られている²¹⁾。そこで、このスケール因子を用いて計算値を補正した。全ての計算は、汎用量子化学計算プログラム Gaussian03 を用いて行った²²⁾。

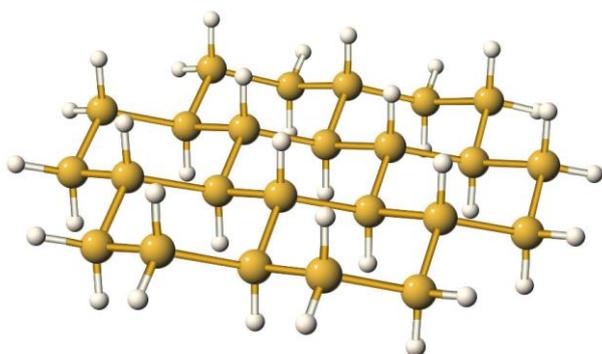


図 3-8. ラマン計算用 LPS モデル (Si₂₄H₃₆) 黄色 : Si、白色 : H

ESR は、大気暴露を防ぐために電極をグローブボックス中で金網から電極材料を剥がし取り、石英製セルに入れて蓋をしてパラフィルムで蓋周囲を巻いたものを Bruker 製 ESP300E 型電子スピン共鳴装置に入れ、X バンド測定を室温下で行った。スピン密度は、

測定ピークと、Aldrich 製 1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジンを濃度標準試料として測定した場合のピークとを、各々積分することによって求めた面積を比較することによって算出した。LPS 電極の 0.33 V 放電品の測定は、その他のサンプルと比べて gain (出力)を 1/10 とした。

3.3.4 結果^{16,24)}

図 3-9 に LPS 電極および Si 粒子電極の充放電容量の変化および充放電曲線を示す。図 3-9a の結果から、初回の放電における不可逆容量は LPS 電極は 2847 mAhg⁻¹、Si 粒子電極は 1966 mAhg⁻¹ と LPS 電極の方が大きいことがわかった。カーボン上では 0.8-1.0 V 付近で固体電解質界面 (SEI : Solid Electrolyte Interface) が発生するが、Si 上ではその

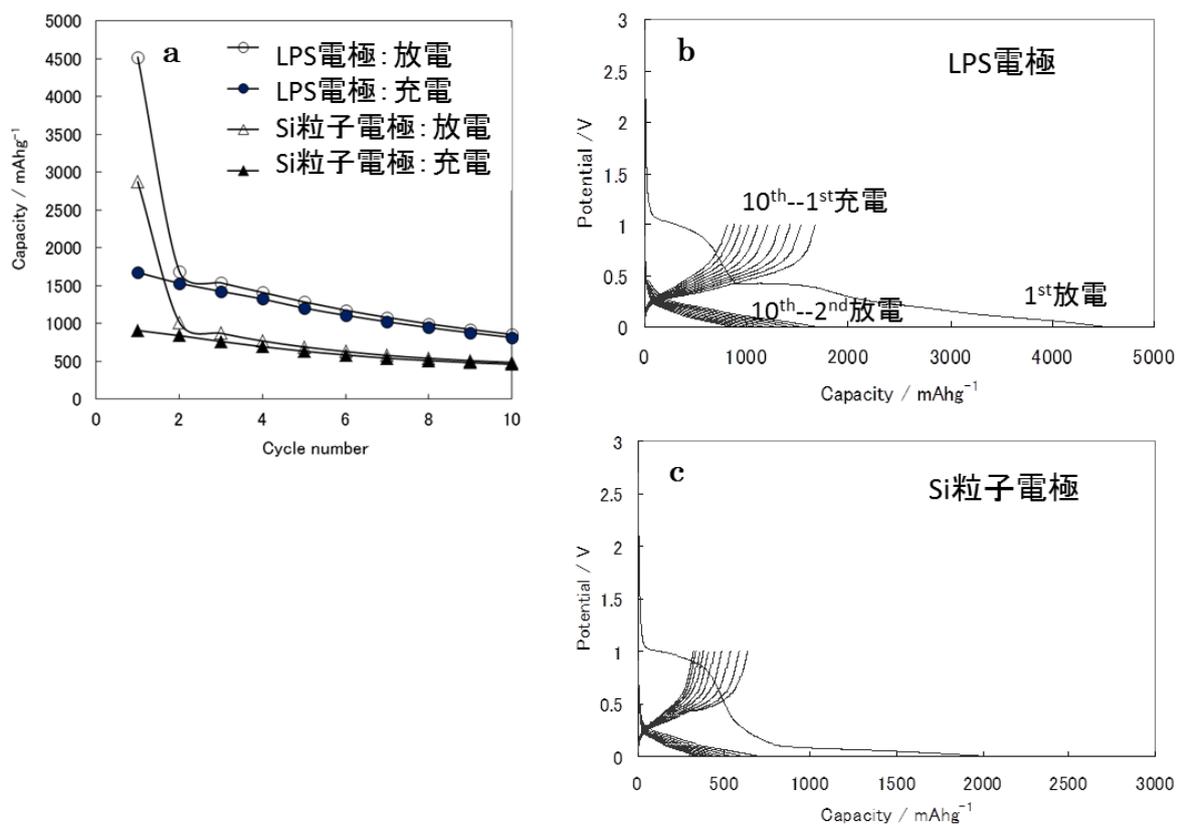


図 3-9. a. 充放電容量の比較、b. LPS 電極の充放電曲線、c. Si 粒子電極の充放電曲線 (容量は活物質換算)

発生が無いことが報告されている²³⁾。よって、両電極に発現した 1.0 V 付近のプラトー（図 3-9b, c）は、電極を構成するカーボンブラック上に発生した SEI 由来のものだと考えられる。LPS 電極にのみ発現した 0.3 V 付近のプラトー（図 3-9b）は LPS 特有の現象であり、これが原因で不可逆容量が大きくなっていることがわかった。電極の初回充電容量は活物質換算で、LPS が 1677 mAhg⁻¹、Si 粒子が 910 mAhg⁻¹であった。10 サイクル充放電後は、容量は LPS が 817 mAhg⁻¹、Si 粒子が 464 mAhg⁻¹で両電極ともに初期値の約 50 %となったが、電極の厚さは LPS 電極が 150 %、Si 粒子電極が 156 %で LPS 電極の体積変化の方が小さかった。この理由は定かではないが、LPS の構造中に存在する Si ナノシート間の空隙が体積膨張を緩和していると推察する。

図 3-10 に LPS 電極の SEM 像を示す。電極中で、LPS はカーボンブラックに囲まれて島

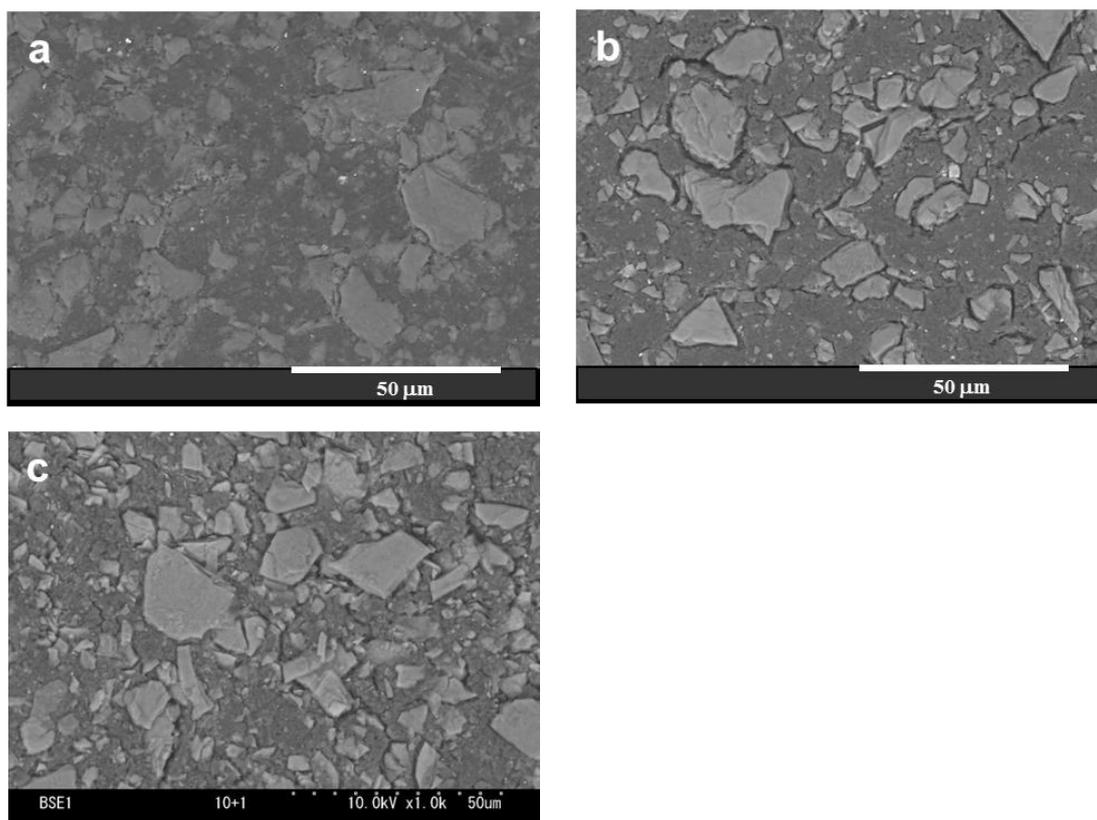


図 3-10. LPS 電極の SEM（反射電子）像 a. 初回放電後、b. 10 サイクル充放電後、
c. 10 サイクル充放電に続き再放電後

状に存在していることが観察された。初回の放電 (Li 化) 後、LPS はカーボンブラックと接触していた (図 3-10a)。しかし充放電を繰り返すことによって LPS とカーボンブラックの間の空隙は大きくなり、10 サイクル充放電 (脱 Li) 後には空隙が大きく存在していることが観察された (図 3-10b)。この空隙の増大が、サイクルを重ねることで電極の容量が減少する理由と推察する。10 サイクル充放電に続き再度放電 (Li 化) を行うことで、空隙が放電前と比べて減少したように見られた (図 3-10c)。これは Li 化による LPS の体積膨張が原因だと考える。

初回放電・充電における LPS の電気化学的メカニズムを、XRD により解析した (図 3-11)。初期の LPS 電極からは 15.5° 、 47.6° に LPS の (001)、(110) に由来するピークが測定された (図 3-11a)。この格子定数は $a = 0.383 \text{ nm}$ 、 $c = 0.570 \text{ nm}$ であった。(001)ピークは、 0.4 V (図 3-11b)、 0.33 V (図 3-11c) まで放電した電極からも測定され、これらのピークの半価幅は 1.37° と同一であった。この結果は、初回放電曲線において 1.0 V および 0.33 V に 2 つプラトーが測定された (図 3-9b) にも係わらず、 0.33 V までの放電は LPS の構造に何ら変化を及ぼさなかったということを示している。 0 V まで放電した電極 (図 3-11d) からは、(001)ピークが測定されず 25° 付近にブロードなピークが測定された。これは、LPS の構造が非晶質の Li_xSi に変化したことを示している¹⁵⁾。 0 V まで放電した後に 3 V まで充電した電極 (図 3-11e) からは、 25° 付近にブロードなピークが測定され、 15.5° の(001)ピークは測定されなかった。これは、LPS の層構造は脱 Li を行っても復活しないことを示している。なお、 5.8° は測定用サンプルホルダ、 43.7° は電極の中のステンレスメッシュ、 23.1° は LPS 合成時の副生成物である CaCl_2 、 28.4° 、 47.4° は LPS の原料である CaSi_2 に不純物として混合している Si 由来のピークである。

