

## ナノサイズ粒子を用いた電気化学的機能を有する 多孔体の作製と応用

### Application of Porous Materials to Electrochemical Functional Interface Prepared by Using Nano-particles

金村 聖志

Kiyoshi KANAMURA, Eng.Dr.

首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 教授

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Urban Environmental Science,  
Tokyo Metropolitan University, Professor

#### 1. はじめに

電気化学的な反応は常に電極と電解質の界面において生じる。単位面積当たりの反応速度（電荷移動）はそう早くはない。しかし、一般的には大きな反応界面を上手に構築することにより電気化学反応の見かけの速度を大きくすることができる。例えば、多孔質な電極を用いた場合と平滑な面を有する電極を用いた場合、その表面積は相当異なる。100倍の面積を有する多孔電極が存在すれば反応速度も単純に100倍になる。しかし、実際には全く等価ではなく、多孔質電極としての問題点もある。図1に示したように、平面電極では、すべての面が電氣的に等価な状態で電解液と接触しており、電気化学的な反応が均一に生じる。しか

し、多孔質電極では、電解液と電極の接触は電極内部の空隙の状況に依存する。また、電極を構成する材料の電子伝導性も影響する。したがって、多孔電極をいかにして作製するのが重要なポイントとなる。ここでは、そのような観点から多孔体を作製する方法とその応用について紹介する。このような作製方法で使用する粒子のサイズは多孔体のサイズに依存するが、多くの場合は数百 nm から数十 nm の大きさである。

#### 2. 三次元規則配列マクロ多孔体

単分散球状粒子を堆積させることにより球状粒子を最密充填状態で堆積させることができる。得られる構造体はオパール構造体であり、宝石のオパールと同じ

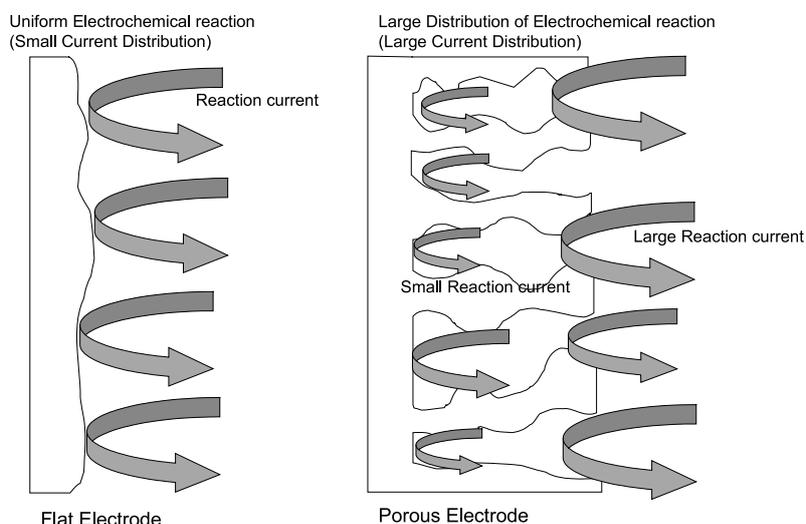


図1 平板電極と多孔質電極での電気化学反応の分布

粒子充填状態を有する。この構造を鋳型にすることにより、三次元規則配列マクロ多孔体が作製される<sup>1-4)</sup>。オパール構造体に対してインバースオパール構造体と呼ばれる。両構造とも非常に興味深い材料である。インバースオパール構造体の応用として、ここではリチウムイオン伝導性材料、絶縁性材料、電子伝導性材料に関する研究について述べる。これらは、リチウム電池、燃料電池、キャパシタにそれぞれ利用されるものである。ここでは、リチウムイオン伝導性材料として高イオン伝導性を示すペロブスカイト型構造を有する $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ セラミックスを、絶縁性材料として機械的性質および化学的安定性に優れたシリカを、電気伝導性および多孔性に優れた炭素を題材として以下に紹介する。

