

報告番号	乙 第 7156 号
------	------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 新規 Si 系ナノ材料の合成と電池への応用
に関する研究

氏 名 熊井(中居) 葉子

論 文 内 容 の 要 旨

本研究では、電池性能を向上する上で必要な要素技術の確立を目指して、新規構造規則性 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) に各種化学的修飾を行い、各々燃料電池 (FC) 用電解質膜および Li 二次電池用負極として課題に対する検討を行った。

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 を応用することを検討した。

第 2 章では MPS 薄膜の合成と FC 電解質膜への応用について述べた。

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上述のアルキルフェニルスルホン基修飾 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 $0.17 \mu\text{m}^2$) 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 電池用電解質膜とし

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、プロトン伝導度を向上するためには細孔中心部でスルホン基を高密度にする必要があることが推察された。現行の電解質膜であるナフィオンと比較した場合、80 °Cにおいて全湿度範囲 (20~80 %RH) でナフィオンよりプロトン伝導度が低かったが、電解質膜に必要な耐熱性および耐水性を検討したところ、耐熱性はナフィオンよりも約 20 °C高く 120 °Cであることがわかった。しかし、沸騰水中での攪拌によりアルキルフェニルスルホン基が脱離し耐水性は不十分であることがわかった。アルキルフェニルスルホン基修飾 MPS とナフィオンのプロトン伝導には水の存在が不可欠であるが、その水との接触で修飾基が脱離してしまう可能性があるのは実用上課題が残る。

そこで 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 までの温度であれば初期値を維持することがわかった。ナフィオンとの比較では、80 °C において湿度 30 %RH 以下でのみ優位性を示すことがわかった。しかし、ナフィオンはプロトン伝導性を発揮するために加湿する必要および有機膜であるために使用温度は 100 °C 以下に冷却する必要およびがあるが、イオン液体充填 MPS は高温・無加湿状態で使用可能であるという点でナフィオンに比べて優位性があることがわかった。

さらにこのプロトン伝導性を向上させるためにアルキルフェニルスルホン基修飾 MPS にイオン液体を充填することを試みた。その結果、80 °C 未満ではアルキルフェニルスルホン基修飾 MPS を用いる効果が見られたが、それ以上の温度領域ではアルキルフェニルスルホン基を修飾しない MPS 薄膜の性能のほうが高かった。この理由は、80 °C 以上の高温領域では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細孔内中央部はアニオンリッチな状態となりプロトン伝導が阻害されたと推察する。プロトン伝導の向上のためには、細孔中心部にプロトン伝導体を配することが必要であることは、2.3 の結果と一致した。

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。実際に FC 用電解質膜として使用するためには、MEA として構成することが必要である。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。これは、MPS 薄膜合成基板、MSP 薄膜への電極の付け方などの問題により、H₂ が対極へ漏れるクロスオーバー現象が発生したことが大きな原因だと推察する。MPS を用いた MEA 作製法には今後さらなる検討が必要である。

第 3 章では、LPS およびその改質材料の Li 二次電池負極への応用について述べた。LPS の二次電池への応用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り、可能性のある材料であるといえる。LPS の特性としては、初回放電時のみ 0.3V 付近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、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 電極性能の向上の検討について述べた。

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上に板状 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、本研究では電池性能を向上する上で必要な要素技術の確立を目指して、新規構造規則性 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) を各々燃料電池 (FC) 用電解質膜および Li 二次電池用負極を対象として、各種修飾を施しそれぞれの課題に対する検討を行った。FC 用電解質膜として MPS を用いる場合、プロトン導電体 (スルホン基およびイオン液体のカチオン) は細孔の中心部に高密度に存在することが必要であることがわかった。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。またさらなる性能向上のためには、LPS への導電性を向上させる必要があることが明らかになった。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。