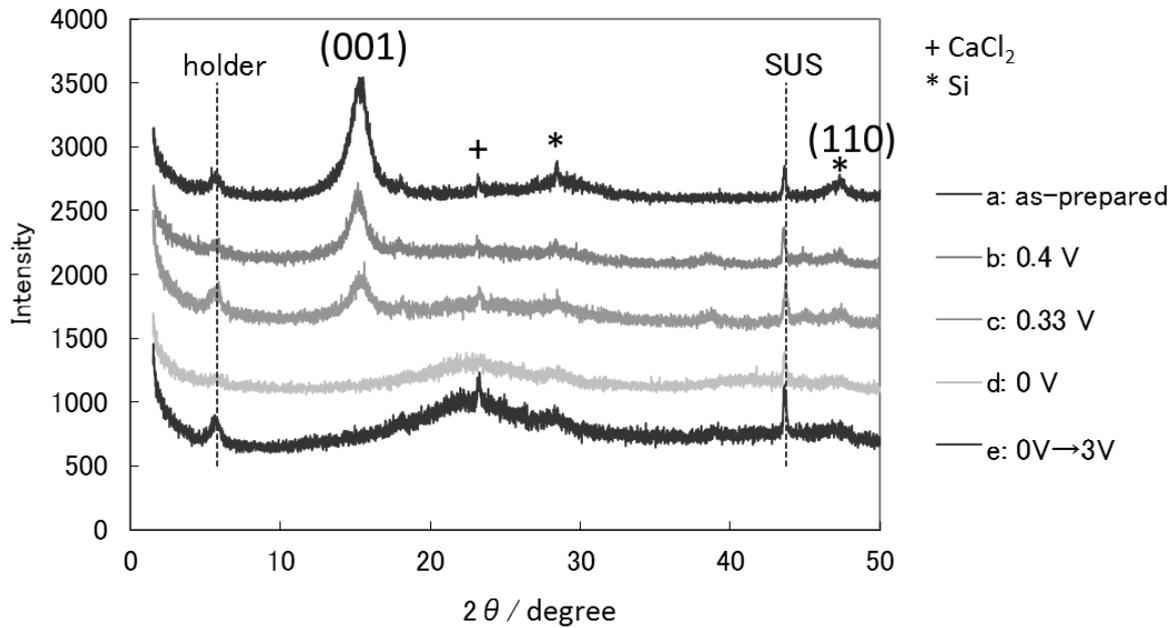


図 3-11. LPS 電極の XRD パターン a. 初期、b. 初回 0.4 V 放電、c. 初回 0.33 V 放電、
d. 初回 0 V 放電、 e. 初回 0 V 放電後 3 V 充電.

LPS の局所的な Si 構造をラマン分光分析により解析した。LPS (図 3-12a) からは 5 つのピークが 382.6、501.8、643.8、737.7、835.4 cm^{-1} に測定された。これは Si 粒子 (図 3-12d) からは検出されないピークであり、LPS の特徴的な構造を反映しているものとする。我々の調査の結果、LPS のラマンスペクトルに関する文献がなかったため、量子化学計算によりその帰属を明らかにした。算出した LPS のピークを図 3-13 に示す。いくつかの小さなピークに加え、313.3、472.4、742.7、886.7 cm^{-1} に大きなピークが得られた。これらは実験で得られた 382.6、501.8、737.7、835.4 cm^{-1} と一致すると以下のことから考える。

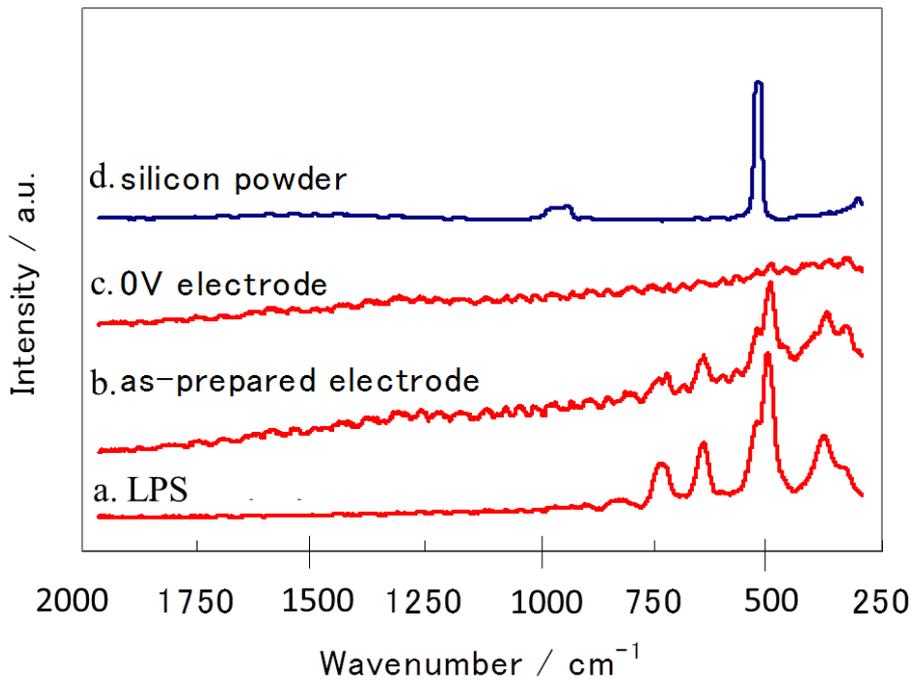


図 3-12. ラマンスペクトル a. LPS、b. LPS 電極初期、c. LPS 電極初回 0 V 放電、
d. Si 粒子

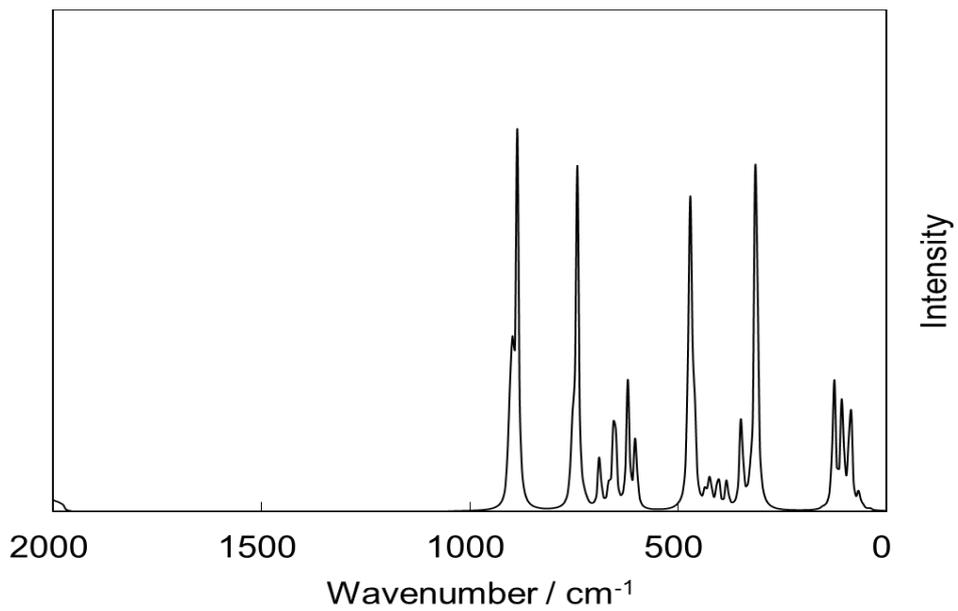


図 3-13. 計算により算出した LPS のラマンスペクトル

詳細な解析の結果、313.3 および 472.4 cm^{-1} のピークは Si-Si 変角振動 (図 3-14a) に帰属され、742.7 cm^{-1} のピークは Si-H 横揺れ振動 (図 3-14b)、886.7 cm^{-1} のピークは SiH₂ はさみ振動 (図 3-14c) に帰属されることがわかった。実験で測定された 643.8 cm^{-1} のピークは算出ピークに該当するものが無かったが、いくつかの小さいピークが 620~690 cm^{-1} の範囲に存在し、これらは Si-H 横揺れ振動に帰属できた。以上のことから、600 cm^{-1} 以下のピークは Si-Si 変角振動に、600 cm^{-1} 以上のピークは Si-H 横揺れ振動に帰属されることが結論付けることができた。算出ピークにおける Si-H (742.7 cm^{-1}) のピーク強度は、SiH₂ (886.7 cm^{-1}) のピーク強度とほぼ同等である。しかし、実験における Si-H (737.7 cm^{-1}) のピーク強度は、SiH₂ (835.4 cm^{-1}) の約 5 倍の強度である。この差異は、今回の計算に用いたモデルのサイズに依存していると考えられる。つまり、今回のモデル (図 3-8) において Si-H と SiH₂ は同数 (12 個) 存在するが、実際の LPS において SiH₂ はシリコンナノシートの最外辺にのみ存在するため Si-H の数は SiH₂ の数と比べて多いためである。

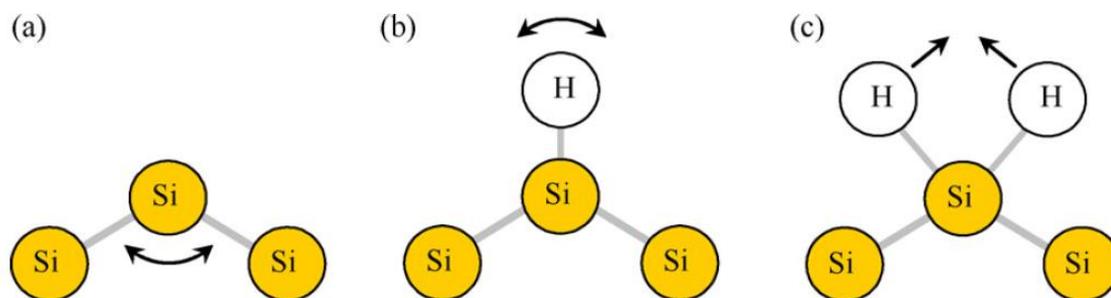


図 3-14. 各種振動モードの概念図 a. Si-Si 変角、b. Si-H 横揺れ、c. SiH₂ はさみ

実験で LPS に測定された 5 つのピーク (図 3-12a) は、LPS 電極 (図 3-12b) から測定されたが、初回 0 V 放電を行った電極 (図 3-12c) から測定されなかった。この結果は、0 V 放電によって Si-Si および Si-H 結合が切断されたことを示し、Si-Li 結合が発生したことが考えられる。上述した XRD の結果より 0 V 放電によって LPS は非晶質になることが

分かっているが、ラマン分光分析の結果から LPS は 0 V 放電によって Si-Si および Si-H 結合が切断され非晶質の Li_xSi に変化することがわかった。

電極中の不対電子の情報を ESR により解析した (図 3-15)。電位を印加する前の初期品からは LPS 電極、Si 粒子電極ともにほとんどピークが検出されず、不対電子をほとんど持たないことがわかった (図 3-15a)。

0.33 V 放電品からは両電極ともに強度の強いピークが検出され、不対電子量が多く発生したことがわかった (図 3-15b)。ピークの線幅は LPS 電極と Si 粒子電極で異なり、両者は異なる環境の不対電子を持つことがわかった。前者の線幅の方が狭く、線幅はスピンの緩和時間の逆数に比例するため LPS 電極の不対電子の方が Si 粒子電極の不対電子よりも緩和時間が大きい、つまり LPS のスピン間距離は Si 粒子のスピン間距離よりも大きいことがわかった。Si 粒子電極の不対電子は Si-Si が切断されて発生したものであり、Si 粒子の Si 間 (Si-Si) 距離は 0.238 nm である。LPS の 0.33 V 放電品は、XRD の結果から周期構造が保持された状態であることがわかっている。LPS の Si-H 間は 0.124 nm、シート間 Si (Si-H 同士) の距離は 0.603 nm、シート内 Si 間 (Si-Si) 距離は 0.238 nm である (図 3-4)。Si 粒子の Si-Si 距離 0.238 nm よりも大きいのはシート間 Si (Si-H 同士) 距離の 0.603 nm であり、LPS のピークはこの緩和時間に由来したピークであることが推察された。ピーク面積から算出される LPS 重量当たりのスピン密度は $3.5 \times 10^{19} / \text{g}$ であった。また、本電極の LPS 重量当たりの理論スピン密度は、Si-H 1 個あたり 1 つの不対電子であるので $2.1 \times 10^{22} / \text{g}$ ($1 \div 29 \text{ g/mol}$ (SiH の分子量) $\times (6.022 \times 10^{23} / \text{mol}$: アボガドロ数)) と算出できた。よって、実測スピン密度は理論値の 0.2 % にしか過ぎないことがわかった。実測値が低かった理由としては、放電時の 0.33 V プラトー途中でサンプリングしたものであることから反応が完全に進行していないこと、また、サンプリングから測定までの間に緩和してしまったこと等が考えられる。