### 3. リチウムイオン伝導性三次元規則配列マクロ多孔体

三次元規則配列多孔体の作製方法には、いくつかの方法が提案されている。最も代表的なものは、単分散球状粒子を水などの溶液に分散させたものを濾過する方法である。ゆっくりと濾過することにより、規則的に配列した球状粒子の堆積体を得ることができる。これを鋳型にして種々の三次元規則配列多孔体を作製することができる。リチウムイオン伝導性セラミックス $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ の場合には、このセラミックスのナノ粒子またはゾルが必要となる。ここでは、ゾルを作製し、規則配列した球状粒子の隙間に流し込むことにより、セラミックス多孔体を作製した<sup>5)</sup>。図2に三次元規則配列多孔体 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ の電子顕微鏡写真を示す。完全な規則配列多孔体にはなっていないが、比較

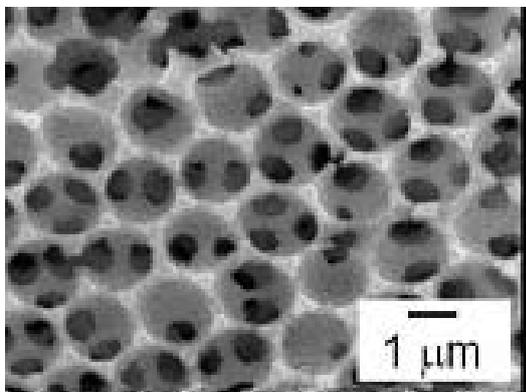


図2  $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 三次元規則配列多孔体の電子顕微鏡写真

的規則的な構造を有する多孔性材料となっていることがわかる。X線回折法により結晶構造を調べると、ペロブスカイト型構造を有するセラミックスであり、インピーダンス法によりイオン伝導性を評価すると $10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ 以上の伝導性を有しており、リチウム電池用電解質として機能するものである。この電解質にリチウム電池用の活物質を埋め込むことにより、電気化学的なシステムを構築することができる。実際にゾル・ゲル法を用いて $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などの電池用材料をマクロ孔内部に充填することができる。図3に実際にコンポジット化することにより得られたセラミックス複合体の電子顕微鏡写真を示す。この複合体は電子伝導性とイオン伝導性を兼ね備える材料となっており、リチウム電池用電極として機能する。 $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は正極材料として用いられるが、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は負極材料として使用することが可能であり、これらの電極を組み合わせることによりリチウム電池を構成することができる。図4に $\text{LiCoO}_2$ 正極と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極を用いて作製したリチウム電池の充放電曲線を示す。セラミックスで作製されており、一般的にはこのよう

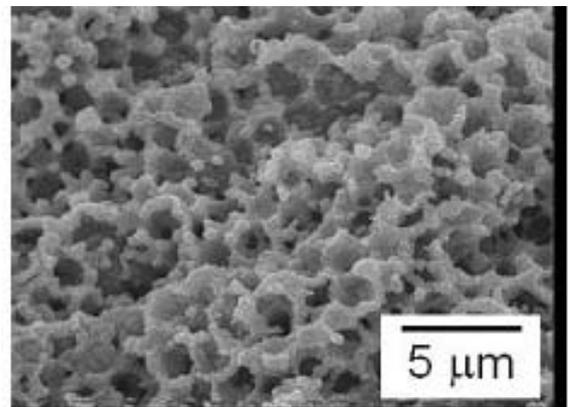


図3  $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 三次元規則配列多孔体と $\text{LiCoO}_2$ とのコンポジット電極の電子顕微鏡写真

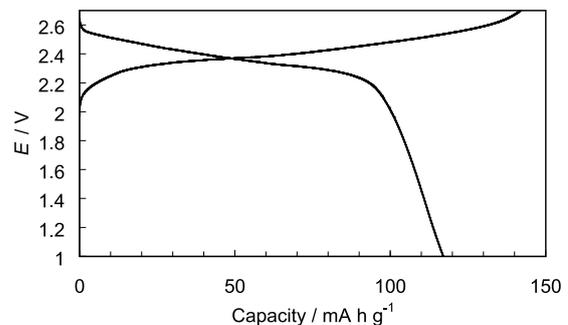


図4  $\text{LiCoO}_2$ 正極と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極を用いて作製したリチウム電池の充放電曲線

