

学位論文

電解質のイオン輸送制御および 電極 | 電解質界面のナノ構造制御に関する研究

2006年3月

田畑 誠一郎

横浜国立大学附属図書館



11734417

奇贈者：田畑誠一郎

11734417
電解質のイオン輸送制御および電極
|電解質界面のナノ構造制御に関する

37751
7A

学位論文

電解質のイオン輸送制御および
電極 | 電解質界面のナノ構造制御に関する研究

横浜国立大学附属図書館



11734417

2006年3月

田畑 誠一郎

目次

第1章 序論

1.1	はじめに	2
1.2	本研究の内容概観	3
1.3	研究の背景	
1.3.1	リチウム系二次電池	5
1.3.2	電気二重層キャパシタ	19
1.4	本研究の目的	21
1.5	参考文献	24

第2章 アニオン捕捉型電解質の創製とそのイオン伝導挙動

2.1	緒言	
2.1.1	はじめに	27
2.1.2	選択的なカチオン伝導を志向した電解質	28
2.1.3	参考文献	34
2.2	アニオンレセプターの合成	
2.2.1	実験	36
2.2.2	キャラクタリゼーション	37
2.2.3	まとめ	40
2.2.4	参考文献	40
2.3	ルイス酸性を有するホウ酸エステルモノマーの電解質溶液への添加効果	
2.3.1	はじめに	41
2.3.2	実験	44
2.3.3	結果と考察	46
2.3.4	まとめ	52
2.3.5	参考文献	53
2.4	ルイス酸モノマーを導入した高分子ゲル電解質の検討	
2.4.1	はじめに	54
2.4.2	実験	56
2.4.3	結果と考察	58
2.4.4	まとめ	62
2.4.5	参考文献	62
2.5	ルイス酸サイトを導入したドライ系高分子固体電解質の検討	
2.5.1	はじめに	64
2.5.2	実験	70
2.5.3	結果と考察	72
2.5.4	まとめ	86
2.5.5	参考文献	86

第3章 逆オパール型炭素材料の創製とそのキャラクタリゼーション

3.1 緒言	
3.1.1 はじめに	89
3.1.2 様々なコロイド結晶（人工オパール）の作製法	90
3.1.3 逆オパール材料	94
3.2 実験	
3.2.1 逆オパール型炭素材料の作製	99
3.2.2 逆オパール型炭素材料のキャラクタリゼーション	102
3.3 結果と考察	
3.3.1 SEM観察	103
3.3.2 反射スペクトル測定	109
3.3.3 X線回折	110
3.3.4 元素分析測定	111
3.3.5 赤外吸収スペクトル測定	112
3.3.6 導電率測定	113
3.3.7 窒素吸着測定	114
3.4 まとめ	118
3.5 参考文献	119

第4章 $K_4[Fe(CN)_6]$ 系における逆オパール型炭素電極の電気化学特性

4.1 緒言	
4.1.1 はじめに	122
4.1.2 炭素電極の表面構造と電子移動反応	122
4.2 実験	126
4.3 結果と考察	
4.3.1 電気二重層の増加について	126
4.3.2 サイクリックボルタンメトリー	128
4.3.3 クロノアンペロメトリー	132
4.4 まとめ	138
4.5 参考文献	140

第5章 逆オパール型炭素電極の電気二重層特性

5.1 緒言	
5.1.1 はじめに	143
5.1.2 電気二重層キャパシタからみたイオン液体とイオンゲル	144
5.2 実験	146
5.3 結果と考察	
5.3.1 TEABF ₄ /PC（非水系電解液）系における逆オパール型炭素の電気二重層特性	147

5.3.2	EMITFSI (イオン液体) を電解質に用いた逆オパール型炭素の電気二重層特性	152
5.3.3	イオンゲル/逆オパール型炭素複合体の作製とその電気二重層特性	155
5.4	まとめ	159
5.5	参考文献	160
第6章 逆オパール型炭素電極におけるリチウムイオンの吸蔵・放出挙動		
6.1	緒言	
6.1.1	はじめに	162
6.1.2	リチウム塩系電解質を用いた電気化学反応と電気二重層の充放電を混合した新しいエネルギー変換デバイス	164
6.2	実験	170
6.3	結果と考察	
6.3.1	サイクリックボルタンメトリー測定	171
6.3.2	逆オパール炭素におけるリチウムイオンの充放電メカニズム	173
6.3.3	大電流における逆オパール炭素のリチウムイオンの充放電挙動	180
6.3.4	逆オパール炭素電極を用いたリチウムイオンキャパシタの作製	187
6.4	まとめ	191
6.5	参考文献	191
第7章 総括		
		192
謝辞		
		201

第 1 章

序論

1.1 はじめに

1799年 A. Volta が化学反応から電気エネルギーを得るシステムを発明した。200年以上経た現在において人々は、そのような電気化学反応を用いたエネルギー変換系に多大な恩恵を受けている。特に近年は、携帯機器の普及や電気自動車への期待から、リチウム二次電池や燃料電池、さらにはキャパシタなど、益々電気化学デバイスが注目を集めている。人々は、石油の枯渇に対する懸念と環境問題解決の観点から、そのようなクリーンなエネルギーを利用する社会の実現に大きな期待を寄せている。

本研究は、新規な電解質・電極材料を創製し、それらのエネルギー変換系での特性をまとめたものである。具体的にはまず、電解質における選択的リチウムイオン伝導の実現を目的として、ホウ素系電解質の創製とそのイオン伝導特性の評価を行った。その結果から、電解質中におけるルイス酸、ルイス塩基の立場からイオン伝導メカニズムの詳細を検討した。次に、逆オパール型構造の新規な炭素薄膜を作製し、50 nm から 1 μm で構造が制御された電極 | 電解質界面を構築した。その中で、著者は様々な電気化学的手法を用いてこの界面における電気二重層や電子移動反応挙動を検討し、そのメカニズムを検討した。

電気化学を利用したエネルギー変換デバイスの基本構造は電極と電解質である。それぞれの材料の特性は、デバイスの性能を大きく左右する。特に、より大きな容量や出力を有するデバイスの実現には、イオン伝導性の高い電解質や、電極 | 電解質界面における迅速な電子移動反応の実現は非常に重要である。さらに、小型化や安全性の向上といった観点からは、電解質材料の固体化も期待されている。しかしながら、固体電解質と固体電極からなる界面の形成は難しく従来の手法とは異なる手法の開発が期待されている。

本研究は、リチウム系二次電池、キャパシタ、燃料電池などの小型化、高出力化、全固体化の実現を志向した基礎研究である。本章では本論文の研究の背景を示す目的で、リチウム系二次電池と電気二重層キャパシタに関する原理、ナノ構造材料や新規電解質材料に関する研究などについて最近の動向を述べる。

本研究が、これまでのエネルギー変換デバイスの高性能化だけでなく、新しいシステムやデバイスの創出に繋がることをささやかながら期待したい。

1.2 本論文の内容概観

本論文は、横浜国立大学渡邊・今林研究室において2000年から2006年にかけて行った著者の研究をまとめたものである。

第1章では、電気化学エネルギー変換デバイスに関するこれまでの研究と課題を述べ、本研究の意義と目的について述べる。

第2章では、アニオン捕捉型電解質の創製とそのイオン伝導挙動について述べる。本研究ではカチオン選択的なイオン伝導体の実現を目指して、新規ルイス酸モノマーを創製した。このモノマーの特徴として、分子内にルイス酸性のホウ酸エステル基を有するだけでなく、重合基を持つことが挙げられる。すなわち電解質溶液だけでなく高分子への導入も可能になった。ルイス酸モノマーを非水系電解質溶液に添加した場合、添加しない場合に比べて導電率は上昇した。特にルイス塩基性の高いアニオンほど、ホウ酸エステルと相互作用が大きくなることを $^{11}\text{B-NMR}$ 法やパルス磁場勾配NMR法により解明した。ルイス酸モノマーの導入により、塩の解離増大効果やアニオン輸送の低減が可能であることを示した。

また電解液で得られた知見をもとに、ルイス酸モノマーを導入した高分子固体電解質イオン伝導特性も検討した。解析手法として熱的性質（高分子鎖の運動性）とイオン伝導性の相関について調べた。ルイス酸モノマーを導入した高分子固体電解質は、従来高分子固体電解質に比べてガラス転移温度の上昇が観測されたにもかかわらず導電率は上昇した。これらの結果をWLFやVTFの理論式で解析することで、高分子固体中でもホウ酸エステルが塩の解離を促進させたことを解明した。また、直流分極測定によりリチウムカチオン輸率の上昇も確認した。本章では、電解液・高分子固体電解質双方でイオンの輸送制御を実現し、さらに酸と塩基の立場から定量的に解明したイオン伝導挙動について述べる。

第3章では、逆オパール型炭素材料の創製とそのキャラクタリゼーションについて述べる。エネルギー変換デバイスの更なる小型化、高出力化、高効率化を実現するために、電極|電解質界面のナノ構造制御の重要性が高まってきている。本研究では、ナノスケール構造電極|電解質界面を構築する手段としてシリカコロイド結晶を鋳型に用いた逆オパール型炭素材料を作製した。逆オパール構造体は単位体積あたり広い表面積を有しており、さらにイオンと電子の伝導経路を確保した新しい電極材料と言える。本研究では50 nmから1 μm の粒径を有するシリカ微粒子を鋳型に用い、炭素源としてフルフリルアルコール樹脂を選択し1000 $^{\circ}\text{C}$ で焼成することで、アモルファス構造を有する5種類の逆オパール炭素材料を作製した。SEM観察や反射スペクトル測定、赤外吸収スペクトル法、X線回折、窒素吸着法によりこの炭素材料のキャラクタリゼーションを行った。特に $\text{N}_2\text{-BET}$ 法により見積もった表面積からは、鋳型になるシリカの粒径を小さくするにつれ表面積が大きくなることが観測され、細孔径分布よりこの材料の特徴としてメソ孔が多く存在することが確認できた。

第4章では、作製した逆オパール型炭素材料の基礎的な電気化学挙動として、10 mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / 0.5 M Na_2SO_4 水溶液系における検討結果を述べる。サイクリックボルタンメトリー(CV)におけるピーク電流値と電位走査速度の関係から電極反応面積を見積もったところ、逆オパール型炭素電極系が、鋳型なしで作製した平板電極系よりも大きな値となった。このCV

で得られた逆オパール型炭素電極の面積は、FCC 構造を考慮した理論的表面積よりかなり小さな値であった。この電極反応の詳細なメカニズムを検討するために、クロノアンペロメトリー (CA) を用いてミリ秒スケールでの電気化学反応を検討した。その結果、電位ステップ後の初期段階において逆オパール系では平板電極系では見られない特異的な電流挙動を観測した。これらの結果をもとに逆オパール電極系の反応機構をモデル化し、さらにマクロ孔の孔径と電気化学反応の相関を検討した。

第 5 章では、逆オパール型炭素材料の電気二重層特性について述べる。はじめに非水系電解液系における電気化学測定を行った。鋳型であるシリカ微粒子の粒径を小さくするにつれて、大きな電気二重層容量を有することがわかった。特に 50 nm のシリカ微粒子を鋳型に用いて作製した逆オパール型炭素の電気二重層容量は 100 F/g 以上となり、典型的な活性炭並みの値を示した。また、近年注目を集めているイオン液体やそれを固体化したイオンゲルを電解質に用いた系でも電気化学測定の検討を行った。特にイオンゲルを電解質に用いることで、液系と変わらない大きな電気二重層容量を持つ固体 | 固体界面を実現できた。

第 6 章では、逆オパール型炭素材料のリチウムイオンの吸蔵・放出挙動について述べる。リチウム塩を含む非水系電解液を用いることで、逆オパール型炭素電極にリチウムイオンを吸蔵・放出できることを確認できた。このリチウムイオンの吸蔵・放出挙動には、従来の炭素材料と比較して電気二重層での充放電容量が大きく寄与していることも示された。電気二重層容量の大きい逆オパール炭素電極は、鋳型なしで作製された炭素電極と比較して大電流での放電容量が非常に大きいことも確認できた。ナノスケールで構造制御を施すことで、リチウムイオンの吸蔵サイトを効率よく形成できたためだと考えられた。

第 7 章では、本研究で得られた結果のまとめと、新しい電解質材料とナノ材料を用いた電気化学デバイスの将来展望についてまとめる。まだ検討中ではあるが、白金析出させた逆オパール型炭素の燃料電池用電極としての可能性についても述べる。

1.3 研究の背景

1.3.1 リチウム系二次電池

リチウムイオン二次電池は、現代の電気化学において最も偉大な成功と言われるほど、現代社会に広く普及している。携帯用機器の電源だけでなく、最近は自動車や家庭用電源への可能性も検討されている。リチウムイオン二次電池のサイエンスやテクノロジーに関する総説や書籍はこれまでに数多く報告されている¹⁾。ここに Fig. 1-3-1 にリチウムイオン二次電池の模式図を示す。リチウムイオンをインターカレーションが可能な正極と負極（一般的な正極：コバルト酸リチウム、負極：グラファイト）を電解液（例えば LiPF_6 を溶解したエチレンカーボネート-ジエチルカーボネートの混合溶液）で分離した構造を持つ。実際の外観は Fig. 1-3-2 に示すように、円筒型や角型など様々な形に形成されて商品化されている。

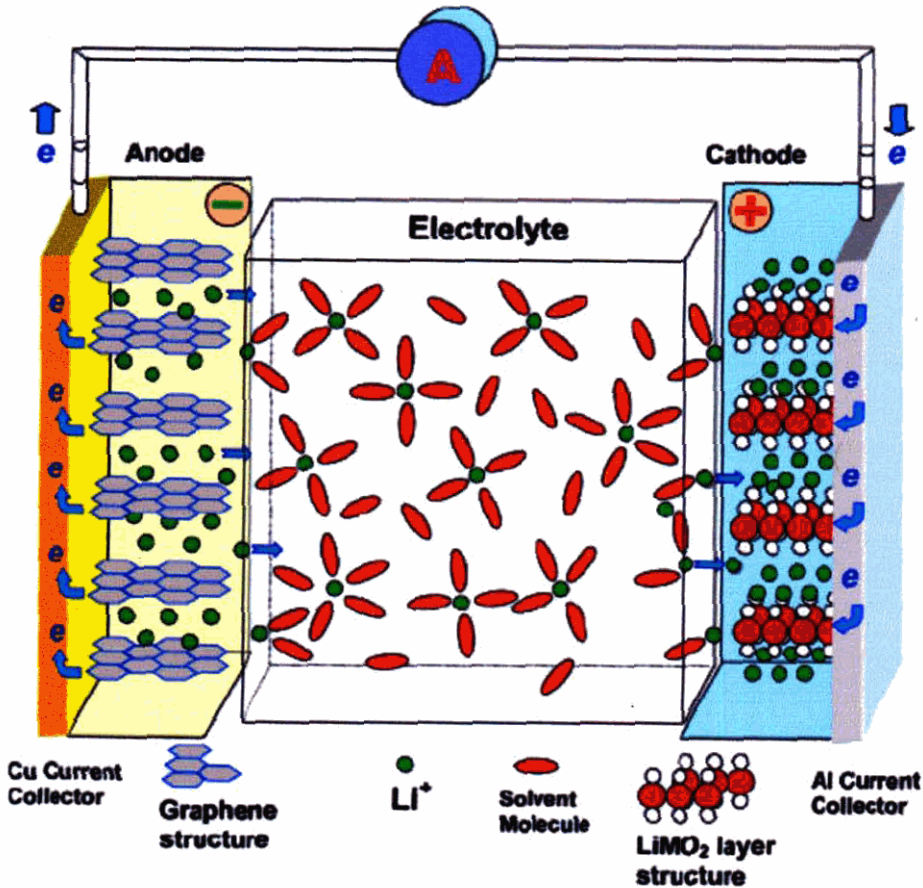


Fig. 1-3-1 Schematic description of a “(lithium ion) rocking-chair” cell that employs graphitic carbon as anode and transition metal oxide as cathode. The undergoing electrochemical process is lithium ion deintercalation from the graphite structure and lithium-ion intercalation of the metal oxide cathode. For the cell, this process is discharge, since the reaction is spontaneous. (K. Xu *Chem. Rev.* 104, 4303 (2004))

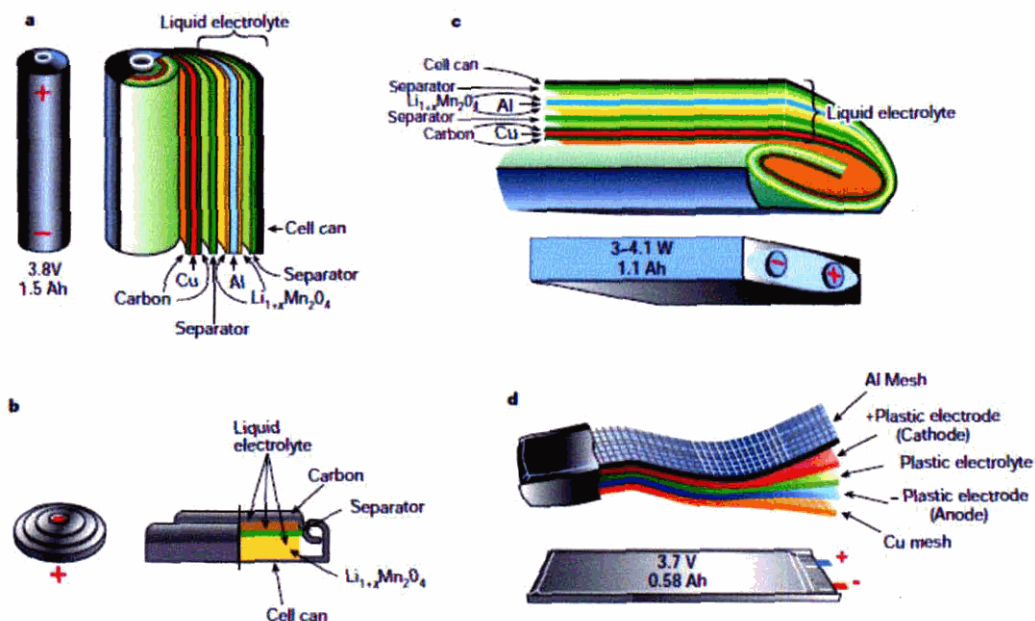


Fig. 1-3-2 Schematic drawing showing the shape and components of various Li-ion battery configurations. a, Cylindrical; b, coin, c, prismatic and d, thin and flat. (J. M. Tarascon *et al.* *Nature* 414, 359, (2001))

リチウムイオン二次電池は実用化されて 15 年が経過し、従来の材料ではその性能は飽和に達していると言える。そのようなリチウム系二次電池において更なる高容量化・高出力化を実現するためには、材料・システム設計における大きなブレークスルーが必要である。そのブレークスルーを生み出すためにナノサイエンスは大きな鍵を握ると著者は考える。以下にリチウム系二次電池を構成する様々な電解質、炭素材料やナノ構造材料を駆使した電極材料について最近の動向を述べる。

非水系電解液

溶媒に塩を溶解させた系が電解質として機能するためには、塩がイオン解離してキャリアを生成する必要がある。そのためには塩を構成するクーロン相互作用に匹敵する、溶媒とイオン間の相互作用が必要である。液体（または固体）の電解質中では、溶媒分子とイオンまたはイオンとイオン間で相互作用が働く。その際、それらをルイス酸・ルイス塩基としてとらえることができる。リチウムカチオンは正電荷密度が高い、すなわち強いルイス酸である。リチウムイオン二次電池に用いられる溶媒は電気化学的な安定性から、カーボネートやラクトン等が主に検討されているが、これらはドナー数が大きいルイス塩基である。典型的な非水系イオン伝導体における相互作用の分子レベルのモデルを Fig. 1-3-3 に示す。

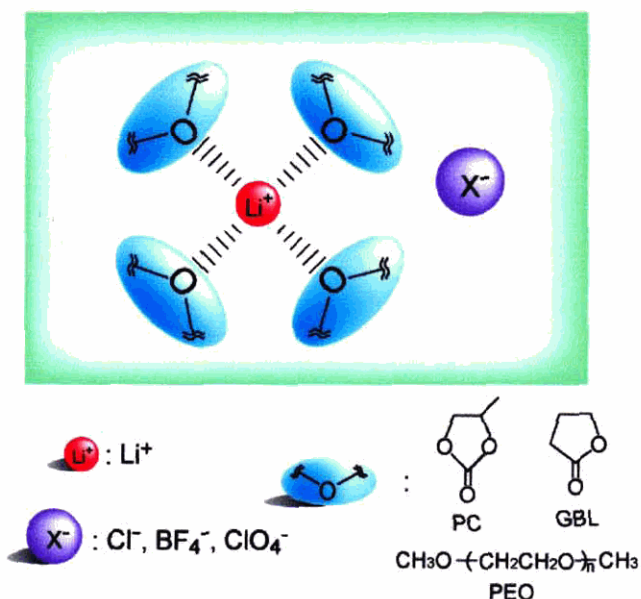


Fig. 1-3-3 Image of dissociation for Li salts in Lewis basic solvents, such as PC, GBL and PEO with electron-pair donor.

この図に示すように、ルイス酸であるカチオンはルイス塩基である溶媒分子による配位を受けることにより、その一部がイオン解離しキャリアを生成する。一般に比誘電率の高い溶媒は、カチオンへの配位能も高い傾向にある。実際のリチウムイオン二次電池の電解液には、Fig. 1-3-4に示すような環状のカーボネートやラクトン系溶媒と直鎖状エステル溶媒から構成されている。

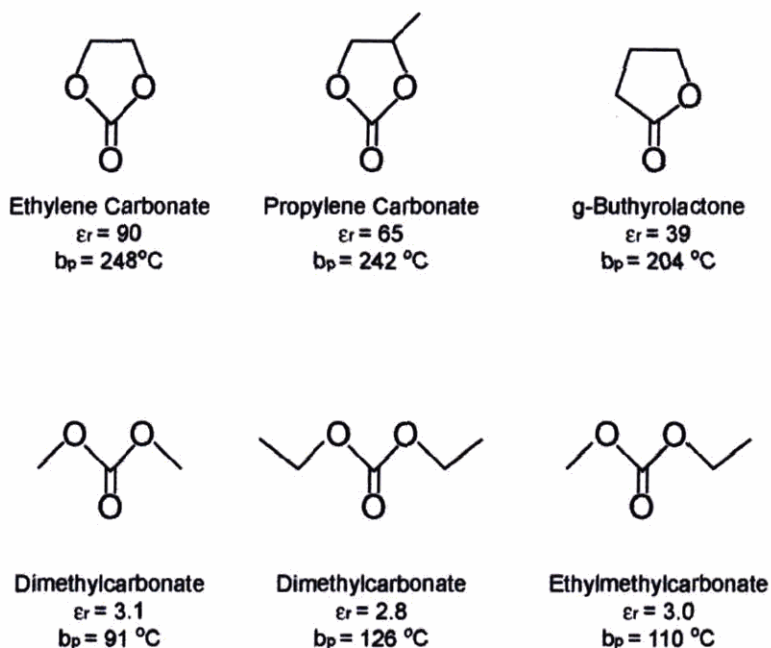


Fig. 1-3-4 Structure of non-aqueous solvents used for electrolyte solutions of Li-ion battery.

Table 1-3-1 Lithium salts as electrolyte solutes

Salt	M_w	T_m	$\sigma/mS\text{cm}^{-1}$ (1.0 M, 25 °C)	
			in PC	in EC/DMC
LiBF ₄	93.9	293 (d)	3.4	4.9
LiPF ₆	151.9	200 (d)	5.8	10.7
LiAsF ₆	195.9	340	5.7	11.1
LiClO ₄	106.4	236	5.6	8.4
LiCF ₃ SO ₃	155.9	>300	1.7	
Li[N(SO ₂ CF ₃) ₂]	286.9	234	5.1	9.0

また、Table 1-3-1 に示すような物性のリチウム塩がリチウム系電池用の電解質としてよく検討されている。リチウムイオン二次電池は Fig.1-3-1 に示すように、負極に炭素におけるリチウムイオンの電気化学的なインターカレーション（挿入）とデインターカレーション（脱離）を利用している。

リチウム系二次電池の負極には、現在グラファイトが主に使用されている。グラファイトは、リチウム金属とほぼ同じ卑な電位でリチウムイオンの吸蔵・放出を行うため高い還元力を有する。その際、電解液も還元されるが、実際第 2 サイクル目以降の充放電効率は 100 % 近い。これは、1 サイクル目の充電過程において、表面皮膜（Solid Electrolyte Interface, SEI とよばれる）が形成されるからである（Fig.1-3-5）。この皮膜形成は不可逆的に起こるため、1 サイクル目の充放電効率は低くなる。しかし、1 サイクル目の放電以降では電解液の分解は抑制され、リチウムイオンは SEI を通してグラファイト層間に挿入または脱離する。この SEI 形成の反応メカニズムやその組成に関する多くの研究が行われている。SEI を構成する物質は、溶媒・塩によって様々であるが、これまでに検討されている炭素系負極上で形成される分解反応と分解物は以下のとおりである。

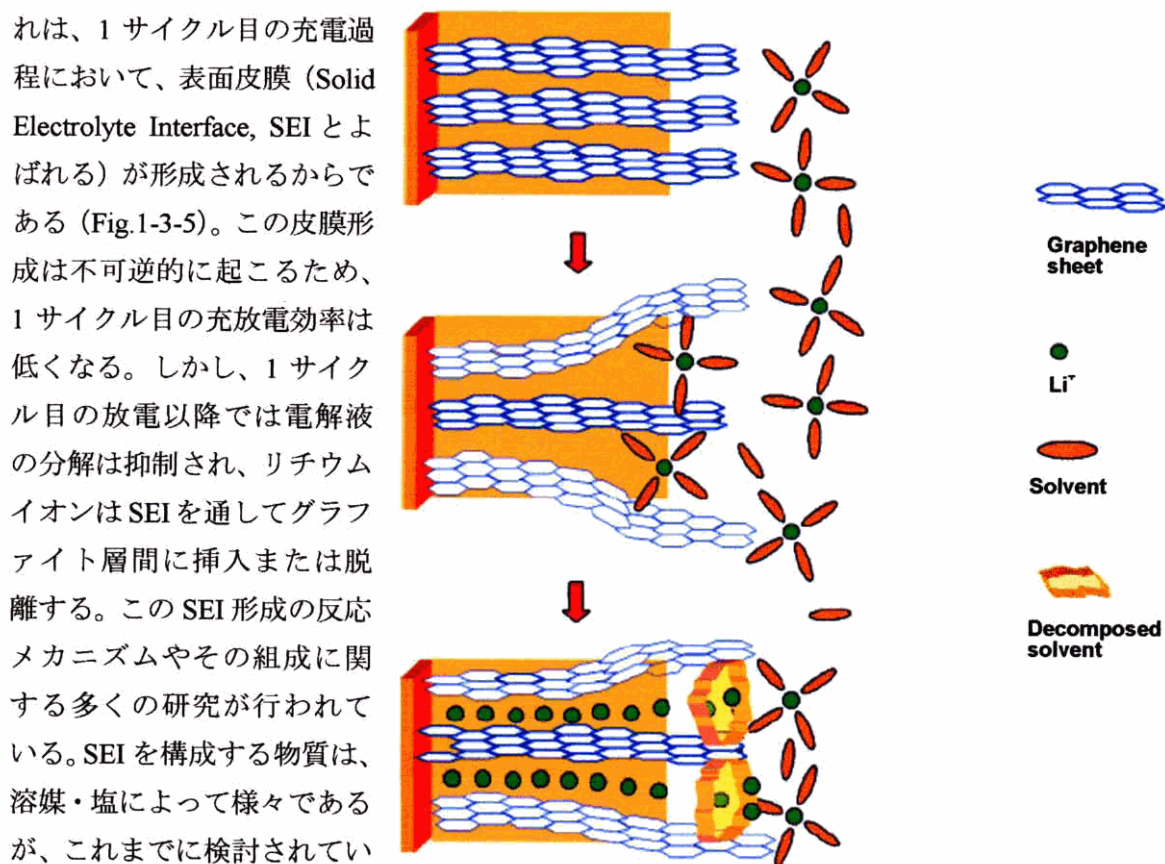
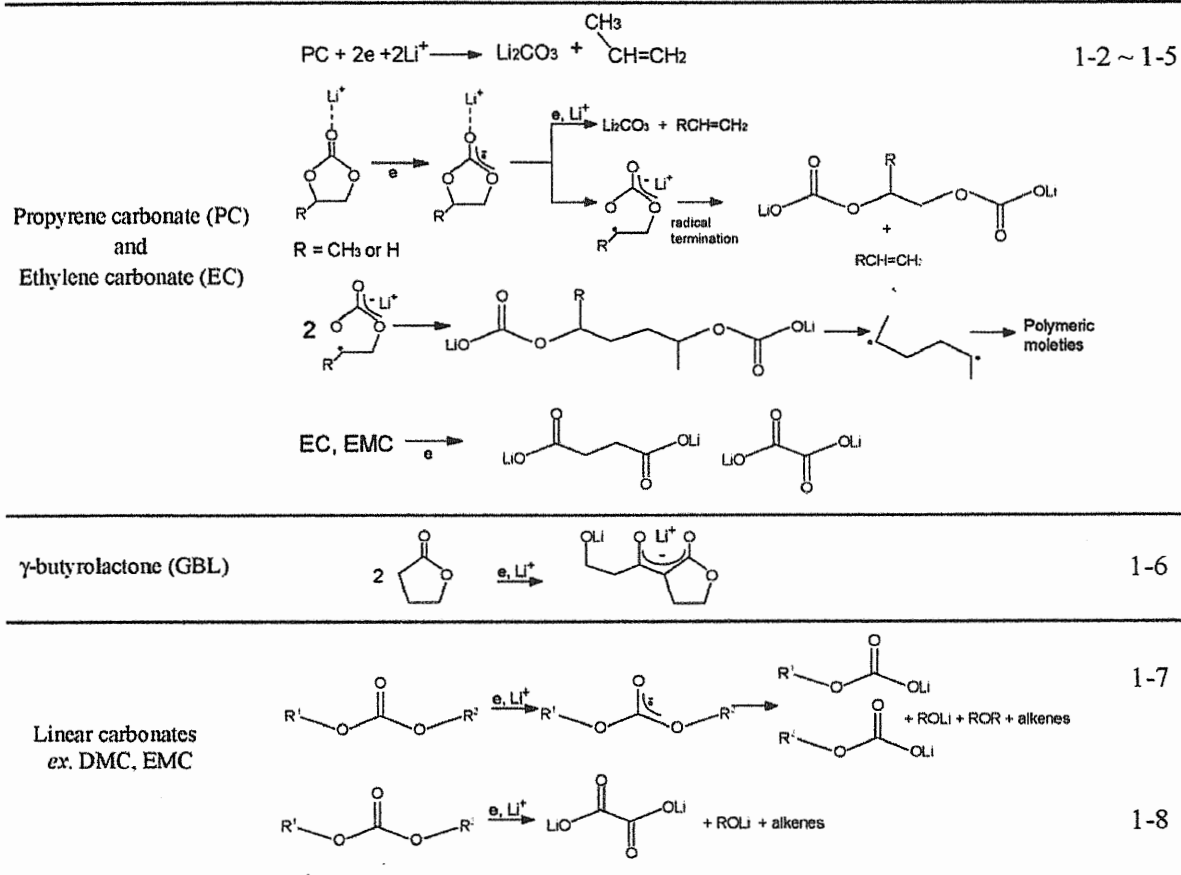


Fig. 1-3-5 Schematic illustration of SEI formation mechanism via the decomposition of $\text{Li}(\text{solv})_x\text{Cl}_y$. (K. Xu *Chem. Rev.* **104**, 4303 (2004))

Table 1-3-2 Reductive decompositions on carbonaceous anodes

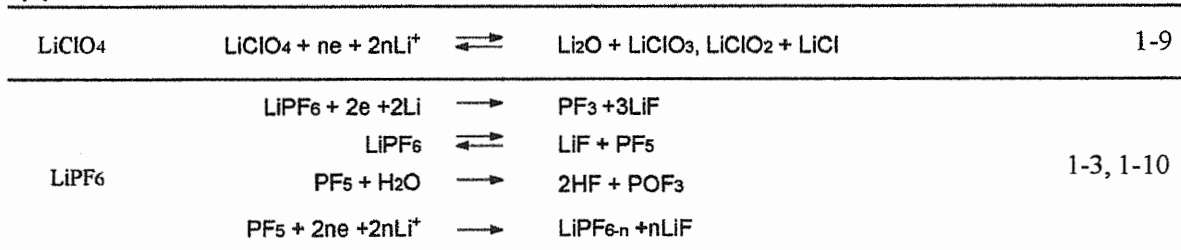
(a) Solvents

Ref.



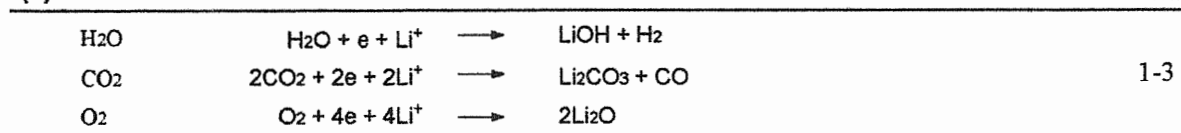
(b) Salts

Ref.



(c) Contaminants

Ref.



高分子固体電解質

リチウム系二次電池用電解質には上記の液体溶媒のみならず、高分子も検討されている。P. V. Wright の報告以来、ポリエーテルのような高分子にリチウム塩を溶解させた系がイオン伝導性を示すことが報告されている¹⁻¹¹。ガラス転移温度 (T_g) 以上のポリエーテル高分子は巨視的には固体であるが、微視的には高分子鎖が活発に動き回っている。その中でリチウムカチオンにはルイス塩基のエーテル酸素が配位し、高分子鎖の回転運動や配位子交換により泳動が実現される。一方、アニオンは液体溶媒同様、高分子鎖との相互作用は弱い低いために高分子中の自由体積内を比較的自由に移動する。

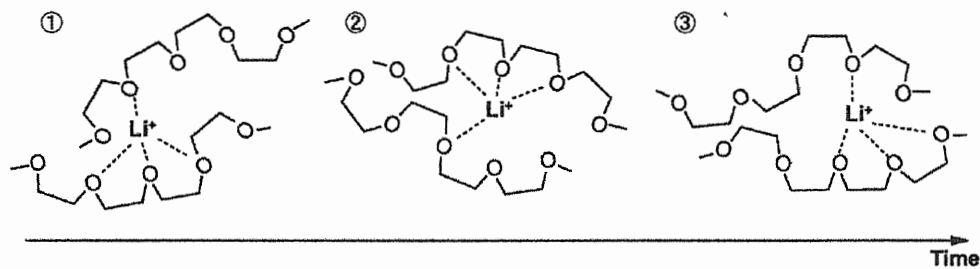


Fig. 1-3-6 Schematic models of ionic conduction mechanism of lithium ion in PEO

著者らの研究グループは、分岐型で自由末端側鎖を多数持つようなポリエーテル系高分子を合成し、LiTFSI などの高解離性リチウム塩を含む高分子固体電解質を創製した。これらは、30 °C において 10^{-4} S/cm 以上、60 °C においては電解質溶液に匹敵するというこれまで検討されてきたポリエーテル系高分子固体電解質と比較して非常に高いイオン導電率を示すことを報告した¹⁻¹²。これらの高分子固体電解質では、側鎖の速い分子運動を利用して高速イオン輸送を実現している。そのようなコンセプトに基づき合成されたポリエーテル系高分子を Fig. 1-3-7 に示す。

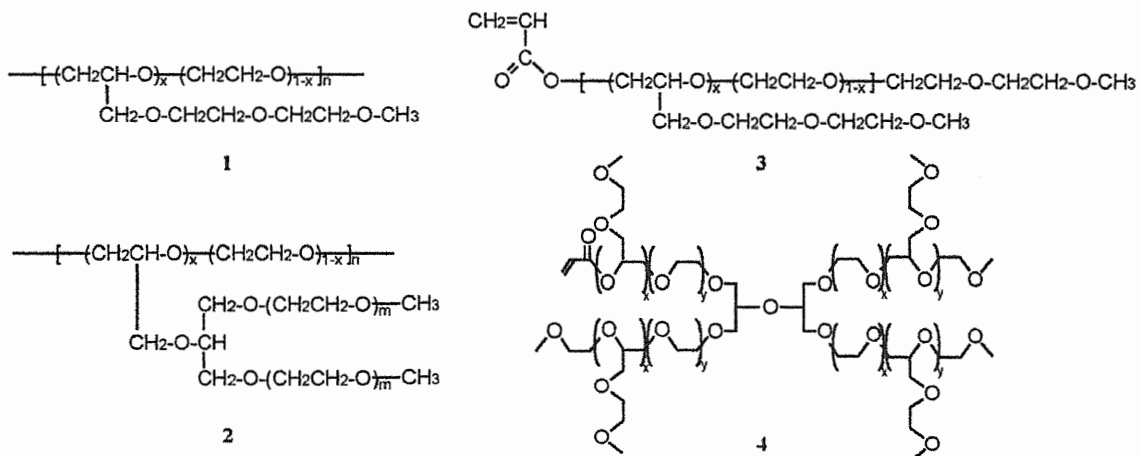


Fig. 1-3-7 Structure of the polyether matrix for solid electrolyte with high ionic conductivity.