充放電 2 サイクル後の電極からは両電極ともほとんどピークが検出されず不対電子がほとんど無いことがわかった (図 3-15c)。XRD の結果から、LPS は 0 V までの印加を経験すると層周期構造が崩壊し、LPS、Si 粒子ともに非晶質体となることがわかっている。この

ことから両電極ともに Si 間距離が狭まり、Si 不対電子同士が Si-Si 結合を再び形成したために不対電子がほとんど検出されなかったと推察する。

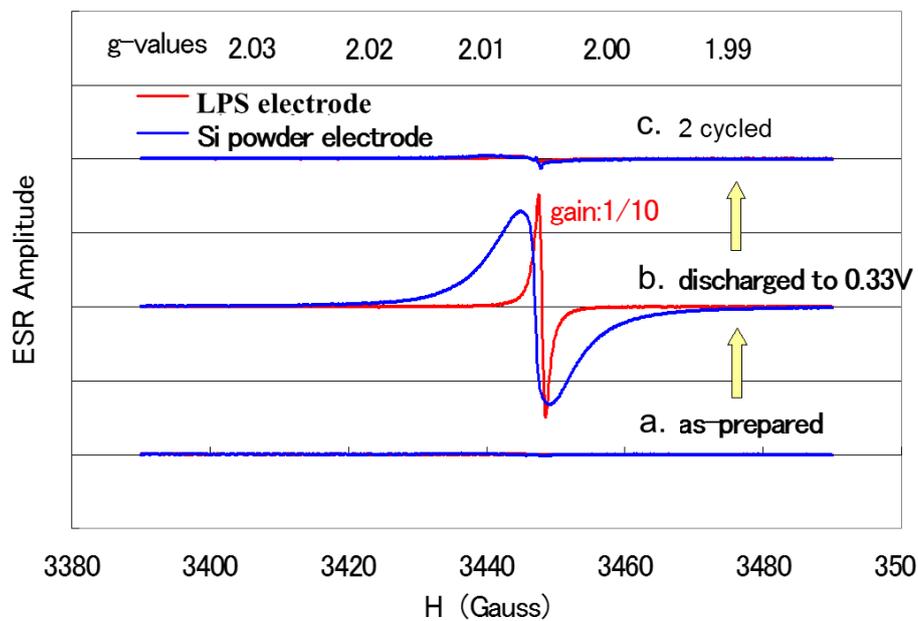


図 3-15. LPS 電極および Si 粒子電極の ESR 測定結果 a. 初期、b. 初回 0.33V 放電、
c. 2 サイクル充放電後

以上の検討から、LPS は Li 二次電池負極用活物質として Si 粒子よりも容量が大きく、体積変化が小さい材料であることがわかった。また LPS の特性としては、1 サイクル目の放電曲線において 0.3 V 付近でプラトーが検出されるが、これは LPS の Si-H 結合が切断されて不対電子を生じることに起因すること、またこれにより LPS は非晶質体となりそれ以降全ての充放電状況において非晶質体を維持することが明らかになった。なお、LPS を図 3-6 の方法で室温下合成し得られた $\text{Si}_6\text{H}_6\text{O}_3$ ¹⁵⁾ および LPS の水素をアルキルアミドで置換し層間を大きく広げた材料²⁵⁾ は充放電容量が非常に小さい結果であり、LPS に Li 二次電池負極用活物質として優位性があることがわかった。

3.4 LPS 電極性能の向上の検討

3.4.1 はじめに

3.3 章において LPS を Li 二次電池負極用活物質として評価した結果、Si 粒子と比べて容量が大きく充放電による体積変化が少ないことがわかった。しかしサイクル特性が未だ不十分であり、また先述のように大気中で SiO₂ に変化してしまうため取り扱いが難しいことから、さらなる検討が必要である。本章においては、これらの問題を解決するために LPS をカーボンで被覆することを 2 種類の方法で試みた結果についてまとめた。1 つ目は LPS とスクロースの複合材料（以降、Si-C 複合材料）を検討した。過去に LPS を現行のグラフアイトと同様に湿式で電極を作製することを試みた際、LPS と従来用いられているバインダーである PVdF-NMP（ポリフッ化ビニリデン-N-メチロールピロリドン）溶液を混合した際に発火した経験があることから、LPS との混合材料として引火点が高いスクロースを選択した。スクロースは図 3-16 に示す構造を持ち、砂糖の主成分であることから取り扱いに特別な注意が不要である。

2 つ目は LPS 全体に熱履歴を与えない方法として、カーボン被覆を物理蒸着法である pulsed laser deposition (PLD) によって検討することにした。通常、粉末に対して PLD を行う場合蒸着は表面のみに施されてしまうが、本研究においては粉末を入れた容器を回転させながら行い、粉末全体にカーボンを蒸着させた²⁶⁾。

3.4.2 Si-C 複合材料の Li 二次電池負極性能²⁷⁾

3.4.2.1 Si-C 複合材料の合成

Si-C 複合材料は以下のように合成した。露点-90 °C、Ar ガス雰囲気下のグローブボックス内で、NARD 社に合成依頼した LPS 1 g に対して和光純薬製試薬特級スクロースを重量比 1/1、1/2、1/3、1/4 で、和光純薬工業製脱水クロロホルム（アミレン添加品）で湿潤させて乳鉢を用いて混練した。クロロホルム揮発後、グローブボックスに併設した高周波誘導加熱炉を用いて Ar 雰囲気下で 200、500、700、1000 °C の温度で 4 h 焼成した。昇温速度は 10 °C/min とした。このように作製した活物質を、以降スクロース混合量比一焼成

温度の順に 1/1-200°C のように表記する。

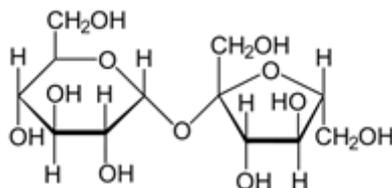


図 3-16. スクロースの構造

3.4.2.2 Si-C 複合材料の分析

合成した Si-C 複合材料を、LPS の構造維持の確認およびカーボン粒子の発生を確認するために X 線回折 (XRD : X - ray diffraction)、ラマン分光分析 (Raman spectroscopy) を行い、LPS の Si-H 結合の存在を確認するためにフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR : Fourier transform infrared spectroscopy)、材料の形状を確認するために走査型電子顕微鏡 (SEM : Scanning Electron Microscope)、材料の Si/C 組成を確認するため以下に定量分析を行った。

XRD、ラマン分光分析、SEM は、3.3.3 章と同様に測定した。

FT-IR は、ブルカーオプティクス社フーリエ変換赤外分光装置 Vertex80 で Si 全反射プリズムを用い、大気雰囲気下、波数分解能 $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 、60 秒間積算で ATR (Attenuated Total Reflection : 全反射測定法) で行った。

定量分析は、1/1-700 °C に関しては、Si は重量法、C は酸素中燃焼-赤外線吸収法、さらに EPMA の X 線強度比によって調べた。その他の試料に関しては EPMA 法のみで分析した。EPMA は日本電子製の JXA-8200 で測定を行った。

3.4.2.3 Si-C 複合材料の電池特性評価

Si-C 複合材料の Li 二次電池負極性能を評価するために、3.3.1 に記載の方法と同様に Si-C 複合材料および比較として LPS を活物質として用いた電極を作製し、それを組み込んだ電池を作製した。また、3.3.2 に記載の方法と同様に電池特性評価を行った。

3.4.2.4 結果

Si-C 複合材料と LPS の構造を XRD により解析した (図 3-17)。図 3-17a は LPS/スクロース=1/1 を異なる温度で焼成した試料の結果である。LPS は 15.3° 、 26.9° 、 47.4° に LPS の hexagonal ユニットセル $a=3.82\text{\AA}$ 、 $c=5.79\text{\AA}$ における 001、100、110 に由来するピークが測定された。 28.4° 、 47.4° に計測されたピークは、Si (cubic : Fd-3m) の 111、220 に由来する。焼成温度に係わらず全ての Si-C 複合材料からは LPS に由来するピークが無く、Si (cubic : Fd-3m) に由来するピークが測定された。さらに、 700°C 以下で焼成した Si-C 複合材料からは 32.6° 、 35.1° 、 42.2° にカーボン (斜方晶) の 111、020、201 ピークが測定され、 1000°C 焼成品からは非晶質体由来のブロードピークが 35° 近傍に測定された。以上の結果から、Si-C 複合材料においては LPS の周期性は崩壊し、 700°C 以下の焼成によりスクロースは斜方晶カーボンに変化し、 1000°C での焼成によりカーボンの結晶性は崩壊することがわかった。

図 3-17b は LPS/スクロース比の異なる材料を 700°C で焼成した試料の結果である。 $1/1-700^\circ\text{C}$ 、 $1/2-700^\circ\text{C}$ からは 28.4° 、 27.4° に Si (Fd-3m) および 32.6° 、 35.1° 、 42.2° にカーボン (斜方晶) が検出され、 $1/4-700^\circ\text{C}$ からは Si (Fd-3m) および非晶質体由来のピークが 25° に検出された。以上の結果から、同じ焼成温度においてもスクロース混合量が多い場合はカーボンが非晶質化することがわかった。

図 3-17c は Si-C 複合材料中の Si 粒子径を Scherrer 法により算出した結果である。Si 粒子径は、焼成温度の上昇に伴って大きくなったことがわかった。

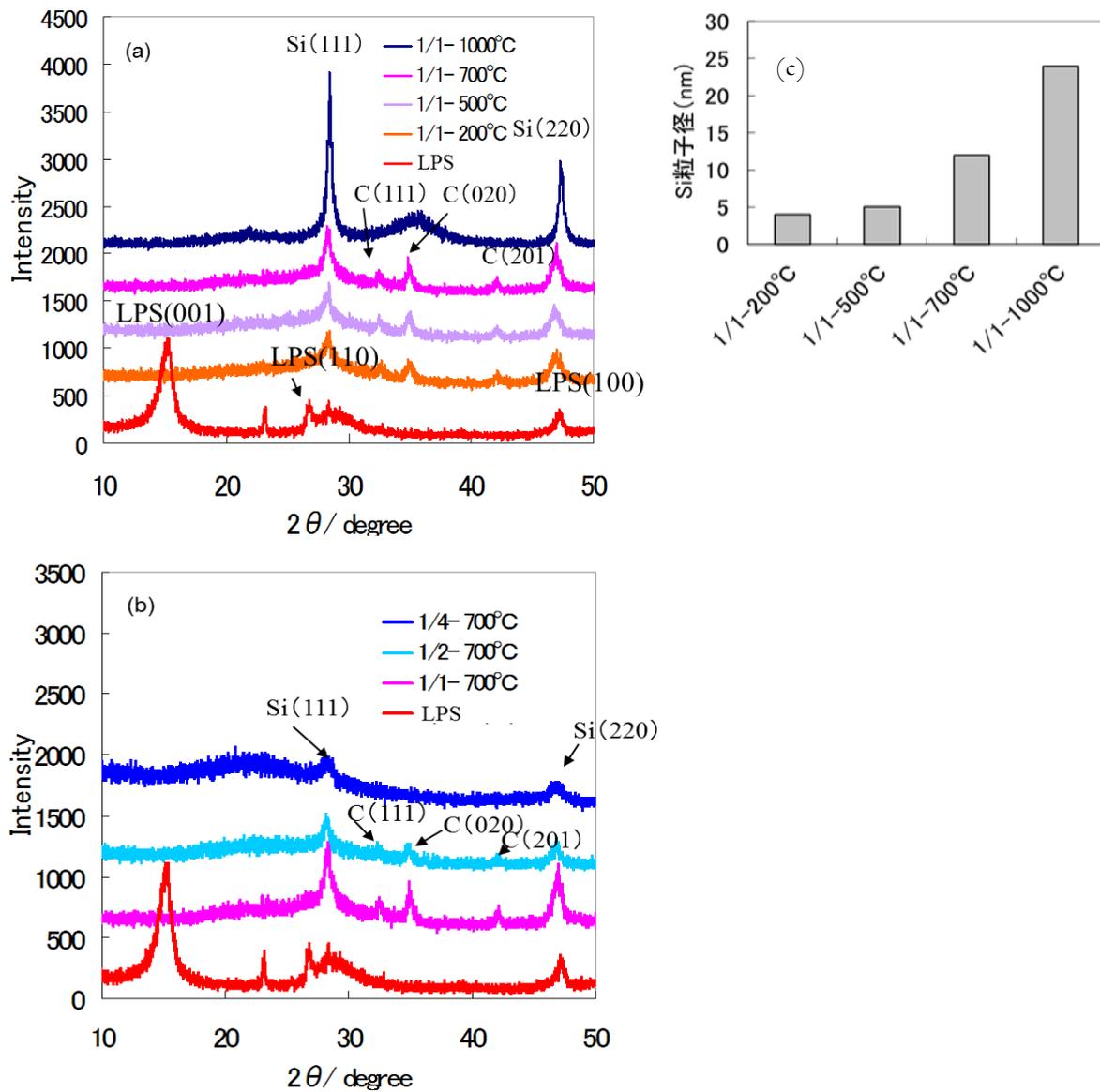


図 3-17. XRD パターン a. 焼成温度の異なる LPS/スクロース=1/1、b. LPS/スクロース比の異なる 700 °C 焼成品、および c. Si-C 複合材料中の Si 粒子径 (Scherrer 法算出)