な充放電を行うことは容易ではないが、三次元規則配列多孔体を用いることにより興味深い結果を得ることができている。すなわち、この結果は、三次元的に均一な状態で固相電気化学反応界面を拡張することができる、固体系でも電気化学反応が十分に動作しうることを示唆するものである。実際、比表面積は十数  $\text{m}^2/\text{g}$  程度あり、非常に大きな電気化学的な界面領域を形成しているものと推測される。これにより、固相電気化学反応において問題となっていた界面抵抗の低減が可能となっている。このように、三次元規則配列多孔体は電気化学的固体デバイスの作製にとって非常に有用な働きをする。

#### 4. リチウム電池におけるオパール構造体の利用

前節では、三次元規則配列多孔体を用いて固体電解質の多孔体を最初に作製し、その後、活物質材料を充填する方法を用いて電極システムの作製を行った。もう一つの方法として、活物質粒子を球状でオパール構造体作製し、電解質のナノ粒子を後で充填する方法もある。球状粒子を作製する方法として、エマルジョン

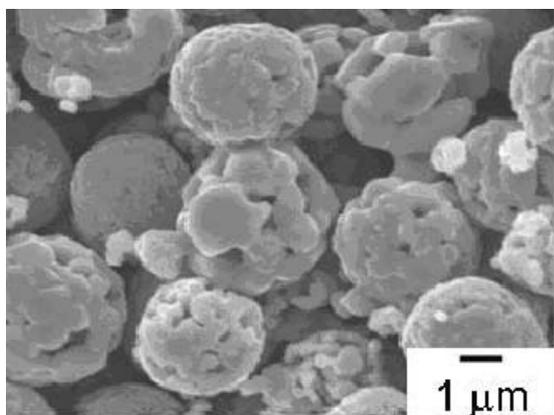


図5 均一核生成法により作製された  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粒子

系のゾル・ゲル法や均一核生成による方法などが挙げられる。図5に均一核生成法により作製された  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粒子の電子顕微鏡写真を示す。この粒子は、球状の  $\text{MnCO}_3$  から合成されたものであり<sup>6)</sup>、 $\text{LiOH}$  などとの固相反応法により容易に合成することができる。得られた球状粒子を適当な溶媒、たとえばエタノールなどに分散させ懸濁液を作製し、懸濁液の溶媒をゆっくりと蒸発させることにより球状粒子を基板上に堆積させることができる。用いる粒子の単分散性に依存して、オパール構造体に近い三次元の規則配列体を得ることができる。この構造体は30%以上の空隙を有しており、その中に固体電解質を充填できれば結果的には前節と類似の構造体が得られる。図6に固体高分子電解質を隙間に充填した場合の電極の電子顕微鏡写真を示す。均一に高分子固体電解質が充填されていることが分かる。通常の粉体を用いた場合にはこのように均一に電解質を充填することは非常に困難であり、十分な電気化学的な界面を形成することができない。しかし、規則的な構造を電極に付与することにより均一な界面形成が可能となる。

#### 5. キャパシタ電極への応用

三次元規則配列多孔体を電極活物質で作製することもできる。この場合には電子伝導性のマトリクス体となる。また、カーボン材料でもマトリクス体を作製することができる。カーบอนは電極材料としても使用されるが、キャパシタ材料としての応用もある。キャパシタ用電極としての炭素では、その多孔構造が重要であり、三次元規則配列多孔体の利用は興味深い。図7に多孔体の作製手順を示す<sup>7)</sup>。まず、シリカナノ粒子とポリスチレン単分散球状粒子を混合し懸濁液を作製する。懸濁液を濾過することによりフィルター上に混合物を堆積させる。この際に、シリカナノ粒子がポリ