近年、ポリエーテル系高分子中におけるリチウムイオンの伝導は T_g 以上で発現するとされてきたが、P. G. Bruce らは T_g 以下の結晶中においてポリエーテルのトンネルの中をリチウムイオンが伝導することを見出した¹⁻¹³。Fig. 1-3-8 (青がリチウムイオン) に示すように、決まった道筋をカチオンのみが伝導する従来のコンセプトとは異なる電解質として提案されている。

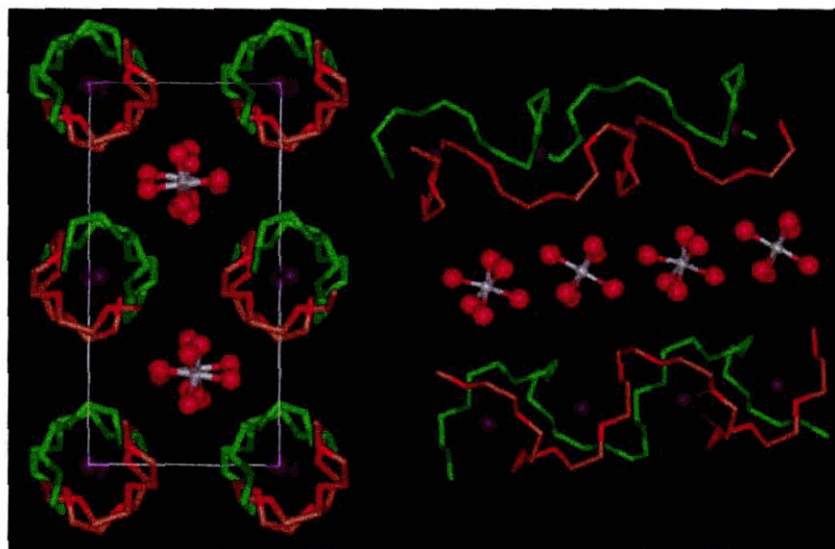


Fig. 1-3-8 The structure of PEO₆-LiAsF₆. a, View of the structure along a showing rows of Li⁺ ions perpendicular to the page. b, View of the structure showing the relative position of the chains and its conformation (hydrogens not shown. Thin lines indicate coordination around the Li⁺ cation. Blue spheres, lithium; white spheres, arsenic; magenta, fluorine; green, carbon; red, (P. G. Bruce *et al.* *Nature* **412**, 520 (2001)).

上記の電解液や固体電解質のほかに、不揮発性・難燃性のイオン液体中にリチウム塩を溶解させた新規な電解質が最近報告された。より安全性の高いリチウム二次電池用電解質として今後の展開が期待される。

高い自由度を有する液体溶媒中において、リチウムカチオンは溶媒和された状態（溶媒分子の配位子交換は起きるが）で泳動することが知られている。非水系電解液、高分子固体電解質においてカチオンは泳動する際の流体力学半径（ストークス半径）や高分子鎖との相互作用がアニオンよりも大きくなるため移動度が相対的に低くなる。すなわち、イオン伝導はアニオンが支配的である。このような電解質をリチウム二次電池に適用した場合、充放電においてアニオンが放電できないことに起因する電解質の分極が引き起こす過電圧によって、充放電特性が低下することが報告されている。そのような背景の下、我々はホウ酸エステル化合物を用いてアニオンの伝導を抑制した新規電解質を創製し、そのイオン伝導特性を検討した。高分子ゲル電解質の特性も含め詳細は第2章で述べる。

電極材料のナノ構造化

近年、電極材料をナノ構造化することにより、リチウム二次電池の高機能化を図る試みも検討されている。一般的に電極のナノ構造化には以下の利点があると考えられる。

- (1) イオンの挿入/放出特性（サイクル寿命）の向上
- (2) バルク状（ナノ構造を加えない）電極では不可能な電極反応の実現
- (3) 広い電極 | 電解質界面による充放電効率の向上
- (4) 電子移動距離を短縮（電子伝導度の低い電極材料での大電流充放電が可能になる）
- (5) リチウムイオン移動距離の短縮（リチウムイオン伝導性の低い電極材料において大電流充放電が可能になる）

一方、短所として考えられるのは、

- (1) 必要ない電極表面反応の促進によるサイクル特性の低下や自己放電
- (2) 空隙の多さによる体積エネルギー密度の低下
- (3) 高いコスト

などが考えられる。

近年、これらの長所と短所を踏まえた上で、ナノ構造電極材料に関する研究が進められてきている。はじめにリチウムイオン二次電池用負極として最も多く検討されている炭素材料と、その他の負極材料、正極材料について述べる。

炭素系負極材料

黒鉛、ダイヤモンド、カーボンナノチューブ、フラーレン、カーボンブラック、活性炭など、世の中には様々な炭素材料が存在する。ここに示した炭素材料の例のうち、ダイヤモンドは sp^3 混成軌道から成るが、その他の炭素材料は sp^2 混成軌道を有する炭素材料といえる。 sp 混成軌道からなる炭素は、カルビンと総称される。本論文中における炭素材料とは、 sp^2 もしくは sp 混成軌道を有する電子伝導性を有する炭素のみを指すこととする。 sp^2 混成軌道からなる炭素の代表はグラファイト（黒鉛）である¹⁻¹⁴。

リチウムイオン二次電池用負極として、グラファイトはこれまでに多くの研究がなされている。先に示した Fig.1-3-1 のようにグラファイト層間におけるリチウムイオンの吸蔵・放出が可能である。グラファイトは特定の原料を 3000 °C 前後で焼成したものである。約 2000 °C 以下で焼成したものは、その後の加熱によりグラファイト化が可能な易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）と、それが困難な難黒鉛化炭素（ハードカーボン）にわけることができる。一般的に 1000 °C 以下（具体的には 600 °C~800 °C）で焼成した炭素は低温焼成炭素（アモルファス炭素）と呼ばれるようだが、難黒鉛化炭素との構造の違いは明確でない。これらグラファイト以外の炭素材料もリチウムイオンを可逆的に挿入・放出が可能である。本研究で用いるフルフリルアルコ

ール樹脂は難黒鉛化炭素となる前駆体である。

Franklin は易黒鉛化炭素、難黒鉛化炭素をそれぞれ模式的に Fig. 1-3-9 のようになることを提唱した。易黒鉛化炭素は結晶子の配列が高い規則性を有していると言える。

アモルファスな炭素材料からグラファイトまでの焼成温度と炭素の構造の関係を Fig. 1-3-10 に示す。高温になるほど炭素の結晶化が進み、低温で焼成されるほど六員環構造だけでなく五員環や直鎖状の炭素構造が増えるとされている。また、結晶構造が高くなるほど抵抗率も低くなる。その抵抗率は単結晶黒鉛で $10^{-6} \Omega\text{m}$ 、一般的なガラス状炭素で $10^{-3} \Omega\text{m}$ である。

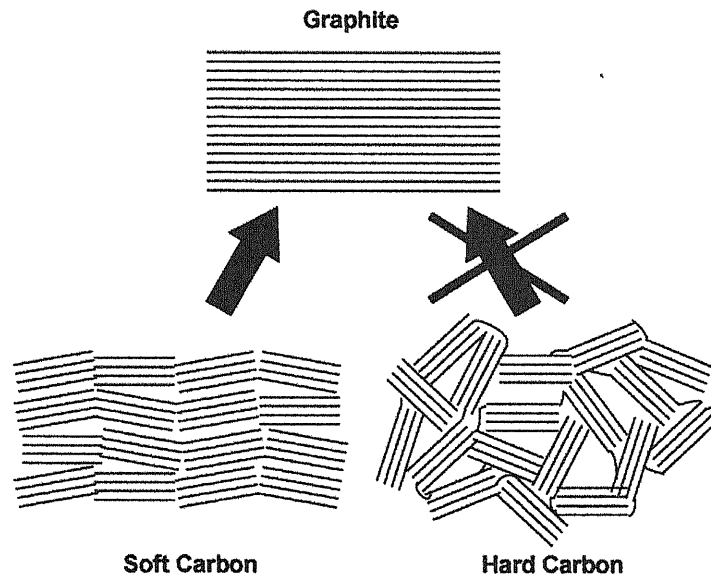


Fig. 1-3-9 The schematic structure of graphite, Franklin models of typical soft carbon and hard carbon.

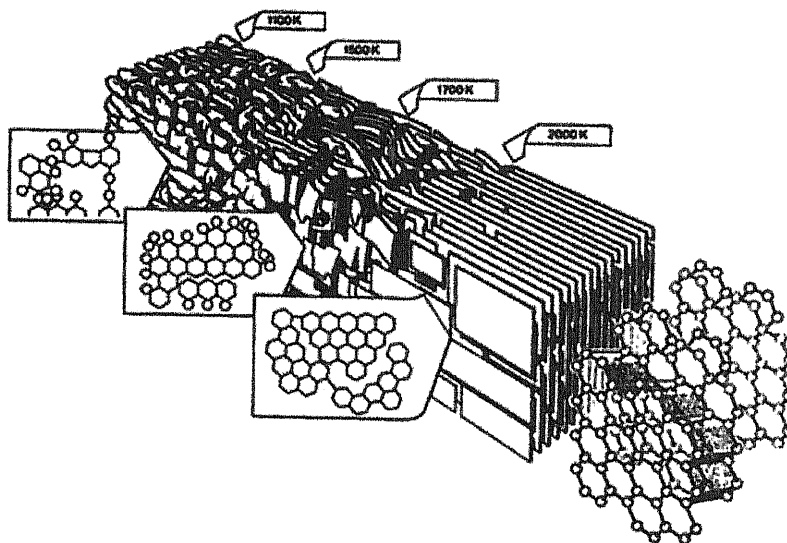


Fig. 1-3-10 Structure of carbon derived from petroleum corks depending on carbonized temperature.

グラファイトは1gあたり372mAh（1mAhは、3.6クーロン）のリチウムを吸蔵することができる。ハードカーボンやソフトカーボンもグラファイト同様リチウムイオンの吸蔵・放出

が可能であるが、グラファイトにおけるそのメカニズムとは異なる。ソフトカーボンやハードカーボンは微細孔が発達しており、リチウムイオンの吸蔵・放出サイトがその微細孔表面にもあると考えられている。そのため、グラファイトよりも大きなリチウムイオンの容量を有する。Dahnらは、様々なハードカーボン、ソフトカーボンを用いて、アモルファス構造を有する炭素材料のリチウムイオンの充放電容量を結晶構造や構成元素の観点から系統的に研究している¹⁻¹⁵。その中で彼らは焼成温度を上昇と結晶化度の向上のメカニズムを Fig. 1-3-11 に示すような模式図で提案している。アモルファス炭素は、グラフェンシートがランダムにお互いを支えあっているトランプでできた家と同じであると彼らは述べている。(この炭素をさらに高温で焼成すると、カードが倒れるようにグラフェンシートが折り重なっていく。)

実際のところ、グラファイト以外の 1000 °C 前後で焼成した炭素材料の構造は、その複雑さから十分に物理的・化学的に十分な検討が行われたとは言い難い。アモルファスな炭素は充放電におけるマクロな体積変化が起きにくいことから、用途次第ではさらに注目を集めると予想される。それと同時に、更なるリチウムイオンの吸蔵・放出メカニズムの解明も期待したい。

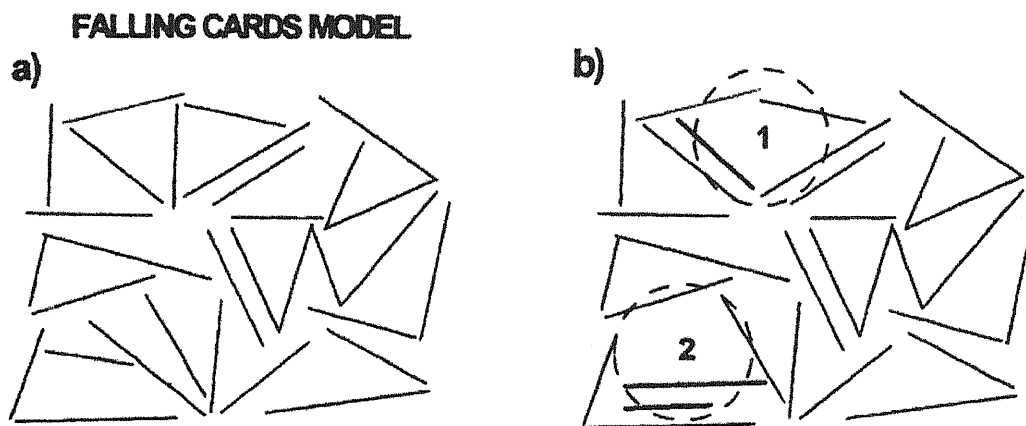


Fig. 1-3-11 Schematic figure of falling cards model suggested by Dahn. (J. R. Dahn *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3482 (1996))

その他の負極材料

近年、炭素材料以外の新しい負極材料の研究も盛んに行われている。例えばアルミニウムやスズ、ケイ素は可逆的にリチウムイオンと合金を形成することができる。また、1 原子あたりの Li イオンの吸蔵量は非常に大きく、従来のグラファイトよりも大きな容量をもつ。Li と Si が完全な合金を形成した場合、 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ となり理論容量は 4200 mAhg^{-1} となる。この値はリチウム金属の 3600 mAhg^{-1} やグラファイトの 372 mAhg^{-1} よりも大きい。しかしながら、アルミニウムやスズ、ケイ素系の電極材料は、充放電の際に相転移に由来する大きな体積変化を伴う。このような体積変化はクラッキングや破壊を招き数サイクル後に容量は大きく減少する。

合金化反応においてこのような構造の変化は一般的であるが、active/inactive ナノコンポジットを用いることでこの問題を解決しようと試みた報告がいくつかある¹⁻¹⁶。具体的には二種類の材料を混合し、一つはリチウムと反応させ、もう一種類はリチウムとは反応せず緩衝材として機能させるものである。この手法はリチウムの吸蔵サイトの伸縮を抑制し合金化反応の可逆

性を向上させる。このコンセプトを利用した材料には SnO 系ガラスや、Sn-Fe-C、Sn-Mn-C、Si-C 系コンポジットが含まれる。これらの材料を電極に用いたリチウム電池系での特性はコンポジット化しない場合に比べてサイクル特性は大きく向上する。特に Si-C ナノコンポジットは 100 サイクル以上 1000 mAhg^{-1} 以上を示す。このように、電極の膨張によるクラッキングによる電子伝導パスの破壊を防ぐことや、炭素などの導電助剤の導入は長期的な安定性を発現する。

特殊加工した荒い銅箔上に Si を蒸着することで 3000 mAhg^{-1} 以上の容量を 100 %に近い可逆的な充放電を実現した報告もある¹⁻¹⁷。そのような Si 系のナノファイバー系における高い容量の発現とその安定性は、サイズを小さくすることによるゆがみや劣化を改善した点に理由があると考えられる。

負極材料で最も重要な問題は、電解質との副反応をどのように抑えるかということと、経時安定性をどのように確保すればよいかということである。その解決のために、負極反応の酸化還元電位を電解質の電位窓内、もしくは、SEI (Solid-Electrolyte Interfaces) 層形成の電位以内で系を構築する研究も行われている。そうすることにより、ナノ構造電極の多くの利点を発現できる。例として $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($0 < x < 3$, 160 mAhg^{-1} , $1.6 \text{ V vs. Li}^+(1 \text{ M})/\text{Li}$) のナノ粒子を挙げることができる¹⁻¹⁸。この系では負極表面の皮膜形成は確認されず、充放電における高い可逆性と長期安定性を有している。またナノ粒子のサイズだけでなく、形を変えることによっても電極特性を向上させることができる。ここで興味深いのは、ナノ粒子に比較するとナノワイアの方が高レートにおける放電容量が大きいことである。電子伝導パスが連続して形成されているワイア状の方が粒子状に比べて抵抗が低くなることに由来していると考えられる。この材料はシンプルな合成で高い収率を得ることができるという利点もある。

近年、遷移金属の酸化物を負極に用いようとする研究の報告もなされている。電気化学的にリチウムと 2 電子もしくはそれ以上の還元反応が可能な、ナノメートルスケールの金属錯体である CoO、CuO、NiO、 Co_3O_4 、と MnO などが注目されている¹⁻¹⁹。

最近の報告では、 RuO_2 が 100 %の可逆的な 4 電子反応を実現している。その他有望な電極材料としてフッ化コバルト (CoF_2) も注目されている。Fig. 1-3-12 に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の例を示す。20 nm の微粒子と $1 \mu\text{m}$ - $2 \mu\text{m}$ の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をそれぞれ負極活物質にした場合の充放電挙動と、放電の際における Fe_2O_3 1 分子あたりの Li の数を示す。ナノ構造化することで、単位重量あたりの放電容量が増加することがわかる。すなわち 1 つの Fe_2O_3 に対する Li の吸蔵・放出量は大きく向上している¹⁻²⁰。

ナノ構造化の有無で、従来の容量と大きな違いが発現することは非常に興味深い。現在のところ、負極に使用可能なナノ粒子を目的の大きさかつ単分散的に合成することは困難である。ナノ構造化することによる負極表面積の増大は、卑な電位における電解質との副反応を促進する。Li⁺/Li に近い電位で反応するナノ負極材料の検討は今後も重要であると考えられる。

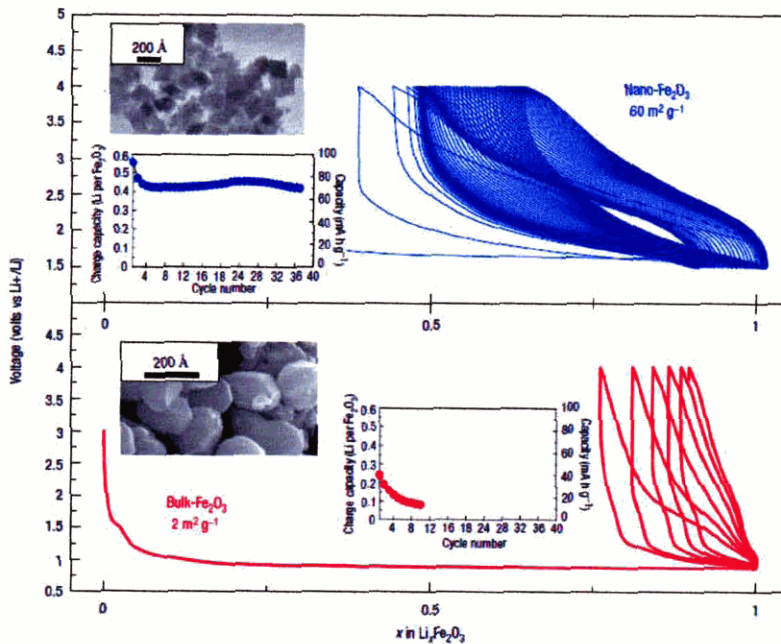


Fig. 1-3-12 Electrochemical behavior of bulk and nanostructured $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with voltage-composition curves. (A. S. Arico *et al.* *Nature Materials* 4, 336, (2005)).

正極材料

これまでにリチウム二次電池の正極として多く用いられてきた材料は LiCoO_2 であった。しかし、資源量とコストの問題から LiCoO_2 以外の様々な正極材料が検討されている。正極におけるナノ構造化に関する研究は、負極材料に比較すると盛んに行われているとは言い難い。ナノ構造かつ広い表面積を有する正極材料をリチウム二次電池に使用した場合、リチウムイオンの挿入・放出特性の向上から、より理論容量に近い特性を発現できると思われる。また、高速で充放電を行う場合も十分な容量を発現できることが期待できる。

ナノ構造正極の報告は多いとはいえないが、その中でいくつかの例を以下に示す。C. R. Martin らは陽極酸化アルミナ膜を鋳型に用いて、チューブ状の LiMn_2O_4 を作製し、その電気化学測定を行った¹⁻²¹。リチウム二次電池におけるナノマテリアルの導入は、1997年のこの報告に端を発する。Martin らは、陽極酸化アルミナ膜を鋳型に用いたロッド状の導電性高分子を報告して以来、炭素や無機酸化物を同様の手法で作製し、それをリチウム二次電池用電極としての応用を展開してきた¹⁻²²。彼らの作製した電極材料は LiMn_2O_4 のほかに V_2O_5 や TiO_2 (負極) をテンプレート合成している。彼らの電極材料は、集電体の上の活物質のみで構成されており、粘結剤や導電助剤をもちいない点に特徴がある。彼らは一連の研究で、ナノ構造電極が大電流での充放電特性に優れることを示した。Martin らの研究が本論文3章以降のモチベーションの一つになったことをここに記す。

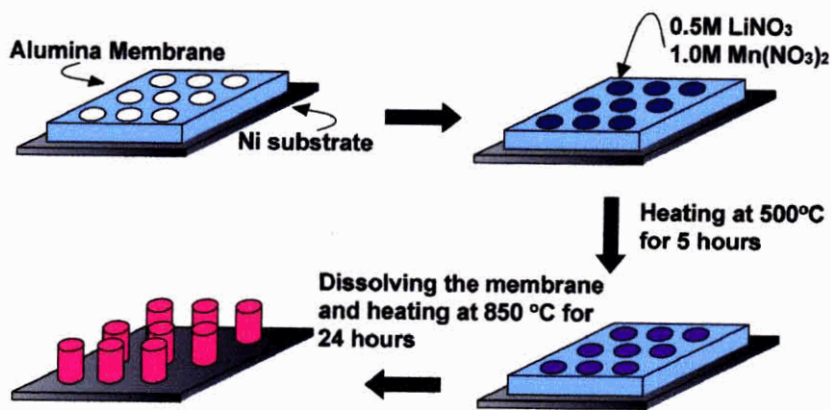


Fig. 1-3-13 Preparation of LiMn_2O_4 nanotube reported by C. R. Martin.

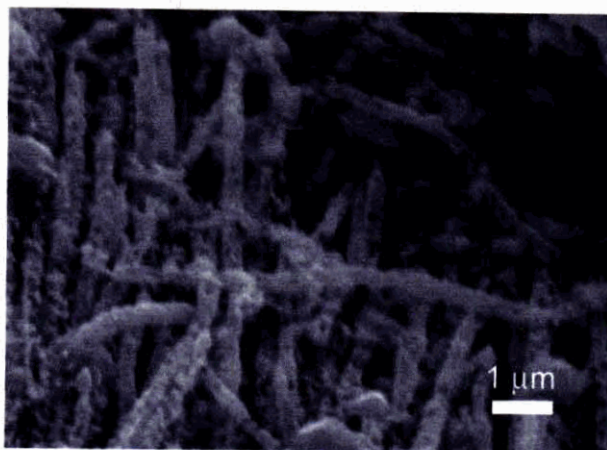


Fig. 1-3-14 SEM image of LiMn_2O_4 nanotube prepared by the author.

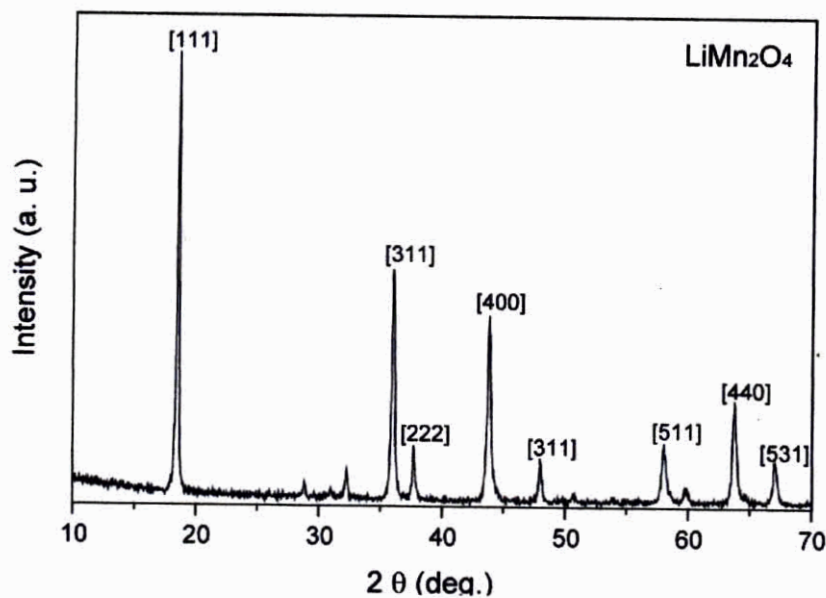


Fig. 1-3-15 XRD patterns of LiMn_2O_4 nanotube prepared by the author.

LiMn₂O₄は安価であることから、LiCoO₂に変わる正極材料として期待された。しかし、サイクルを経るごとにMnが溶出する問題がある。脇原らは、Mnの一部をCoやNiなど他の遷移金属で置き換えることで、その問題を解決できることを報告している¹⁻²³。その中で彼らは、K殻XANES(X線吸収端近傍構造)の結果から、CoやNiの導入は結晶格子を安定化することを示した。

オリビン型のLiFePO₄も新しい正極材料として検討されている。LiFePO₄は172 mAh/gというLiCoO₂の142 mAh/gより高い理論容量を有しかつ、安価な材料である。しかしながら、電子伝導が可能な相と可能でない相の分離が大きいいため、そのまま電極に用いると理論容量よりも大幅に低い容量を発現する。近年、様々な化学的もしくは物理的手法により導電助剤としての炭素をコートしたLiFePO₄のナノ粒子が報告された¹⁻²⁴。電子伝導性を付与しただけでなく、結晶内のリチウムイオンの拡散距離を縮めた効果により、高い容量と長いサイクル寿命を実現している(Fig. 1-3-18)。これは、高いリチウムイオンの拡散性や電子伝導特性を持たない安価な活物質でも、ナノ構造化することで優れた電極特性を発現できることを示した例の一つである。

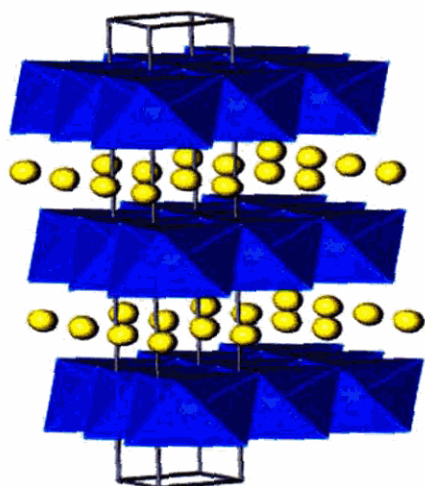


Fig. 1-3-16 Layered structure of LiTiS₂, LiCoO₂, LiNiMnCoO₂ showing the lithium ions between the transition-metal oxide/sulfide sheets. (Yellow sphere; Lithium cation, blue framework; octahedral anion lattice) (M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **104**, 4271 (2004))

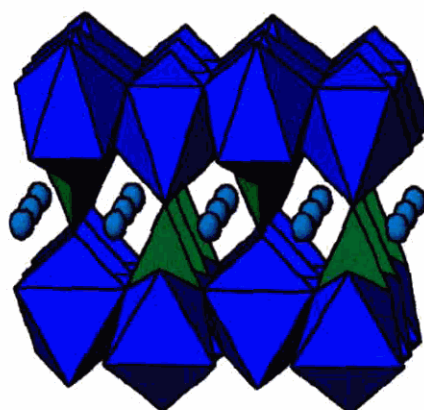


Fig. 1-3-17 The crystal structure of LiFePO₄. (Blue sphere; lithium cation, green framework; PO₄ tetrahedra, blue framework; FeO₆ octahedra (M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **104**, 4271 (2004))

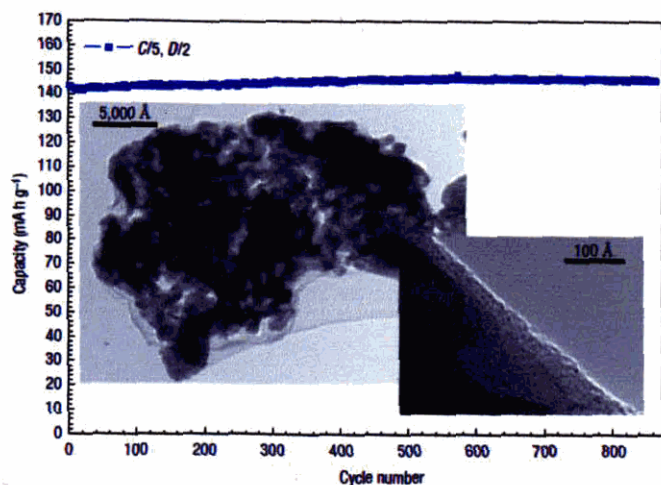


Fig. 1-3-18 TEM images and discharge capacity of carbon-coated nanostructural LiFePO₄. The cell was cycled at C/5 (0.160 mA/cm²) and D/2 (-0.400 mA/cm²) between 2 and 4.5 V at room temperature. (A. Ravet *et al.* *J. Power Sources* **97-98**, 503, (2001))

1.3.2 電気二重層キャパシタ¹⁻²⁵

電気化学キャパシタの中には、電気二重層の充放電を利用した“電気二重層キャパシタ”のほかに、電極界面の電荷移動によるレドックス容量または擬似容量を用いる“レドックスキャパシタ”や“擬似容量キャパシタ”がある。更に近年、電荷移動によるレドックス容量と電気二重層容量を組み合わせて利用する“ハイブリッドキャパシタ”または“アシンメトリックキャパシタ”も登場した（主にリチウム塩系電解液が用いられていることから“リチウムイオンキャパシタ”とも呼ばれている。）本節では、主に電気二重層キャパシタの概要を述べる。

電気二重層キャパシタの基本的なセル構成は、セパレータを介した活性炭などの面積の広い2枚の電極と電解液からなる。電気二重層は集電体側の一層の電荷層と、電解質側の電荷層から形成される。電気二重層の特性は、電極表面構造、電解質の組成、電荷同士のポテンシャルに大きく依存する。現在のところ、電気二重層は電極とイオン最近界面との間のヘルムホルツ二重層と、その外側に広がるグイ-チャップマンの拡散二重層とから構成されるものと考えられている（シュテルン理論）。しかし、実際の電気二重層はもっと複雑な構造をしていると考えられている。

電気二重層の形成と緩和は非常に短い時間で行われる。その時間は 10^{-8} 秒オーダーと考えられている。その急速な電気二重層の構造の変化は急速な電位変化を意味する。この原理を利用して外部回路に電子を流すものが電気二重層キャパシタである。（ちなみに、電荷移動によるレドックス反応は 10^{-2} 秒～ 10^{-4} 秒オーダーである。）

Fig. 1-3-19 (a)に電気二重層キャパシタの充電状態を模式的に示す。アノード、カソードともに等しい電荷量となるカチオンとアニオンが分極している。それぞれの電気二重層における電位勾配を Fig. 1-3-19 (b)に示す（電解質の抵抗は無視している）。イオン種による単位面積あたりの電気二重層容量は異なるので、等量の電荷の分極を実現するために、アノード、カソードで電位勾配は異なると考えられる。

電気二重層キャパシタの等価回路を Fig. 1-3-19 (c)のように仮定する（実際は電極内での複数の抵抗成分や容量成分に分けられるがここでは省略）。アノード、カソードの電気二重層容量を、 C_a (F/g)、 C_c (F/g) とし、アノードの重量を $1-W_c$ 、カソードの重量を W_c とする。これを考慮して、アノードとカソードの合計重量あたり電気二重層容量 C_t (F/g) に関して以下の式がなりたつ。

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_a \times (1 - W_c)} + \frac{1}{C_c \times W_c} \quad (1-1)$$

これより

$$C_t = \frac{C_a C_c W_c (1 - W_c)}{C_a (1 - W_c) + C_c W_c} \quad (1-2)$$

のようになる。もし、等しい重量の電極を用いた場合、 W_c は0.5となる。一般的な二極式のEDLCから単極重量あたりの電気二重層容量 (F/g) は $C_a=C_c$ という仮定が入っているため、 $4 C_1$ となる。分極するイオンにより電気二重層容量は異なるために、単極重量あたりの二重層容量は3極式セルで評価することが望ましいといえる。

ここで、1-2式を用いて、アノードとカソードの電気二重層容量のの関係が $C_a=C_c$ 、 $C_a=10 C_c$ 、 $C_a=20 C_c$ 、 $C_a=200 C_c$ の場合における、 C_1 電極重量の比を変化させた場合の C_1 と、 W_c の関係を Fig. 1-3-20 に示す。

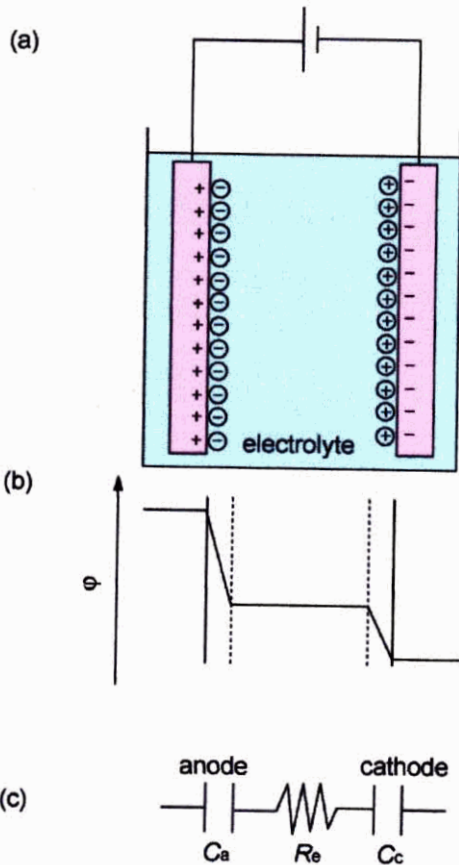


Fig. 1-3-19 (a) Schematic structure of electric-double-layer capacitor, (b) The potential gradient at electric-double-layer, (c) equivalent circuit of EDLC.

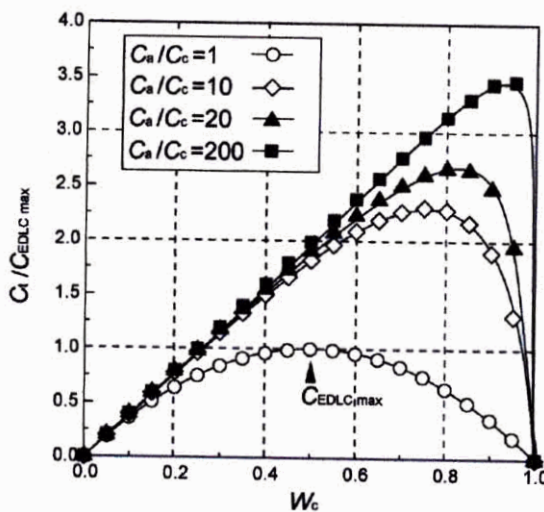


Fig. 1-3-20 The relationship between the weight of cathode and the total capacitance in the EDLC evaluated by equation (2).