次に、Si-C 複合材料中のシリコンナノシートの存在を確認するためにラマン分光分析により解析した (図 3-18)。3.3.3 章に記述したように、シリコンナノシートは、Si-Si 変角振動由来の 382.6、501.8、および 643.8 cm^{-1} 、Si-H 横揺れ振動由来の 737.7 cm^{-1} 、 SiH_2 はさ

み振動由来の 835.4 cm^{-1} という 5 本の特徴的なピークを示す。1/1-700 °Cからはシリコンナノシートに由来するピークが測定されず、 520 cm^{-1} に結晶性 Si、 1340 cm^{-1} にカーボンの非晶質体あるいはナノ粒子 (D バンド)、および 1590 cm^{-1} にグラファイト (G バンド)由来のピークが測定された²⁸⁾。以上の結果から、1/1-700 °Cでは LPS はシリコンナノシートが崩壊して結晶性 Si となり、スクロースはカーボンナノ粒子あるいは非晶質体、およびグラファイトを生成したことがわかった。

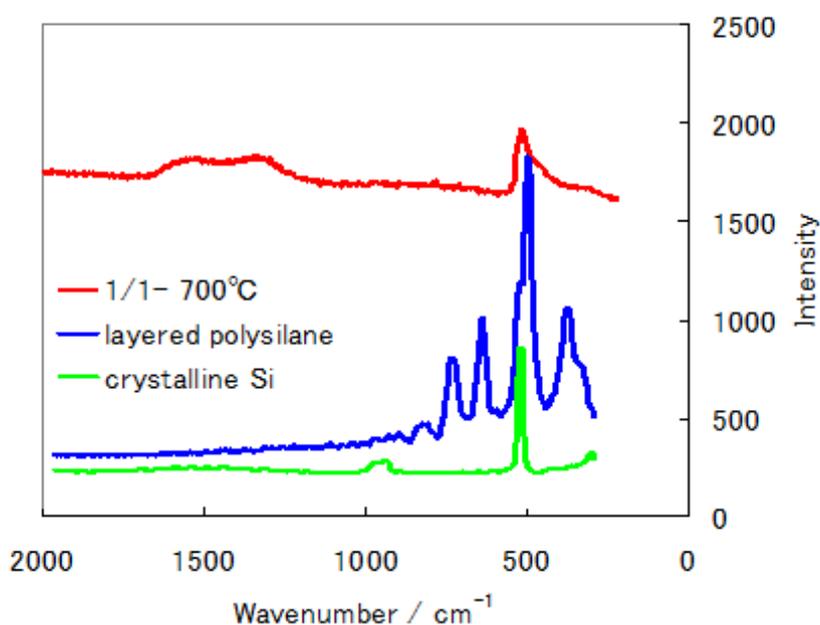


図 3-18. Si-C 複合材料のラマンスペクトル

次に、Si-C 複合材料中の Si-H 結合を確認するために FT-IR により解析した (図 3-19)。LPS と 1/1-200 °Cからは 2100 cm^{-1} に Si-H 由来のピークが測定されたが、他の Si-C 複合材料からは測定されなかった。 1040 cm^{-1} 、 800 cm^{-1} は Si-OH 由来であり、これは大気中での測定時に LPS が酸化し SiO_2 に変化することで発生したと推察する。

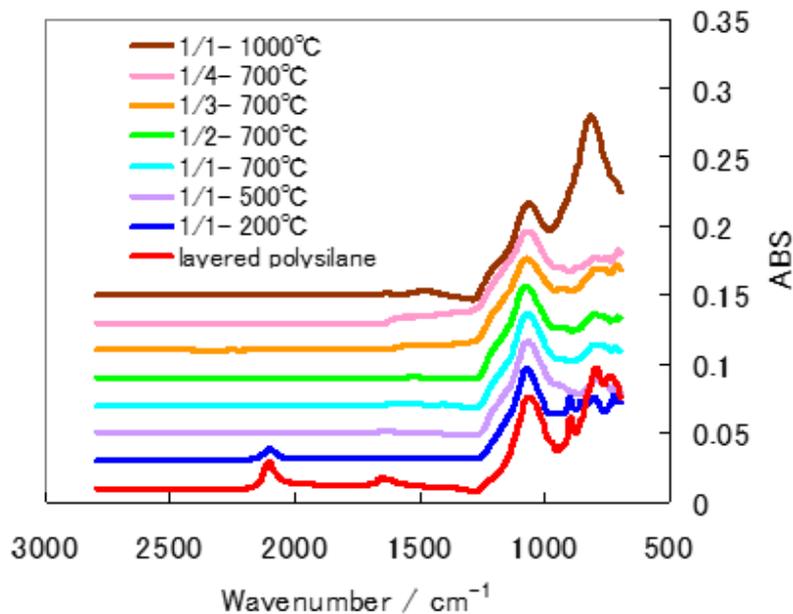


図 3-19. Si-C 複合材料の FT-IR スペクトル

以上 XRD、ラマン分光分析、FT-IR の結果をまとめると、Si-C 複合材料の合成により LPS は Si に、スクロースは非晶質あるいはカーボンナノ粒子、およびグラファイトに変化したことが確認された。

材料の形状を確認するために Si-C 複合材料および LPS の SEM 像を観察した(図 3-20)。図 3-20a-e は二次電子像、図 3-20f-i は反射電子像である。図 3-20a は LPS の図 3-20b-i は Si-C 複合材料の像である。1/1-700 °C (図 3-20b) は LPS とは異なる球状の、1/2-700 °C (図 3-20c) は膨張体の、1/4-700 °C (図 3-20d) は板状の粒子が観察された。これらの結果から、材料中のスクロース含有量は粒子の形状の差に影響を及ぼすことがわかった。1/1-1000 °C (図 3-20e) は他とは異なる立方状の粒子が観察された。この結果は上述の XRD の結果、つまり “1/1-1000 °C は Si-C 複合材料の中で最も大きな Si 結晶 (cubic : Fd-3m) を持っている” と一致している。図 3-20f は 1/1-700 °C の拡大反射電子像および EDX の結果である。反射電子像においては通電性の差からカーボンは暗色、Si は明色に映ることがわかっている。この像および EDX の結果から、1/1-700 °C はカーボンの粒子上に板状 Si

が被覆している状態であることがわかった。この板状 Si は、LPS が外形のみ維持したものと考える。図 3-20g-i は 1/2-700 °C (図 3-20c) を拡大した反射電子像である。図 3-20g 中の赤で囲んだ部位は、板状 Si が被覆したカーボン球体である Si-C 複合材料が破裂し、内部のカーボンが見えているものであることがわかった。図 3-20h,i は図 3-20g 中の右側の赤で囲んだ部位をさらに拡大したものである。図 3-20i の EDX の結果からも、Si-C 複合材料は図 3-20j のモデル図のように内部がカーボン、外部が Si であることが確認された。

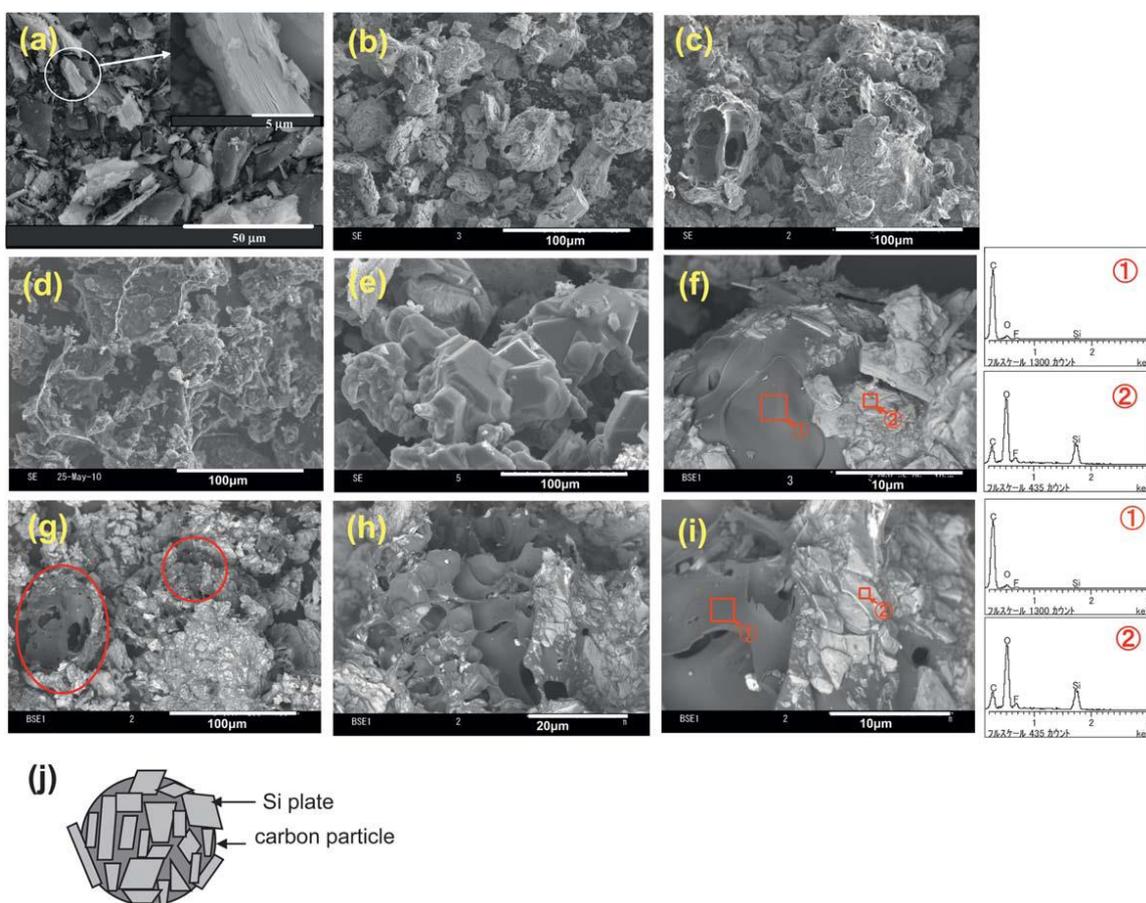


図 3-20. SEM 二次電子像 a. LPS、b. 1/1-700 °C、c. 1/2-700 °C、d. 1/4-700 °C、
e. 1/1-1000 °C および反射電子像 f. 1/1-700 °C 拡大図・EDX、g,h. 1/2-700 °C、
i. 1/2-700 °C 拡大図・EDX、j. Si-C 複合材料モデル図

以上の結果から、Si-C 複合材料は、LPS の周期性が崩壊したが (XRD) LPS の外観構造である板状形態が維持されたまま (SEM 像) 結晶性 Si になり (ラマン分光分析)、カーボンを被覆していることがわかった。この Si-C 複合材料の形状はユニークで、Si 粒子と各種有機物を原材料とした Si-C 複合材料の形状は Si 粒子をカーボンが被覆するが²⁹⁾、これとは全く逆の構造であった。