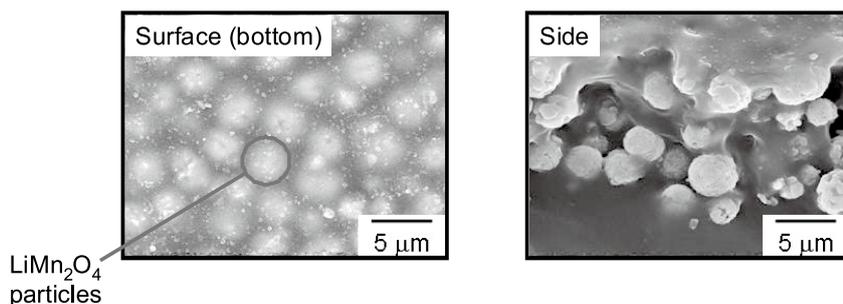


図6 固体高分子電解質を隙間に充填した場合の電極の電子顕微鏡写真

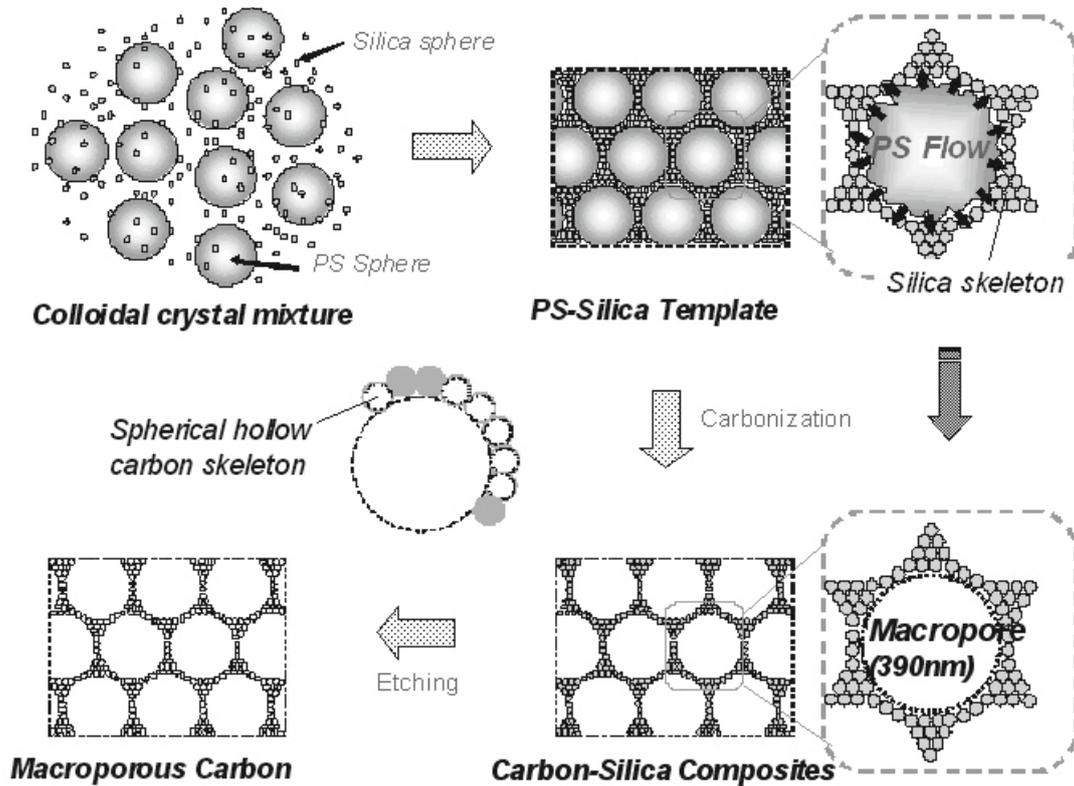


図7 ポリスチレンビーズおよびシリカナノ粒子を用いたマクロ孔とメソ孔を有する炭素の作製手順

スチレンビーズに比較して十分に小さければ規則的な配列を保持しながら粒子の堆積が進行する。最終的には、オパール構造の配置をとるポリスチレンビーズの隙間をシリカナノ粒子が埋め尽くすような構造体を得られる。このコンポジット体を不活性雰囲気下において熱処理することにより炭化し、さらにシリカをHFにより除去することにより図8に示したような構造体を得ることができる。この炭素は、大きなマクロ孔と小さなメソ孔を有しており、 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上の大きな

比表面積を有する。マクロ孔は、使用したポリスチレン由来のものであり、メソ孔は用いたシリカナノ粒子由来のものである。このような構造が生成するメカニズムは、ポリスチレンの溶融とシリカナノ粒子間へのポリマー融液の浸透によるものである。したがって、使用するシリカ粒子の大きさとポリスチレンビーズの大きさを調節すれば、いろいろなマクロ孔とメソ孔を有する炭素材料を作製することができる点で興味深い。キャパシタ電極として評価した結果を図9に示す。優れた特性を示す炭素材料であり、 $100\text{F}/\text{g}$ 以上