Fig. 1-3-20 からもわかるように、アノードの電気二重層容量をカソードよりも大きくし、更に、カソードの重量をより多くしたほうが、セルの重量あたりの電気二重層容量をさらに大きくすることが可能であるといえる。

電気二重層キャパシタのエネルギーは以下の式で表すことができる。

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (1-3)$$

この式からもわかるように、エネルギーはセルの静電容量 C と電圧 V の関数で表すことができる。キャパシタのエネルギー密度向上のアプローチには静電容量を上げる方法と、作動電圧を上げる方法の 2 種類ある。上式からもわかるように作動電圧の 2 乗に比例するため、 V を大きくすることがエネルギー密度向上に有利である。 V を上げる手法として、電位窓の広い電解質を用いる検討もなされている。本研究では、負極にリチウムイオンの電子移動反応を利用したアノードを用いることで、広い電位のリチウムイオンキャパシタの検討も行った。その原理や詳細は第 6 章にて述べる。

1.4 本研究の目的

近年、携帯機器や電気自動車の需要により、電気化学エネルギー変換デバイスに注目が集まっている。リチウム系二次電池や燃料電池、キャパシタはそれらの代表である。現在そのようなエネルギー変換デバイスには、高容量・高出力化が望まれている。また、安全性の観点から電解質を全固体化することも期待されている。従来にはないエネルギー変換デバイスの実現には、理論的考察のもと新しい材料を創製することが非常に重要である。本研究で著者は上記の背景から、従来の材料とは異なる特性が期待される新規な電解質材料や電極材料を創製し、その詳細な特性の評価・解析からエネルギー変換デバイスの高機能化へ向けた知見を得ることを目的とした。

まず、はじめに著者は従来系とは異なる電解質の検討を行った。現在、エネルギー変換デバイスの多くには、非水系の有機電解液が用いられている。その電解液は揮発性や可燃性であるため、更なる安全性の向上が期待されている。Wright らの報告に端を発したポリエーテル中にリチウム塩を溶解させたイオン伝導体は注目を集めている。しかし、これまでの研究から非水系電解質溶液、ポリエーテル系高分子固体電解質では、溶媒分子内に含まれる酸素のような電子供与性サイト（ルイス塩基）が電子受容体であるリチウムカチオン（ルイス酸）に相互作用し、イオン解離・伝導することが分かってきた。すなわち固体・液体問わず従来の非水系電解質ではアニオンが支配的にイオン伝導する。

リチウムのみが電極反応に関与する二次電池では、アニオンよりもカチオンが支配的に伝導する電解質が望ましい。そこで、カチオンを選択的に輸送する手段としてアニオンと相互作用が可能な化合物を電解質中に導入し、Fig. 1-3-21 に示すようなコンセプトでアニオンを捕捉し、カチオン支配型のイオン伝導体を創製することが提案されている。著者は新しいカチオン選択

的なイオン伝導体を設計する手段として、ホウ酸エステルを利用したルイス酸モノマーを創製した。このモノマーの特徴として、分子内にルイス酸性のホウ酸エステル基を有するだけでなく、重合基を持つことが挙げられる。すなわち電解質溶液だけでなく、高分子ゲル電解質、高分子固体電解質への導入も可能である。本研究は、ルイス酸を導入した電解液での知見をもとに、ルイス酸モノマーを導入した高分子固体電解質のイオン伝導特性の評価とカチオン輸率向上の実現を目指した。解析手法として熱的性質（高分子鎖の運動性）とイオン伝導性の相関をWLFやVTFの理論式で解析することで、高分子固体中へのホウ酸エステル導入効果の解明も目的とした。本研究は、電解液・高分子固体電解質双方でイオンの輸送制御を実現し、さらに酸と塩基の立場から定量的にイオン伝導挙動の解析を行うことを目的とした。

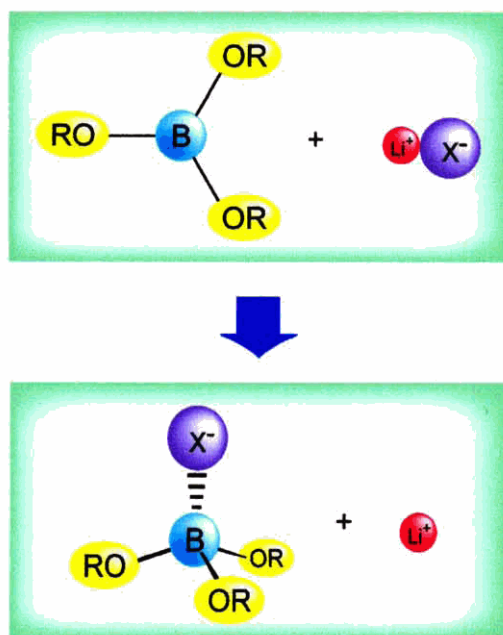


Fig. 1-3-21 Images of interaction between anion and anion receptor in electrolyte.

さらに本研究では、電極 | 電解質界面のナノ構造設計も試みた。エネルギー変換デバイスの更なる小型化、高出力化を行うためには、電解質のイオン伝導性の向上だけでなく、電極 | 電解質界面での迅速な電子移動反応も重要である。ナノスケールで電極 | 電解質界面を構造制御することは、単位体積あたり面積を増加させ、大きな電子移動反応が期待できる。前節で述べたとおり、近年電極活物質をナノ構造化する試みが注目を集めている。広い電極 | 電解質界面を構築しその電子移動反応や電気二重層容量を増加させることを期待している。しかし、それらは、粉末のナノ構造材料に導電助剤を加え、バインダーで固定化するという構造をとっている。すなわちナノ構造材料を活物質として使用しても、よりマクロな視点で見ると複雑な構造をとっている。本研究は、活物質をただナノ構造化することを目的とするのではなく、粘結剤や導電剤を必要としない炭素材料を作製することにより新しい電極 | 電解質界面構造を構築することを目的とした。すなわち、イオン伝導パスと電子伝導パスの構造を単一の材料で全ての

機能を担うことの出来る新しい電極 | 電解質界面の作製を目的とした。また、その電気化学挙動の検討も目的とした。(ナノ電気化学系における特異的な電極反応や物質輸送メカニズムの観測も期待した。)

上記の目的を達成するために、著者が着目したのは、近年フォトニック結晶の分野において注目を集めている多孔材料である。具体的には、コロイド結晶を鋳型に作製可能な「逆オパール型」と呼ばれる炭素材料を電極材料として注目した。逆オパール炭素材料を電極としたエネルギー変換系は、従来にない電気化学特性を発現することが期待できた。逆オパール構造体は、単位体積あたりの広い表面積を有しており、さらにイオンと電子の伝導経路を確保した新しい電極材料と言える。本研究では、難燃性、高イオン伝導性、電気分解耐性をもつイオン性液体をキャリアとする高分子固体電解質（イオンゲル）を電解質としたエネルギー変換系を構築も目指した。すなわちイオンゲルとナノ材料を用いた新しい固体電気化学系の挙動を検討することも目的とした。また、逆オパール炭素電極の大電流特性を評価し、高出力・高エネルギー密度の両立を目指したリチウムイオンキャパシタの構築も目的とした。

本研究では、電子移動反応や電気二重層の新しい知見を得ることで、エネルギー変換デバイスの高機能化や新規デバイスの創出につながることも期待した。



Fig. 1-3-22 Outline of procedure for the inverse opal materials prepared by opal template.

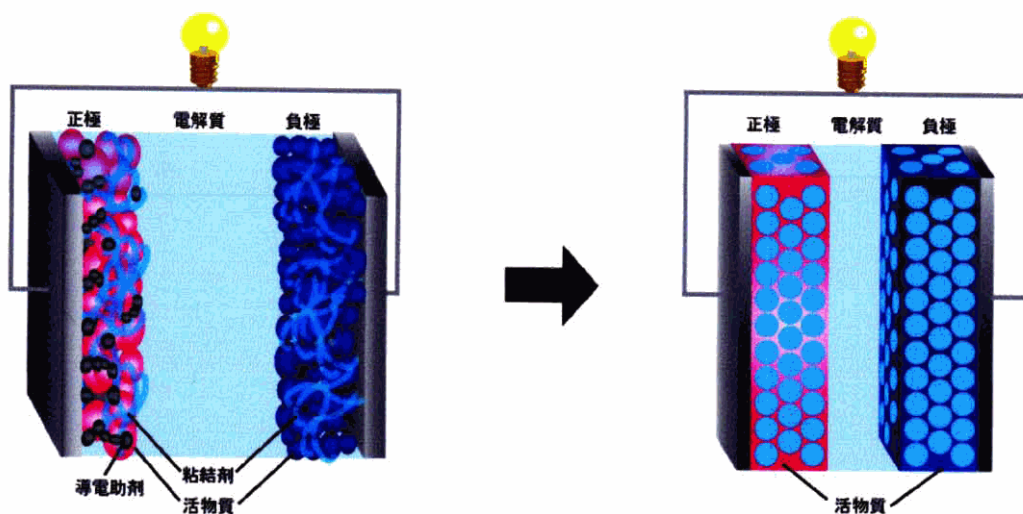


Fig. 1-3-23 The structure of novel electrochemical energy devices compared with previous system.

1.5 参考文献

- [1-1] (a) A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. V. Schalkwijk, *Nature Materials*, **4**, 366 (2005). (b) J.-M. Tarascon M. Armand, *Nature* **414**, 359 (2001). (c) 芳尾 真幸, 小沢 昭弥, リチウムイオン二次電池 第二版 日刊工業新聞社 (2000) (d) 小山 昇 監修, ポリマーバッテリー, シーエムシー出版 (1998). (e) 金村 聖志 監修, ポリマーバッテリーの最新技術Ⅱ, シーエムシー出版 (2003).
- [1-2] Dey, A. N.; Sullivan, B. P. *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 222 (1970).
- [1-3] (a) Aurbach, D.; Daroux, M. L.; Faguy, P. W.; Yeager, E. *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1611 (1987). (b) Aurbach, D.; Ein-Eli, Y.; Markovsky, B.; Zaban, A.; Luski, S.; Carmeli, Y.; Yamin, H. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2882 (1995). (c) Gnanaraj, J. S.; Levi, M. D.; Levi, E.; Salitra, G.; Aurbach, D.; Fischer, J. E.; Claye, A. *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A525 (2001). (d) Aurbach, D.; Levi, M. D.; Levi, E.; Schechter, A. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2195 (1997). (e) Andersson, A. M.; Edstrom, K. *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1100 (2001).
- [1-4] Matsumura, Y.; Wang, S.; Mondori, J. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2914 (1995).
- [1-5] Zhuang, G.; Ross, P. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, A136 (2003).
- [1-6] Ein-Eli, Y.; Markovsky, B.; Aurbach, D.; Carmeli, Y.; Yamin, H.; Luski, S. *Electrochim. Acta*, **39**, 2559 (1994).
- [1-7] Ein-Eli, Y.; McDevitt, S. F.; Aurbach, D.; Markovsky, B.; Schechter, A. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L180 (1997).
- [1-8] Lee, C.; Mun, B.; Ross, P. N. *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1286 (2002).
- [1-9] Chusid, O.; Ein Ely, Y.; Aurbach, D.; Babai, M.; Carmeli, Y. *J. Power Sources*, **43/44**, 47 (1993).
- [1-10] Aurbach, D.; Markovsky, B.; Schechter, A.; Ein Eli, Y. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3809 (1996).
- [1-11] (a) P. V. Write, *Br. Polym. J.*, **7**, 319 (1975). (b) M. Watanabe, A. Suzuki, T. Santo, K. Sanui, N. Ogata *Macromolecules*, **19**, 1921 (1986). (c) M. Watanabe, M. Itoh, K. Sanui, N. Ogata *Macromolecules*, **20**, 569 (1987).

- [1-12] (a) A. Nishimoto, M. Watanebe, Y. Ikeda, S. Kohjiya, *Electrochim. Acta*, **43**, 1177 (1998). (b) M. Watanebe, T. Endo, A. Nishimoto, K. Miura, M. Yanagida, *J. Power Sources*, **81-82**, 786 (1999). (c) A. Nishimoto, K. Agehara, N. Furuya, T. Watanabe, M. Watanabe, *Macromolecules*, **32**, 1541 (1999). (d) M. Watanabe, T. Hirakimoto, A. Nishimoto, *Solid State Ionics*, **32**, 1541 (2002).
- [1-13] (1) Z. Gadjourova, Y. G. Andreev, D. P. Tunstall, P. G. Bruce, *Nature*, **412**, 520 (2001).
- [1-14] (a) 炭素材料学会 監修, 炭素材料入門, リアライズ社 (1998) (b) 炭素材料学会 監修, 最新の炭素材料実験技術 - 物性・材料評価編 -, リアライズ社 (2003)
- [1-15] (a) J. R. Dahn, Tao Zheng, Yinghu Liu, J. S. Xue, *Science*, **270**, 590 (1995). (b) J. S. Xue and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3668 (1995). (c) W. Xing, J. S. Xue, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3046 (1996). (d) T. Zheng, Q. Zhong, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L211 (1995). Weibing Xing, J. S. Xue, Tao Zheng, A. Gibaud, b and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3482 (1996).
- [1-16] (a) Huggins, R. A. in *Handbook of Battery Materials* (ed. Besenhard, J. O.) Part III, Chapter 4 (Wiley-VCH, Weinheim, 1999). (b) Winter, M. & Besenhard, J. O. *Electrochim. Acta* **45**, 31–50 (1999). (c) Nazar, L. F. & Crosnier, O. In *Lithium Batteries Science and Technology* (eds Nazri, G.-A. & Pistoia, G.) 112–143 (Kluwer Academic/Plenum, Boston, 2004). (d) Idota, Y., Kabuto, T., Matsufuji, A., Maekawa, Y. & Miyasaki, *Science* **276**, 1395–1397 (1997). (e) Mao, O. & Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 423–427 (1999). (f) Graetz, J., Ahn, C. C., Yazami, R. & Fuetz, B. *Electrochem. Solid-State Lett.* **6**, A194–197 (2003). (g) Yang, J. *et al. Electrochem. Solid-State Lett.* **6**, A154–156 (2003). (h) Novak, P. *et al. in Int. Meeting Li Batteries IMLB12 Nara, Japan Abstract* **9** (2004).
- [1-17] Ikeda, H. *et al. in Proc. 42nd Battery Symposium, Yokohama, Japan* 282 (2001).
- [1-18] Armstrong, A. R., Armstrong, G., Canales, Garcia, J. R. & Bruce, P. G. *Adv. Mater.* (2004).
- [1-19] Poizot, P., Laruelle, S., Grugeon, S., Dupont, L. & Tarascon, J.-M. *Nature* **407**, 496–499 (2000).
- [1-20] Larcher, D. *et al. J. Electrochem. Soc.* **150**, A133–139 (2003).

第 2 章

アニオン捕捉型電解質の創製とそのイオン伝導挙動

2.1 緒言

2.1.1 はじめに

高エネルギー密度を有するリチウム系二次電池実現の観点から、非水系電解液や高分子電解質の研究がここ 20 年盛んに行われてきた。具体的には高い電気化学分解耐性を非プロトン性極性溶媒やポリエーテルのような高分子中に LiPF_6 や LiTFSI ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) などを溶解させた系である。それら電解質中において、リチウムカチオンは溶媒分子に強く溶媒和を受けているとされている²⁻¹⁻¹。そのためカチオンよりアニオンがイオン伝導を支配的に担っている。このような電解質をリチウム系二次電池へ適用した場合、アニオンの分極が引き起こす過電圧に由来して放電特性が低下する。そのため、リチウムイオン輸率の高い電解質の適用はより高い放電特性の実現が期待されている²⁻¹⁻²。

カチオンの移動度がアニオンの移動度に比べ相対的に高い電解質の設計として、電解質中にアニオンと相互作用するマトリックスを利用することが考えられる。本研究では、アニオンとの相互作用が可能なルイス酸性を有する三種類のホウ酸エステルモノマーを設計・合成した。²⁻¹⁻³。一般に非水系電解質では、溶媒の比誘電率が低いことに由来して、電解質塩の解離度が低いことが知られている。本研究では、このモノマーとアニオンとの相互作用による解離促進効果による導電率の増大を期待した。さらに、このモノマーとアニオンとの相互作用による選択的リチウムイオン伝導の実現も期待した。

このモノマーは重合基を有することで電解液だけでなく高分子中への導入も可能な分子設計となっている。高分子中へのアニオンレセプターの固定化は、それ自身の長距離移動を抑制することから、電解質溶液中よりも優れたアニオン移動度の低下効果を実現できることが予想される。

近年、われわれの研究グループ以外にも、カチオンのみを輸送するイオン伝導体を創製しようとする試みが行われている。次項にそのようなイオン輸送制御が可能な電解質の分子設計例とその特性を次項に示す。

2.1.2 選択的なカチオン伝導を志向した電解質

アニオンを捕捉する方法・・・アニオンレセプター

前述したように電解質中においてアニオンの移動度を低下させ、カチオン伝導の割合を高めるには、系中にアニオンと相互作用が可能なルイス酸サイトを導入することが考えられる。本研究以外に近年報告されているアニオンレセプターの検討例を Fig. 2-1-1 に示す。

1 に示すものは、一つの分子中に二つのルイス酸サイトを有するモノマーである。このモノマーの特徴は、一分子中に二つのルイス酸サイトを有することである。

2~5 で示すものはフッ素置換されたアルコールを利用したホウ酸エステルやボランの例である²⁻¹⁻⁵。これらモノマーを LiF や LiCl を含むジメトキシエタン (DME) 電解液に導入した際、大きく導電率は上昇することが確認されている。これは電子吸引性のフッ素置換基によりホウ素のルイス酸性を高めることで、アニオンへの相互作用を強いものとしているためである。また NEXAFS (軟 X 線吸収分光) によりホウ素化合物とアニオンの錯体形成が示唆されている。

6 に示すものは窒素原子周辺を CF_3SO_2 基を配した電子吸引性環状アザクラウンエーテルのアニオンレセプターの例である²⁻¹⁻⁶。非水系電解液中において、この化合物がアニオンへ相互作用し、Li 塩の解離を促進させている。この系のイオン導電率はアニオンレセプターの添加前に比べ、一桁から三桁の向上が確認されている。ルイス酸を利用したアニオンレセプターだけでなく、電位吸引基を利用することで、電子対を有する窒素をアニオンレセプターとして利用できる興味深い例である。田崎らはこの環状アニオンレセプターにおける CF_3SO_3^- により電子吸引された N の数が増えるほど、アニオンとの結合エネルギーが大きくなることを理論的に考察している²⁻¹⁻⁷。

一般的に LiF や LiCl のような解離性の低いリチウム塩は、DME のような低誘電率媒体中において不溶、もしくは溶解したとしても解離性の低さから非常に低い導電率を有する。これまで電気化学デバイスへの実用を踏まえた電解質では、LiTFSI や LiPF_6 のような、アニオン分子内の電子の非局在化により高解離性を有する塩が主に検討されている。LiF や LiCl のような低解離性でかつ安価な塩を、アニオンレセプターの導入によりデバイスへの適用可能な電解質へ変移させることは非常に興味深い。実際に、このアニオンレセプターを電解液中に導入した際の放電容量やサイクル特性が添加前と比べ向上しているとの報告もなされている²⁻¹⁻⁸。ここまでは電解液中へのアニオンレセプターの導入例を報告したが、高分子中への検討例も以下に示す。

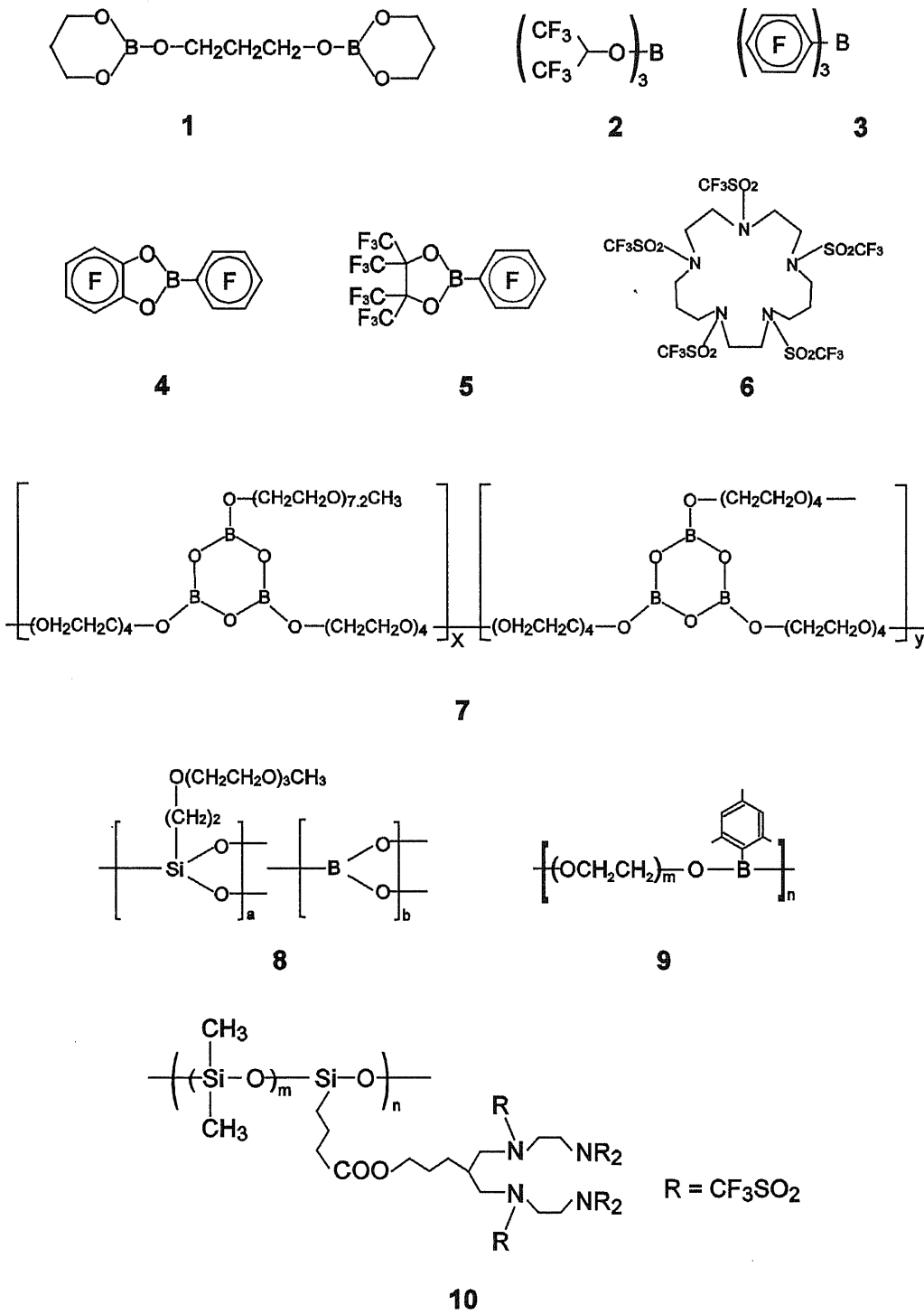


Fig. 2-1-1 Structure of anion receptor.

7 に示すものは、ボロキシシキル環を利用しポリエーテル系高分子中でのアニオンレセプターの検討例である²⁻¹⁻⁹。ポリマー主鎖に3つのホウ素を含む6員環を形成することで、リチウム塩を溶解させ作成した高分子電解質は立体的にアニオンに対する捕捉能が高いとの報告がなされている。8 に示すものは、アニオンの捕捉が可能な3価ホウ素を、低いガラス転移温度を有するシロキサンポリマーに共重合させた例である²⁻¹⁻¹⁰。

9 に示すものはアルキルボランを原料に用いたアニオンレセプターの例である²⁻¹⁻¹¹。この系にフェニルリチウムを添加することにより、4価のボレートアニオンを形成し事実上シングルイオン伝導体をなすことが可能であると報告されている。

10 で示すものは、シロキサンを主鎖とした高分子中に側鎖としてアザエーテル系アニオンレセプターを導入した例である²⁻¹⁻¹²。NEXAFS とイオン導電率測定により従来の電解質とは異なるイオン伝導挙動の可能性が示唆されている。

上に示してきたように多くのアニオンレセプターの検討がなされているが、今後は、カチオン選択的なイオン伝導を最適化する観点から、アニオンとアニオンレセプターの相互作用の分子レベルでの理解や、それら電解質のイオン伝導挙動や、積極的な電気化学デバイスへの適用を検討する必要があると思われる。また、より効率的なアニオン捕捉が可能なアニオンレセプターの開発が望ましいと思われる。

アニオンを固定化する方法・・・シングルイオン伝導体

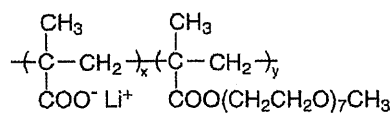
電解質のイオン輸送制御法のひとつに、アニオンをポリマー骨格中に固定化する方法が考えられる。アニオンをポリマー骨格中に固定化することは、カチオンのみが伝導する電解質が容易に実現できると考えられる。そのような背景から、選択的カチオン伝導が可能な電解質の創製は、電解質溶液よりもとりわけ高分子固体電解質での試みが先行している。現在に至るまで報告されたそのようなシングルイオン伝導体の分子構造を Fig. 2-1-2 に示す。

1 はラジカル重合により合成されている。Li⁺以外にも Na⁺や K⁺タイプの合成が報告されている²⁻¹⁻¹³。この系では、側鎖に付与されているエーテル鎖のセグメント運動がイオン輸送を担っている。2 はカチオンがナトリウムであるが、主鎖に低いガラス転移温度を有するフォスファゼンを利用してカチオン導電率の向上を試みた分子設計である²⁻¹⁻¹⁴。3 は LiAlH₄を出発物質とした主鎖に Al を有する伝導体であり高いシングルイオン伝導性を示唆している²⁻¹⁻¹⁵。4 はイオン伝導をポリエーテル相に、ポリアルミナート構造を有するキャリア生成相を無機が担っている、有機・無機ハイブリッド型シングルイオン伝導体である²⁻¹⁻¹⁶。このシロキシアルミナートポリマーは、室温においてアニオン伝導を抑制した状態で 10⁻⁵S/cm の比較的高い導電率を有する。5 は側鎖に解離基とイオン伝導を担うポリエーテルを付与した楕型ポリマー電解質である²⁻¹⁻¹⁷。ポリエーテルと共重合することで 25°Cにおいて 10⁻⁵S/cm、60°Cにおいては 10⁻⁴S/cm と非常に高いイオン伝導度を発現する。

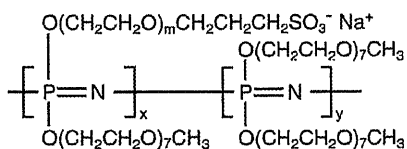
6 と 7 は最近報告された非対称なアニオン構造を有する新しいシングルイオン伝導体の例である²⁻¹⁻¹⁸。ホウ素周辺に電子吸引性のオキザラートやマロナートを隣接させ、イオン伝導を担うポリエーテル鎖を有する、嵩高いアニオンをもったリチウム塩とみなすこともできる。イオン解離基だけでなくイオン輸送媒体も併せ持つこのリチウムイオン伝導体は、エーテル鎖の長さに対してイオン導電率は極大値を有する。簡便かつ安価に合成可能なだけでなく、広い電位窓も有することから、カチオン伝導体を必要とする電気化学デバイスへの適用に期待がかかる。

Shriver らは、二次元における理論的考察ではあるが、アニオンの移動が抑制された構造をもつポリマー電解質はカチオンの拡散が大きく増加することを示した。アニオンサイトの移動度をある程度抑制し、キャリアイオン密度の最適化を行うことで、シングルイオン伝導体のカチオン導電率は極大値を有すると推測している²⁻¹⁻¹⁹。これは今後のシングルイオン伝導体の設計指針を示しており、5 のような構造を利用してイオン解離基の長さやエーテル側鎖の割合を制御することで、高いカチオン導電率を有する可能性を示唆している。

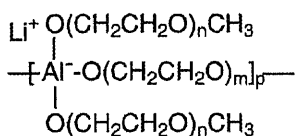
また、Newman らによる理論的考察は、導電率が 10⁻⁴S/cm でカチオン輸率が 0.2 の高分子固体電解質よりも、導電率は 10⁻⁵S/cm でカチオン輸率が 1 のシングルイオン伝導体を用いたリチウム二次電池がより高い放電容量を有し、かつサイクル特性も良好であると示唆している²⁻¹⁻²。シングルイオン伝導体は、合成の手間やコストパフォーマンスに問題はあがあるが、今後実際にエネルギー変換デバイスへの展開が楽しみな材料であるといえる。



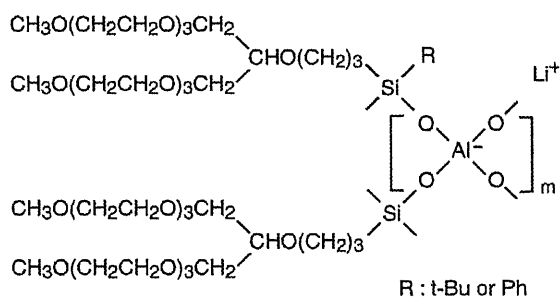
1



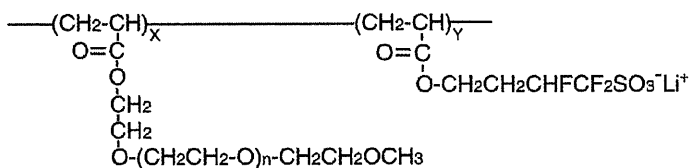
2



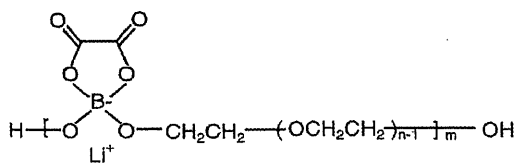
3



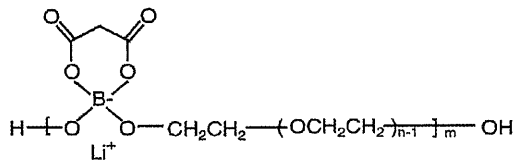
4



5



6



7

Fig. 2-1-2 Structure of single-ion conductors.

アニオンの分子量と解離性を高めた新規リチウム塩

最後に上述したコンセプトとは異なる選択的イオン輸送を試みている分子設計例を示す。アニオンの伝導を抑制するために、アニオン自身を大きくすることでその移動度を低下させることが考えられる。そのようなコンセプトに基づく新規リチウム塩を Fig. 2-1-3 に示す。

1 に示すのは、嵩高いアニオンを有する四級ホウ素リチウム塩の例である²⁻¹⁻²⁰。これを非水溶媒中に導入した電解質は、PGSE-NMR 法によりあらゆる温度域においてカチオンがアニオンに比べ速く拡散していることが確認された。自己拡散係数から得られたカチオン輸率は 0.5 を上回るものであり、アニオンの分子量からのアプローチでも選択的カチオン伝導が可能なことを示している。

近年2に示す高解離性のリチウム塩 (LiBOB; lithium bis(oxalato)borate) が注目を集めている²⁻¹⁻²¹。このリチウム塩を含む電解液は10 mS/cm近い導電率を有する。また、リチウムイオン輸率も0.5以上と高いことを報告している。フッ素を使用しないために安価であることから、実用化へ向けた研究も広く展開されている。

また、3 と 4 に示すような解離性の高いイミド構造を有する大きなアニオンをもちいた、カチオンの選択的輸送も報告されている²⁻¹⁻²²。現在広く検討されている高解離性の LiTFSI ((CF₃SO₂)₂NLi)類似構造を重合したもので、熱的・電気化学的安定性にも優れている。ポリエーテル系高分子と相溶化することで、30 °C で 10⁻⁵ S/cm にせまる導電率と同時に高いカチオン輸率を発現する。先のシミュレーションの報告からも分かるように、骨格中のアニオンサイト間の距離を変えることで解離性の向上が期待できることから、高いカチオン輸率だけでなく更なる導電率の向上が可能と予想される。

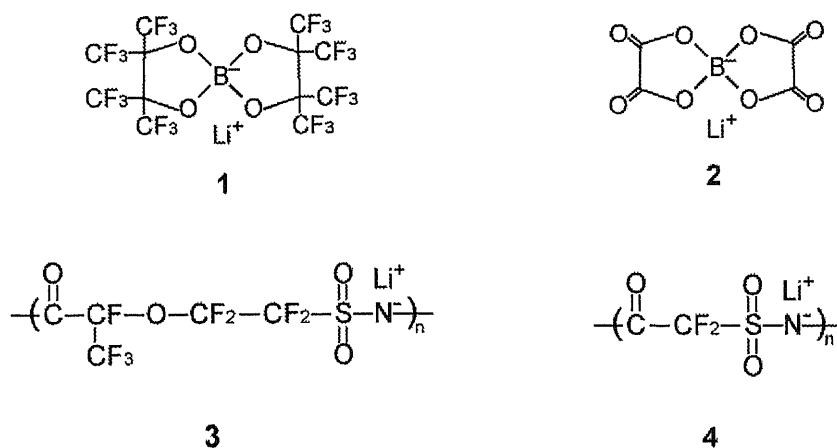


Fig. 2-1-3 Structure of Li salts which have large volume anion.

2.1.3 参考文献

- [2-1-1] (a) F. Croce, A. D. Aprano, C. Nanjundiah, V. R. Koch, C. W. Walker, and M. Salomon, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 154 (1996). (b) K. Hayamizu, Y. Aihara, S. Arai, and C.G. Martinez, *J. Phys. Chem.*, **103**, 519 (1999). (c) M. Ue, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3336 (1994) (c) P. R. Sorensen, T. Jacobsen, *Solid State Ionics*, **9-10**, 1147 (1983). (d) A. Bouridah, F. Dalard, D. Deroo, M. Armand, *J. Appl. Electrochem.* **17**, 625 (1987).
- [2-1-2] M. Doyle, T. F. Fuller, J. Newman, *Electrochim. Acta*, **39**, 2073, (1994).
- [2-1-3] (a) T. Hirakimoto, M. Nishiura, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **46**, 1609, (2001). (b) S. Tabata, T. Hirakimoto, M. Nishiura, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **48**, 2105 (2003). (c) S. Tabata, T. Hirakimoto, H. Tokuda, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19518 (2004).
- [2-1-4] S. S. Zhang, C. A. Angell, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 4047 (1996).
- [2-1-5] (a) X. Sun, H. S. Lee, X. Q. Yang, J. McBreen, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **1**, 239 (1998). (b) H. S. Lee, X. Q. Yang, C. L. Xiang, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2813 (1998). (c) X. Sun, H. S. Lee, X. Q. Yang, J. MacBreen, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3655 (1999). (d) H. S. Lee, X. Q. Yang, X. Sun, J. McBreen, *J. Power Source*, **97-98** 566 (2001). (e) H. S. Lee, X. Sun, X. Q. Yang, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, 1460, (2002). (f) X. Sun, H. S. Lee, X. Q. Yang, J. McBreen, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **6**, A43 (2003).
- [2-1-6] H. S. Lee, X. Sun, X. Q. Yang, J. McBreen, J. H. Callahan, L. S. Choi, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 9 (1999).
- [2-1-7] K. Tasaki, S. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A984 (2001).
- [2-1-8] (a) H. S. Lee, X. Sun, X. Q. Yang, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, 1460 (2002). (b) X. Sun, H. S. Lee, X. Q. Yang, J. McBreen, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **6**, A43 (2003).
- [2-1-9] M. A. Metha, T. Fujinami, *Chem. Lett.* **1997**, 915.
- [2-1-10] R. Kurono, M. A. Mehta, T. Inoue, T. Fujinami, *Electrochim. Acta*, **47**, 483 (2001).
- [2-1-11] N. Matsumi, K. Sugai, H. Ohno, *Macromolecules*, **35**, 5731 (2002).