Si-C 複合材料の電池容量特性は、定量分析の結果から算出した Si 重量当たりで比較を行った。Si-C 複合材料中の Si の理論重量および分析重量を表 3-1 に示す。例えば、スクロース中のカーボン含有量は 42 wt% であることから、LPS/スクロース=1/1 の場合 Si の理論含有量は 49.3 wt% と算出される。

表 3-1. Si-C 複合材料中の Si の含有量 (理論値および実験値)

Samples	Theoretical Si wt% in the electrodes	Analyzed Si wt% in the electrodes
1/1—200 °C	49.3	47.8
1/1—500 °C	49.3	55.0
1/1—700 °C	49.3	55.6
1/1—1000 °C	49.3	55.5
1/2—700 °C	38.0	42.9
1/4—700 °C	26.1	29.4

図 3-21 に 1/2-700 °C および LPS の充放電曲線を示す。両者とも大きな不可逆容量を示した。1 V 付近のプラトーは 3.3.4 章で述べたように電極中のカーボンブラック上に発生する SEI 由来のものである。LPS に 0.3 V 付近にプラトーが測定されたが、1/2-700 °C を含む全ての Si-C 複合材料にはそれが計測されなかった。この 0.3 V 付近のプラトーは、3.3.4 章で述べたように LPS の Si-H 結合を切断することで発生するものと考えられ、Si-C 複合材料には Si-H 結合が存在しないため測定されなかったと考える。

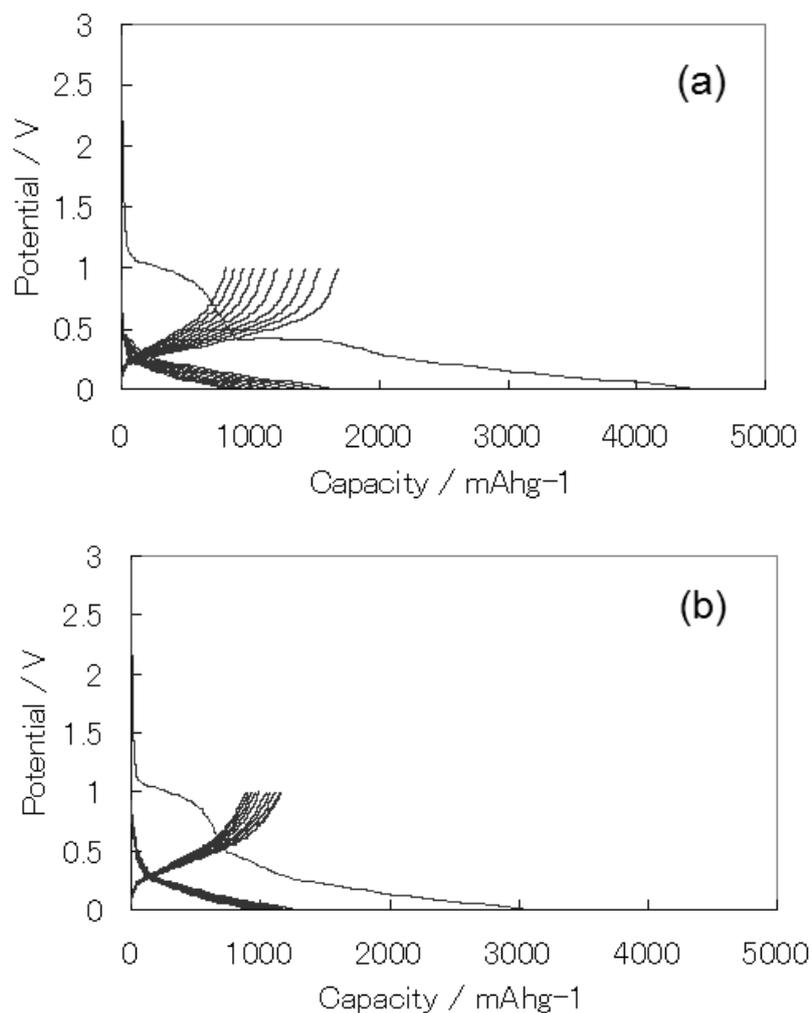


図 3-21. 充放電曲線 a. LPS、b. 1/2-700 °C

図 3-22 に Si-C 複合材料、LPS および Si 粒子の充電容量のサイクル特性を示す。1/1-200 °C、500 °C、700 °Cの初期容量は LPS とほぼ同等で、1/1-1000 °Cはそれよりも容量が低く、Si 粒子はさらに低かった (図 3-22a)。1/1-1000 °Cの初期容量が他の Si-C 複合材料と比較して低いのは、この材料が最も大きな Si 粒子で形成されている (図 3-17c、図 3-22e) ことが理由だと考えられる。しかし 10 サイクル後、1/1-200 °C、500 °C、700 °C は LPS よりも高い容量を示し、500 °C、700 °C焼成品は 1200 mAh⁻¹を示した。高容量を

示した 700 °C 焼成における LPS/スクロース比の異なる Si-C 複合材料のサイクル特性を図 3-22b に示す。1/2-700 °C が最も高い容量特性を示し、初期は 1900 mAh⁻¹、10 サイクル目は 1450 mAh⁻¹ であった。この材料が最も高い容量を示したのは、Si とカーボンのバランスが最適であったことが理由と推察される。板状 Si は、スクロース由来のカーボンに張り付くことによって通電することが推察され、高容量を出すためには全ての板状 Si がカーボンに張り付くことが必須である。1/2-700 °C は、ほとんど全ての板状 Si が張り付くのに十分

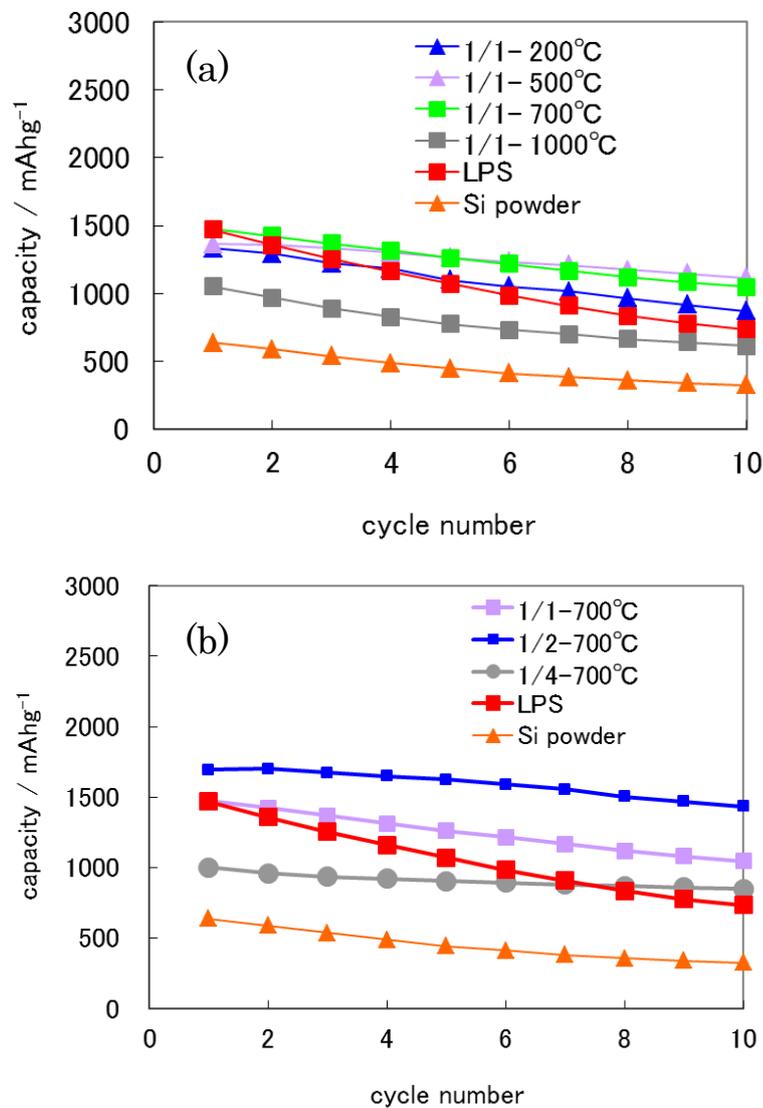


図 3-22. 充電容量サイクル特性 a. 焼成温度の比較 (LPS/スクロース=1/1)、
b. LPS/スクロース比の比較 (700 °C)

な量のカーボンが存在したと考える。それに対し、1/1-700 °Cはカーボンが不足してカーボンと接触できない板状 Si が発生し、1/4-700 °Cはカーボンが過剰に存在することで活物質中の Si 含有量が低下したと推察する。

図 3-23 に Si-C 複合材料、LPS および Si 粒子の充電容量の維持率を示す。Si-C 複合材料の容量維持率は LPS および Si 粒子と比べて高いことがわかった。Si-C 複合材料の維持

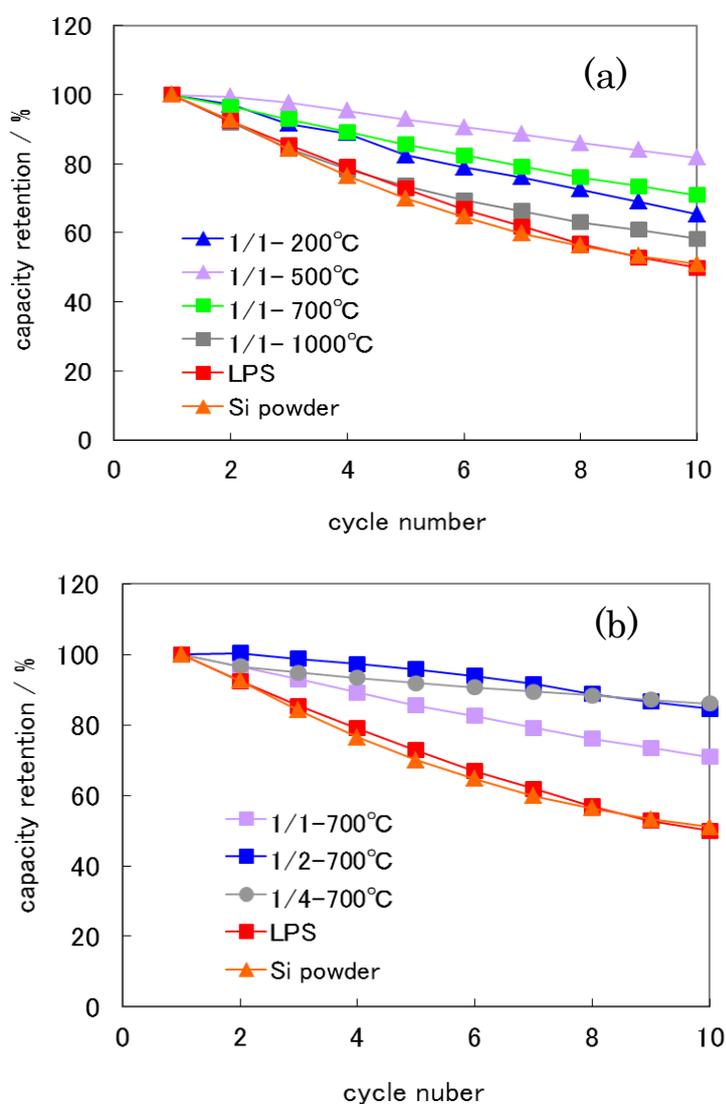


図 3-23. 充電容量維持率 a. 焼成温度の比較 (LPS/スクロース=1/1)、
b. LPS/スクロース比の比較 (700 °C)

率が高いのは、Si が体積変化をした場合でもスクロース由来のカーボンと接触しており導電性が維持されたためと推察する。

以上の結果から、LPS とスクロースを原料として合成した Si-C 複合材料は、電池容量および容量維持率が LPS と比べて高いことがわかった。これは、Si-C 複合材料が球状カーボン上に板状 Si が被覆した形状であることから、Si とカーボンを単純に混合した場合と比べて Si への導電性が高いことが理由と考えられる。