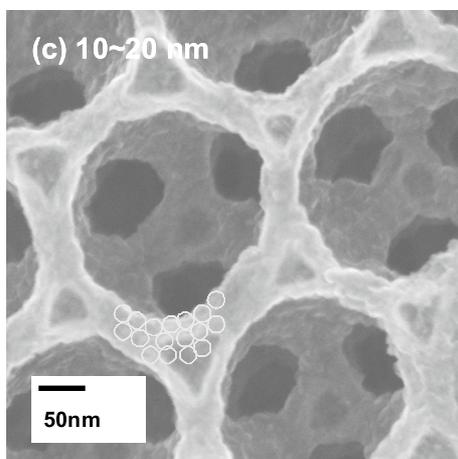


図8 マクロ孔とメソ孔を有するキャパシタ用炭素の電子顕微鏡写真

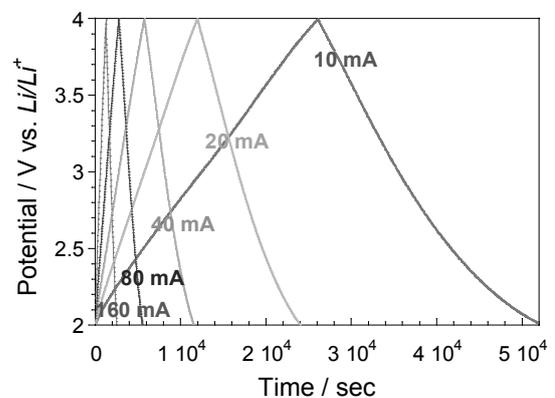


図9 100nmのポリスチレンビーズを鋳型として使用し作製した三次元規則配列炭素電極の充放電曲線

の容量を示しており、実用可能な炭素材料となっている。また、この炭素材料の場合、その孔内にさらにキャパシタとして機能する材料を埋め込むことも可能であり、今後の発展が大いに期待できる材料である。

## 6. 燃料電池用電解質膜への三次元規則配列多孔体の応用

燃料電池にはいろいろな種類があるが、ここでは固体高分子電解質形の燃料電池への三次元規則配列多孔体の応用について紹介する。固体高分子形燃料電池の電解質膜にはプロトン伝導性に優れた高分子固体電解質膜が使用されている。Nafion<sup>®</sup>は最も有名な電解質膜の一つである。燃料として水素を用いる場合にはNafion<sup>®</sup>は優れた特性を示すがメタノールを燃料とした場合には、膜を介するメタノールの透過が問題となる。メタノールの透過は燃料電池の自己放電反応と同じであり、燃料電池の性能が大きく低下する要因となる。Nafion<sup>®</sup>のような膜ではメタノールの透過を抑制することができず、大きな問題となっている。このために新規電解質膜の作製が行われている。メタノール透過はもともと高分子がメタノールを吸収し膨潤することにより、その透過が加速されることに問題がある。したがって、高分子の膨潤を抑制することができれば、メタノール透過を防止することができる。その方法として小さな孔に膨潤しやすいポリマーを充填した構造が提案されている。多孔質な基体膜にポリマーを充填することによりメタノール透過が抑制された膜を作製することができる。この基体膜として、三次元規則配列多孔体の応用が考えられる<sup>8)</sup>。多孔体は絶縁体であり、機械的な強度に優れた膜でなければならない。その候補としてセラミックス系の膜やエンジニアリングプラスチックなどが考えられる。ここでは、シリカ多孔体の作製と固体高分子電解質膜への応用について述べる。ポリスチレン単分散球状粒子とシリカナノ粒子を混合し、これを濾過することによりポリスチレンとシリカからなるコンポジット膜を作製する。この手順は炭素多孔体を作製した場合と同じである。次に、このコンポジット膜を熱処理することによりポリスチレンを焼成除去するとともに、シリカを融着させる。焼成条件を上手に調製することにより図10に示すような平滑な面を有するシリカ多孔体を得ることができる。得られた多孔体は図11に示したような多孔構造を有しており、マクロ孔同士は小さな連通孔により結合