- [2-1-12] H. S. Lee, X. Q. Yang, C. Xiang, J. McBreen, J. H. Callahan, L. S. Choi, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 941 (1999).
- [2-1-13] (a) N. Kobayashi, M. Uchiyama, E. Tsuchida, *Solid State Ionics*, **17**, 307 (1985). (b) N. Kobayashi, T. Hamada, H. Ohno, E. Tsuchida, *Polym. J.*, **18**, 661, (1986). (c) E. Tsuchida, N. Kobayashi, H. Ohno, *Macromolecules*, **21**, 96 (1988).
- [2-1-14] S. Ganapathiappan, K. Chen, D. F. Shriver, *Macromolecules*, **21**, 2301 (1988).
- [2-1-15] K. Onishi, M. Matsumoto, Y. Nakacho, K. Shigehara, *Chem. Mater.* **8**, 469 (1996).
- [2-1-16] T. Fujinami, A. Tokimune, M. A. Mehta, G. C. Rawsky, D. F. Shriver, *Chem. Mater.* **9**, 2236 (1997).
- [2-1-17] J. M. G. Cowie, G. H. Spence, *Solid State Ionics* **123**, 233 (1999).
- [2-1-18] (a) Wu. X. M. D. Williams, C. A. Angell, *Chem. Mater.* **14**, 401 (2002). (b) W. Xu, C. A. Angell, *Solid State Ionics*, **147**, 295 (2002).
- [2-1-19] J. F. Snyder, M. A. Ratner, D. F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.*, **148** A858 (2001).
- [2-1-20] (a) W. Xu, C. A. Angell, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **3**, 366 (2000). (b) M. Videa, W. Xu, B. Geil, R. Marzke, C. A. Angell *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1352 (2001).
- [2-1-21] (a) M. Videa, W. Xu, B. Geil, R. Marzke, C. A. Angell, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1352 (2001). (b) W. Xu, A. Shusterman, M. Videa, V. Velikov, R. L. Marzke, C. A. Angell, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, E74 (2003).
- [2-1-22] (a) M. Watanabe, H. Tokuda, S. Muto, *Electrochim. Acta*, **46**, 1487 (2001). (b) H. Tokuda, S. Muto, N. Hoshi, T. Minakata, M. Ikeda, F. Yamamoto, M. Watanabe, *Macromolecules*, **35**, 1403 (2002).

2.2 アニオンレセプターの合成

2.2.1 実験

本研究で用いたアニオンレセプターの合成法を Scheme 2-2-1 に示す。まず、テトラエチレングリコールモノアクリレート (TEGmAc) を合成した。TEG (テトラエチレングリコール) 19.42 g (0.1 mol) とアクリル酸 3.60 g (0.05 mol) をトルエンに溶解させ、重合禁止剤としてヒドロキノン 0.01954 g、触媒として硫酸をパスツールピペットで 3 滴加え 120 °C に昇温した。ディーンスタックトラップにより生成する水を共沸除去し 8 時間還流した。生成する水の量より反応の進行を確認した。放冷後、溶媒除去して得られた粗生成物 (TEG、TEGmAc、TEGdAc (テトラエチレングリコールジアクリレート)) を、酢酸エチルを溶離液とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、淡黄色のテトラエチレングリコールモノアクリレートを得た。(収率約 50 %)

トリメトキシボラン 1.0391 g (0.01 mol) とジオール (カテコール、ナフタレンジオール、ビフェニルジオール) (0.01 mol) を 55 °C にて 1 時間アセトニトリル 50 ml 中で反応させた。次にテトラエチレングリコールモノアクリレート 2.4827 g (0.01 mol) を加え 2 時間反応させた。空冷後、真空下において 24 時間乾燥を行い褐色透明な粘性液体を得た。(収率約 100 %)

ホウ素含有のゲル電解質に対するリファレンスゲルに使用したモノマー (RE モノマー) の合成も行なった。トリエチレングリコールモノメチルエーテル 50 g (0.305 mol) とアクリル酸 21.94 g (0.305 mol) をトルエン 300 ml 中にて 3 時間 120 °C で反応させた。触媒に硫酸、重合禁止剤として HQ を使用した。反応を終え冷却後、カラムクロマトグラフィーにより展開溶媒にアセトンを用いて精製し 24 時間真空管層を行い淡黄色粘性液体を得た。(収率約 50%)

上記の化合物の ¹H-NMR は DMSO-d₆ 中で TMS 基準で測定した。ホウ酸エステルモノマーは ¹¹B-NMR は石英二重管を用いて外管に DMSO-d₆、内管にトルエンもしくは DME をもちいて行った。基準物質にはトリメトキシボランを用いた。

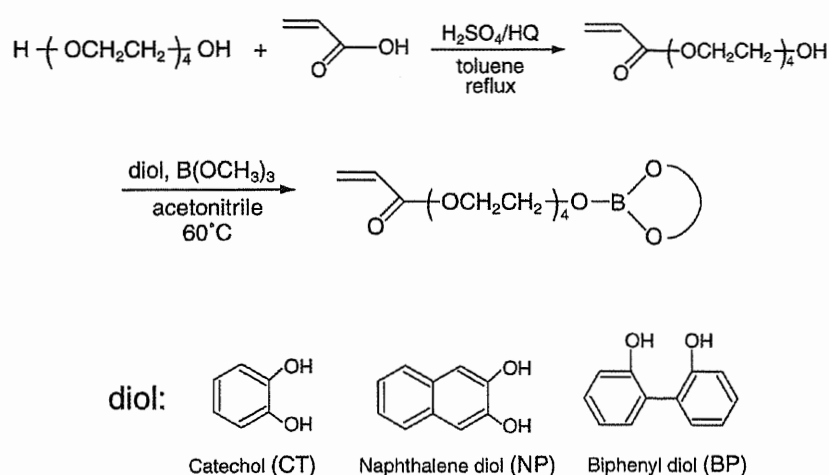


Fig. 2-2-1 Structure of Li salts which have large volume anion.

2.2.2 キャラクターゼーション

合成した TEGmAc とホウ酸エステルモノマーの $^1\text{H-NMR}$ の測定結果を Table 2-2-1 に示す。ホウ酸エステルを導入する前後において TEGmAc の -OH を示すピークが消滅することでモノマーの合成を確認した。 $^{11}\text{B-NMR}$ の測定チャートを、トルエンの場合を Fig. 2-2-1 に、DME の場合を Fig. 2-2-2 に示す。溶媒の塩基性・酸性の尺度を示す概念に Gutmann らが提唱したドナー数とアクセプター数がある。トルエンの場合ドナー数が 0.1 という非常に小さい値を有する。そのため本研究では、ホウ素のアクセプター性にトルエンのドナー性はあまり影響はなく、純粋にトリメトキシボランとのホウ素モノマーの電子状態が比較できると考えた。トリメトキシボランを基準にした際、NP モノマー、CT モノマーいずれも低磁場側にシフトした。若干ではあるが BP モノマーも低磁場シフトした。NMR では低磁場シフトするピークは一般的に電子密度の低い状態を示すことから、NP モノマーや CT モノマーは BP モノマーやトリメトキシボランに比べ大きなルイス酸性を有するのではないかと予想された。分子内に酸素を 2 つ有する DME はドナー数が 16 と大きい。Fig. 2-2-2 に示すように、NP モノマーと CT モノマーでは二つのピークが発現した。低磁場側のピークが裸のホウ素を示しており、高磁場側のピークが DME の酸素が配位しているため電子密度が大きくなったホウ素を示していると考えられる。BP モノマーの系では、トルエン同様トリメトキシボランに比べ若干のシフトしか見られなかった。

上述したことから他とことなる傾向が得られた BP について次のような考察を加えることができる。ひとつは、トルエン中と DME 中における結果から、BP モノマーのホウ素は NP や CT のホウ素に比べ電子密度が大きいということである。すなわち他のモノマーに比べルイス酸性の小さい BP は、DME の相互作用をほとんど受けていないと考えられる。もうひとつは、BP はビフェニル部位の嵩高さのために、DME 分子が配位しづらいことも考えられる。ホウ素-DME との相互作用は、ホウ素-アニオンの相互作用の最適化する上でひとつの知見とみなすこともできる。そのためアニオンレセプターの分子設計は、ホウ素のルイス酸性を高めるだけでなく、その周辺の嵩高さの低減も考慮しなければならないことを示唆しているといえる。

Table 2-2-1 NMR data of boric acid ester monomer, TEGmAc and RE monomer

	^1H	^{11}B
TEGmAc	3.41-3.67 (m, 14H) 4.23 (t, 2H) 4.60 (t, 1H) 5.96 (dd, 1H) 6.20 (dd, 1H) 6.35 (dd, 1H)	—
BP monomer	3.44-3.68 (m, 14H) 4.26 (t, 2H) 5.98 (dc, 1H) 6.23 (dd, 1H) 6.34 (dd, 1H) 6.91 (s, 2H) 7.19 (t, 2H) 7.59 (t, 2H)	0.7
CT monomer	3.48-3.66 (m, 14H) 4.21 (t, 2H) 5.96 (dc, 1H) 6.20 (dd, 1H) 6.37 (m, 1H) 6.62 (m, 2H) 6.73 (t, 2H)	4.6
NP monomer	3.44-3.68 (m, 14H) 4.26 (t, 2H) 5.98 (dc, 1H) 6.23 (dd, 1H) 6.34 (dd, 1H) 6.91 (s, 2H) 7.19 (t, 2H) 7.59 (t, 2H)	4.7
RE monomer	3.24 (s, 3H) 3.41-3.67 (m, 10H) 4.23 (t, 2H) 5.98 (dd, 1H) 6.24 (dd, 1H) 6.32 (dd, 1H)	—

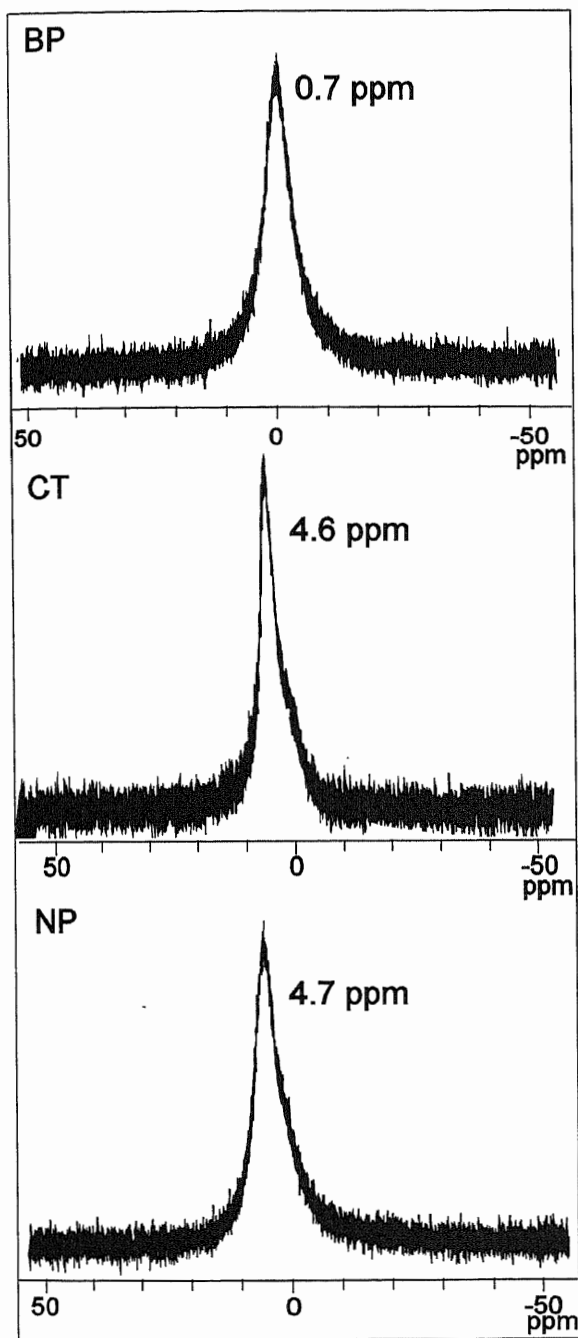


Fig. 2-2-1 ^{11}B -NMR spectra of boric acid ester monomers in toluene.

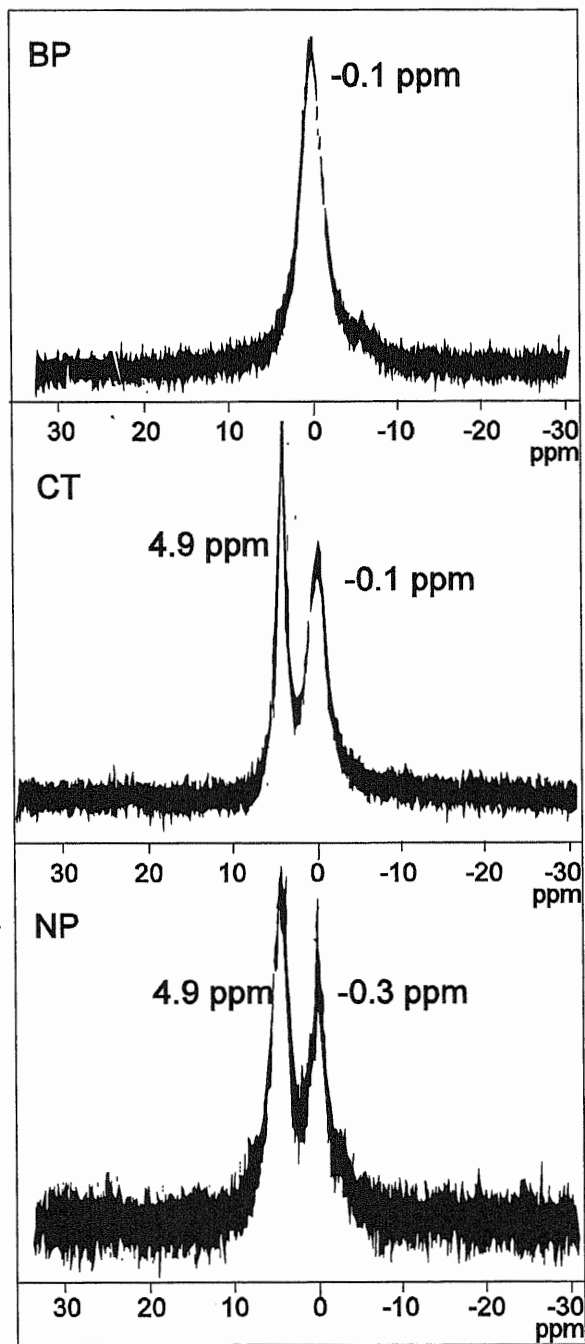


Fig. 2-2-2 ^{11}B -NMR spectra of boric acid ester monomers in DME (0.2 mol/kg).

2.2.3 まとめ

ホウ酸エステルを利用したルイス酸モノマーを合成した。特に NP モノマーと CT モノマーにおいては強いルイス酸性が予想されたため、電解質に導入した際のアニオンへの強い相互作用が期待された。また NMR の測定によりターゲットとなる原子のルイス酸性度もしくはアクセプター性の指標を決定付けられる可能性も示唆された。

高分子を用いたイオン伝導体の発見がなされて以来、アニオンレセプターやシングルイオン伝導体など、さまざまな機能を付加した新規電解質構造が報告された。しかし、そのイオン伝導挙動を多角的かつ分子レベルで検討した例は非常に少なく、また実際に二次電池への適用を試みた報告も非常に少ないといえる。今後の課題としては、イオン輸送の制御可能な電解質を用いて、エネルギー変換デバイスへの積極的な展開することが強く望まれる。

2.2.4 参考文献

[2-2-1] T. Hirakimoto, M. Nishiura, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **46**, 1609 (2001).

[2-2-2] S. Tabata, T. Hirakimoto, M. Nishiura, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **48**, 2105 (2003).

[2-2-3] S. Tabata, T. Hirakimoto, H. Tokuda, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe *J. Phys. Chem. B* **108**, 19518 (2004).

2.3 ルイス酸性を有するホウ酸エステルモノマーの電解質溶液への添加効果

2.3.1 はじめに

リチウム系二次電池をはじめとする電気化学デバイスにおいて、電気化学的安定性の観点から非水系の有機溶媒を用いた電解質が用いられている。具体的には PC (プロピレンカーボネート) や EC (エチレンカーボネート)、GBL (γ -ブチロラクトン) といった非プロトン性の極性溶媒中やポリエーテル中に LiPF_6 や LiBF_4 、 LiClO_4 などのリチウム塩を溶解させたものである。その中でカチオンは溶媒和を受けており、イオン伝導においてはアニオンが支配的である。

最近の非水系電解液におけるイオン伝導挙動の解析は古典的な電解質理論による解析だけでなく、分子力学計算などの分子動力学に基づくシミュレーションや、NMR など、様々な手法とコラボレートしながらより深く検討がなされている。

Salomon らは様々な極性溶媒を用いた電解液のイオン導電率の解析から、各イオンの独立モル導電率を算出した²⁻³⁻¹。その独立モル導電率を利用したリチウムイオン輸率はすべて 0.5 を下回ることを示している。

宇恵らの報告によると結晶学的半径とストークス半径を用いて PC と GBL との希薄溶液中においてリチウムイオンの溶媒和数をそれぞれ 3.2、2.3 と見積もっている²⁻³⁻²。また早水らは、様々な LiTFSI 含有電解液について、パルス磁場勾配 NMR (PGSE-NMR) により溶媒とリチウムの自己拡散係数を測定した。その中で、リチウムカチオンの見かけのストークス半径は理論値より大きいことを示し、カチオンに対する溶媒和を示唆している²⁻³⁻³。

本章では、前章で示したアニオンレセプターを電解質溶液へ導入し、その挙動を検討した。電解質溶液におけるルイス酸 (アニオンレセプター) とルイス塩基 (アニオン) の相互作用をイオン導電率測定から検討するだけでなく、種々の NMR 法も用いて解析を行った。すなわち高分子へのアニオンレセプター導入の基礎的な知見となるであろう電解質溶液におけるアニオンレセプターの興味深い導入効果を述べる。本論に入る前に、電解質溶液に関する基礎的な古典的概念を簡潔に示したいと思う。

イオン導電率を用いた電解質溶液の理論とその解析

電解質溶液におけるイオン伝導機構を解釈するのに古くからイオン導電率の検討がなされてきた。電解質溶液は濃度が増大すればするほど導電率は増大する傾向にある。しかし濃度あたりの導電率であるモル導電率は、希薄領域において濃度とともに減少する。希薄領域におけるこのような挙動の原因は主にイオン間相互作用の増大によるもので、長距離相互作用と近距離相互作用にわけることができる。前者は Debye-Huckel 理論²⁻³⁻⁴に基づく電気伝導度理論で説明されており、後者は Bjerrum 理論²⁻³⁻⁵によるイオン会合や錯体形成あるいは疎水性会合などが含まれる。

イオン導電率の理論式は Onsager による極限式が導かれたあと様々な拡張理論が提出されている²⁻³⁻⁶。

f_{\pm} を平均活量係数、 a をイオンの最近接距離、 z を価数、 I をイオン強度、 A 、 B を定数とした場合、Debye-Huckelの極限式は

$$\log f_{\pm} = -\frac{A|z_1z_2|\sqrt{I}}{1+B\alpha\sqrt{I}} \quad (2-1)$$

となる。これを用いてこの Onsager の極限式を導くと

$$\Lambda = \Lambda_0 - (\alpha\Lambda_0 + \beta)c^{\frac{1}{2}} \quad (2-2)$$

と表された。 Λ_0 は極限モル導電率、 α は温度と誘電率からなる定数、 β は温度と媒の誘電率と粘性率からなる定数である。

導電率の拡張理論は、対称電解質 ($\text{MX} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{X}^-$ 型電解質) に対して多く、代表的なものに Pitts, Fuoss-Justise の理論²⁻³⁻⁷がある。それらの理論式は次のような展開式として表すことができる。

$$\Lambda = \Lambda_0 - Sc^{1/2} + Ec \log c + J_1 - J_2c^{3/2} \quad (2-3)$$

E 、 J_1 、 J_2 は T 、 ϵ 、 η_0 、 z_1e 、 Λ_{∞} の関数である。また J_1 、 J_2 には更にイオン間最近接距離 a すなわち Bjerrum 距離が含まれる。

希薄溶液において、モル導電率とモル濃度から、厳密に (2-3) 式を用いて未知のパラメータの値を決定するには Shedlovsky の半経験式²⁻³⁻⁸ (2-4) 式からの近似値を利用するとよい。その近似値を(2-3)式にて繰り返し計算を行なう際の初期値として用いると、厳密な値の決定が可能となる。

$$\frac{1}{\Lambda S_{(z)}} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{c\Lambda S_{(z)}f_{\pm}^2K}{\Lambda_0} \quad (2-4)$$

本項でこれまで示した過程は NaCl のような完全解離型の電解質塩を含む系に適した理論であるといえる。一般的に解離度の低い系や、低誘電率溶媒の系では、もはや完全解離型とはいえないために、イオン対形成の影響を考慮しなければならない。会合定数を考慮した Shedlovsky は経験式であるために、これにより得られる近似値を基に(2-5)式を利用する機会が多い²⁻³⁻⁹。

$$\Lambda = \Lambda_0 - S(c\gamma)^{1/2} + E(c\gamma)\ln(c\gamma) + J_1(c\gamma) - J_2(c\gamma)^{3/2} - \Lambda\gamma^2K(c\gamma) \quad (2-5)$$

Debye-Huckel 理論と Bjerrum 理論²⁻³⁻¹⁰

ここで希薄濃度における、完全解離を示す強電解質とイオン会合を伴う弱電解質の理解に、重要な二つの理論について述べる。

1923年 Debye と Huckel はイオン間の静電的相互作用 (イオン間の長距離相互作用) の解明を行うために、イオン周りの静電ポテンシャルの検討を行った。その検討は次の2つの仮定を行った。①イオンの分布がボルツマン分布に従うということ。②中心イオンの周りの Φ (静電ポテンシャル) や ρ (全電荷密度) は球対称である。それにより次の微分方程式を導入した。

$$\nabla^2 \phi = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_j z_j n_j^0 \exp\left(-\frac{z_j e \phi}{kT}\right) \quad (2-6)$$

これを解くと

$$\phi = \frac{z_i e}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \cdot \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \cdot \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (2-7)$$

a をイオンの平均直径とすると、この解は電荷が $z_i e$ の中心イオン i から r の距離にある点の静電ポテンシャルをあらわしている。 I をイオン強度とすると、数値代入により

$$\kappa^{-1} (m) = 6.288 \times 10^{-11} \left(\frac{\epsilon_r T}{I} \right) \quad (2-8)$$

$\kappa^{-1}(m)$ をイオン雰囲気半径、または **Debye 半径 (Debye 長)** という。溶液の濃度が高いほど、また存在するイオンの電荷数が大きいほど Debye 半径は小さくなる。強電解質の希薄溶液の検討にはこの概念を常に考慮に入れる必要がある。

この理論の問題点は (2-7) 式において、左辺が ϕ の一次関数であるのに対して右辺は指数関数であるということである。(これは場の一次重畳の原理に反している。) このようになる理由は、イオンの分布がボルツマン分布に従うと仮定しているためで、現在にいたるまで電解質溶液論における重要な根本問題とされている。

上に示した Debye-Huckel 理論では説明できない、低解離性の電解質塩や低誘電率の系における塩のイオンペアに関して Bjerrum はイオン間の近距離相互作用という概念を唱えた。無限希釈におけるクーロン相互作用エネルギー E を式(2-9)のように定義する。

$$E = \frac{|z_M z_A| e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r} \quad (2-9)$$

これが $2kT$ より大きい時、すなわちイオン間距離が限界距離 q

$$q = \frac{|z_M z_A| e^2}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_r kT} \quad (2-10)$$

よりも近い時、正負イオンはイオン会合していると仮定した。この q を **Bjerrum 距離** とよぶ。この仮定から次のような無限希釈におけるイオン会合定数 (イオン対生成定数) K_A を導いた。

$$K_A = \frac{4\pi N_A}{1000} \int_a^q r^2 \exp(2q/r) dr \quad (2-11)$$

ここで、 a はイオン間の最近接距離 (Å) で、 $a < q$ の時には有限のイオン会合定数が存在することを意味している。

2.3.2 実験

電解質溶液のイオン導電率と粘性率

本研究で検討した電解質溶液は、溶媒としてプロピレンカーボネート (PC)、 γ -ブチロラクトン (GBL)、ジメトキシエタン (DME)、ジメチルカーボネート (DMC) の 4 種類、電解質塩として LiTFSI、LiBF₄、CF₃SO₃Li、CF₃COOLi、LiCl、LiF の 6 種類を用い作成し、ホウ酸エステルモノマーをさらに加えたものを作成した。導電率はヒューレットパッカード 4192A を用いて複素インピーダンス法により行った。セル定数は 0.5 M KCl 溶液により算出した。温度は恒温槽を用いて 25°C に設定して行った。粘性率の測定は東機産業製 RE80 コーンロータ式粘度計により 25°C で測定した。

パルス磁場勾配 NMR (PGSE-NMR) と ¹¹B-NMR²⁻³⁻¹¹

磁場勾配 NMR 法 (PGSE-NMR) を用いて電解質溶液のカチオンとアニオンの自己拡散係数の測定を行なった。この方法は T_2 (横緩和時間) を測定する際に用いられる、 Δ (ms) の間における核スピンの並進運動の距離を測定するものである。ここではこの PGSE-NMR の測定原理を述べる。

核スピンをもつイオン、分子を z 軸正を向く静磁場 B_0 中に置くと、全ての核スピンは静磁場と同様の方向を向く。(核スピンとは対称となる核を小さな磁石と考えると、このような磁化の発現は納得いくであろう。)

次にある適当なラジオ波パルスを x 軸方向に平行に加えて、これらの磁化は z 軸方向から xy 平面に向けて倒す。このように xy 軸平面まで磁化を倒したところでパルスを切る (90 度パルス)。

この直後、 z 軸において傾斜した強度を有する傾斜磁場パルス G (磁場強度 g 、照射時間 δ) を印加し、磁化の z 軸における初期位置のマーキングを行なう。 Δ (ms) 後 1 回目の傾斜磁場とは逆向きの傾斜磁場を印加することで z 軸における初期位置からのずれを、 x 軸における磁化の強度として観測する。全てのスピンの Δ 後の移動は、等方拡散において Gauss 分布に従う。これを用いた Δ 後の位置の変化を条件付確立を用いた全磁化の強度 (PGSE-NMR チャートで観測するはじめのそれぞれのピーク強度の比) は次のようになる。

$$M = \exp(-\gamma^2 D \delta^2 g^2 \Delta) \quad (2-12)$$

傾斜磁場パルスを当てている間 (δ) における拡散が無視できない場合次のように表す。

$$M = \exp\{-\gamma^2 D \delta^2 g^2 (\Delta - \delta/3)\} \quad (2-13)$$

実際の計算ではこの Stejskal 式が用いられる。

実際の拡散係数を測定する際の NMR シーケンスを Fig. 2-3-1 に示す。

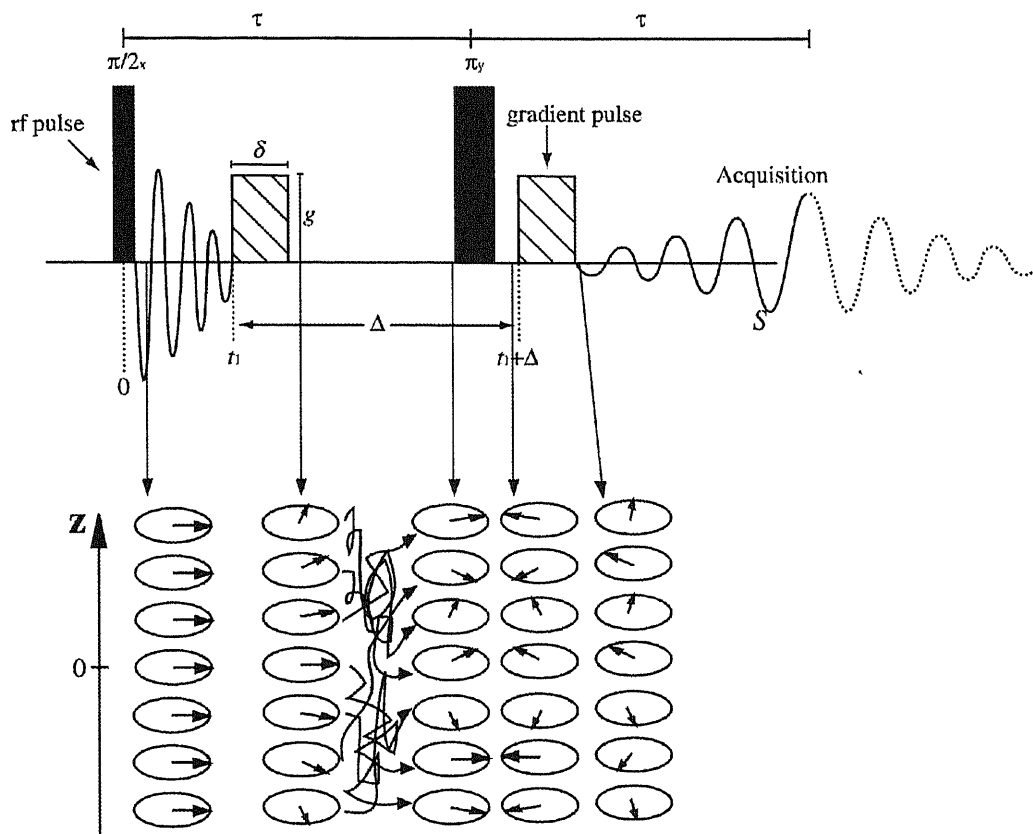


Fig. 2-3-1 The pulse gradient-field-spin-echo NMR sequence.

二回目の傾斜磁場パルスを照射する直前に 180 度パルスを当てる理由としては、磁場の不均一性（核スピごとに異なる横緩和の速度）をキャンセルするためである。また一方向からのみしか傾斜磁場パルスの照射をできない NMR の装置の場合にも 180 度パルスが必要となる。

^{11}B -NMR は DME 中においてトリメトキシボランを基準物質にもちいて測定を行なった。各電解液に NP モノマーを添加した際、ホウ素のピークがどのように変化するかを観測し、それによりアニオンとホウ素の相互作用を検討した。

2.3.3 結果と考察

イオン導電率

電解質溶液の導電率測定の結果を Table. 2-3-1 に示す。電解質溶液にホウ素モノマーを添加した際、それまで溶解していなかったリチウム塩がホウ素モノマーを添加することで可溶する系が見られた。LiF の系ではホウ素モノマー添加による可溶化が起こらなかった。LiCl や CF_3COOLi の系ではホウ素モノマーを添加することで可溶化または導電率の向上がみられた。解離性の高い塩である LiBF_4 や LiTFSI の誘電率の高い PC や GBL 溶液では、ホウ素モノマーを添加することで導電率は低下した。四つの中で最も誘電率の低い DMC を溶媒にした電解質溶液の系では、値は小さいもののモノマー添加後の導電率はすべての系で向上した。すべての系から、ホウ素モノマーの添加効果をまとめる。

- ① 解離性の低い塩は、誘電率の高い溶媒、低い溶媒すべての溶液中でホウ素モノマーの添加によって導電率は向上する。
- ② 解離性の高い塩は、誘電率の高い溶媒の系でホウ素モノマーを添加すると導電率は低下し、低い溶媒の系では導電率が増加する傾向がある。

GBL 電解液において異なる傾向を示した CF_3COOLi と LiTFSI 系の粘性率を測定した。一般的にイオン移動度は粘性率に逆比例することから、添加前と添加後の導電率とキャリアイオン密度の関係は次の式で表されると考えられる。

$$\frac{n_p}{n_a} = \frac{\sigma_p}{\sigma_a} \times \frac{\eta_p}{\eta_a} \quad (2-14)$$

電解質溶液のホウ素モノマー添加前後における粘性率とキャリアイオン密度を Table 2-3-2 に示す。どちらの塩の系も、ホウ酸エステルモノマーを加えることで粘性率が上昇した。モノマー添加前を 1 とした場合のキャリアイオン密度の増加率を算出した。解離性の低い CF_3COOLi の系では 4 倍近く増加した。しかし、解離性の高い LiTFSI の系ではどのモノマー添加しても、ほとんど変化しないことが確認された。この結果からモノマー添加前後における導電率は、粘性率の増大効果よりもキャリアイオン密度の増加が支配的である時のみ増加することがわかった。

Table 2-3-1 Ionic conductivities (mS/cm) at 25 °C of electrolyte solutions (0.2 mol/kg) in the absence and presence of boric acid ester monomers (0.2 mol/kg).

Solvent	Added monomer	Li Salt					
		LiF	LiCl	CF ₃ COOLi	CF ₃ SO ₃ Li	LiBF ₄	LiTFSI
Propylene carbonate (PC) $\epsilon_r=65$	————	Insoluble	Insoluble	0.33	1.8	2.7	3.0
	BP monomer	Insoluble	0.83	0.82	—	2.2	2.4
	CT monomer	Insoluble	1.9	1.3	1.5	2.7	2.6
	NP monomer	Insoluble	1.6	1.1	1.6	2.0	2.5
γ -Butyrolactone (GBL) $\epsilon_r=42$	————	Insoluble	0.44	0.52	2.9	4.3	4.3
	BP monomer	Insoluble	1.6	1.2	—	3.1	3.3
	CT monomer	Insoluble	2.8	1.7	2.3	3.4	3.7
	NP monomer	Insoluble	2.6	1.7	2.3	3.0	3.3
1,2-Dimethoxyethane (DME) $\epsilon_r=7.2$	————	Insoluble	Insoluble	0.024	0.18	0.19	3.0
	BP monomer	Insoluble	0.17	0.19	—	0.24	2.5
	CT monomer	Insoluble	0.20	0.15	0.17	0.27	2.7
	NP monomer	Insoluble	0.33	0.38	0.25	0.39	2.5
Dimethyl carbonate (DMC) $\epsilon_r=3.1$	————	Insoluble	Insoluble	$< 5 \times 10^{-4}$	0.0028	0.0015	0.25
	BP monomer	Insoluble	Insoluble	$< 5 \times 10^{-4}$	—	0.027	0.42
	CT monomer	Insoluble	Insoluble	0.0033	0.0056	0.013	0.45
	NP monomer	Insoluble	Insoluble	0.014	0.010	0.029	0.34

Table 2-3-2 Ratios of carrier numbers calculated by ionic conductivities and viscosities in the presence and absence of the boric acid ester monomers.