3.4.3 カーボンコート LPS の Li 二次電池負極性能¹⁾

3.4.3.1 カーボンコート LPS の合成

3.4.2 においては LPS のカーボンコートという目的は果たせなかったため、本章ではレーザーアブレーション法 (pulsed laser deposition (PLD)) を用いて LPS をカーボンで被覆することを試みた。図 3-24 に示すような構成で、スペクトラ・フィジックス 社製 Nd-YAG レーザーを用い、エネルギー E : 0.97 J/shot、波長 λ : ~ 532 nm、パルス幅 t : 8 \sim 10 nsec のレーザー光を、ターゲットであるカーボンに $\phi 6$ mm の条件で 10 分間集光照射することによって、密閉容器 (Ar ガス封入) 内の LPS 2 g をカーボンで被覆した。LPS 粉末全体にまんべんなくカーボンコートするために、容器を回転させながらレーザー照射を行った²⁶⁾。試料は、10 分間集光照射によるカーボン蒸着を 1 回、3 回、6 回行ったものを作製した。

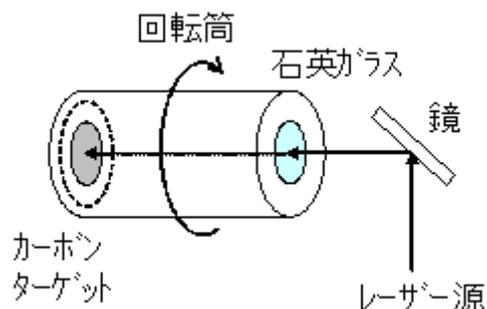


図 3-24. カーボンコート LPS 作製装置の構成

3.4.3.2 カーボンコート LPS の分析

合成したカーボンコート LPS 中の Si、C を定量分析し、目視と走査型電子顕微鏡 (SEM : Scanning Electron Microscope) により観察し、X 線回折 (XRD : X - ray diffraction) により構造解析した。

定量分析は、Si は重量法、C は酸素中燃焼-赤外線吸収法で測定を行った。

SEM および XRD は、3.3.3 章と同様に行った。

3.4.3.3 カーボンコート LPS の電池特性評価

カーボンコート LPS の Li 二次電池負極性能を評価するために、3.3.1 に記載の方法と同様にカーボンコート LPS および比較として LPS を活物質として用いた電極を作製し、それを組み込んだ電池を作製した。また、3.3.2 に記載の方法と同様に電池特性評価を行った。

3.4.3.4 結果

蒸着回数の異なるカーボンコート LPS のカーボンコート量を調べるために、試料中の Si および C の定量分析を行った。2 g の LPS に対するカーボンコート量は、0.025、0.25、0.39 g であった。以降、3 種類の試料はカーボンコート量を用いて C (0.025) -LPS のように示す。

蒸着回数の異なるカーボンコート LPS を目視観察した。LPS は黄色粉末であるが、照射回数に伴って次第に黒色化した (図 3-25)。これはカーボンの皮膜層が厚くなった、もしくは皮膜領域 (皮膜率) が増加したこと、あるいはその両者が理由と考えられる。

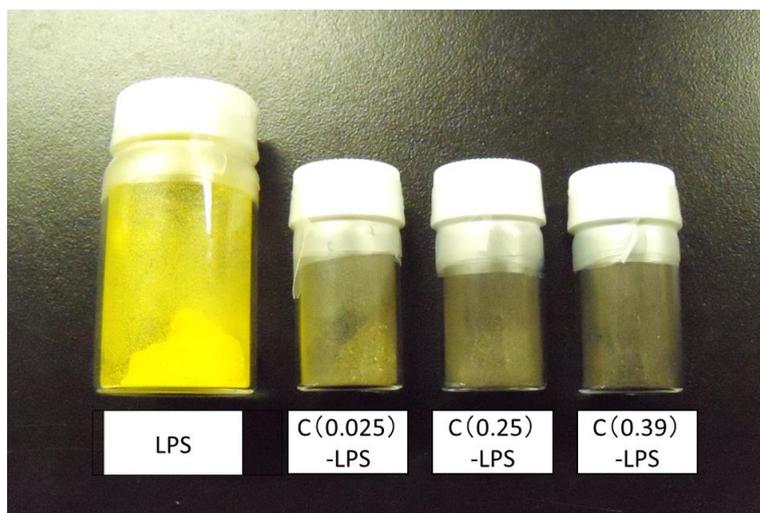


図 3-25. LPS とカーボンコート LPS の色差

カーボンコート LPS の形状およびカーボン被覆状態を調べるために、C(0.025)-LPS および LPS の SEM 像を比較した (図 3-26)。観察倍率 1,000 の像から、C(0.025)-LPS の形状は、LPS 特有の形状を維持していることがわかった。また、観察倍率 300,000 (図 3-26 内図) の像において、C(0.025)-LPS の像に対して LPS の像は白く観察された。この白化の度合いは試料のチャージアップの度合いを意味することから、LPS は帯電し、C(0.025)-LPS は帯電しなかったことがわかった。つまり C(0.025)-LPS はカーボンで被覆できたことが確認された。

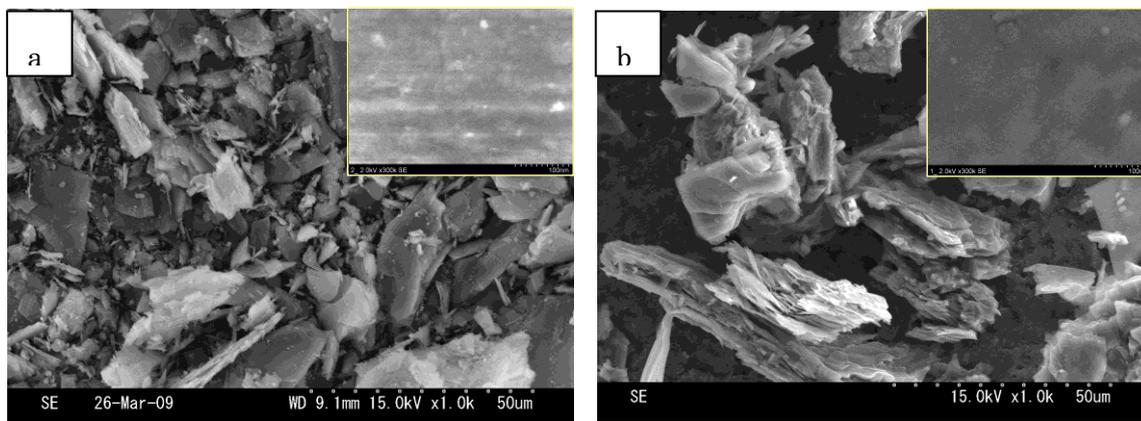


図 3-26. 観察倍率 1,000 の SEM 像 (内図 : 倍率 300,000) a. LPS 、 b. C(0.025)-LPS

カーボンコート LPS の構造を XRD により解析した (図 3-27)。全ての試料から 14.7、26.9、47.5 °に六方晶の 001、100、110 ($a=3.82\text{ \AA}$ 、 $c=6.03\text{ \AA}$) に由来するピークが検出された。3.4.2 章の検討結果から、LPS は 200°C以上の加熱によって層周期が崩壊し Si になることがわかっているが、今回の PLD 法によるカーボンの被覆では局所的には高温になることが推察されるが LPS 全体は高温にならなかったため蒸着回数に係わらず LPS の周期構造を維持できたことがわかった。

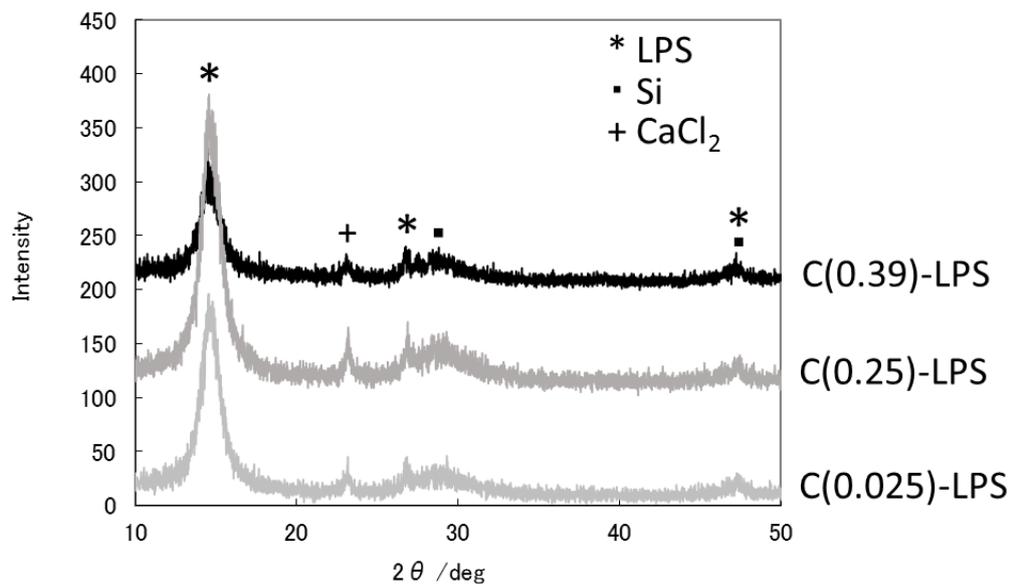


図 3-27. カーボンコート LPS の XRD パターン

図 3-28 に LPS 電極およびカーボンコート LPS 電極の Si 重量当たりの容量維持率および充電容量を示す。カーボンコート LPS はコート量に関わらず容量維持率が同等で LPS と比べて高かった (図 3-28a)。LPS をカーボンで被覆することにより、導電性が向上したこと、および LPS の体積膨張を抑制できたことが理由として推察される。カーボンコート LPS の充電容量は、コート量が少ないほど容量が高かった (図 3-28b)。これは、カーボンコート量が少ないほど活物質中に占める Si の量が増加するため、容量が高くなったと考えられる。

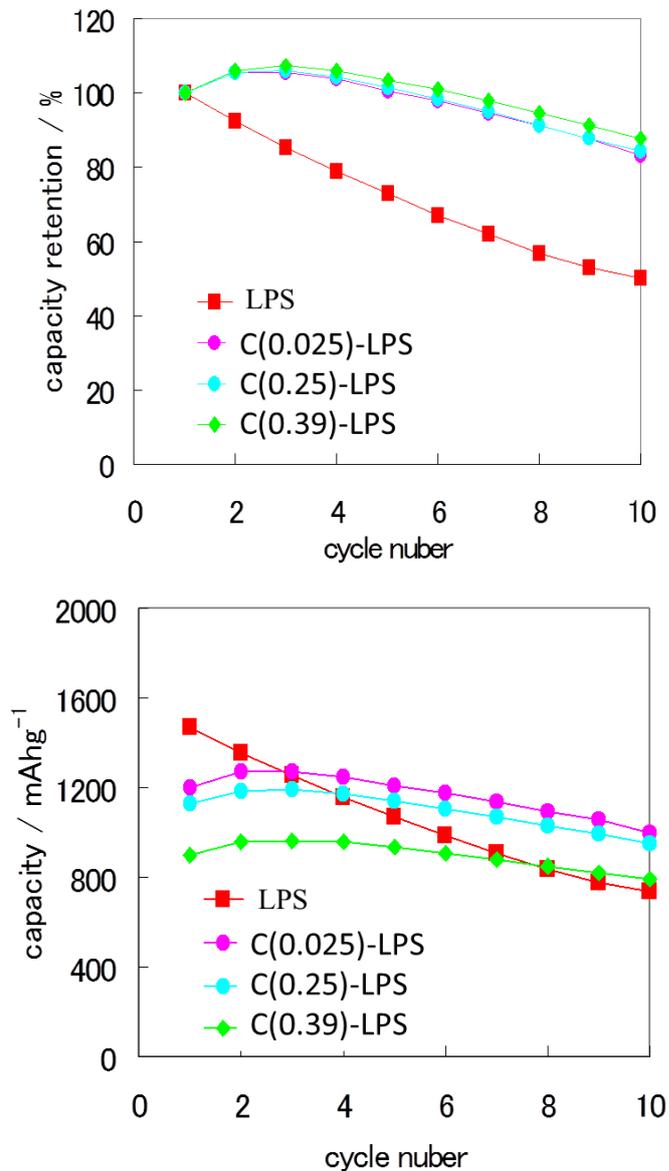


図 3-28. カーボンコート LPS および LPS の a. 容量維持率および b. 充電容量

以上の結果から、PLD 法で合成したカーボンコート LPS は、LPS の構造を維持しており、電池容量および容量維持率が LPS と比べて高いことがわかった。LPS をカーボンで被覆することにより、導電性が向上したこと、および LPS の体積膨張を抑制できたことがその理由として考えられる。また本材料における LPS はカーボンでコートされていることから大気中の取り扱いに関しては容易であると推察する。