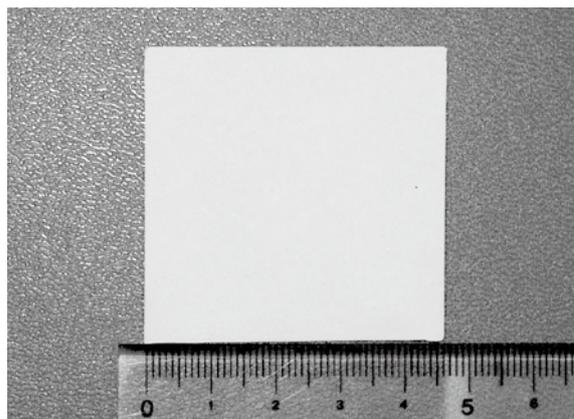


図10 三次元規則配列シリカ多孔膜の写真

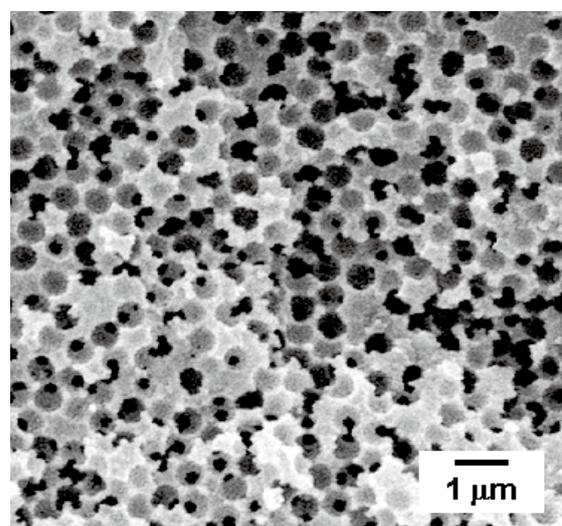


図11 三次元規則配列シリカ多孔体の電子顕微鏡写真

されており、高分子電解質を充填することが可能な膜となっている。この膜内に、種々の高分子電解質を充填することによりコンポジット電解質を作製することができる。AMPS (2-Acrylamido-2-methyl propanesulfonic acid) やNafion<sup>®</sup>などを充填した膜を作製し、メタノール透過性を測定すると、本来のポリマー膜の10分の1以下にメタノールの透過を抑制できていることが分かる。この結果は、作製したシリカ多孔体が内部に充填されたポリマーの膨潤を抑制したためである。同様に、ポリアミドなどのエンジニアリングプラスチックを用いて多孔体を作製し、コンポジット電解質膜を作製すれば、同じような効果を得ることができる。