	Boron monomer	σ (mS/cm)	η (cP)	n_a/n_p
GBL/CF ₃ COOLi	————	0.51	1.8	1.0
	BP	1.2	2.7	3.3
	CT	1.7	2.1	3.9
	NP	1.8	2.2	4.4
GBL/LiTFSI	————	4.3	1.9	1.0
	BP	3.3	2.9	1.1
	CT	3.5	2.2	0.94
	NP	3.3	2.6	1.0

パルス磁場勾配 NMR を用いたイオン伝導性の検討

GBL を溶媒とした種々の電解質溶液の磁場勾配 NMR の測定結果を Table. 2-3-3 に示す。ここでこれらの電解質をミクロな視点から検討するために、測定したカチオンとアニオンの自己拡散係数の分析を行なった。PGSE-NMR により得られた自己拡散係数 D_+ 、 D_- は、イオンやイオン対、溶媒和したイオンなど様々な状態にある核種を観測するため、それらの平均値といえる。ゆえにイオンが単独で存在する割合が多いほどイオンの自己拡散係数の値に近い解析が可能である。

全体の拡散に対するの Li の拡散の占める割合 $D_+/(D_+ + D_-)$ を求めることで見かけのカチオン輸率を求めた。電気化学的に求めたイオン導電率とネルンスト-アインシュタイン式 (2-15 式) により自己拡散係数から求めたイオン導電率の比 (2-16 式) を採ることで、リチウム塩の見かけの解離度 α が算出できる。

$$\Lambda_{calc} = \frac{F^2}{RT} (D_+ + D_-) \quad (2-15)$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_{meas}}{\Lambda_{calc}} \quad (2-16)$$

結果を Table 2-3 に示す。

Table 2-3-3

Diffusion coefficients of cation and anion, apparent cationic transference number and the degree of dissociation of Li salts in $\text{CF}_3\text{COOLi/GBL}$ and LiTFSI/GBL solutions, in absence and presence of boric acid ester monomers

	Boron monomer	σ (mScm ⁻¹)	$D \times 10^6$ (cm ² s ⁻¹)		$\frac{D_{+p}}{D_{+a}}$	$\frac{D_{-p}}{D_{-a}}$	$\frac{D_+}{D_+ + D_-}$	α	α_p/α_a
			D_+	D_-					
	absence	0.57	2.28	2.21	—	—	0.51	0.15	—
GBL / CF_3COOLi 0.2mol/kg	BP	1.3	3.13	3.02	1.37	1.37	0.51	0.28	1.9
	CT	1.8	2.33	2.74	1.02	1.24	0.46	0.43	2.9
	NP	1.8	2.85	3.55	1.25	1.61	0.45	0.37	2.5
GBL /LiTFSI 0.2mol/kg	absence	4.8	2.74	4.63	—	—	0.37	0.80	—
	BP	3.5	2.28	3.93	0.83	0.85	0.37	0.75	0.94
	CT	3.8	2.50	4.09	0.91	0.88	0.38	0.76	0.95
	NP	3.5	2.14	4.07	0.78	0.88	0.34	0.75	0.94

Table 2-3-3 より、 CF_3COOLi の系において CT モノマーの添加前は D_+ 、 D_- は殆ど等しい。これは解離度が示すように、 CF_3COOLi の大部分がイオン対の状態で存在しているためである。ホウ酸エステルモノマーを添加すると粘性率は増大する。拡散係数は粘性率に反比例することが知られている。にもかかわらず添加後の D_+ 、 D_- は増加した。これにより、ホウ素モノマー添加によって、より高解離型の塩を含む電解質型に近づいたと考えられる。解離度も 0.43 と 2.9 倍と大きく増加していることが示された。

LiTFSI の系での D_+ 、 D_- は CT モノマー添加により、低下した。これはホウ素モノマー添加による粘性率の増大が影響したと考えられる。 LiTFSI の場合 α は若干低下した。

見かけのカチオン輸率をみると、 CF_3COOLi の系ではじめ 0.51 であった。これは、大部分が未解離であることが原因と考えられる。ホウ素モノマーの添加後は若干低下したが、イオンの割合の増加から、実際のカチオン輸率に近づいたと考えられる。 LiTFSI の系では殆ど変化していない。

このように PGSE-NMR によって、ホウ素モノマー添加による導電率の変化を引き起こす要因は、キャリアイオン密度の増大であることがわかった。一方、ホウ素モノマーのアニオンレセプターとしての特性を示す輸率の向上は PGSE-NMR 法からは確認できなかった。しかし、ルイス酸性のホウ素モノマーの添加による塩の解離は、アニオンへの強い相互作用以外に考えられない。これらのことから非水系弱電解質へのルイス酸の導入は、イオン間の相互作用すなわち活量を大きく変化させうる働きをもつものとして非常に興味深い。

^{11}B -NMRによるホウ素とアニオンの相互作用の検討

これまで、電解質のイオン伝導の観点から検討を行ってきたが、ここでルイス塩基性であるアニオンがルイス酸性であるホウ素とどのような相互作用をしているのかを検討する。本研究では電解質中にルイス酸性であるホウ酸エステル基を導入したことで、ルイス塩基であるアニオンはこのホウ素に対し何らかの配位をしていると予想される。

電解質溶液中におけるアニオンとホウ素の相互作用を ^{11}B -NMRによって調べた。Fig.2-3-2に示す。この測定にはポリエチレンオキシドと類似の構造を有するDMEを溶媒とするを用いた。ここでの検討は3,4章でも述べるが、ポリエーテル系中でのホウ素とアニオンの相互作用を検討する際の低分子モデルとして重要な知見となる。

Li塩未添加の場合、ふたつのピークが発現した。低磁場側が何も配位していないホウ素、右側がDMEの酸素原子が配位しているホウ素のピークと考えられる。Li塩をホウ素に対して1:1で導入した際、アニオンの塩基性の大きいLiClや CF_3COOLi では高磁場側に鋭く一つのピークが発現した。NMRのケミカルシフトは観測核の電子密度が大きく関与するため、これらの系ではホウ素周辺の電子密度が大きくなっているのがわかる。McBreenらによるとDME中でLiClやLiF、LiIがホウ素との錯体を形成しているという報告がある。我々の系でも塩基性の大きなアニオンとホウ素は錯体を形成している可能性がある。

塩基性の小さいアニオンもつ $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ やLiTFSIに関しては広いブロードとなった。これはホウ素周辺の電子の対称性が低くなったためと考えられる。三つのピークが発現したが、これらは低磁場側のほうからホウ素に何も配位していないホウ素、DMEの酸素と相互作用しているホウ素、アニオンと相互作用しているホウ素と考えられる。これらの系ではアニオンの塩基性が低いいためホウ素への配位能が小さいためと考えられる。

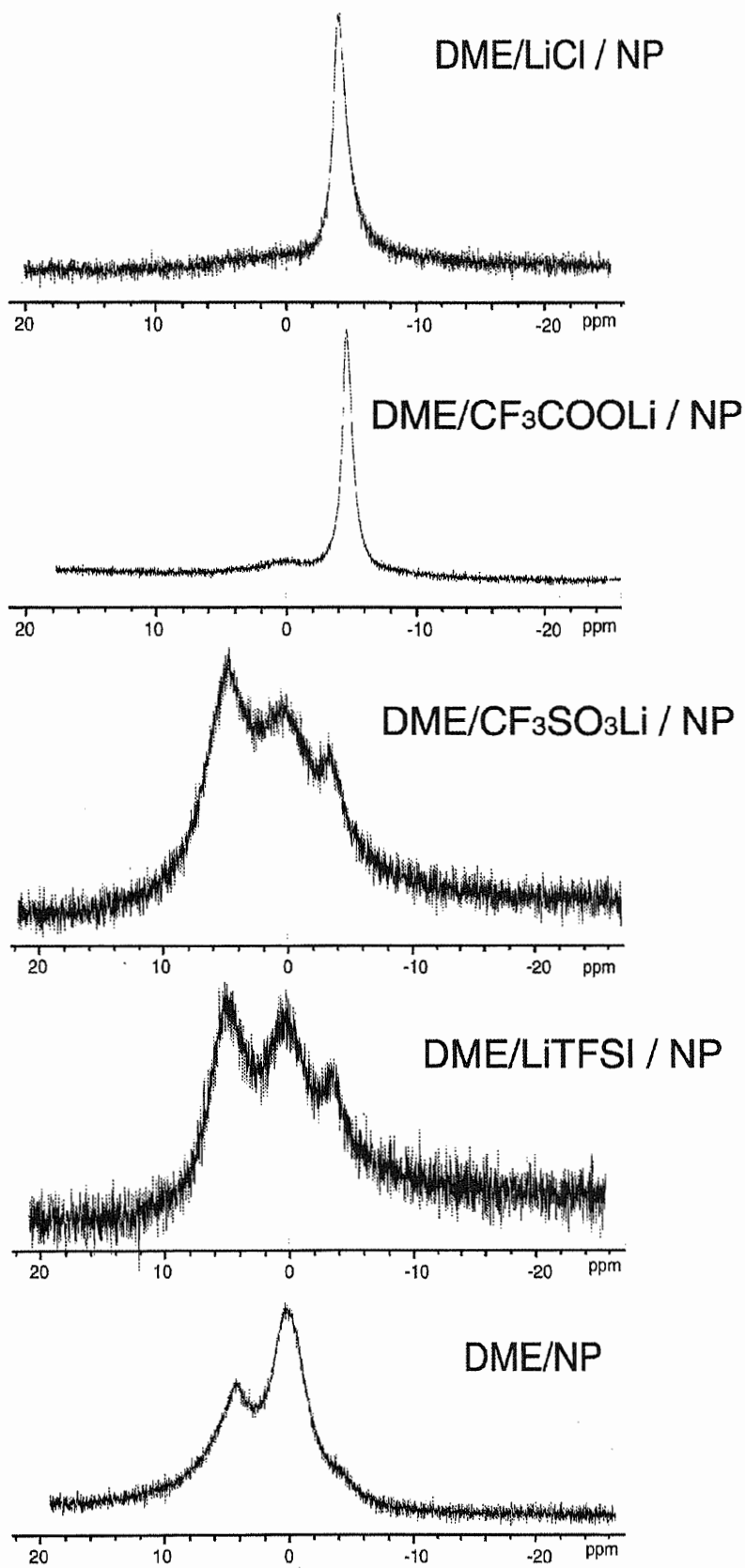


Fig. 2-3-2 ¹¹B-NMR spectra of DME solutions containing NP monomer and lithium salt at 25 °C ([B]:[Li]=1:1)

2.3.4 まとめ

リファレンスに対してホウ酸エステルモノマーを導入した電解液の導電率は次のようにまとめられる。(1) 誘電率の高い溶媒と解離性の高い塩からなる系に添加した際、導電率は低下する。(2) しかし、それらの塩を誘電率の低い溶媒の系で用いた際、変化は小さいが導電率は上昇する。(3) 解離性の低い塩を誘電率の高い溶媒の系では、導電率は大幅に上昇するがその絶対値は低い。GBL 溶液の LiTFSI や CF_3COOLi 溶液における検討により、導電率の増大はホウ酸エステルモノマー添加によるキャリアイオン密度の増加であることがわかった。それは、添加前における塩の解離度の低さに起因しているといえる。モノマーのホウ素とアニオンの相互作用は $^{11}\text{B-NMR}$ により、塩基性の大きいアニオンはホウ素と強く相互作用しているが、塩基性の小さいアニオンはホウ素と相互作用しづらいことがわかった。現在の研究で高いリチウムイオン輸率のデータは得られなかった。

この研究から、高導電率とアニオントラップ効果の両方を達成するためには、アニオンレセプターの酸性度をもっと上げるだけでなく、粘性が低く、また高いアニオン捕捉構造を有する分子設計が必要であると考えられる。

2.3.5 参考文献

[2-3-1] E. Croce, A. Daprano, C. Nanjundiah, V. R. Koch, C. W. Walker, M. Salomon, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 154 (1996).

[2-3-2] M. Ue, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3336 (1994).

[2-3-3] K. Hayamizu, Y. Aihara, S. Arai, C. G. Martinez, *J. Phys. Chem.*, **103**, 519 (1999).

[4] P. Debye, E. Huckel, *Phys. Z.*, **24**, 185, 305 (1923).

[5] N. Bjerrum, *Kgl. Danske. Videnskab. Selskab. Math.-Fys. Medd.*, **7**, 9 (1926).

[2-3-6] (a) H. Yokoyama, DENKI KAGAKU (1996). (b) L. Onsager, *Physik. Z.*, **28**, 227 (1927).

[2-3-7] (a) R. M. Fuoss, L. L. Hsia, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **57**, 1550 (1967). (b) R. M. Fuoss, L. Onsager, *J. Phys. Chem.*, **61**, 668 (1957). (c) R. M. Fuoss, C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Sci.*, **55**, 476 (1933).

[2-3-8] T. Shedlovsky, *J. Franklin Inst.*, **225**, 739 (1938).

[2-3-9] R. Fernandez-Prini, *Physical Chemistry of Organic Solvent System*, Chap. 5.1 (1973).

[2-3-10] (a) 非水溶液の電気化学, 伊豆津公佑, 培風館 (1995). (b) 電気化学 玉虫令太 東京化学同人 (1967).

[2-3-11] (a) 斎藤 唯理亜、C. Capiglia, 片岡 弘、電池技術委員会資料 11-3. (b) W. S. PRICE, *Concepts Magn. Reson.*, **9**, 299 (1997). (c) W. S. PRICE, *Concepts Magn. Reson.*, **10**, 197 (1998). (d) 早水紀久子 日本電子ニュース **33**, 6 (2001). (e) E. O. Stejskal, *J. Chem. Phys.* **43**, 3597 (1965).

2.4 ルイス酸モノマーを導入した高分子ゲル電解質の検討

2.4.1 はじめに

本研究における高分子ゲル電解質とは、高分子をフレームワークとして活用し、前章で示したような非水系電解液を含浸することにより作製されるリポゲルである²⁴¹。イオン伝導は主に電解液が担っており、70%以上の電解液を保持した高分子ゲル電解質のイオン導電率は、非水電解液に近い値を示すことが知られている。この物性は、高分子、電解質塩、溶媒間の相互作用の微妙なバランスによって発現することが知られている。このような高分子ゲル電解質は、電解液にかわるリチウム系二次電池用電解質として、液漏れの問題解決や薄型化への期待がもたれて一部実用化されている。

本項ではリチウム二次電池に適用可能な、非水系電解液を保持したさまざま高分子ゲル電解質の特性を述べる。現在までに様々な高分子ゲル電解質が報告されており、それらを大きく二つに分けると、①高分子鎖自身の結晶化や絡まりにより架橋点を形成している物理架橋ゲルと、②化学結合により架橋点が形成されている化学架橋ゲルに分けられる。以下に代表的な高分子ゲル電解質と、我々の検討した高分子ゲル電解質の特徴を述べる。

これまで検討例のある物理ゲルとしてポリアクリロニトリル (PAN) を高分子ホストとした系があげられる。非水系電解液を含浸させた系の研究以前に、水と過塩素酸リチウムからなる電解液を含浸させ高いイオン導電率が得られることが知られていた²⁴²。また、我々のグループにより EC、PC、DMF と LiClO₄ からなる非水系電解液における系が検討されており、25°C で 10⁻⁴S/cm の導電率を得ている²⁴³。さらに電解液組成を増大させることでそのイオン導電率は 30°C で 10⁻³S/cm まで上昇することが報告されている²⁴⁴。

PAN 系ゲル電解質は広い電位窓を有し正極材料との相性がよいことから、リチウムイオン二次電池用電解質としても有用であることが報告されている。PAN 系ゲル電解質を用いたリチウムイオン二次電池の実用化も検討された²⁴⁵。電解質の高分子ゲル化は、はじめに EC や PC などからなる電解液に PAN を添加しこれをよく分散させながら 100°C まで過熱する。PAN が完全に溶解した後に LiPF₆ などの塩を導入し、この溶液を室温あるいは低温放置することでゲル化させ高分子ゲル電解質を得るというものである。

PAN 系ゲル電解質は高分子側鎖に大きな極性を有する CN 基を保持していることから、リチウムイオンや溶媒分子との強い相互作用が存在すると考えられる。

物理ゲルの一種であるポリフッ化ビニリデンは (PVDF) も様々な非水系極性溶媒に可溶である。このホスト高分子を用いてゲル電解質を作製する場合の特徴は、適度な相溶性を持つ溶媒 (Latent solvent と呼ばれる) を用いることで高温では溶解していても温度低下とともに、相分離、結晶化が生起しゲル化させることが可能な点である。得られるゲルは相分離構造を有し、多孔膜に近い。従って電解液中のイオン伝導をポリマーが阻害せずに比較的優れた導電性を確保できる。そのような背景の下、PVDF 系ゲル電解質はリチウム二次電池用電解質として多く

の研究がなされている^{24,2}。

Bellcore 社の Gozdz らによりヘキサフルオロプロピレンと PVDF の共重合体 (PVDF-HFP) を高分子ホストとしたゲル電解質が報告されている^{24,6}。このゲル化の特徴は、可塑剤とともに一次溶媒で高分子膜を得、一旦可塑剤を抽出して多孔膜とし、再び所望の電解液で膨潤させる (活性化) ことで、ゲル電解質を得るものである。この手法を用いることで不活性雰囲気下での操作は、最後の活性化過程だけで良いとされた。また、必要な膨潤度を得るためにシリカ粒子を混ぜて強度を保持している点も特徴の一つであるといえる。これらの系では細孔の中に電解液が保持されていることがわかっており、その中で溶媒を介したイオン伝導がおこなわれている。我々は、このホスト高分子の膨潤による本質的な電解液保持能力は、約 30%前後であることを示しており^{24,7} これ以上の組成の電解液は基本的に高分子組成の極めて低い細孔に存在すると考えられる。PVDF-HFP はすでに市販のリチウム二次電池用電解質として用いられている。

近年パルス磁場勾配 NMR (PGSE-NMR) 法により PVDF 系やポリエーテル系ゲル電解質における、カチオン、アニオン、溶媒、高分子の自己拡散係数が観測されている。系中に存在するそれぞれの拡散挙動を独立して観測できるこの手法は、電解質の基礎的知見を得るための手段として近年注目を集めている^{24,8}。

ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 系高分子ゲル電解質もリチウム二次電池用ゲル電解質として、1990 年代に入り研究が進められている。メタクリル酸メチルモノマーとジメタクリレート系の 2 官能性モノマーを電解液と共存させ重合することで、化学架橋ゲルを形成することができる。また、PMMA はスーパーキャパシタのマトリクスをはじめ多くのイオニクスデバイス材料としても研究が進められている。非水系電解液を含浸させた PMMA 系ゲル電解質の導電率は、 LiClO_4 と EC/PC を用いた系にて 10^{-3}S/cm を示す^{24,9}。さらにリチウム金属に対して 4.5V 以上の広い電位窓も示すとされる。リチウム金属の界面抵抗の経時特性も良好であることから、リチウム二次電池への適用も試みられている。

我々のグループは、比較的分子量の高いアルキレンオキシド重合体の網目状架橋体が、種々の電解液に対して良好な膨潤性を示すことと、様々な溶媒との相溶性にも優れることに着目した。そこで三次元網目構造の形成が可能なポリエーテル系マクロモノマーの合成を行っている^{24,10}。

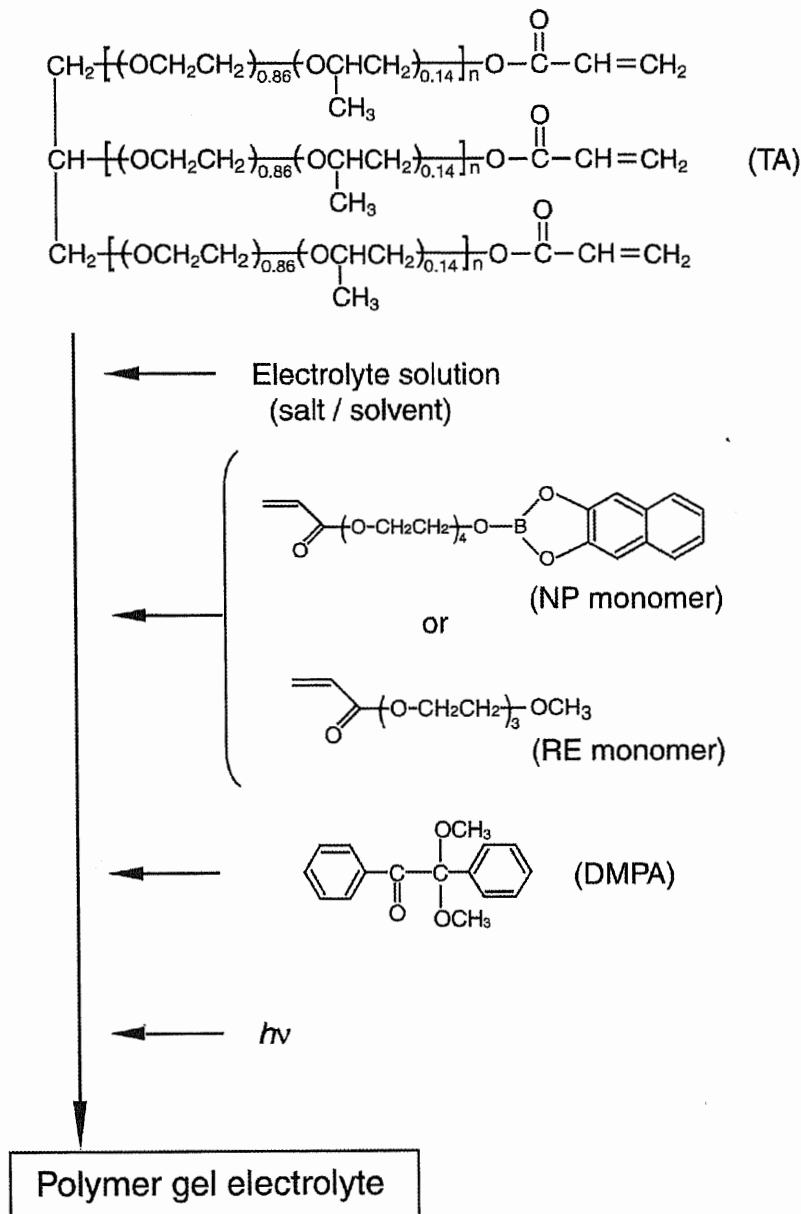
本研究では、そのような 3 官能ポリエーテル系マクロモノマー (TA) と、合成した三種類のホウ酸エステルモノマーを用いて、様々な非水系電解液を含浸する高分子ゲル電解質を作製した。そして、高分子ゲル電解質におけるルイス酸の導入効果をイオン伝導挙動の観点から検討した。

2.4.2 実験

高分子ゲル電解質の作製

3つのアクリレート基を有するポリエーテル系マクロモノマー（エレクセル-TA、分子量約8000、第一工業製薬株）0.1gとそれぞれ合成したホウ酸エステルモノマーを0.5mmolとリチウム塩（LiCl、CF₃COOLi、LiBF₄、LiTFSI）0.5mmolを溶媒（PC、GBL、DME）1mlとともに攪拌した。これをテフロンスペーサーをはさんだガラス版をもちいて2,2-ジメトキシ2-フェニルアセトフェノン(DMPA)を用いて光架橋することで高分子ゲル電解質を得た。

高分子ゲル電解質のルイス酸導入効果を検証するために、リファレンスとしてホウ素を含有しないエーテル系モノマーを合成した。合成法をScheme 2-4-1に示す。



Scheme 2-4-1 Preparation of polymer gel electrolytes

イオン導電率、サイクリックボルタンメトリー

高分子ゲル電解質のイオン導電率は、厚さ 0.5 mm の膜を作成し、12.8 φ のポンチで打ち抜いたものをステンレス製の電極ではさみ密閉し、ヒューレットパッカード 4192A にて 5 Hz から 13 MHz の周波数範囲にて 30 °C から -20 °C の温度域で測定を行った。

サイクリックボルタンメトリーからホウ素含有ゲル電解質中におけるホウ素の還元耐性を検討した。参照電極兼対極に Li 箔を用い、作用電極にニッケルを用いた。10 mV/s で還元側に掃引した。

¹¹B-NMR 測定

石英二重管を使用し、内管にゲルの前駆体を流し込んだあと、10 分間光架橋により重合した。

解離性の異なる Li 塩 (LiCl、CF₃COOLi、LiTFSI) の系において測定を行った。この際、Li 塩を導入していない高分子ゲル電解質におけるホウ素のピークを 0 ppm とした。

2.4.3 結果と考察

ルイス酸モノマーを導入した高分子ゲル電解質のイオン導電率

高分子ゲル電解質の 25°C におけるイオン導電率を Table 2-4-1 に示す。この系における高分子ネットワークは、電解液を保持するフレームワークとして働くと考えられる。そのため、ホウ酸エステルモノマー導入前後における導電率の大小関係は、溶液系で得られた結果と類似の結果となったと考えられる。CT モノマー含有のゲル電解質における温度依存性を Fig. 2-4-1 に示す。溶液系と同様に LiCl を含む電解質において、ホウ酸エステルを含まない電解質では完全に塩の溶解を実現するのは難しい。しかし、ホウ酸エステルを導入することで、LiCl を含む電解質のイオン導電率は非常に大きくなるのがわかる。ホウ素含有ゲル同士の比較においては CF₃COOLi の系よりも大きくなるのは非常に興味深い。推測ではあるが Cl⁻ のような小さなイオンは非常に小さいイオンであるため 3 価ホウ素に配位しやすく、キャリアイオンの増加が起こりやすいと考えられる。

Table 2-4-1 Ionic conductivities (mS/cm) of gel electrolytes in GBL and DME

Li salt	Additive	GBL	DME
LiCl	RE	insoluble	insoluble
	CT	2.2	insoluble
CF ₃ COOLi	RE	0.37	0.033
	CT	1.6	0.015
LiBF ₄	RE	4.0	0.31
	CT	2.9	0.29
LiTFSI	RE	4.5	0.54
	CT	3.1	2.1

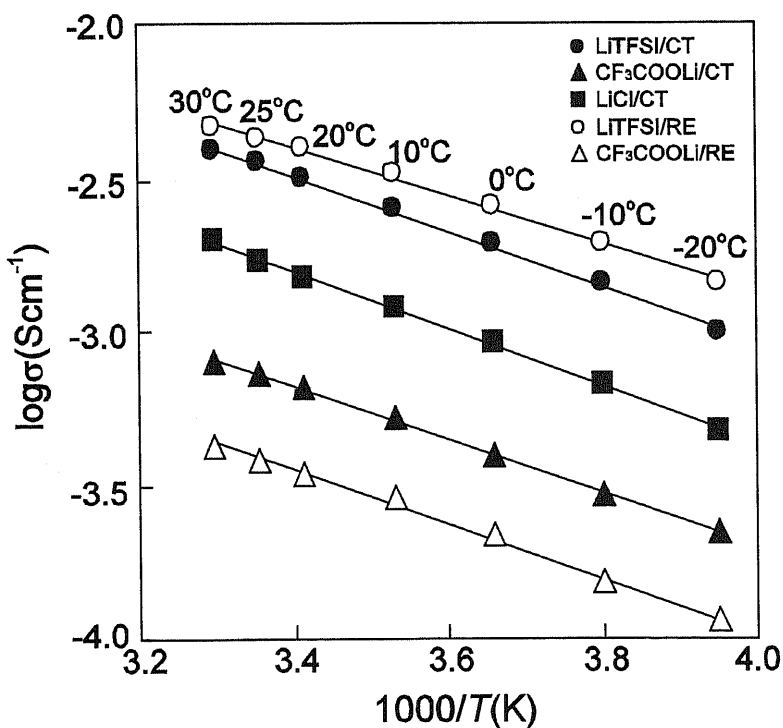


Fig. 2-4-1 Ionic conductivity of polymer gel electrolyte containing GBL solutions (0.5mol/kg)

^{11}B -NMRによるアニオンとホウ素の相互作用の検討

GBLを含む高分子ゲル電解質におけるホウ素とアニオンの相互作用を ^{11}B -NMRにより検討した。Fig. 2-4-2に結果を示す。溶液系で確認された結果と同様ゲル中でもLiClや CF_3COOLi の系ではホウ素とアニオンが強く相互作用していることが確認された。LiTFSIのようなアニオンの塩基性が小さい系では溶液系同様ホウ素との相互作用は小さいことが確認された。これらの結果は高分子中においてもホウ酸エステルはアニオンに対して積極的に相互作用することが可能であることが示された。

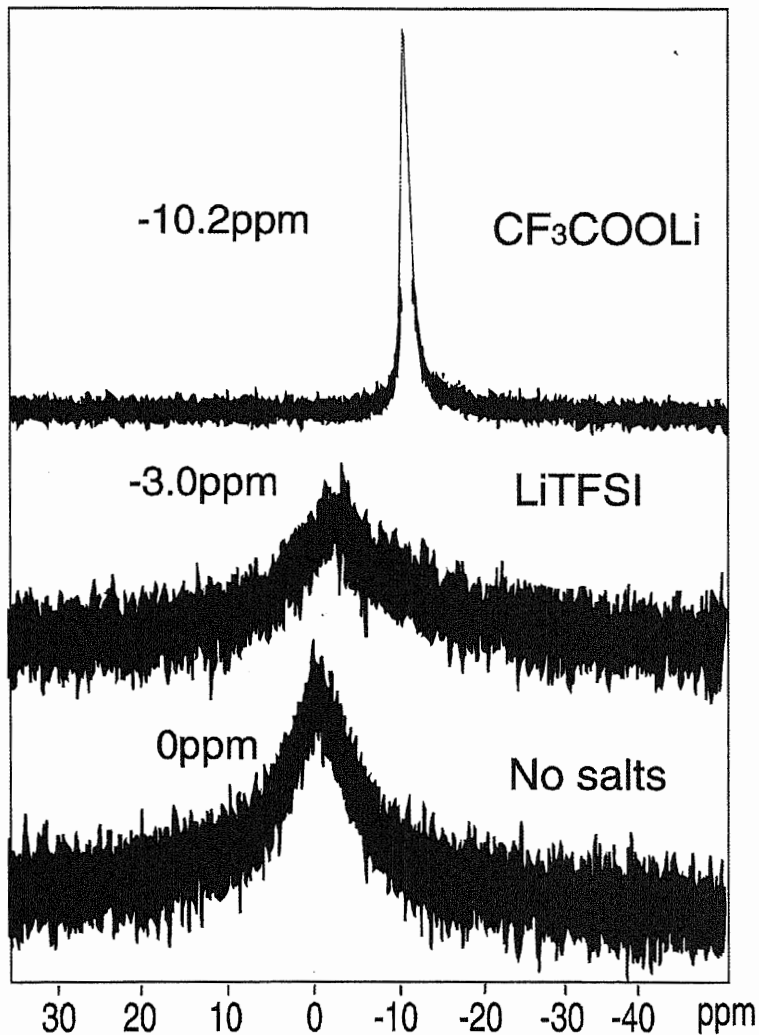


Fig. 2-4-2 ^{11}B -NMR spectra of polymer gel electrolytes formed by lithium salt, polymer, CT monomer and GBL.

サイクリックボルタンメトリーによるアニオンとホウ素の相互作用の検討

Fig. 2-4-3 と Fig. 2-4-4 にサイクリックボルタンメトリーの結果を示す。この実験によりホウ素とアニオンの相互作用を検討してみた。Fig. 2-4-3 は LiTFSI を含む RE ゲルの結果 (掃引速度 20mV/s) を示すが、これは一般的なゲル電解質の CV 曲線と言える。0V 付近で Ni 電極上にリチウムが析出し、逆方向掃引で正の電流が流れるところからリチウムの溶解が行われているといえる。また、5V 付近において流れる電流は溶液または高分子の不可逆な分解電流である。

LiTFSI と LiCl のホウ素含有 (CT) ゲルの結果を Fig. 2-4-4 に示す。自然電位からそれぞれ 10 mV/s で -0.5 V まで掃引し、再び自然電位まで折り返した結果である。ここで、LiCl の系ではアニオンとホウ素が強く相互作用していることが予想された。そのため 3 価のホウ素は電子が満たされているため還元されにくいと考えられた。一方 LiTFSI の系ではアニオンとホウ素との相互作用は小さいため 3 価のホウ素は還元性が大きく LiCl の系に比べて負の側に電流が大きく流れると予想した。はじめに 2 つのピークを有する還元電流が観測されたが、それぞれアニオンと相互作用していないホウ素と相互作用しているホウ素の不可逆な還元電流と思われる。0V 前後においてリチウムの還元と酸化の電流が得られた。これらの系では、ホウ素の不可逆な還元電流が観測されることから、Ni 上にその還元皮膜が形成されていると予想される。若干ではあるが、LiTFSI の系は LiCl の系に比べ還元電流が大きく流れた。そのような違いから、Ni 上に形成される生成物の量が異なることが考えられる。リチウムの溶解する際にもこれら生成物は影響を与えていると考えられるため、上述したリチウムの溶解量の割合も異なると考えられる。

LiCl の場合他のどの系よりも折り返し 0V 以降における、Li の溶解による電流が大きく流れることが分かった。原因は定かではないが今後検討する必要があると思われる。

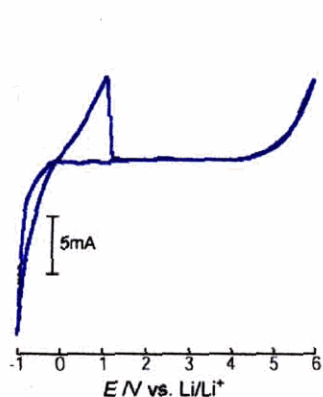


Fig. 2-4-3 Cyclic voltammograms of reference gel electrolyte containing GBL/LiTFSI solution. Scan rate is 20 mV/s.

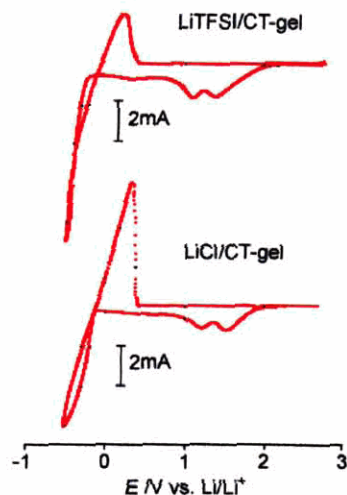


Fig. 2-4-4 Cyclic voltammograms of boron gel polymer electrolytes containing GBL/LiTFSI solution. Scan rate is 10 mV/s.

2.4.4 まとめ

ホウ酸エステルモノマーを導入した高分子ゲル電解質の作製を行った。この電解質は溶液系同様アニオンの塩基性の大きい電解質において、ホウ酸エステルの導入は効果的に導電率の向上に寄与することが確認された。このことは¹¹B-NMRの結果からも支持された。

ホウ酸エステルモノマーはポリマー中に固定化されているため、仮に電解液中と同様にイオン伝導する際、ホウ素とアニオンが相互作用するならばアニオンの伝導は電解液に比べ小さくなっていることが予想される。ホウ酸エステルの固定化がイオン伝導に与える影響を更に検討していくことが課題であると考えられる。

サイクリックボルタンメトリーにおいてホウ素とアニオンの相互作用の検討を行った。アニオンの塩基性が小さいLiTFSI系よりもアニオンの塩基性が大きいLiClの系においてLiの溶解/析出の効率が高かった。3価ホウ素は高塩基性のアニオンと相互作用することで還元耐性を高めることが示唆された。このことを踏まえて、実際に電池を作成し評価することが今後の課題であると考えている。

2.4.5 参考文献

[2-4-1] G. Feuillade, Ph. Perche, *J. Appl. Electrochem.*, **5**, 63 (1975).

[2-4-2] S. Reich, I. Michaeli, *J. Polym. Sci., Polym., Phys. ed.*, **13**, 9 (1975).

[2-4-3] (a) M. Watanabe, M. Kanba, H. Matsuda, K. Tsunemi, K. Mizoguchi, E. Tsuchida, I. Shinohara, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **2**, 741 (1981). (b) M. Watanabe, M. Kanba, K. Nagaoka, I. Shinohara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4191 (1982). (c) M. Watanabe, M. Kanba, K. Nagaoka, I. Shinohara, *J. Polym. Sci., Polym., Phys. ed.*, **21**, 939 (1983).

[2-4-4] H. S. Choe, B. G. Carroll, D. M. Pasquariello, K. M. Abraham, *Chem. Mater.*, **9**, 369 (1997).

[2-4-5] 明石 寛之, ポリマーバッテリーの最新技術, p. 114, シーエムシー (1998).

[2-4-6] J. M. Tarascon, A. S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, P. C. Warren, *Solid State Ionics*, **86-88**, 49 (1996).

[2-4-7] T. Michot, A. Nishimoto, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **45**, 1347 (2000).

- [2-4-8] (a) H. Kataoka, Y. Saito, T. Sakai, E. Quartarone, P. Mustarelli, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11464 (2000). (b) K. Hayamizu, Y. Aihara, S. Arai, W. S. Price, *Electrochim. Acta*, **45**, 1313 (2000).
- [2-4-9] G. B. Appetecchi, F. Croce, B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, **40**, 991 (1995).
- [2-4-10] (a) 河野 通之、渡邊 正義 *表面* **38**, 253 (2000). (b) M. Kono, E. Hayashi, M. Nishiura, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2517 (2000). (c) M. Kono, E. Hayashi, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1626 (1999).
- [4] S. Tabata, T. Hirakimoto, M. Nishiura, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **48**, 2105 (2003)
- [5] T. Hirakimoto, M. Nishiura, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **46**, 1609 (2001).