=参考文献=

1. 西 美緒, リチウムイオン二次電池の話, *葦華房* (1997) .
2. 辰巳 国昭, リチウムイオン電池の基本構成とその特長, *Motor Ring*, No.33 (2011).
3. 末広 省吾, 福満 仁志, リチウムイオン電池電極のバインダー分布評価, *Scas News*, 37, 3 (2013).
4. M.N. Obrovac, L. Christensen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7, A93 (2004).
5. T.D. Hatchard, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 151, A838 (2004).
6. J.H. Ryu, J.W. Kim, Y.E. Sung, S.M. Oh, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7, A306 (2004).
7. H. Li, X.J. Huang, L.Q. Chen, Z.G. Wu, Y. Liang, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2, 547 (1999).
8. S.Y. Chew, Z.P. Guo, J.Z. Wang, J. Chen, P. Munroe, S.H. Ng, L. Zhao, H.K. Liu, *Electrochem. Commun.*, 9, 941 (2007).
9. J.P. Maranchi, A.F. Hepp, P.N. Kumta, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6, A198 (2003).
10. A.M. Wilson, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 326 (1995).
11. M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, N. Dimov and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A1598 (2002).
12. X. Zhang, P. K. Patil, C. Wang, A. J. Appleby, F. E. Little, D. L. Cocke, *J. Power Sources*, 125, 206 (2004).
13. Z.P. Guo, E. Milin, J.Z. Wang, J. Chen, H. K. Liu, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A2211 (2005).
14. H. Nakano, T. Mitsuoka, M. Harada, K. Horibuchi, H. Nozaki, N. Takahashi, T. Nonaka, Y. Seno, H. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 6303 (2006).
15. J.R. Dahn, B.M. Way, E. Fuller, *Physical Review B*, 48, 17872 (1993).
16. Y. Kumai, S. Shirai, E. Sudo, J. Seki, H. Okamoto, Y. Sugiyama, H. Nakano, *J. Power Sources*, 196, 1503 (2011).

17. J. Evers, *J. Solid State Chem.*, 28, 369 (1979).
18. W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 56, 2257 (1972).
19. M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFrees, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 77, 3654 (1982)
20. P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 98, 11623 (1994).
21. M. W. Wong, *Chem. Phys. Lett.*, 256, 391 (1996).
22. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, *Gaussian 03, Revision E.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2004).
23. X. Wu, Z. Wang, L. Chen, X. Huang, *Electrochem. Commun.*, 5, 935 (2003).
24. Y. Kumai, H. Nakano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 54, 035201 (2015).
25. H. Okamoto, Y. Kumai, Y. Sugiyama, T. Mitsuoka, K. Nakanishi, T. Ohta, H. Nozaki, S. Yamaguchi, S. Shirai, H. Nakano, *Journal of the American Chemical Society*, 132, 2710 (2010).

26. M. Matsubara, H. Azuma, R. Asahi, *J. Electron. Mater.*, 40, 1176 (2011).
27. Y. Kumai, H. Kadoura, E. Sudo, M. Iwaki, H. Okamoto, Y. Sugiyama, H. Nakano, *J. Mater. Chem.*, 21, 11941 (2011).
28. 長田実、垣花真人、炭素、228, 174 (2007).
29. X. Zhang, P. K. Patil, C. Wang, A. J. Appleby, F. E. Little and D. L. Cocke, *J. Power Sources*, 125, 206 (2004).

第 4 章 結言

本論文は、Si 系ナノ材料であるメソポーラスシリカ（MPS : mesoporous silica）および層状ポリシラン（LPS : layered polysilane）を基にした新規構造規則性 Si 系ナノ材料の合成と、化学修飾、改質プロセスによる物性の変化を、燃料電池（FC）電解質膜あるいは、Li 二次電池負極材料への応用を題材とし、その性能を指標として検討した研究をまとめたものである。

第 1 章では、MPS および LPS の材料の特徴およびこれら材料の応用例について説明し、本研究の目的、意義、手法について述べた。本研究では MPS の連続性のある細孔および有機修飾が可能な細孔壁に着目し、MPS を FC 電解質膜へ応用することを題材とし、その性能を指標として MPS の合成方法および有機修飾方法を検討した。また、LPS の Si ナノシート間の空隙が 0.265 nm でありリチウムイオン (Li⁺) の直径 0.12nm よりも大きいことに着目し、近年 Si 材料が検討されている Li 二次電池負極へ LPS を応用することを題材とし、その性能を指標として LPS の合成方法および改質方法を検討した。

第 2 章では、FC 電解質膜への応用を題材として MPS 薄膜の合成と有機修飾プロセスの検討を行った。

2.1 では、FC の原理および本研究で検討する MPS を応用した 2 種類の電解質膜の構成について述べた。1 つ目はプロトン伝導のためのアルキルフェニルスルホン基を細孔内に修飾した MPS 薄膜、2 つ目はイオン液体を細孔内に充填した MPS 薄膜、およびイオン液体をアルキルスルホン基修飾 MPS の細孔内に充填した材料である。

2.2 では、MPS の合成条件について述べた。MPS の Si 源であるテトラメトキシシラン (TMOS) を加水分解・脱水縮合する際の触媒となる HCl の添加量、および成膜時の湿度雰囲気を制御することで細孔周期性の高い MPS を再現性高く得ることに成功した。合成した MPS の細孔内に Pt 粒子を合成して TEM 観察を行うことで、MPS の細孔が広範囲（約 0.17 μm^2 ）に連続性を持つことが確認できた。

2.3 では、MPS の細孔壁にアルキルフェニルスルホン基を修飾し、FC 用電解質膜として評価した結果について述べた。その結果、アルキルフェニルスルホン基のアルキル鎖を長くすることによって伝導性が向上することが確認され、プロトン伝導度向上のためには細

孔内に嵩高い物質を修飾し MPS の実質的な細孔径を小さくすること、また MPS 骨格に疎水基を導入することを材料設計指針として得ることができた。

2.4 では、水が不要なプロトン伝導体であるイオン液体を利用することで高性能電解質膜を合成することを検討し、その結果について述べた。まず、MPS の細孔にイオン液体を充填した材料のプロトン伝導性を測定したところ、湿度 0 %RH の環境であっても 180 °C までの温度上昇に伴ってプロトン伝導性の初期値が上昇することがわかり、150 °C までの耐熱性を確認することができた。このことから、加湿が必要で使用温度領域が 100 °C 以下に限定される現行 FC 用電解質膜ナフィオンに比べ長所があることがわかった。一方、MPS 薄膜にスルホン基を修飾すると、イオン液体のプロトン伝導性を発現するカチオンがスルホン基に吸引されるためプロトン伝導が抑制されることが明らかになった。

2.5 では、イオン液体 MPS 薄膜を用いた膜/電極接合体 (MEA :Membrane Electrode Assembly) 作製と電池性能評価を行った結果について述べた。FC 用電解質膜としての性質を評価するためには、MEA を作製する必要がある。今回検討した構成では、イオン液体 MPS 薄膜の性能を十分に発揮することができなかった。その原因としては、電極間の膜に欠陥が存在することでガスのクロスオーバー現象が発生したこと、Pt スパッタ電極を使用したことで H₂ ガスの透過性、反応性が低かったことが考えられる。またこれまでの検討結果から、細孔周期性 (連続性) の高い MPS 薄膜は、表面平滑性の低い基板には作製が困難なことがわかっている。以上のことから、イオン液体 MPS を用いた MEA 作製には上述した複数の課題が存在し、MPS 膜をディップコートする基板を平滑化しすること、基板上に Pt を微粒子状に点在させることを改良指針として得ることができた。

第 3 章では、Li 二次電池負極への応用を題材として、層状ポリシラン (LPS) の作成およびその改質について検討した。LPS を二次電池の負極材料としての性能を指標として評価したのは、著者の知る限り本研究が世界初である。

3.1 では、電池の変遷、および Li 二次電池の原理と世の中の Li 二次電池負極に関する研究の動向についてまとめ、本研究で行う LPS の検討の意義について述べた。

3.2 では、LPS の合成と材料特性について述べた。

3.3 では、LPS の Li 二次電池負極性能について述べた。LPS は、同じ Si 系材料である Si 粒子と比較して容量が大きく体積変化が小さいことがわかった。LPS の特性としては、初回放電時のみ 0.3 V 付近に放電曲線にプラトーが検出されることがわかった。これは分析の結果、LPS を構成するシリコンナノシートの Si-H 結合が切断され不対電子が発生することに起因することがわかった。またこのプラトーの後、LPS は非晶質体となりそれ以降全ての充放電状況において非晶質体を維持することがわかった。

3.4 では、LPS の改質と二次電池負極性能について述べた。

3.4.1 では、LPS の改質材料の必要性について述べ、本研究で行う 2 種類の材料の構成について述べた。1 つ目は LPS とスクロースを混合焼成することによって得られる複合材料（以降、Si-C 複合材料）、2 つ目は LPS 全体に熱履歴を与えない方法として物理蒸着法である pulsed laser deposition (PLD) によって LPS をカーボンで被覆した材料（以降、カーボンコート LPS）である。

3.4.2 では、Si-C 複合材料の合成方法、材料解析および Li 二次電池負極性能を評価した結果について述べた。Si-C 複合材料は、LPS の層構造は崩壊したが球状カーボンを板状 Si が被覆した形状を持つユニークな形状となり、電池容量、サイクル特性が LPS と比べて高かった。これは、Si とカーボンを単純に混合した場合と比べて Si への導電性が高くなったことが理由と考えられる。

3.4.3 では、カーボンコート LPS の合成方法・材料解析および Li 二次電池負極性能を評価した結果について述べた。カーボンコート LPS は、LPS の構造を維持しており、電池容量および容量維持率が LPS と比べて高いことがわかった。LPS をカーボンで被覆することにより、導電性が向上したこと、および LPS の体積膨張を抑制できたことがその理由であると考えられる。

以上述べてきたように、本論文は、Si 系ナノ材料である MPS および LPS を基にした新規構造規則性 Si 系ナノ材料の合成と、化学修飾、改質プロセスによる物性の変化を、燃料電池電解質膜あるいは、Li 二次電池負極材料への応用を題材とし、その性能を指標として、検討した研究をまとめたものである。MPS を FC 用電解質膜として用いる場合、プロトン

伝導性発現のために MPS にスルホン基を修飾することを検討した結果、細孔内に嵩高い物質を修飾し MPS の実質的な細孔径を小さくすること、MPS 骨格に疎水基を導入することを材料設計指針として得ることができた。また、イオン液体を MPS 細孔内に充填してそのプロトン伝導性を利用する場合は、細孔内のスルホン基の存在はイオン液体のプロトン伝導を抑制するため、スルホン基を修飾しない方が高性能を発現することが明らかになった。

また LPS を Li 二次電池用負極として検討することは著者の知る限り世界で初の試みであったが、同じ Si 系材料である Si 粒子と比較して容量が大きく体積変化が小さいことがわかり、魅力的な材料であることがわかった。さらなる性能向上のためには、LPS への導電性の向上および体積膨張を抑制する必要があることが明らかになり、本研究においても 2 種類の新規材料を合成することができた。

両電池は共に自動車の駆動エネルギーを作製する従来の内燃機関に代わる重要なエネルギーシステムである。電池によって効率的にエネルギーを作製するための様々な検討が数多く行われており、本研究もその一翼を担うものである。内燃機関と遜色ないほどのパワー、利便性を今後も追求し、環境に優しいエネルギーシステムが構築されることを願ってやまない。また、本研究で合成されたカーボンコート LPS は LPS の大気中での取り扱いを可能にするものであり、今後様々な分野への応用を期待するものである。