## 7. その他の多孔体

ポリスチレンやシリカの単分散球状粒子を規則的に配列してオパール構造の鋳型を作製する方法として濾

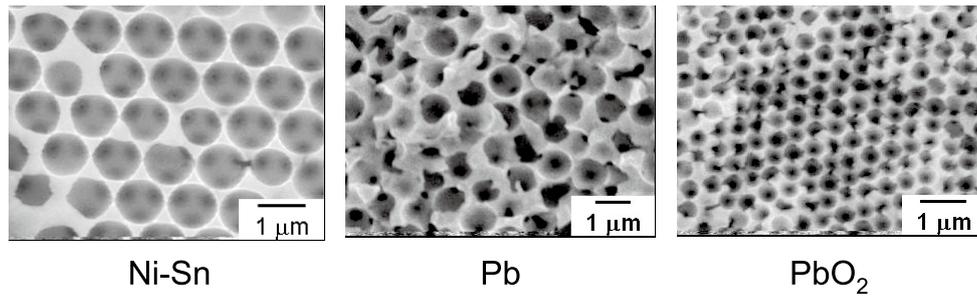


図12 電気泳動法とめっきを組み合わせることにより作製された種々の三次元規則配列多孔体の電子顕微鏡写真

過法について述べてきたが、これ以外にも多くの方法がオパール構造を作製するために用いられてきた。その一つに電気泳動法が挙げられる。電気泳動法は、溶液中に分散した帯電粒子に対して電場を印加することにより、粒子を泳動し電極上に堆積させる方法である。これにより、直接短時間でオパール構造体を基板上に堆積することができる。この基板を用いてメッキにより金属や金属酸化物を堆積させ、鋳型を溶出させることにより、簡単に金属あるいは酸化物の三次元規則配列多孔体を作製することができる。図12にこれまでに本方法により作製された、Sn-Ni合金、Pb金属、 $PbO_2$ 酸化物の電子顕微鏡写真を示す。どの多孔体も基板上に作製することができ、堆積層の厚みはメッキ条件を調節することにより簡単に制御できる。

## 8. まとめ

ポリスチレンやシリカのナノからマイクロのオーダーを有するビーズを利用した三次元規則配列多孔体に関して電気化学的な応用面から、いくつかの事例を紹介してきた。このような多孔構造に関して既に多くの報告がなされているが、実用可能な大きさのものが上手に作製できないのが現状である。一方、実際にはプロセスを十分に検討することにより、かなり大きな多孔膜の作製も可能になりつつあり、今後より積極的な研究開発が生じる可能性を有している。電気化学的な応用に止まらず、触媒分野、電子材料分野への展開が期待される。

## 文 献

- 1) Brian T. Holland, Christopher F. Blanford, Andreas Stein, *Science*, 281, 538-540 (1998).
- 2) O. D. Velev, T. A. Jade, R. F. Lobo, and A. M. Lenhoff, *Chem. Mater.*, 10, 3597-3602 (1998).
- 3) Younan Xia, Byron Gates, Yadong Yin, and Yu Lu, *Advanced. Materials.*, 12, 693-713 (2000).
- 4) Hsiao, Sheng-Yuan; Wong, David Shan Hill; Lu, Shih-Yuan, *Journal of the American Ceramic Society*, 88, 974-976 (2005).
- 5) Kaoru Dokko, Nao Akutagawa, Yasuhiro Isshiki, Keigo Hoshina, Kiyoshi Kanamura, *Solid State Ionics* 176, 2345-2348 (2005).
- 6) S. Hamada, Y. Kudo, J. Okada, H. Kano, *J. Colloid Interface Sci.*, 118, 356 (1987).
- 7) Sang-Wook Woo, Kaoru Dokko, Keiji Sasajima, Takashi Takei, and Kiyoshi Kanamura, *Chem. Comm.*, to be submitted.
- 8) Kiyoshi Kanamura, Toshinori Mitsui, and Hirokazu Munakata, *Chem. Mater.*, 17, 4845-4851 (2005).

## Caption

Fig. 1 Distributions of electrochemical reactions in flat and porous electrodes.

Fig. 2 Scanning electron micrograph of three dimensionally ordered macroporous  $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$ .

Fig. 3 Scanning electron micrograph of composite electrode system consisting of  $LiCoO_2$  cathode material and three dimensionally ordered macroporous  $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$ .

Fig. 4 Discharge and charge curves of lithium ion battery consisting of  $LiCoO_2$  cathode and  $Li_4Ti_5O_{12}$  anode by using three dimensionally ordered macroporous  $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$ .

Fig. 5 Scanning electron micrograph of  $LiMn_2O_4$  particle prepared by homogeneous nucleation method.

Fig. 6 Scanning electron micrograph of composite electrode consisting of mono-dispersed  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  particles and dry polymer electrolyte.

Fig. 7 Preparation scheme for unique carbon with controlled mesopores and macropores by using mono-dispersed polystyrene beads and silica nano-particle.

Fig. 8 Scanning electron micrograph of carbon with controlled mesopores and macropores.

Fig. 9 Discharge and charge curves of carbon with controlled mesopores and macropores prepared by using 100 nm polystyrene beads.

Fig. 10 Photograph of three dimensionally ordered macroporous silica.

Fig. 11 SEM image of three dimensionally ordered macroporous silica.

Fig. 12 SEM images of various three dimensionally ordered macroporous materials prepared by electrophoretic deposition process of polystyrene beads combined with electro plating process of metal, alloy, and transition metal oxide.