2.5 ルイス酸サイトを導入したドライ系高分子固体電解質の検討

2.5.1 はじめに

高分子のイオン伝導体としての研究は、1970年代の P. V. Wright らによるポリエーテル中でのアルカリ金属塩を溶解させた系に端を発している。彼らの報告以来多くの研究グループが様々な観点から、より高い機能性を有する高分子固体電解質開発に凌ぎを削ってきた。このような高分子固体電解質の研究が盛んに行われている背景には、それらを用いて高エネルギー密度を有する全固体型リチウム二次電池の可能性を Armand らが指摘したことが1つの要因である。

高分子を溶媒とし電解質塩をその中に溶解させるこの系は、巨視的には固体であるが、微視的に液体同様高い運動性を有しているポリマー鎖がイオン伝導を担っている。これまでに、そのような高分子固体電解質におけるイオン導電率を高める方法として、以下に示すような手法が検討されてきた。

1 つ目は塩の解離性、すなわちキャリアイオン密度の向上へのアプローチが考えられる。そのためには、フッ素により負電荷の非局在化が可能な LiBF_4 や LiPF_6 を用いることが考えられた。また、最近では、負電荷の非局在化が可能な強力な電子求引基を有するイミドアニオンをもちいた、 LiTFSI も開発されている。

2 つ目はイオン伝導を担う高分子構造の最適化である。主鎖分子運動よりも緩和時間の速い側鎖の分子運動を利用した、高速イオン輸送の可能性が検討されている。我々の研究グループではこれまでに、分岐型で自由末端鎖を多数持つようなポリエーテル系高分子の検討を行ってきた。

上に示した2つの概念の融合により、我々の研究グループでは短い側鎖を有する櫛型のポリエーテル系高分子に、解離性の高い LiTFSI を溶解させた固体電解質において、室温で 10^{-4}S/cm 、さらに 60°C では 10^{-3}S/cm という電解液に匹敵する導電率を示すことを報告している²⁻⁵⁻¹。

上に示したように、これまで広く研究の対象として検討されてきたポリエーテルにリチウム塩を溶解させた系であるが、その中で酸素のようなドナーサイトはリチウムイオンへ強く溶媒和するため、そのカチオン伝導性は小さいとされている²⁻⁵⁻²。すなわち電荷輸送の担い手はアニオンが支配的であるということだ。

リチウム系二次電池に適用する際リチウムのみが電極反応に関与するため、このような特性は電解質の濃度分極を生じさせその性能を低下させるといわれている²⁻⁵⁻³。高分子固体電解質中のアニオンの伝導を抑制し、カチオンの輸送を選択的に行なうための様々な試みは2章で述べたとおりである。

本研究では、選択的カチオン伝導が可能な高分子固体電解質を創製する手段として、CT モノマーをポリエーテル系高分子中に導入した。非水系電解質溶液・高分子ゲル電解質同様、系中にルイス酸を導入することは、アニオンとの相互作用により、従来の完全ポリエーテル系電解質とは異なるイオン伝導挙動を示すことが期待される。

本章では前章までのデータを踏まえて、この高分子固体電解質のイオン伝導特性を従来のポリエーテル系電解質と比較しながら示したいと思う。

ポリエーテル中のイオン伝導機構²⁻⁵⁻⁴

ここで、一般的な高分子固体電解質であるポリエーテル中におけるイオン伝導機構を述べる。

このイオン伝導挙動を解釈することにおいて、本来過冷却状態のガラス形成液体の粘性率 η や緩和時間 τ の温度依存性を示した WLF 式と VTF 式がある。

$$\log \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = \log \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} = \frac{-C_1(T-T_g)}{C_2+(T-T_g)} \quad (2-17)$$

$$\eta(T) = \tau(T) = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{-B}{T-T_0}\right) \quad (2-18)$$

これらの式は高分子だけでなく、多くのガラス形成液体の粘性率の変化に広く成立する。

物質の導電率は次のように表すことができる。

$$\sigma = \sum nq\mu \quad (2-19)$$

ここで n は単位体積あたりのキャリアイオン数、 q はキャリアの持つ電荷、 μ はその移動度である。移動度 μ と拡散係数 D は次の Nernst-Einstein 式で関係付けられる。

$$\mu = \frac{Dq}{kT} \quad (2-20)$$

また、 D と μ の間は以下の Stokes-Einstein 式で関係付けられる。

$$D\eta = \frac{kT}{6\pi r} \quad (2-21)$$

r は Stokes 半径と呼ばれるキャリアの流体力学半径である。これらの関係から、Walden 則と呼ばれる次の関係が導かれる。

$$\mu\eta = \frac{q}{6\pi r} = \text{const} \quad (2-22)$$

以上の関係から、無定形相における高分子固体電解質のイオン伝導は、温度によるキャリアイオン数の変化を無視すると WLF 式と VTF 式の変形である導電率の温度依存性を示す(2-23) 式、(2-24) 式として次のように表すことができる。

$$\log \frac{\sigma(T)}{\sigma(T_g)} = \frac{C_1(T-T_g)}{C_2+(T-T_g)} \quad (2-23)$$

$$\sigma(T) = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{-B}{T-T_0}\right) \quad (2-24)$$

これらのことから、イオン導電率の温度変化は、 μ に依存していることがわかる。その μ はそれぞれの η すなわち高分子の緩和時間 τ に依存していることが分かる。これは、実際に緩和時間の速いポリエーテル側鎖を主鎖に導入することが、高いイオン伝導性を発現することに有効であることが理論上証明されているということである。

リチウムイオン輸率について

高分子固体電解質のカチオン輸率は、二次電池への適用を考えた際、充放電効率や過電圧の問題から考慮すべき重要なファクターである。そのカチオン輸率を測定する手段として、近年多くの研究グループにより検討されているのが、M | M⁺X⁻; Polymer | M 型のセルを使用し直流分極測定と複素インピーダンス法の併用により行なう解析法である。

一般的に高分子固体電解質のカチオン輸率を導出は次式で表されることが多い²⁻⁵⁻⁵。

$$t^+ = \frac{I_s(\Delta V - I_0 R_{CT}^0)}{I_0(\Delta V - I_s R_{CT}^s)} \quad (2-25)$$

これは渡邊、または J. Evance、P. Bruce らによって発表された論文に提示されたものである。セル定数を k とおいた場合、カチオン輸率は次の式で表すように、 σ_0 (初期導電率) と σ_{eff} (カチオンのみからなると考えられる最終導電率) の比でも表すことができる。

$$t^+ = \frac{\sigma_{eff}}{\sigma_0} \quad (2-26)$$

K. Abraham らは(2-27) 式にバルクの抵抗も加味したカチオン輸率の算出を行なっている²⁻⁵⁻⁶。

$$t^+ = \frac{I_s R_{eff}(\Delta V - I_0 R_{CT}^0)}{I_0 R_0(\Delta V - I_s R_{CT}^s)} \quad (2-27)$$

上に示したそれぞれのカチオン輸率を示す式は、電解質中でイオンが完全に解離していることを仮定したとき成り立つ式である²⁻⁵⁻⁷。実際の高分子固体電解質中では低誘電率が故に未解離塩の塩も存在する。そのような中、高分子固体電解質において、未解離の塩も解離イオン同様イオン輸送を担うとの報告もある²⁻⁵⁻⁸。このような会合体を含む高分子固体電解質において、得られるカチオン輸率は**みかけ**の値である。本項では、直流測定により検討されているみかけのカチオン輸率に、会合体がどのような影響を与えているかを示したいと思う²⁻⁵⁻⁹。

M | M⁺X⁻; Polymer | M 型のセルに ΔV の電位差をかけた場合を考える。電解質中では、より解離したカチオン M⁺ と、アニオン X⁻ のイオンペア MX が存在していると仮定する。このとき会合定数を K とおくと次のようになる。

$$K = \frac{[MX]}{[M^+][X^-]} \quad (2-28)$$

[M⁺]と[X⁻]が等しいとすると

$$[MX] = K[M^+]^2 \quad (2-29)$$

となる。ゆえにカソードからアノード方向を正とし、カソード表面からの距離を x とする。その x で微分すると、

$$\frac{d[MX]}{dx} = 2K[M^+] \frac{d[M^+]}{dx} \quad (2-30)$$

定常状態における電解質バルク内でのアニオン電流密度を考える

$$\frac{F^2 D_- [X^-]}{RT} \frac{d\phi}{dx} = F D_- \frac{d[X^-]}{dx} + F D_0 \frac{d[MX]}{dx} \quad (2-31)$$

D_0 はイオンペアの拡散係数、 ϕ は電解質バルクにかかる電位差である。これより、

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{RT}{F[X^-]} \left(\frac{d[X^-]}{dx} + \frac{D_0}{D_-} \cdot \frac{d[MX]}{dx} \right) \quad (2-32)$$

ここで、カチオン電流について次のように記す。

$$I_+ = -FD_+ \frac{d[M^+]}{dx} - FD_0 \frac{d[MX]}{dx} - \frac{F2D_+[M^+]}{RT} \frac{d\phi}{dx} \quad (2-33)$$

(2-30)、(2-32)、(2-33) 式よりカチオン電流 I_+ は次のように変形できる。

$$I_+ = -2FD_+ \frac{d[M^+]}{dx} - 2KFD_0[M^+] \left(1 + \frac{D_+}{D_-} \right) \frac{d[M^+]}{dx} \quad (2-34)$$

$x=0$ すなわちカソード表面から、任意の x まで積分すると

$$\frac{-I_+x}{2F} = D_+ ([M^+]_x - [M^+]_c) + \frac{KD_0(D_+ + D_-)}{2D_-} ([M^+]_x^2 - [M^+]_c^2) \quad (3-35)$$

これより x をカソードからアノードへの距離とし、アノードとカソード表面のカチオン濃度を考慮すると、カチオン電流は

$$I_+ = -2FD_+ ([M^+]_a - [M^+]_c) + \frac{FKD_0(D_+ + D_-)}{D_-} ([M^+]_a^2 - [M^+]_c^2) \quad (2-36)$$

ここで、 $x=1$ とした場合(4-14)、(4-16)から

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{RT}{F[M^+]} \cdot \frac{d[M^+]}{dx} + \frac{RT}{F} \cdot \frac{2KD_0}{D_-} \cdot \frac{d[M^+]}{dx} \quad (2-37)$$

これをカソードからアノードへ積分すると、電解質バルクにかかる電位差 $\Delta\phi$ は次のように表すことができる。

$$\Delta\phi = \frac{RT}{F} \left\{ \ln \left(\frac{[M^+]_a}{[M^+]_c} \right) + \frac{2KD_0}{D_-} ([M^+]_a - [M^+]_c) \right\} \quad (2-38)$$

ここで、両極とも M であるからネルンストの式より電気二重層にかかる電位差 ΔE は次のようになる。

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[M^+]_a}{[M^+]_c} \right) \quad (2-39)$$

(2-38)、(2-39) 式より系全体にかかる電位差 ΔV は、

$$\begin{aligned} \Delta V &= \Delta\phi + \Delta E \\ &= \frac{2RT}{F} \left\{ \ln \left(\frac{[M^+]_a}{[M^+]_c} \right) + \frac{KD_0([M^+]_a - [M^+]_c)}{D_-} \right\} \end{aligned} \quad (2-40)$$

(2-36) 式と(2-40) 式を用いて、以下に示す 2 つのパターンにおいて最終導電率を σ_{eff} を解析する。

① カソード側とアノード側のカチオン濃度がほぼ等しい時

$$\sigma_{eff} = \frac{F^2 D_+ ([M^+]_a + [M^+]_c)}{2RT} \left\{ 1 + \frac{KD_0 ([M^+]_a + [M^+]_c)}{2D_+ (1 + KD_0 ([M^+]_a + [M^+]_c) / 2D_-)} \right\} \quad (2-41)$$

$[M^+]_a \doteq [M^+]_c$ と近似できるので、実験初期におけるカチオン濃度を $[M^+]_0$ とおくと、

$$\sigma_{eff} = \frac{F^2 D_+ [M^+]_0}{RT} \left\{ 1 + \frac{KD_0 [M^+]_0}{D_+ (1 + KD_0 [M^+]_0 / D_-)} \right\} \quad (2-42)$$

② カソード側よりアノード側のカチオン濃度が大きい時

すなわち式(2-36)において $[M^+]_a \gg [M^+]_c$ の時

$$\sigma_{eff} = \frac{F^2}{RT} \left\{ \frac{D_+ D_-}{KD_0} + (D_+ + D_-) [M^+]_0 \right\} \quad (2-43)$$

ここまで示したように、いずれにせよ σ_{eff} は M^+ だけでなく会合体の伝導にも依存していることがわかる。

S. Lascaud らは、上述した理論を用いて様々なリチウム塩とポリエーテル高分子による高分子固体電解質のカチオン輸率 σ_{eff}/σ_0 を検討した²⁻⁵⁻¹⁰。同様のセルを用いた場合における、リチウム塩の会合状態、カチオンとアニオンの拡散係数と、 σ_{eff}/σ_0 の関係をシミュレーションにより検討している。MX 型会合体の存在だけでなく、三重イオンの存在も考慮に入れている点は非常に興味深い。

Fig. 2-5-1 に示した結果から、会合している系ほど、またアニオンとカチオンの拡散係数の差が小さいほど見掛け上高い輸率を発現することがわかる。

直流法により得られる定常状態のイオン導電率 σ_{eff} は有効な値であるが、得られるカチオン輸率の解釈には単独イオンだけでなく会合体の影響を加味していかなければならないといえる。

本研究における高分子固体電解質には、解離性の異なる様々なリチウム塩を使用する。上に示した理由から、本研究において直流分極測定とインピーダンス法から得られたカチオン輸率を、実際の値として評価することは難しいが、他に適当な方法がないためカチオン輸率の目安とした。

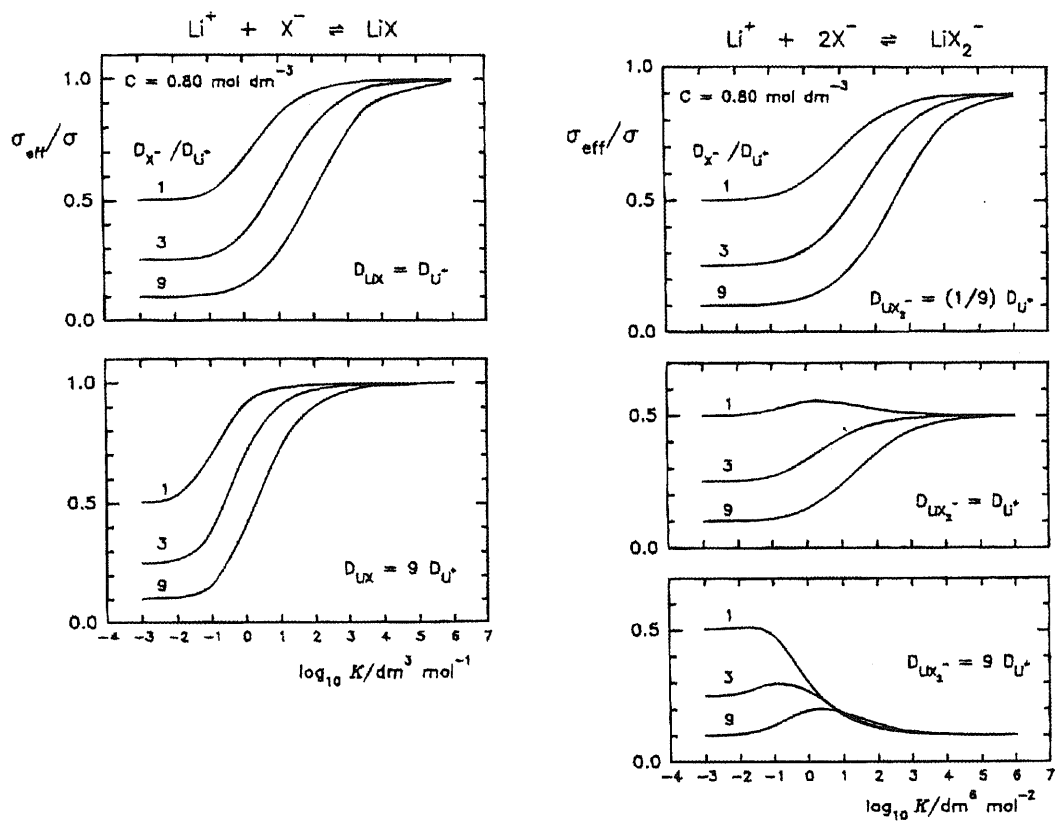
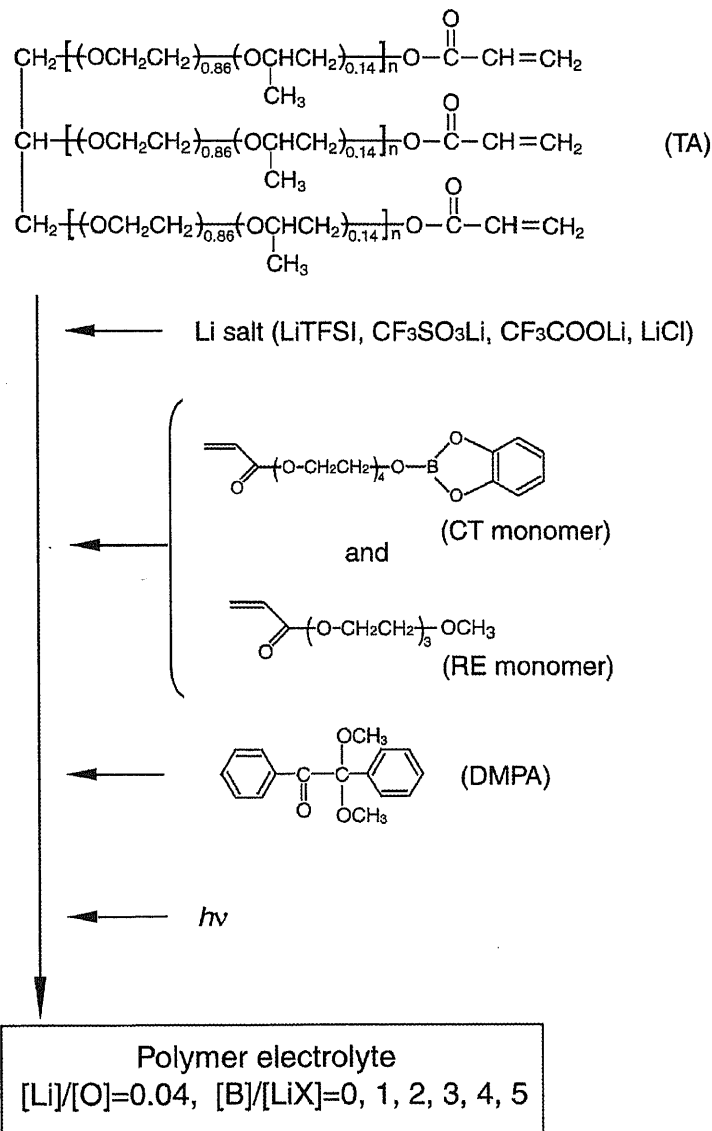


Fig. 2-5-1 Left figure; Theoretical curves showing the variation of $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ as a function of association constant K for various values of D_{X^-} and D_{LiX} relative to D_{Li} in a PEO-LiX ideal electrolyte involving LiX ion pair formation. These curves, computed through the infinitesimal approach, are in agreement with the theory reported by Bruce *et al.* for this particular situation. Right figure; As in left figure, but for a PEO-LiX ideal electrolyte involving formation of a LiX_2^- complex (S. Lascaud *et al. Electrochim. Acta*, **43**, 1407 (1998)).

2.5.2 実験

高分子固体電解質の作製

高分子固体電解質の検討においては CT モノマー、RE モノマーと 3 官能を有するポリエーテル系マクロモノマー (TA) を用いた。一連の作成法は Scheme 2-5-1 に示す。高分子ゲル電解質同様ホウ素含有の高分子固体電解質の検討においても、イオン伝導に与える高分子骨格の影響を無視できるリファレンス電解質を作製した。いずれもリチウム塩とポリマー中の酸素の比 $[Li]/[O]$ を 0.04 と固定した。またリチウム塩とホウ素の比 $[LiX]/[B]$ を 0 (リファレンス) から 1、2、3、4、5 の高分子固体電解質を作製した。



Scheme 2-5-1 Preparation of solid polymer electrolytes

赤外分光法とゲル分率

高分子固体電解質の重合前と重合後における IR (ATR 法) の測定を行った。リチウム塩を含まない高分子膜を作製し、2 日間トルエンに浸漬させ、浸漬前後における重量比を算出することでゲル分率を求めた。

熱測定

作製した高分子固体電解質のガラス転移温度 (T_g) を DSC (Differential scanning calorimetry) により測定した。アルミ製簡易密閉サンプルパンに約 10 mg 採取し、示差走査熱量分析計 (SEIKO DSC-220C) を用いて測定した。測定は室温から -150°C まで冷却し 10 分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 200°C まで測定を行った。

イオン導電率

高分子固体電解質のイオン導電率は、厚さ 0.3 mm の膜を作成し、12.8 ϕ のポンチで打ち抜いたものをステンレス製の電極ではさみ密閉し、ヒューレットパッカード 4192A で 5 Hz から 13 MHz の周波数範囲にて 80°C から 10°C の温度域で測定を行った。

リチウムイオン輸率

複素インピーダンス法と直流分極法の併用によりリチウムイオン輸率を算出した。高分子固体電解質をリチウム電極ではさみ 60°C で 24 時間以上放置した。インピーダンスにより電極/電解質界面の抵抗を測定した。界面の安定を確認した後、印加電圧 10 mV を 8 時間加え、得られる電流値の計時変化を追跡した。測定終了直後に界面抵抗を測定し、(2-25) 式を適用することでリチウムイオン輸率を算出した。

2.5.3 結果と考察

ルイス酸モノマー重合の確認

IR 測定によって得られた重合前と重合後の IR 測定の結果を Fig. 2-5-2 示す。これは[B]/[Li]=1 の高分子固体電解質の例である。C=C の 1640 cm^{-1} 付近のピークが重合後に消滅しているのがわかる。またゲル分率の測定結果を Table 4-1 に示す。ゲル分率 F は(2-44) 式に従って算出した。

$$F = \frac{W_b - W_a}{W_b} \times 100 \quad (2-44)$$

ここで、 W_b 、 W_a はトルエン浸漬前後の重合体の重量である。本実験はリチウム塩を含んでいない高分子重合体を用いて行った。また、浸漬後の重量減少は未反応モノマーの溶出と考えている。 F の単位は%である。

ホウ酸エステルモノマーの組成比が増えるほど、若干ではあるがその値は低下していく傾向にある。光ラジカル重合を行っているが、発生したラジカルがビニル基ではなく 3 価ホウ素に取り込まれ重合の進行度が低下したためではないかと考えられる。

Table 2-5-1 Gel fraction of polymer electrolytes introducing CT monomer

[B]/[Li]	Gel fraction in polymer electrolytes (%)
0	99.6
1	99.4
2	97.4
4	95.1

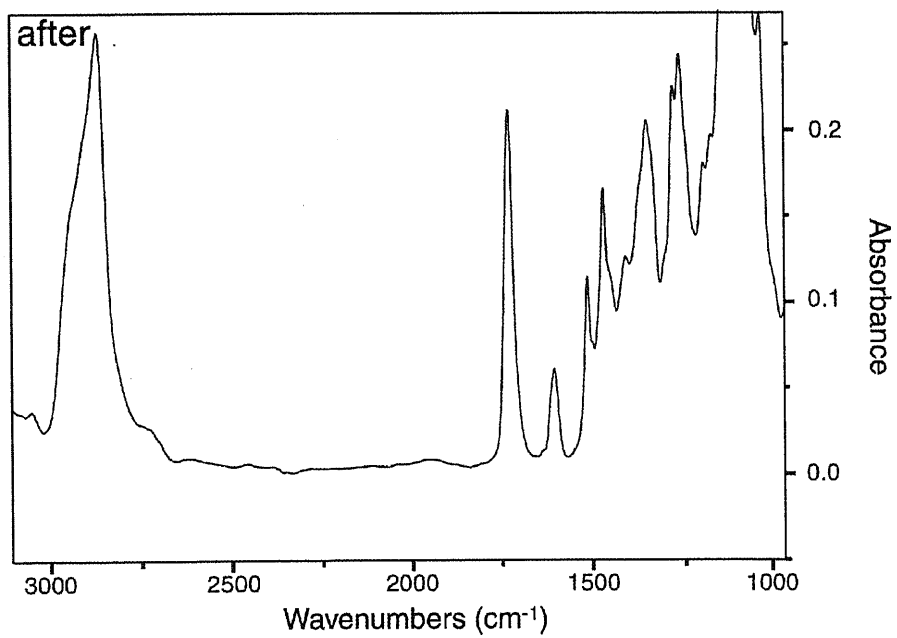
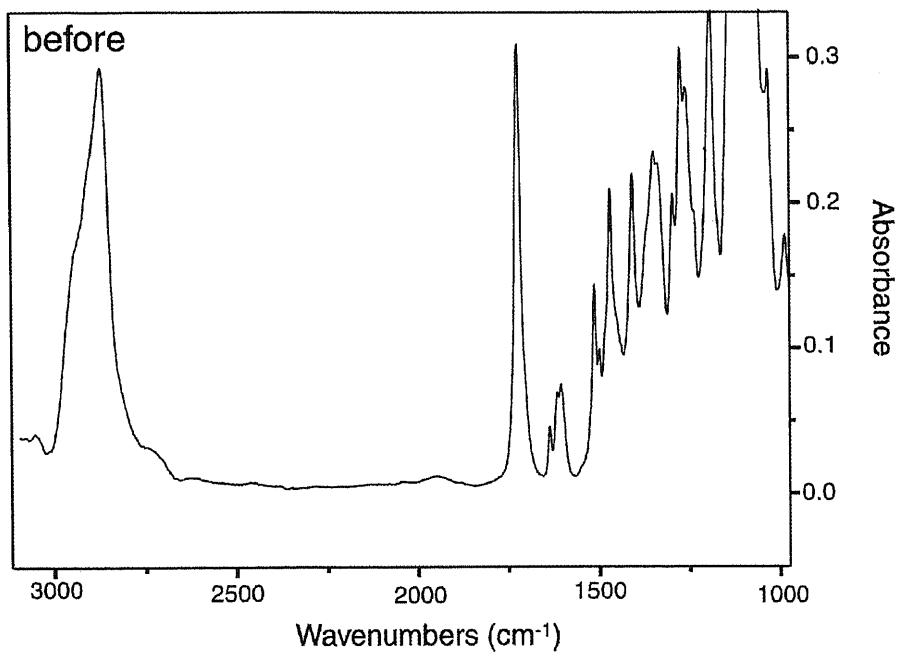


Fig. 2-5-2 IR spectra of before and after the polymerization.

ルイス酸サイトを導入したドライ系高分子固体電解質のイオン伝導性の評価

Fig. 2-5-3 にリファレンスモノマーの導電率を示す。Table 2-5-2 にはそれら電解質のガラス転移温度を示す。リチウム塩の解離性が大きくなるほどガラス転移温度が上昇していくのが分かるが、これはリチウムカチオンとポリエーテルの酸素が錯体を形成することで擬似的な架橋構造を呈しているためであると考えられる。それら高分子固体電解質中へ骨格を等しくした状態でホウ酸エステルを[B]/[LiX]=1 になるように導入したホウ素含有の高分子固体電解質の測定結果も同時に Fig. 2-5-3 に示す。溶液・ゲル系同様解離性の高い LiTFSI や CF₃SO₃Li の系ではホウ酸エステル導入により導電率の低下を招いた。一方 CF₃COOLi や LiCl の系ではホウ酸エステル導入により導電率は上昇するのが分かる。すべての系においてホウ酸エステル導入によりガラス転移温度の上昇をまねくため、溶液系同様 LiTFSI や CF₃SO₃Li の系ではイオン移動度の低下が、CF₃COOLi や LiCl の系ではキャリアイオン密度の増加が支配的に影響したことが考えられる。LiCl の系では[B]/[LiX]=0 のポリエーテル系では塩は完全に相溶しない高分子膜を形成しているが、ホウ酸エステルをリチウム塩と等モル量導入すると導電率が 2 桁上昇するのは非常に興味深い。

Table 2-5-2

Grass transision temperature of polymer electrolyte polymerizing RE monomer and Boron monomer

Li salt	[B]/[Li]	T _g (°C)
LiTFSI	0	-42.3
	1	-38.0
CF ₃ SO ₃ Li	0	-48.7
	1	-39.3
CF ₃ COOLi	0	-50.0
	1	-40.6
LiCl	0	-54.7
	1	-43.6

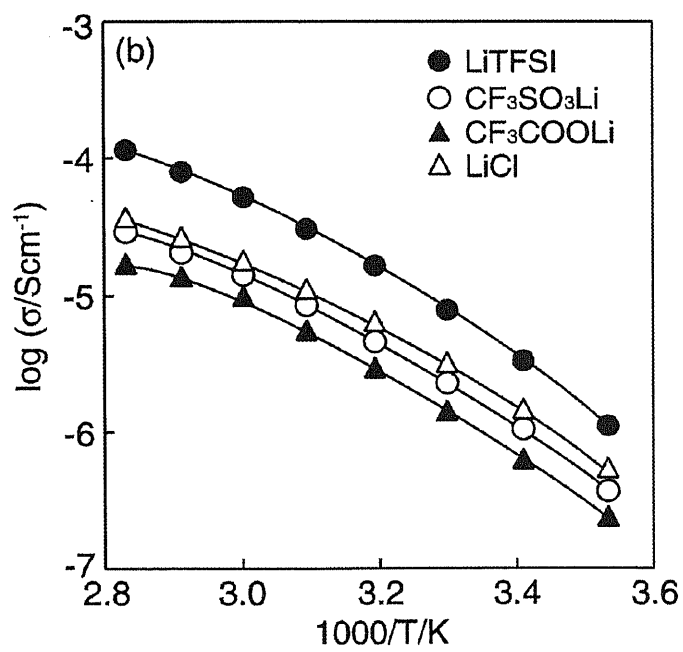
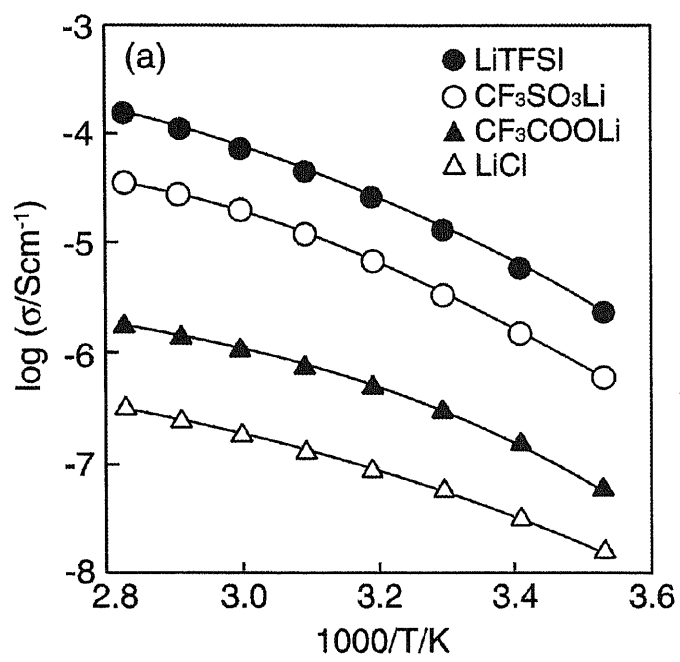


Fig. 2-5-3 Ionic conductivity of (a) reference polymer electrolytes ($[B]/[LiX]=0$) and (b) boron polymer electrolyte ($[B]/[LiX]=1$)

次に LiTFSI、CF₃COOLi、LiCl の系においてホウ素の導入比を変化させたときのイオン導電率の変化をそれぞれ Fig. 2-5-4、Fig. 2-5-5、Fig. 2-5-6 に示す。それぞれの組成比ごとのガラス転移温度も示す。いずれの系もホウ素の導入比を増加させていくとガラス転移温度の上昇が見られる。これは CT モノマー中に含まれるベンゼン環などの影響により系の運動性が低下したためであり、またホウ素とアニオンとによる相互作用が擬似的な架橋点を形成しているためと考えられる。

LiTFSI の系ではホウ素モノマーを導入すると導電率は低下していくことが分かる。特に低温領域においてはホウ素を導入していくにしたがって大きく導電率は低下していく。CF₃COOLi と LiCl の系では、高温域であるほどホウ素を導入するに従い導電率は上昇する傾向にある。一方低温域では、ホウ素を導入していくに従い導電率は低下していく傾向にある。これはホウ素を導入するほどガラス転移温度が上昇するため、低温域におけるポリマー鎖の運動性（イオン移動度）が低下したためであると考えられる。

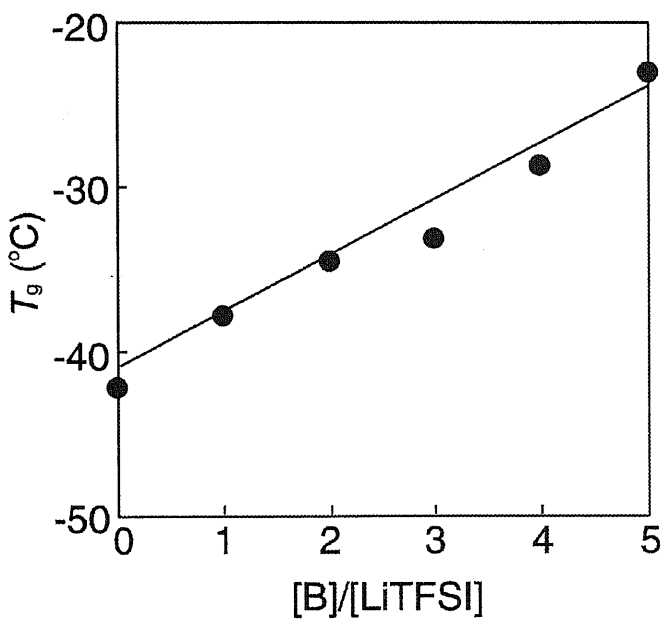
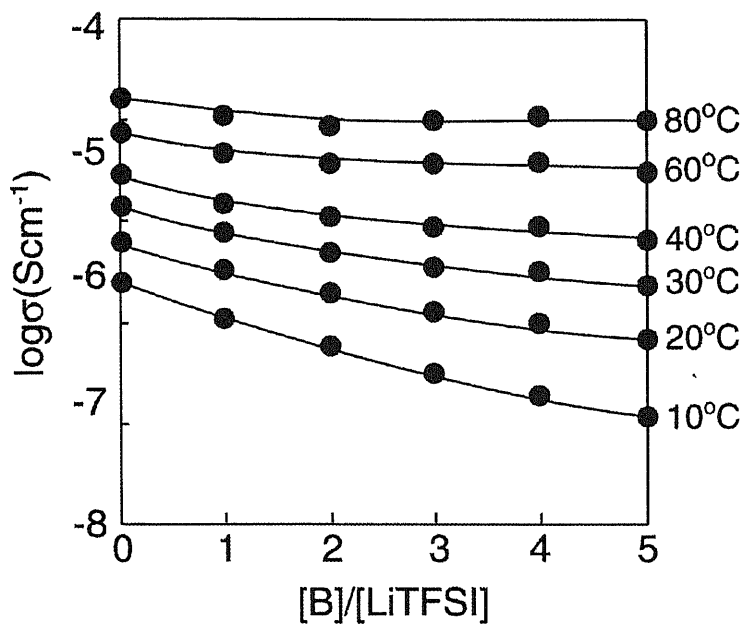


Fig. 2-5-4 Ionic conductivity and glass transition temperature as a function of $[\text{B}]/[\text{LiTFSI}]$.