謝辞

本論文を作成するにあたり、親切なるご指導を賜りました名古屋大学大学院工学研究科教授 齋藤永宏先生に深く感謝の意を表します。

また、有益なるご討議とご教示をいただきました早稲田大学 理工学術院教授 逢坂哲彌先生、名古屋大学 工学研究科教授 関隆広先生、同 グリーンモビリティ連携研究センター教授 元廣友美先生、同 工学研究科講師 LI Oi Lun Helena 先生に深く感謝の意を表します。

本研究は、株式会社豊田中央研究所において行った研究をまとめたものであり、本研究を遂行するにあたりご指導とご鞭撻を賜った工学博士 稲垣伸二シニアフェロー、工学博士 中野秀之主席研究員、杉本憲昭研究員に厚く御礼申し上げます。また共同研究を通じて大変有益な知見を賜った北海道大学触媒科学研究所教授 福岡淳先生に厚く御礼申し上げます。

研究の実施にあたり、多岐にわたってご協力をいただいた研究グループのメンバーである後藤康友博士、藤田悟博士、大橋雅卓博士、白井聡一博士、塚田浩司氏、小林哲郎博士、稲葉忠司氏、工藤憲治博士、志賀亨博士、岡本浩孝博士、杉山祐介博士（現 豊田自動織機）、および材料分析に関してご協力をいただいた妹尾与志木博士、秋元裕介氏、須藤栄一氏、関純太郎氏、門浦弘明氏、青木良文博士、岩城（東）雅代博士（現 名古屋工業大学特任教授）、大庭伸子博士ならびに豊田中央研究所の多くの方々にお礼申し上げます。

また、論文をまとめるにあたりご指導とご鞭撻を賜りました工学博士 臼杵有光リサーチアドバイザー、工学博士 中村浩取締役、工学博士 大脇健史元室長（現在 名城大学教授）に厚く御礼申し上げます。

最後に、研究生活を支えてくれた夫の中居裕貴、母の熊井友恵、息子の中居蓮滋、息子の保育園のお迎えを協力してくださった野村久美子さん・琴海ちゃん母娘ならびに多くの大森保育園関係者、そして亡父 熊井保之に感謝します。

業績リスト

主要論文

1. **Highly Ordered Platinum Nanodot Arrays with Cubic Symmetry in Mesoporous Thin Films**

Yoko Kumai, Hiroshi Tsukada, Yusuke Akimoto, Noriaki Sugimoto, Yoshiki Seno, Atsushi Fukuoka, Masaru Ichikawa and Shinji Inagaki
Advanced Materials, 18, 760-762 (2006).

2. **Synthesis of highly ordered mesoporous silica thin films for nano-fabrication of platinum nanodot arrays**

Yoko Kumai, Noriaki Sugimoto, Hiroshi Tsukada and Shinji Inagaki
Journal of porous materials, 17, 529-534 (2010).

3. **Characteristics and structural change of layered polysilane (Si₆H₆) anode for lithium ion batteries**

Yoko Kumai, Soichi Shirai, Eiichi Sudo, Juntaro Seki, Hirotaka Okamoto, Yusuke Sugiyama and Hideyuki Nakano
Journal of Power Sources, 196, 1503-1507 (2011).

4. **Si-C composite anode of layered polysilane (Si₆H₆) and sucrose for lithium ion rechargeable batteries**

Yoko Kumai, Hiroaki Kadoura, Eichi Sudo, Masayo Iwaki, Hirotaka Okamoto, Yusuke Sugiyama and Hideyuki Nakano
Journal of Material Chemistry, 21, 11941-11946 (2011).

5. **Properties and Mechanism of Layered Polysilane (Si₆H₆) Anode**

Yoko Kumai, Soichi Shirai, Hirotaka Okamoto, Yusuke Sugiyama and Hideyuki Nakano

IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 18, 122005 (2011).

6. **Characteristics of layered polysilane and its application to lithium ion battery anodes**

Yoko Kumai and Hideyuki Nakano

Japanese Journal of Applied Physics, 54, 035201 (2015).

関連論文

- 1. Template synthesis of nanoparticle arrays of gold and platinum in mesoporous silica films**
Atsushi Fukuoka, Hidenobu Araki, Yuzuru Sakamoto, Noriaki Sugimoto, Hiroshi Tsukada, Yoko Kumai, Yusuke Akimoto and Masaru Ichikawa
Nano Letters, 2, 793-795 (2002).
- 2. Structural characteristic of outermost surface of cubic mesoporous silica film**
Takashi Inoue, Itaru Gunjishima, Yoko Kumai, Shinji Inagaki and Atsuto Okamoto
Chemistry Letters, 36, 862-863 (2007).
- 3. Enhanced benzene selectivity of mesoporous silica SPV sensors by incorporating phenylene groups in the silica framework**
Brian Yulianto, Yoko Kumai, Shinji Inagaki and Haoshen Zhou
Sensors and actuators. B, Chemical, 138, 417-421 (2009).
- 4. Benzene sensors based on surface photo voltage of mesoporous organo-silica hybrid thin films**
Brian Yulianto, Yoko Kumai, Itaru Honma, Shinji Inagaki and Haoshen Zhou
Studies in Surface Science and Catalysis, 165, 893-896 (2007).
- 5. Synthesis of Single-Wall Carbon Nanotubes Grown from Size-Controlled Rh/Pd Nanoparticles by Catalyst-Supported Chemical Vapor Deposition**
Keita Kobayashi, Ryo Kitaura, Yoko Kumai, Yasutomo Goto, Shinji Inagaki and Hisanori Shinohara
Chemical Physics Letters, 456, 346-350 (2008).

6. **Fabrication of Single-Wall Carbon nanotubes within the Channels of a Mesoporous Material by Catalyst-Supported Chemical Vapor Deposition**

Keita Kobayashi, Ryo Kitaura, Yoko Kumai, Yasutomo Goto, Shinji Inagaki and Hisanori Shinohara

Carbon, 47, 722-730 (2009).

7. **Silicon Nanosheets and Their Self-Assembled Regular Stacking Structure**

Hiroataka Okamoto, Yoko Kumai, Yusuke Sugiyama, Takuya Mitsuoka, Koji Nakanishi, Toshiaki Ohta, Hiroshi Nozaki, Satoshi Yamaguchi, Soichi Shirai and Hideyuki Nakano

Journal of the American Chemical Society, 132, 2710-2718 (2010).

8. **Anion secondary batteries utilizing reversible BF₄ insertion/extraction two-dimensional Si material**

Hideyuki Nakano, Yusuke Sugiyama, Tetsuya Morishita, Michelle J. S. Spencer, Ian K. Snook, Yoko Kumai and Hiroataka Okamoto

Journal of Materials Chemistry A, 2, 7588-7592 (2014).

国際会議

- 1. Transport in Three-Dimensional Metal Quantum Dot Superlattices in Self-Organized Mesoporous Silica Thin Films**
Noriaki Sugimoto, Hiroshi Tsukada, Yoko Kumai, Atsushi Fukuoka and Masaru Ichikawa
American Physical Society Annual March Meeting 2003, Austin, Texas (2003).
- 2. Synthesis of Mesostructured Organosilica Hybrid Films.**
Shinji Inagaki, Yasutomo Goto, Osamu Ohtani, Satoru Fujita, Yoko Kumai and Masataka Ohashi.
E-MRS 2005 Spring Meeting, Strasbourg France (2005).
- 3. Highly Ordered Platinum Nanodots Array with Cubic Symmetry in Mesoporous Thin Film**
Yoko Kumai, Hiroshi Tsukada, Noriaki Sugimoto, Shinji Inagaki and Atsushi Fukuoka.
International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals(ZMPC2006), Yonago (2006).
- 4. Benzene Sensors Based on Surface Photo Voltage of Mesoporous Organo-Silica Hybrid Thin Films**
Brian Yulianto, Yoko Kumai, Itaru Honma, Shinji Inagaki and Haoshen Zhou
5th International Mesostructured Materials Symposium(IMMS 2006), Shanghai (2006).

5. **Growth and Synthesis of Single-wall Carbon Nanotubes within Micro-, Mesoporous Materials by Catalyst-supported Chemical Vapor Deposition**

Keita Kobayashi, Ryo Kitaura, Yoko Kumai, Yasutomo Goto, Shinji Inagaki and Hisanori Shinohara

4th Korean-Jpn. Symp. on Carbon Nanotube, Kyoto (2007).

6. **Preparation and Characterization of Aminated Silicon Nanosheet**

Hiroataka Okamoto, Hideyuki Nakano, Yoko Kumai, Takuya Mitsuoka and Yusuke Sugiyama

The 238th ACS National Meeting, Washington, DC (2009).

7. **First Synthesis of Silicon Nanosheet**

Yusuke Sugiyama, Hiroataka Okamoto, Yoko Kumai, Takuya Mitsuoka, Naoko Takahashi and Hideyuki Nakano

2009 MRS Fall Meeting, Boston, MA (2009).

8. **Properties and Mechanism of Layered Polysilane (Si₆H₆) Anode**

Yoko Kumai, Soichi Shirai, Hiroataka Okamoto, Yusuke Sugiyama and Hideyuki Nakano

3rd International Congress on Ceramics (ICC3), Osaka (2010).

9. **Characteristics of Layered Polysilane and its Application to Lithium Ion Battery Anodes**

Yoko Kumai

ISPlasma 2014 / IC-PLANTS 2014: The 6th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials / 7th

International Conference on Plasma-Nano Technology & Science, Nagoya (2014).

発明考案

1. 高耐酸性メソポーラスシリカ薄膜及びその製造方法、並びにそのメソポーラスシリカ薄膜を用いたクラスター包接薄膜及びその製造方法
塚田浩司、熊井葉子、杉本憲昭、特開 2004-099381.
2. 高結晶性メソポーラスシリカ薄膜及びその製造方法、並びにそのメソポーラスシリカ薄膜を用いたクラスター包接薄膜及びその製造方法
熊井葉子、塚田浩司、杉本憲昭、特開 2004-099384.
3. 金属細線包接薄膜及びその製造方法
熊井葉子、杉本憲昭、塚田浩司、特開 2004-099385.
4. 金属粒子包接薄膜の製造方法
杉本憲昭、熊井葉子、塚田浩司、特開 2004-099386.
5. 金属細線の製造方法
杉本憲昭、熊井葉子、塚田浩司、特開 2004-263246.
6. 量子素子とその製造方法
杉本憲昭、塚田浩司、熊井葉子、特開 2005-166755.
7. メソポーラスシリカ薄膜、金属細線包接メソポーラスシリカ薄膜及びそれらの製造方法
熊井葉子、杉本憲昭、塚田浩司、特開 2005-022893.
8. プロトン伝導膜
熊井葉子、堀井満正、特開 2009-212017.

9. シリコンナノシート、その製法及びリチウムイオン二次電池
熊井葉子、岡本浩孝、中野秀之、特開 2010-132640.

10. シリコンナノシート及びその製法
熊井葉子、岡本浩孝、中野秀之、特開 2010-215895.

11. 有機化層状ポリシラン、それを用いた蓄電デバイス用電極及び有機化層状ポリシランの製造方法
杉山佑介、中野秀之、岡本浩孝、熊井葉子、特開 2011-37947.

12. リチウム二次電池用電極及びそれを備えたりチウム二次電池
熊井葉子、中野秀之、岡本浩孝、杉山佑介、特開 2011-090806.

13. 蓄電デバイス用電極材料、蓄電デバイス用電極、蓄電デバイスおよび蓄電デバイス用電極材料の製造方法
熊井葉子、中野秀之、岡本浩孝、杉山佑介、特開 2012-059509.

14. 電極材料、蓄電デバイスおよび蓄電デバイスの使用方法
熊井葉子、青木良文、中野秀之、特開 2012-169132.

15. 蓄電デバイス用電極材料、蓄電デバイス用電極、蓄電デバイスおよび蓄電デバイス用電極材料の製造方法
熊井葉子、堀井満正、特開 2013-37809.