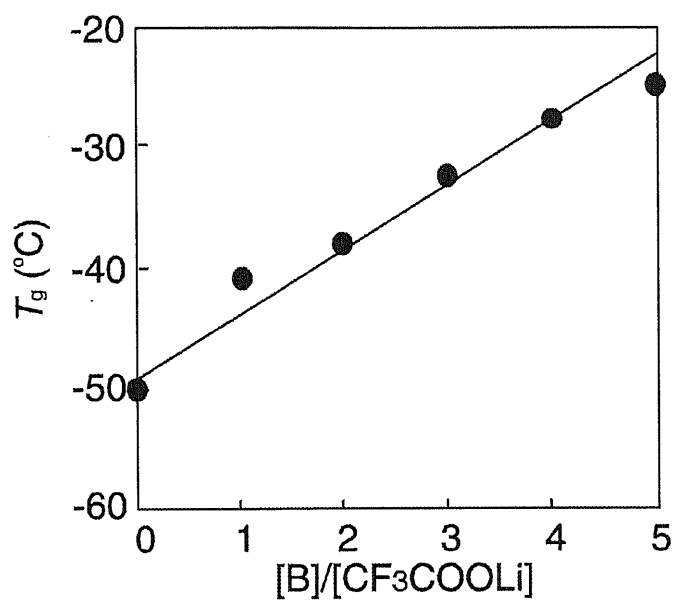
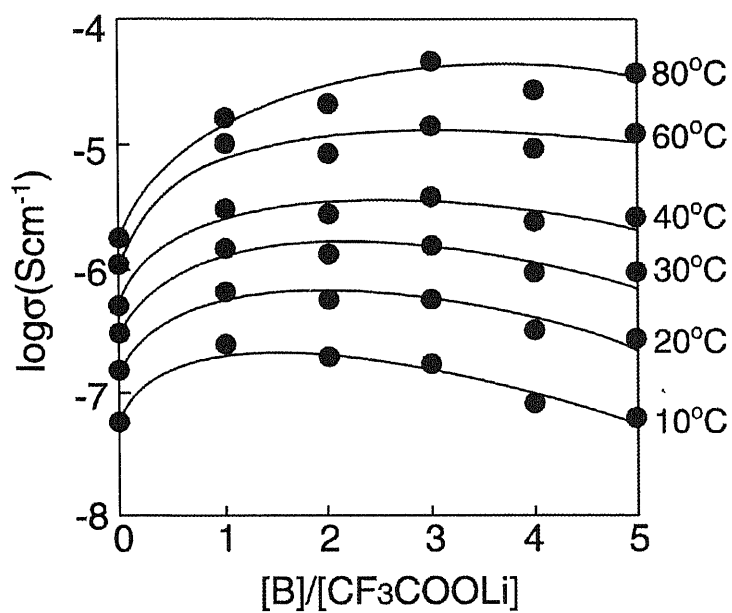


Fig. 2-5-5 Ionic conductivity and glass transition temperature as a function of $[B]/[\text{CF}_3\text{COOLi}]$.

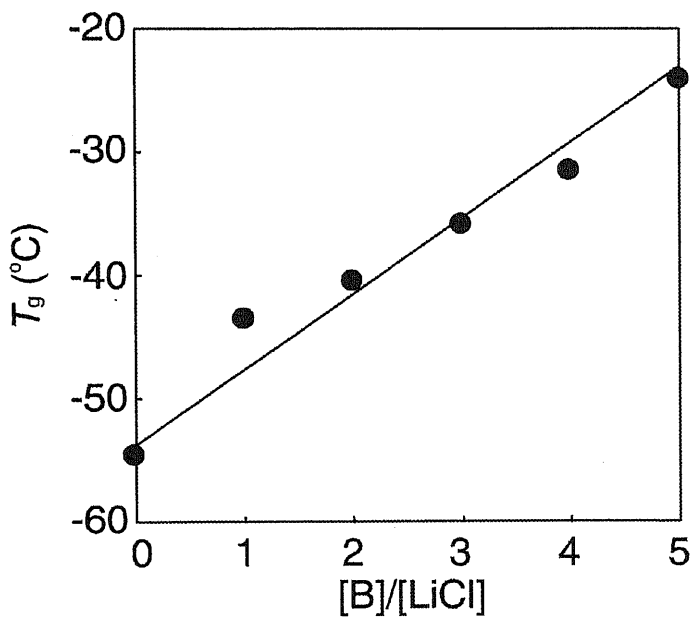
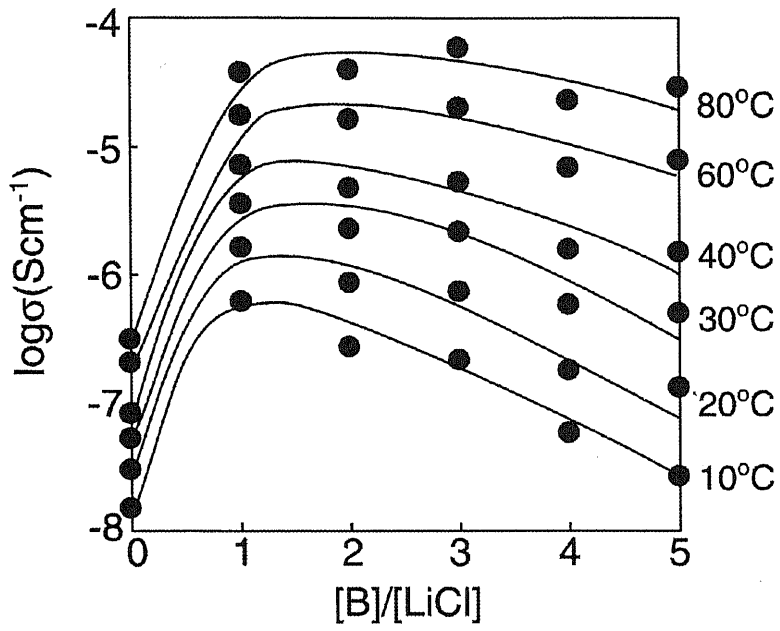


Fig. 2-5-6 Ionic conductivity and glass transition temperature as a function of $[\text{B}]/[\text{LiCl}]$.

これら導電率の変化をガラス転移温度で規格化した温度を用いて導電率を Fig. 2-5-7 と Fig. 2-5-8 に表示する。この解析は T_g/T の値が等しい二つの測定点は、ポリマーの運動性が等しいとする温度、すなわちイオン移動度が等しい点と見なす。そのため●（ホウ素ポリマー系）と○（RE ポリマー系）の導電率の違いはキャリアイオン密度の違いとすることができる。LiTFSI や $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ の系ではホウ素導入前後においてほぼ等しいカーブを描くことが分かった。このことから、ホウ素導入により LiTFSI のキャリアイオン密度は変化していないことが分かる。高分子中でも溶液系同様、導電率の低下は系の移動度の低下が支配的に影響したためであると言える。 CF_3COOLi と LiCl の系ではホウ素の導入により導電率は大きく上昇しているのがわかる。 CF_3COOLi の系では約 10 倍、 LiCl の系では約 100 倍のキャリアイオン密度の増加が示唆された。低誘電率媒体であるポリエーテル系高分子電解質において、塩の解離性を向上させるためにルイス酸を用いることは非常に有効であることが示された。

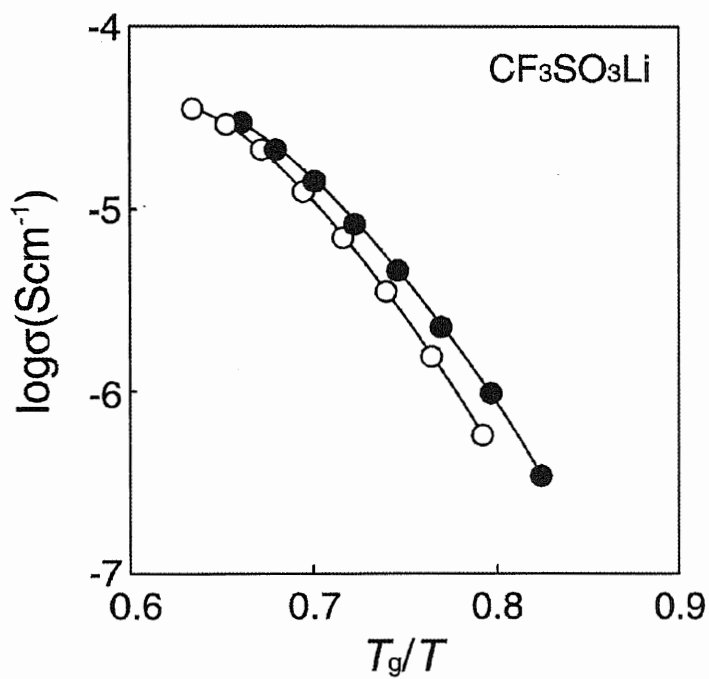
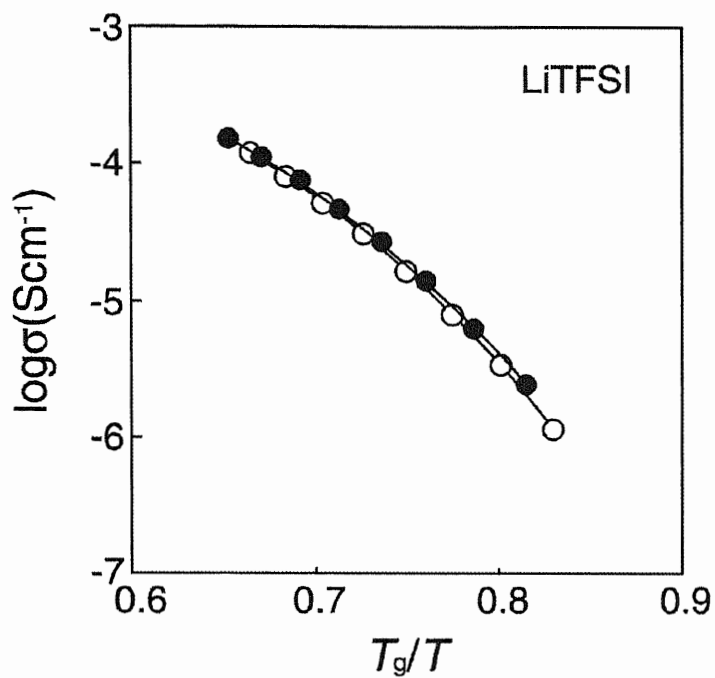


Fig. 2-5-7 T_g -scaled arrhenius plots of ionic conductivity for boron polymer electrolyte ($[\text{B}]/[\text{Li}]=1$; ●) and reference polymer electrolyte (○) containing high dissociable Li salts.

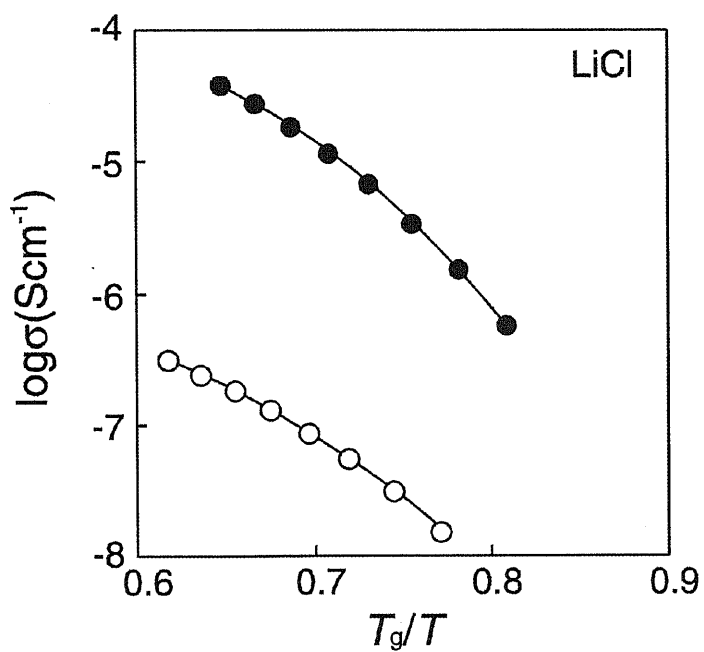
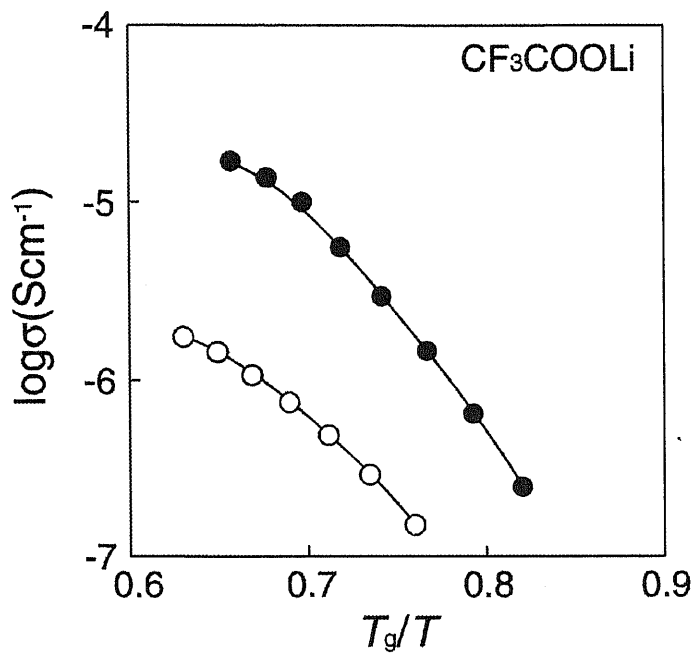


Fig. 2-5-8 T_g -scaled arrhenius plots of ionic conductivity for boron polymer electrolyte ([B]/[Li]=1; ●) and reference polymer electrolyte (○) containing low dissociable Li salts.

WLF 式によるイオン伝導挙動の解析

電解質のキャリア密度の増加をさらに示すために、それぞれの系を WLF 式を用いて T_g における導電率を解析した。繰り返し計算により算出された最適値を Table 2-5-3 に示す。ガラス転移温度は等しいイオン移動度点とみなせるためこの温度における導電率を比較することはキャリアイオン密度を比較できると考えられる。Fig. 2-5-9 に示すように、横軸にホウ素とリチウム塩の比をとると CF_3COOLi や LiCl の系ではホウ素モノマーを導入するにつれ導電率は上昇することがわかる。一方 LiTFSI の系では殆ど変化していないことが分かる。これら高分子固体電解質の 2 つの系における導電性の違いも、溶液系同様キャリアイオンの生成の違いに起因していることが示された。

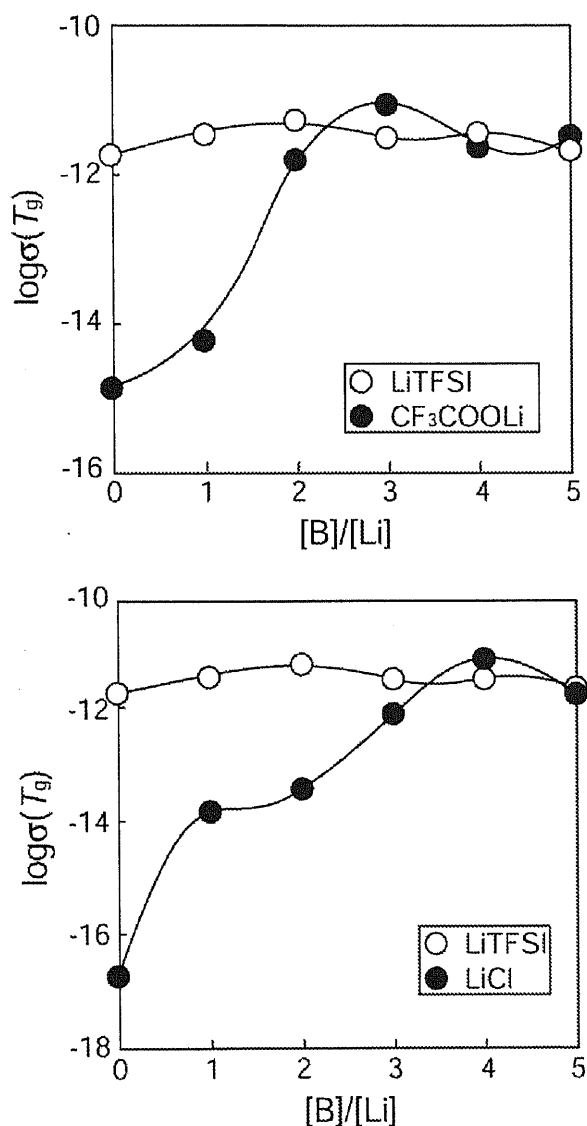


Fig. 2-5-9 Ionic conductivity at glass transition temperature estimated from WLF equation.

Table 2-5-3

WLF parameters for temperature dependence of ionic conductivity of boron polymer electrolytes

Li salt	B/Li	T_g/K	C_1	C_2/K	$\sigma(T_g)/S\text{cm}^{-1}$
LiTFSI	0	231	10.2	34.7	1.64×10^{-12}
	1	235	10.1	39.5	3.13×10^{-12}
	2	240	9.9	41.7	5.24×10^{-12}
	3	243	10.5	44.3	3.01×10^{-12}
	4	246	10.1	38.8	3.34×10^{-12}
	5	250	10.7	41.3	2.01×10^{-12}
CF ₃ COOLi	0	223	10.8	23.9	1.31×10^{-15}
	1	233	11.6	26.7	5.66×10^{-15}
	2	236	9.6	47.3	3.03×10^{-12}
	3	239	10.5	63.4	8.16×10^{-12}
	4	244	10.2	49.1	2.38×10^{-12}
	5	248	10.6	51.5	2.98×10^{-12}
LiCl	0	218	11.8	21.0	1.74×10^{-17}
	1	230	11.7	27.9	1.38×10^{-14}
	2	233	11.7	34.5	3.34×10^{-14}
	3	237	11.1	47.5	7.30×10^{-13}
	4	242	10.8	74.3	7.15×10^{-12}
	5	249	11.2	55.8	1.56×10^{-12}

リチウムイオン輸率

リチウムイオン輸率の測定結果を Table 2-5-4 に示す。60 °C におけるイオン導電率も示す。導電率が低くなるにつれて、カチオン輸率は大きくなる傾向にある。ここで、B/Li=1 におけるガラス転移温度規格における導電率について考える。(Fig. 2-5-7、Fig. 2-5-8) それぞれの T_g/T における導電率が等しい移動度における導電率と仮定すると、キャリアイオン密度の差異を反映することになる。ここで最も多く会合体が存在すると予想されるのは、CF₃COOLi の系である。また会合体の存在が最も少ないと予想されるのは LiTFSI の系である。このように考えると、リチウムカチオン輸率は、最も解離していると予測される LiTFSI の系で最も低く、最も会合体が存在する CF₃COOLi の系で高く算出されたことは、S. Lascaud らが示した理論に従った結果であるということが言える。

手法が異なるものの、溶液系とは異なり磁場勾配 NMR 法により求めた溶液系のカチオン輸率と比較して、実際にアニオン移動度が低下した効果が顕著に発現したといえるかもしれない。

カチオン選択的なイオン伝導の効果を検討する上で、多くの研究グループが直流法と複素インピーダンス法の併用によりカチオン輸率の算出を行っている。今後カチオンの選択的イオン伝導体の評価法として、電池作製をした際の充放電特性の評価が重要であると思われる。

Table 2-5-4 Cation transference number of reference polymer electrolytes and boron polymer electrolytes ([B]/[Li]=1)

	Conductivity (60°C)	t^+
LiTFSI-RE	7.21×10^{-5}	0.07
LiTFSI-CT	4.97×10^{-5}	0.12
CF ₃ SO ₃ Li-RE	2.03×10^{-5}	0.33
CF ₃ SO ₃ Li-CT	1.37×10^{-5}	0.40
CF ₃ COOLi-RE	1.05×10^{-6}	0.45
CF ₃ COOLi-CT	9.82×10^{-6}	0.49
LiCl-CT	1.80×10^{-5}	0.38

2.5.4 まとめ

高分子固体電解質にアニオンレセプターを導入した。電解質溶液同様、解離性の低い塩を含む系において、大きな導電率の上昇を確認できた。 T_g 規格による導電率や WLF 式の解析により、アニオンレセプターの導入はキャリアイオン密度の上昇を引き起こすことが示された。これは電解質溶液同様の傾向が高分子中でも得られたと考えられる。

直流法とインピーダンス法の併用によりカチオン輸率を求めた。PGSE-NMR により求めたホウ素モノマー添加後の電解質溶液のカチオン輸率は、添加前にくらべ上昇することはなかった。しかし、高分子固体電解質においては、測定法が異なるとはいえ LiTFSI/RE の系と比較するとすべて大きな値となった。塩の会合の問題も考えられるが、溶液系と比較すると、アニオンレセプターの固定化が、よりアニオンの移動度を低下させているのではないかと推測される。

今後は、実際にアニオンレセプター含有の電解質を用いたリチウム二次電池を作製することにより、従来のポリエーテル系電解質との比較を行うことが重要であると思われる。

2.5.5 参考文献

- [2-5-1] (a) A. Nishimoto, K. Agehara, N. Furuya, T. Watanabe, M. Watanabe, *Macromolecules*, **32**, 1541 (1999). (b) A. Nishimoto, M. Watanabe, Y. Ikeda, S. Kohjiya, *Electrochim. Acta*, **43**, 1177 (1998). (c) M. Watanabe, T. Endo, A. Nishimoto, K. Miura, M. Yanagida, *J. Power. Sources* **81-82**, 786 (1999).
- [2-5-2] (a) P. R. Sorensen and T. Jacobsen, *Solid State Ionics*, **9 & 10**, 1147 (1983). (b) A. Bouridah, F. Dalard, D. Deroo, M. Armand, *J. Appl. Electrochem.* **17**, 625 (1987).
- [2-5-3] (a) M. Armand, *Solid State Ionics*, **9&10**, 745 (1983). (b) M. Doyle, T. F. Fuller, J. Newman, *Electrochim. Acta*, **39**, 2073 (1994).
- [2-5-4] (a) 渡邊 正義, *新素材*, No.11, 32 (1996). (b) 緒方直哉他, *導電性高分子*, 講談社 (1993).
- [2-5-5] (a) Watanabe, S. Nagano, K. Sanui, N. Ogata, *Solid State Ionics*, **28-30**, 911 (1988). (b) J. Evance, C. A. Vincent, P. G. Bruce, *Polymer*, **28**, 2324 (1987).
- [2-5-6] Abraham, Z. Jiang, B. Carroll, *Chem. Mater.*, **9**, 1978 (1997).
- [2-5-7] M. Doyle, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 3465 (1995).
- [2-5-8] (a) J. F. Le Nest, H. Cheradame, A. Gandini, *Solid State Ionics*, **28-30**, 1032 (1988). (b) G. G.

Cameron, M. D. Ingram in J. R. MacCallum and C. A. Vincent (Eds.), *Polymer Electrolyte Reviews II*, Elsevier, London, pp. 157-189 (1989). (c) F. M. Gray, *Polymer Electrolytes*, Chap. 4, 104-135, The Royal Society of Chemistry (1999).

[2-5-9] P. G. Bruce, M. T. Hardgrave, C. A. Vincent, *J. Electroanal. Chem.*, **27-34**, 271 (1989).

[2-5-10] S. Lascaud, M. Perrier, M. Armand, J. Prud'homme, B. Kapfer, A. Vallee, M. Gauthier, *Electrochim. Acta*, **43**, 1407 (1998).

第3章

逆オパール型炭素材料の創製とそのキャラクタリゼーション

3.1 緒言

3.1.1 はじめに

近年のナノテクブームで自己組織化や微細加工技術を駆使した材料や、そのサイエンスが注目を集めている。その中で、シリカやスチレンからなる単分散球状微粒子のコロイド結晶（人工オパール）や、それを鋳型に用いて作製された逆オパール型の多孔質材料がフォトニック結晶材料の分野において活発に研究されている。一方、これらの材料は、微粒子の直径が小さくなるほど単体で表面積が大きくなる。Fig. 3-1-1 に直径 8 mm、厚さ 200 μm の逆オパール材料の表面積と鋳型微粒子の直径の関係を示す。鋳型微粒子の直径を小さくしていくにつれ、その表面積は鋳型の直径に対し反比例的に大きくなるのがわかる。この材料を電極として用いた場合、従来とは異なる単位体積あたり広い電極/電解質界面の形成が期待される。特に電解質が固体の場合、従来は電極と電解質の界面を形成させることが難しいとされてきた。逆オパール型電極の間隙で固体電解質を形成させた場合、迅速な電子移動反応が可能な固体電気化学系の実現も期待できる。

本研究ではオパール型コロイド結晶を鋳型用いて逆オパール型炭素電極を作製する。さらにこの材料を用いた電極 | 電解質界面の形成を行い、その電子移動反応挙動や電気二重層容量を検討する。

本章ではまず、様々なコロイド結晶の作製法や、それを鋳型に作製された逆オパール材料に関する最近の研究動向を述べる。次に、著者が創製した逆オパール材料炭素のキャラクターゼーションについて述べる。

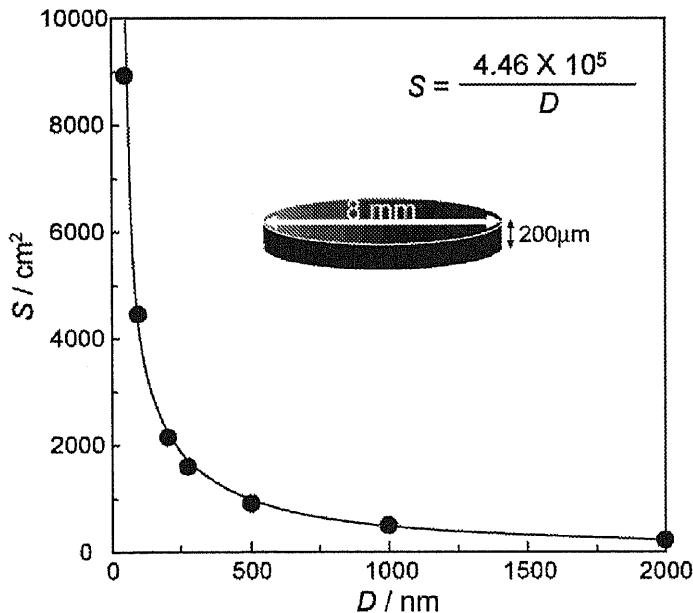


Fig. 3-1-1 Relationship between theoretical surface area of FCC-structural inverse opal material and diameter of template sphere.

3.1.2 様々なコロイド結晶（人工オパール）の作製法

天然のオパールは古くから装飾品として用いられており、人々はその虹色の輝きに魅了されてきた。オパールは数百ナノメートルオーダーのシリカ微粒子が周期的に配列することにより形成されている。オパール中での粒子間距離は、ちょうど可視光の波長スケールであるため、その周期構造により光が回折され色を呈する。オパールのような構造に由来する発色は構造色と呼ばれる。これは、自然界に多く見られ、玉虫やモルフォ蝶の色は構造色を呈している。

このような構造色は、近年フォトニック結晶との関連から注目を集め盛んに研究が行われてきている。フォトニック結晶とは誘電率（屈折率）が異なる複数の材料が周期的に配列した材料を指す。オパールの場合、シリカと空気の規則配列構造体ということになる。フォトニック結晶中では、ある波長の光の伝播が禁止される“フォトニックバンドギャップ”と呼ばれる領域がある。この特性を利用して、光導波路やレーザー発振、スーパープリズムなどへの応用が期待されている。

フォトニック結晶は1987年カリフォルニア大学の E. Yablonovitch とトロント大学の S. John によって提唱された³⁻¹。現在は、理論と実験の両面から盛んに研究が行われている研究領域となった。（実際のところ、フォトニック結晶と同じ概念を最初に提案したのは、1970年の東京大学の大高（現千葉大）の報告であった言われている³⁻²。彼は、電子のエネルギーバンドギャップが原子の周期構造に由来するように、電磁波の波長と同等の周期構造体はそのエネルギーバンドギャップを有することを E. Yablonovitch らよりも8年早く提唱している。）

本節では、上記のような背景の下報告されたシリカやポリスチレン微粒子を用いた様々な自己集積技術を紹介する。

移流集積法³⁻³

半世紀以上前から、単分散シリカ微粒子などを用いて、コロイド結晶の作製可能なことが知られていた。それまでの研究者は、コロイド結晶化した最終状態の顕微鏡観察は行っていたものの、その形成過程はどのようなものか検討されたことはなかった。永山らは、水平に置いた基板の上にコロイド懸濁液を展延させて規則構造結晶をの形成させ、世界で初めてその過程のその場観察を行った。その研究の中で、コロイド結晶の形成には粒子と粒子を引き付ける作用のある「横毛管力」と、粒子間の溶媒の蒸発により発生した粒子の対流が大きく支配していることを見出した。彼らは、（従来のコロイド結晶作製法も含まれるが、）そのような溶媒の蒸発と対流を利用したコロイド結晶作製法を「移流集積法」と名づけた。その後の研究で、垂直に浸した基盤においても、同様の考え方が成り立つことを示している(Fig.3-1-2)。永山らは移流集積法には、次の式が成り立つことを報告した。

$$(1-\varepsilon)h = \beta l \frac{j_e \phi}{v_c (1-\phi)} \quad (3-1)$$

$1-\varepsilon$ は空隙率（ ε は充填率）、 h は粒子膜の厚さ、 β は水の流れと粒子の流れの比、 j_e は水の蒸発速

度、 l は蒸発領域の幅、 v_c はメニスカスの移動速度、 ϕ は粒子懸濁液の体積分率を示す。充填率と粒子膜の厚さは反比例の関係である。すなわち、粒子膜が厚いと充填率が低く、薄いと充填率が高くなる。

Colvinらは、コロイド懸濁液の濃度を変化させることで、3次元コロイド結晶の層数をコントロールできることを見出した。この手法は、(3-1)式に当てはめると、 ϕ を変化させ h をコントロールしたことになる。

基盤を液面に対し斜めに配置することで、コロイド結晶の層数を大きくする報告もある。この原理を(3-1)式で説明すると、メニスカスの移動速度 v_c を低下させ、 h を大きくする原理である。このように、永山の提案した移流集積の理論は、近年のコロイド結晶作製技術に大きな影響を与えている。

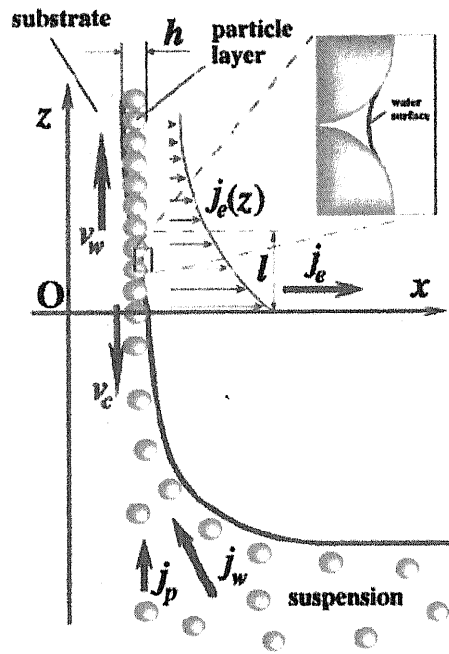


Fig. 3-1-2 Sketch of the particle and water fluxes in the vicinity of monolayer particle arrays growing on a substrate plate that is being withdrawn from a suspension. The inset shows the menisci shape between neighboring particles. Here, v_m is the substrate withdrawal rate, v_c is the array growth rate, j_w is the water influx, j_p is the respective particle influx, j_e is the water evaporation flux, and h is the thickness of the array. (A. S. Dimitrov *et al.*, *Langmuir* 12, 1303 (1996))

引き上げ法³⁻⁴

Guらは、単分散ポリスチレン微粒子の懸濁液に、基盤を垂直に浸し、1 $\mu\text{m}/\text{秒}$ 前後の速度でその基盤を引き上げる手法を提案した。懸濁液の濃度を濃くすればするほど、あるいは基盤を引き上げる速度を遅くすればするほど、コロイド結晶の層数を大きくできることを報告している。この懸濁液の濃度が薄くかつ引き上げ速度が速い場合には、なかなか基板上に集積しにくくなる。また、水の蒸発や対流の効果も若干影響することが考えられるため、湿度や温度の管理が重要である。この作製法は(3-1)式で解釈すると、引き上げ速度を変化させることは v_c を変化させることに相当する。

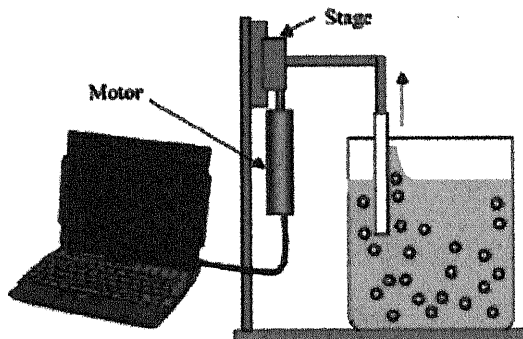


Fig. 3-1-3 Outline of the film fabrication technique. The dipping apparatus is an automation stage. The movement speed of the stage is precisely controlled by a computer. (Z. Z. Gu *et al.*, *Chem. Mater.* 14, 780 (2002))

毛管法³⁻⁵

毛管現象を利用した単分散球状微粒子配列は永山らにより報告されているが、目的の層数かつ大面積で作製可能な手法に発展させた報告もある。同じく Gu らは、Fig. 3-1-4 に示すように、 $2\ \mu\text{m}$ から $10\ \mu\text{m}$ の直径のシリカ微粒子をスペーサーとしてそれよりも小さな $180\ \text{nm}$ から $600\ \text{nm}$ のシリカ微粒子を毛管現象で2枚のガラスの間に集積したとの報告している。この手法は比較的クラックが少なく単結晶的なコロイド結晶の作製が可能であると著者らは述べている。さらに、ITO や FTO ガラス間でコロイド結晶を作製することで、コロイド結晶の間隙に液晶を満たし、電場でフォトニックバンドギャップを変化させるという検討も行っている。

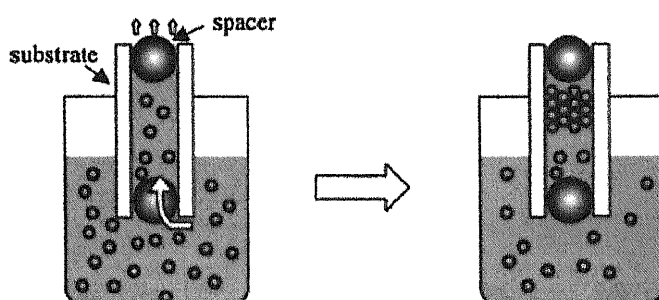


Fig. 3-1-4 Schematic outline of the experimental procedure for assembling monodispersed spheres between substrates (Z. Z. Gu *et al.*, *J. Appl. Phys.* 90, 2042 (2001))

電気泳動法³⁻⁶

Trau らは Fig. 3-1-5 に示すようなセルを用いて、プラスに帯電した微粒子を ITO ガラス電極からなるアノード上に、規則配列させる技術を報告している。さらに彼らは、真下からの顕微鏡観察によりその配列過程を観察している。実験だけでなく、配列していく際のメカニズムを理論式を用いて詳細な検討をしている。電気泳動させる際の電圧を変化させることで、微粒子の配列挙動が異なることも報告している。

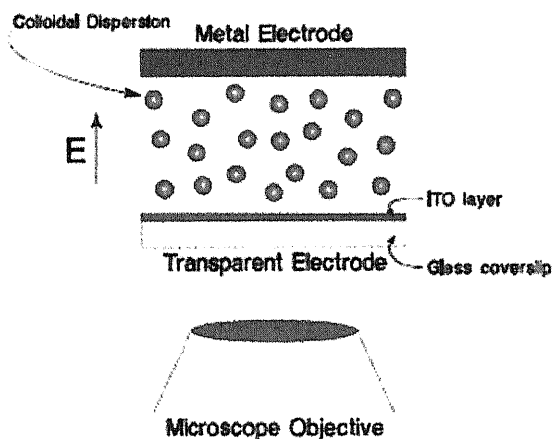


Fig. 3-1-5 Schematic outline of the experimental procedure for assembling monodispersed spheres between substrates. (M. Trau *et al.*, *Science*, 272, 706 (1996))

溶液流動法³⁻⁷

Fig. 3-1-6 に示すような装置を用いて、微粒子を配列させる技術の報告もある。シリンジから懸濁液を注入すると同時に、と定常的な窒素ガスの封入がポイントである。これまでの報告同様、このコロイド結晶もガラスに対して面心立方格子の 111 面を呈して配列する。超音波処理を施すことで、乱れた構造の規則性を高めることが可能である。微粒子は溶媒の流れによって下部のほうから FCC 構造を形成する。この微粒子が規則配列は、溶媒が無くなったと同時に物理的に接触して配列する。微粒子間の静電的な反発や毛管力は働いておらず、様々な種類の微粒子でこの作製法が有効である。

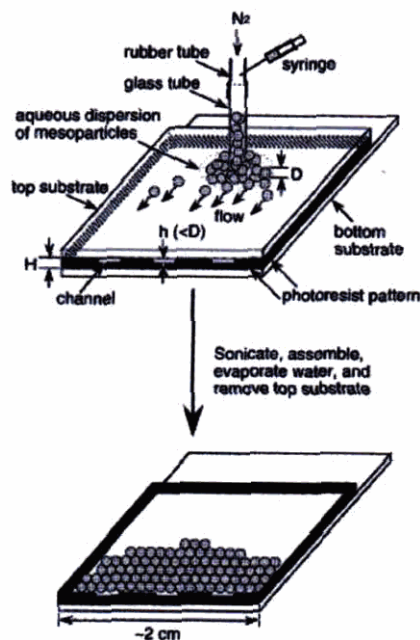


Fig. 3-1-6 Schematic outline of the experimental procedure that was used to assemble monodispersed spherical particles into crystalline lattices. (S. H. Park *et al.*, *Langmuir*, 15, 266 (1999))

スピコート法³⁻⁸

3次元コロイド結晶の作製法において、①高い規則構造、②作製時間の短縮、③厚みのコントロールを同時に実現することは、今後応用展開していく上で非常に重要である。そのような中、McFarland らは、シリコン基盤上にて、粘性の高いマクロモノマーとシリカ微粒子の混合液をスピコートしマクロモノマーを光重合した (Fig. 3-1-7)。これにより作製されたシリコン基板上的シリカ/ポリマー複合体は、シリカ：ポリマーの体積比が 0.523 : 0.477 の規則構造をもつ。有機溶剤に浸すとシリカオパールが作製され、フッ酸水溶液に浸すと逆オパールポリマーが作製可能となる。作製時間は数分であり、出来上がったオパールまたは逆オパール材料は広範囲で欠陥が殆どないという。回転数や回転時間を調節することにより複合体の厚みを調節することも可能である。

また、フォトリソグラフィの技術をもちいて、この材料の表面にて 10 μm 程度の微細加工を行っている。この材料はシリカの直径に対応した光バンドギャップも有しているため、このような技術は、

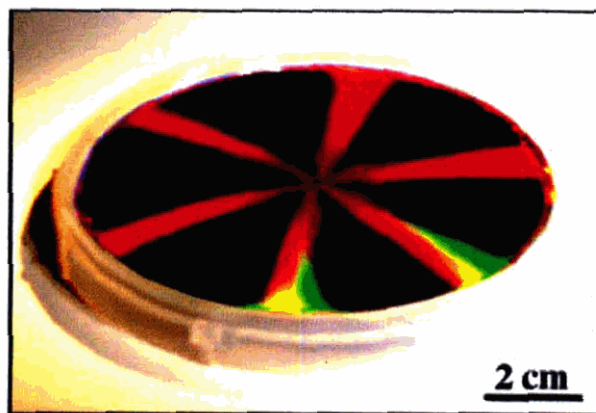


Fig. 3-1-7 Photograph of a 3D ordered nanocomposite film on a 4-inch silicon wafer illuminated with white light. The sample is made from 325 nm diameter colloidal spheres and spin-coated at 600 rpm for 120 s. (P. Jiang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 13778 (2004))

3次元フォトニック結晶を用いた光導波路としての応用も期待できる。この画期的なコロイド結晶作製の技術の今後の展開が楽しみである。

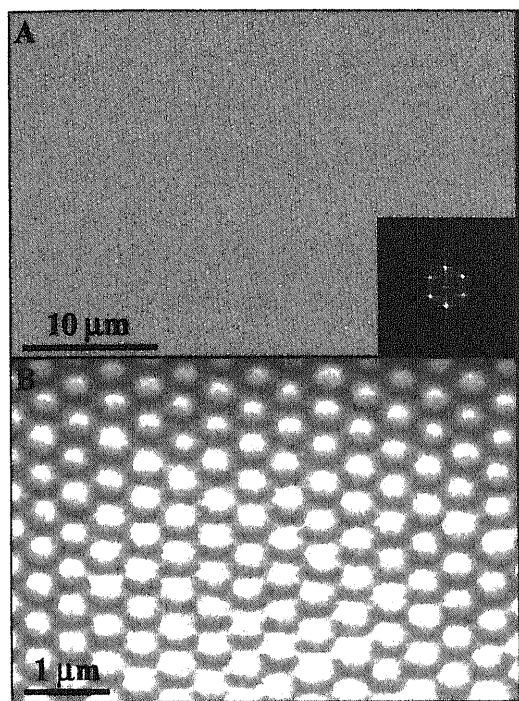


Fig. 3-1-8 Typical scanning electron microscope (SEM) images of a spincoated colloidal crystal-polymer nanocomposite film. (P. Jiang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 13778 (2004))

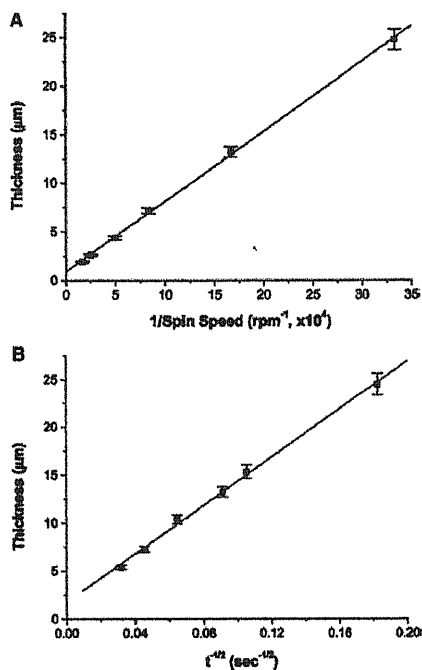


Fig. 3-1-9 Precise control of the crystal thickness. (A) Linear relationship of the crystal thickness vs. the inverse of the spin speed at constant coating time, 120 s (B) Film thickness vs. the inverse of the square root of spin time at constant spin speed, 600 rpm. 325 nm diameter colloids are used for all cases. (P. Jiang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 13778 (2004))

3.1.3 逆オパール材料

前節で述べたコロイド結晶（オパール）に対して、それを鋳型に用いて作製した構造体は逆オパール(Inverse Opal)と呼ばれている。特にこの逆オパール材料は、フォトニック結晶作製の研究に注目が集まるにつれて1990年代後半から盛んに報告されている^{3-9~3-13}。これまでに報告された逆オパール材料は、無機酸化物、導電性高分子、高分子ゲル、液晶、金属、炭素など、多岐にわたっている。逆オパール材料は鋳型の間隙で目的の材料を作製し、次にその鋳型を除去する方法で合成される。目的物を鋳型の間隙で合成する手法にはゾル-ゲル法や電気化学法など様々な手法が報告されている。そのような中、最近の逆オパール材料に関する研究は、材料合成からシステムへの応用に流れつつある。以下に、著者が注目する最近のトピックを述べる。

逆オパール材料の電界重合メカニズム³⁻¹⁰

逆オパール材料を電氣的に制御しながら合成できれば、様々な応用への可能性が広がると考

えられる。柳田らのグループは、電気化学的に逆オパール型導電性高分子やニッケルを作製し、その作製過程を電流応答の変化として詳細に調べている。Fig. 3-1-9 に 238 nm のシリカコロイド結晶を鋳型にピロールを電界重合させた際の電流-時間曲線の結果を示す。電位を大きくする（反応速度を上げる）につれて電流の極小値がより小さな時間領域に現れる。極小値以上の時間帯には、鋳型の上面に電解重合されたバルクのポリピロールであることから、この極小値を知ることで、逆オパール材料の膜圧を電気化学的に制御可能であることを示している。また、より低い電位で重合させることで、より緻密な逆オパール型ポリピロールの作製が可能なのも報告している。

Fig. 3-1-10 は、252 nm のスチレンオパールを鋳型としてある一定電位でニッケルを電析させた際の電流 - 時間曲線の結果を示す。周期的に電流値は極大を持つことがわかる。対応する逆オパール型ニッケルの SEM 写真からもわかるように、この極大値の数とオパールの層数が一致することがわかった。

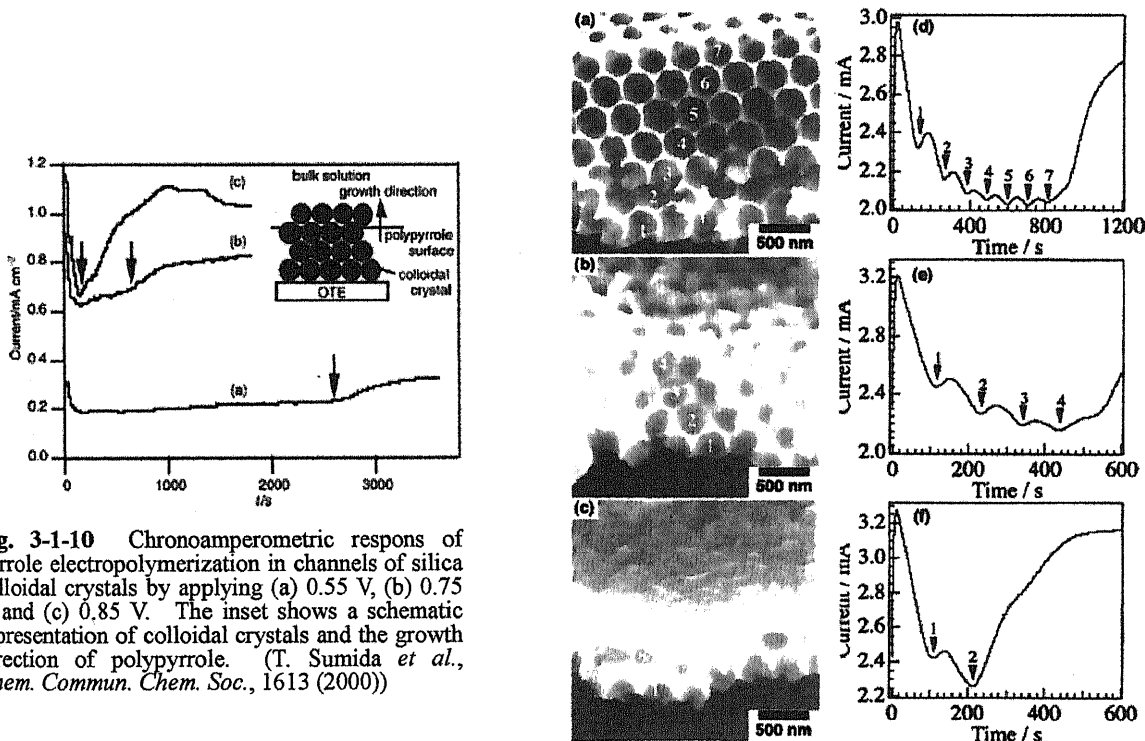


Fig. 3-1-10 Chronoamperometric respons of pyrrole electropolymerization in channels of silica colloidal crystals by applying (a) 0.55 V, (b) 0.75 V and (c) 0.85 V. The inset shows a schematic representation of colloidal crystals and the growth direction of polypyrrole. (T. Sumida *et al.*, *Chem. Commun. Chem. Soc.*, 1613 (2000))

Figure 10. SEM images of macroporous Ni made from the 368 nm templates with the (a) 7 layers, (b) 4 layers, and (c) 2 layers of PS spheres and the corresponding *I-t* curves for the potentiostatic Ni growth at -0.9 V (vs. Ag/AgCl) using the (d) 7 layers, (e) 4 layers and (f) 2 layers.

Fig. 3-1-11 SEM images of macroporous Ni made from the 368 nm templates with the (a) 7 layers, (b) 4 layers, and (c) 2 layers of PS spheres and the corresponding *I-t* curves for the potentiostatic Ni growth at -0.9 V (vs. Ag/AgCl) using the (d) 7 layers (e) 4 layers and (f) 2 layers. (T Sumida *et al.*, *Langmuir*, 18, 3886 (2002))

逆オパール型導電性高分子のバイオセンサーへの応用³⁻¹¹

Caruso らは、逆オパール型ポリピロール中に酵素(クレチアニンジイミナーゼ)をドーブし、クレチアニンを検出するバイオセンサーへの応用を報告した。同様の条件で酵素をドーブしたポリピロール bulk 電極に比べて、より大きな感度を有することが確認された(Fig. 3-1-11)。このように逆オパール電極と酵素を複合化することで、生体分子の反応が促進されることは非常に興味深い。マクロ孔(鑄型を反映した孔)の大きさを小さくするだけでなく、それぞれの基質に見合った最適な大きさに調製することで、より感度の高い酵素反応を促進できると思われる。

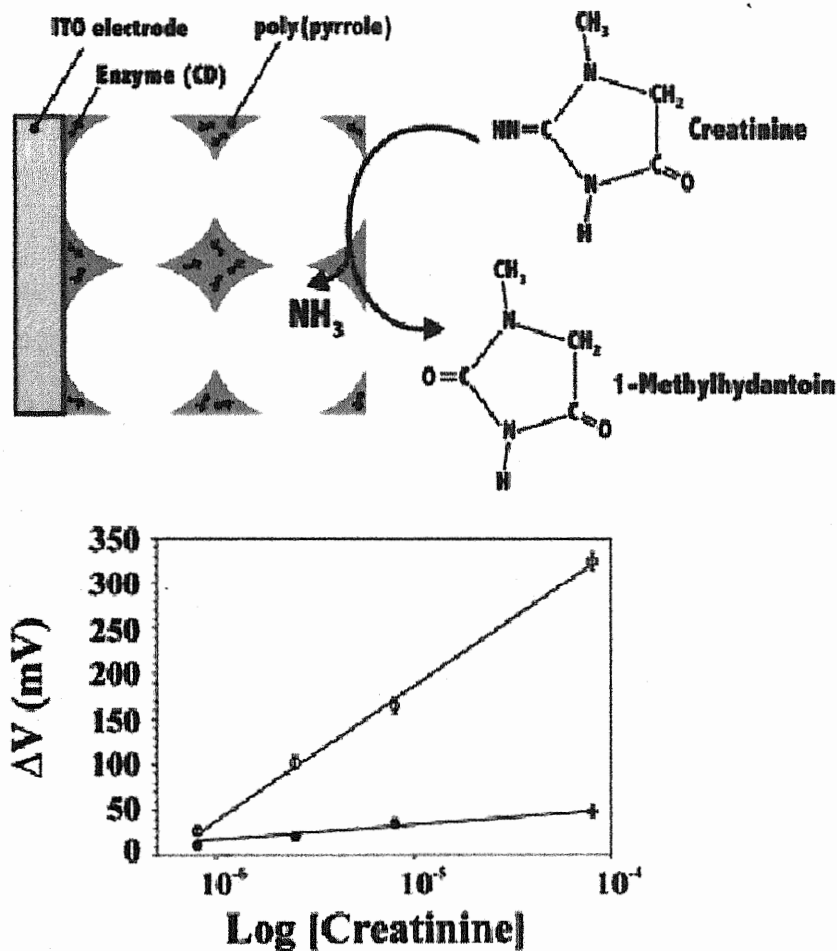


Fig. 3-1-12 Schematic drawing of the sensing operation of the creatinine (CD)-doped Ppy inverse opal exposed to a buffered creatinine solution. As the CD penetrates into the matrix, its conversion into ammonia and 1-methylhydantoin occurs triggering a change of potentiometric calibration curves, it was found that a CD-doped Ppy inverse opal systems is much more sensitive (open symbols) than a non-macroporous test film (close symbols) ca. 0.8 mm thick prepared under the same conditions on bare electrode. (T Cassagneau *et al.*, *Adv. Mater.*, 14, 1837 (2002))

構造色ゲル³⁻¹²

竹岡らは、Poly-N-isopropylacrylamide (PNIPA)系ハイドロゲルを逆オパール型にすることにより、従来のゲルに比べ高速に膨潤・収縮を行うことを見出した。また構造色の変化からゲル中の相互作用を検討している。例えば、構造色ゲル内にクラウンエーテルを導入することで、特定イオン濃度に由来する膨潤度の変化を構造色で検出した。また、グルコースと錯体を形成するホウ酸エステル基を逆オパール型ゲルに導入することで、グルコースの濃度に応じて色も変化することも報告している。最近では、Belousov-Zhabotinsky 反応を逆オパール型ゲルで起こすことで構造色を周期的に変化させることにも成功している。著者の所属する研究室の助手でもあった竹岡氏のこれら一連の研究は、本研究を立ち上げるきっかけの一つになったことをここに記す。

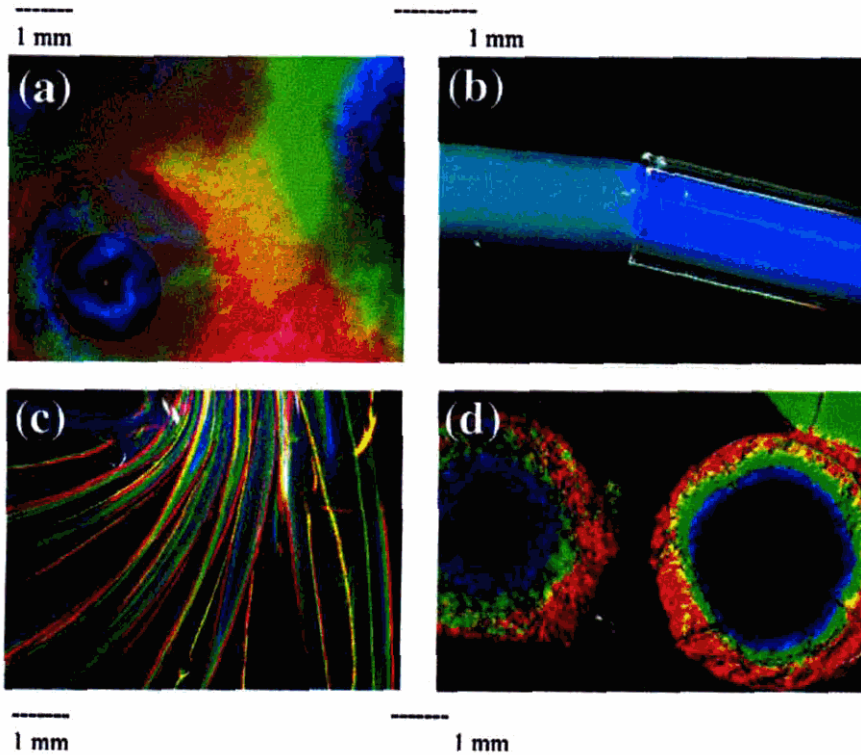


Fig. 3-1-13 Photographs showing gels that display heterochromatic structural color. The gels in parts a-c are composed of a non-closest packing colloidal crystal and a polyacrylamide network. The gels in part d are porous acrylamide-derivative hydrogels that are prepared using a closest packing colloidal crystal as a template.² (a) Because air bubbles, foamed during gelation, disrupt a crystal structure, the polycrystalline structure is immobilized in a gel; the gel obtained reveals multicolors. (b) A cylindrical gel is removed from a micropipet. Because this gel becomes bigger than its original size, the structural color changes. (c) A thin gel membrane is folded in the manner of an accordion. Because the membrane is curved, the variation in color arises on the gel membrane. (d) A thermosensitive porous gel exhibits multicolors on the way toward another equilibrium state, after an abrupt change in the temperature. (Y. Takeoka, M. Watanabe, *Langmuir*, **19**, 9554 (2003))

エネルギー変換デバイスへの応用³⁻¹³

逆オパール材料の電気化学エネルギー変換デバイスへの応用も近年、いくつか報告されて始めてきている。Sakamotoらは、逆オパール型 SnO₂ を作製し、リチウム系電解液中での充電・放電挙動を確認した。また吉野らは、フェノール樹脂由来の逆オパール型炭素材料を用いてリチウムイオンの吸蔵・放出挙動を検討している。Chaiらのグループはフェノール樹脂由来の逆オパール型炭素材料を作製し、その粉末に対し Pt-Ru 触媒を担持させた。その DMFC の発電特性は、従来広く使われている、Pt-Ru 担持カーボンに比べ大きくなることがわかった。また、鋳型となるシリカ微粒子の直径を小さくするにつれて、より大きな発電特性を示すこともわかった (Fig. 3-1-14)。

しかしながら、これらの研究は、作製した逆オパール材料を粉砕し、バインダーを用いることで電極を形成している。すなわち、本研究ではこれらの報告とは異なり、逆オパール材料をそのまま電極に利用することを試みたものである。バインダーや導電助剤を用いない電極システムの実現を目指した。次節では、本研究で作製した逆オパール炭素材料の作製法と、そのキャラクタリゼーションについて述べる。

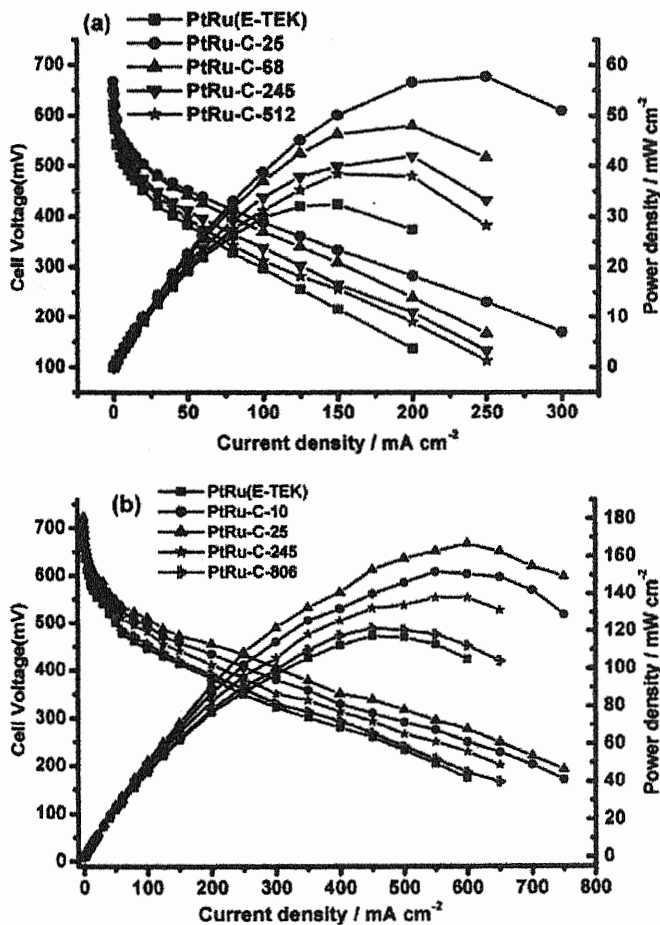


Fig. 3-1-14 Voltage and power density response of porous carbon supported Pt50/Ru50 alloy catalysis as compared to that of E-TEK catalyst in direct methanol fuel cell. The DMFCs were operated (a) at 30 °C and (b) at 70 °C. Anode: supported Pt-Ru alloy catalyst (3.0 mg/cm²). Cathode: Johnson Matther Pt black (5.0 mg/cm²). (J. S. Yu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 9382 (2002))

3.2 実験

3.2.1 逆オパール型炭素材料の作製

鑄型となるシリカコロイド結晶は 1 μm 、500 nm、280 nm、100 nm の単分散シリカ微粒子（シーホスターKE100、50、30、10、日本触媒製）の水分散液を用いて行った。体積分率が 74 % とした場合に直径 3.5 cm、厚さ 200 μm となるようにシリカ微粒子の調整を行った。量りとした重量は、シリカコロイド微粒子の真比重 2.0 を考慮してそれぞれ 0.2846 g とした。また平均粒径 50 nm のシリカ懸濁液は 20.5 wt% の市販の懸濁液（スノーテックス OL、平均粒径；50~40 nm、日産化学工業製）をシリカ成分が 0.2846 g になるように量り取り、さらに水を加えることで調整した。1 μm 、500 nm、280 nm、100 nm のシリカ微粒子を含む懸濁液はセルロースからなる細孔径 100 nm のまたはメンブレンフィルター（アドバンテック製）により吸引濾過することで、厚さ約 200 μm のコロイド結晶薄膜を得た（Fig. 3-2-1）。50 nm のシリカ微粒子を含む懸濁液の場合はニトロセルロースからなる 25 nm のメンブレンフィルター（ミリポア社製）を用いて吸引濾過を行った。吸引濾過を行う前に、懸濁液を十分に超音波処理を行い、粒塊をなくす作業を行った。この作業によりシリカ薄膜の強度が上昇し、出来上がる逆オパール型炭素薄膜の強度の向上にもつながることがわかった。吸引濾過の終わったシリカ薄膜は 1100 $^{\circ}\text{C}$ において 1 時間焼結し自己支持性を高めた。この方法は溶媒の流れを利用した結晶作製法であるが、流速が速いために蒸発による移流集積法に比べ規則性は低いといえる。シリカコロイド結晶作製のために様々な手法を検討してきた結果、本研究ではコロイド結晶の膜厚、（見かけの）面積の制御が可能な、吸引濾過法を採用した。大まかな逆オパール炭素の作製法を Fig. 3-2-2 に示す。

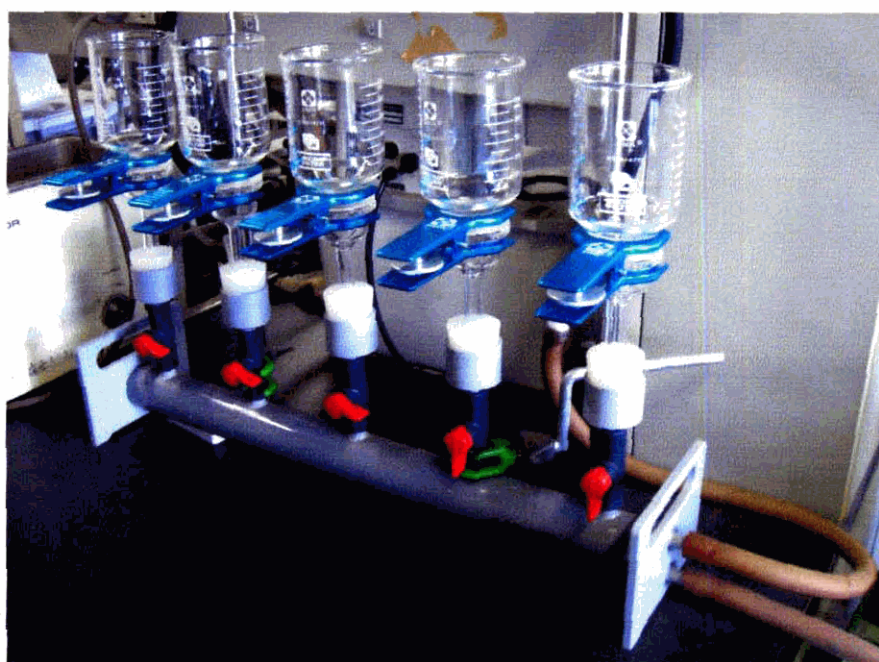


Fig. 3-2-1 Photograph of instrument for filtration of silica colloidal suspension.

次に、フルフリルアルコール 5.00 g とシュウ酸 6 水和物 0.05 g からなるモノマー溶液をコロイド結晶に流し込んだ (Fig. 3-2-3 (a))。鋳型の上に樹脂が覆うことを防ぐためにコロイド結晶の上に染み出た余分なモノマー溶液をキムワイプで拭き取った。90 °C で 3 日静置し、フルフリルアルコール樹脂/シリカ複合体を得た。100 °C で 1 時間保った後、昇温速度は 5 °C /min で 1000 °C まで到達させた。この複合体をアルゴン雰囲気中にて 1000 °C で 1 時間焼成した。完成したシリカ/炭素複合体を 46 % の HF 水溶液にて 1 日浸漬し、水とエタノールで十分に洗い、pH が 7 になるのを確認した後逆オパール型炭素薄膜を得た。エッチングの際に炭素薄膜のマクロ構造が崩れることが多いため、最終的に得られる炭素薄膜の大きさは 2 cm 角程の大きさになる。Fig. 3-2-3 の(b)や(c)に示すような前駆体でも逆オパール炭素の作製を行ったが、作製の簡便さや過去の電気化学特性に関する知見から(a)を選択するに至った。

各種測定を行う前には、作製した逆オパール型炭素材料はガラスチューブオーブンを使い約 100 °C で乾燥させた。しかし 50 nm のシリカを鋳型に作製した炭素は、そのような条件で急激に過熱乾燥すると炭素骨格の急激な構造収縮によりマクロな構造が変化してしまう。そのため、一晚室温でテフロンシートの上で軽く乾燥させた後に、加熱真空乾燥をすることで、マクロ構造の変化を防ぐことができた。

作製した逆オパール炭素は、鋳型の粒径に由来して、1 $\mu\text{m-C}$ 、500 nm-C、280 nm-C、100 nm-C、50 nm-C という略称で記す。

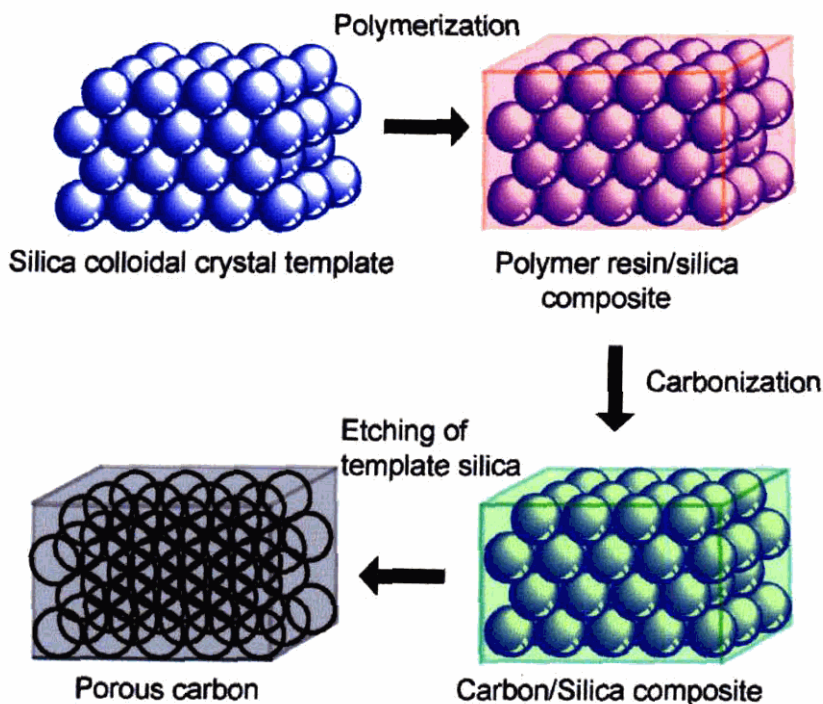
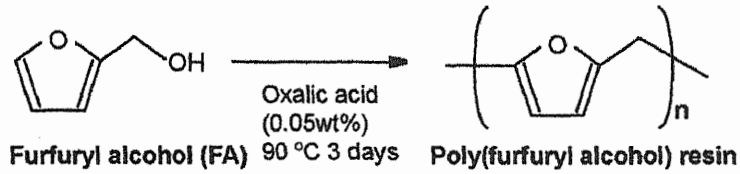
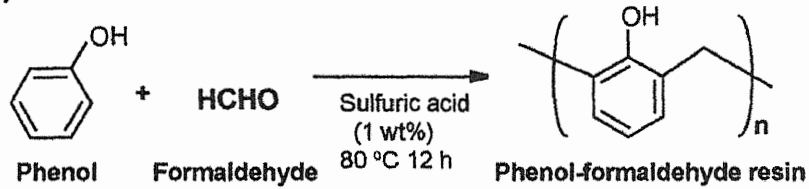


Fig. 3-2-2 Preparation procedure for inverse opal carbon synthesized by using silica colloidal crystal template.

(a) Polyfurfurylalcohol



(b) Phenol resin



(c) Styrene-co-Divinylbenzene-polymer

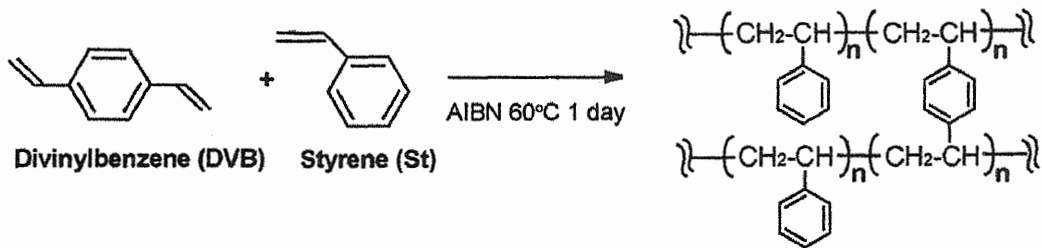


Fig. 3-2-3 Various polymer precursors for preparation of hard carbons.

3.2.2 逆オパール型炭素材料のキャラクタリゼーション

走査型電子顕微鏡 (SEM、FE-SEM)

1 μm から 280 nm の鋳型微粒子やそれを鋳型に作製した炭素材料またはその他の電極材料は走査型電子顕微鏡 (日立ハイテクノロジーズ社製、S-2000) を用いて観察を行った。測定を行う前に、Pt-Pd によるスパッタリングを十分に行い (15 mA で 120 秒) サンプルの導電性を高めた。100 nm から 50 nm の鋳型微粒子とそれを鋳型に用いて作製した炭素材料は超高分解能電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM、日立ハイテクノロジーズ社製、S-5000) を用いて観察を行った。

反射スペクトル測定

反射スペクトルは、Ocean-Optics USB2000 で測定した。測定したサンプルは、鋳型である 280 nm コロイド結晶、シリカ/樹脂複合体、シリカ/炭素複合体、逆オパール型炭素材料である。いずれも、280 nm シリカ微粒子を鋳型に作製したものである。

X線回折測定 (XRD)

逆オパール型炭素材料の XRD は、MX-Labo 粉末 X 線回折装置 (MAC Science 製) を用いて行った。X 線源は $\text{CuK}\alpha 1$ であり、その波長は 1.5405 Å である。印加電圧は 40 kV、走査速度は $2.0^\circ/\text{min}$ 、走査ステップは 0.04° とした。逆オパール炭素材料と同様の条件で作製し、粉砕した炭素粉末 (Bulk-C) についても同様の測定を行いその違いを検討した。

元素分析測定

1 μm から 280 nm の鋳型微粒子やそれを鋳型に作製した炭素材料の元素分析は、Vario ELIII (Elemental 製) で行った。

赤外分光測定 (IR)

炭素材料の IR 測定は、AVATAR 360 (Nicolet 製) を用いて KBr 法で行った。炭素は黒色であるため透過性が低いため、測定チャートのベースライン補正を行って官能基の帰属を行った。

導電率測定

逆オパール炭素電極の導電率はその形状の不規則性から、測定するのが困難であった。そのため、同様の条件で作製した炭素片の測定を 4 端子法で測定することで、作製した逆オパール材料の導電性を検討した。30 mm \times 40 mm \times 1 mm の側面に金線を銀ペーストで接着し、ポテンシオスタット (北斗電工製) を用いて、様々な電流を流し、その際の電位差を測定することで、オームの法則に従い目的の炭素材料の抵抗率を求めた。

窒素吸着測定

逆オパール炭素材料の細孔構造に関する情報を得るために、BELSORP-mini2 (日本ベル製) で窒素吸着測定を行った。得られた吸脱着等温線より、BET 比表面積、BJH 法による細孔径分布、 t 法による、マイクロ孔、メソ孔、マクロ孔の分布割合についても検討した。

3.3 結果と考察

3.3.1 SEM 観察

作製したシリカコロイド結晶のデジタルカメラ写真と SEM 写真を Fig. 3-3-1 に示す。直径 3.5 cm のシリカコロイド結晶が形成できた。この写真は 280 nm のシリカ微粒子を用いて作製したものを示しているが、薄い構造色を示している。これは、フォトニック結晶構造に特有の性質である。Fig. 3-3-1 の写真はそれぞれ膜面上方から観察したものである。狭い領域では、規則構造を確認できるが、広い範囲で観察すると単結晶構造とは言いがたく、欠陥が存在したり、多結晶的ないくつかのドメインを形成していることが確認できる。これは、吸引濾過法の水の速い流れに由来するものである。例えば、時間をかけてゆっくりと水を蒸発させながら作製していくと、より構造規則性の高いコロイド結晶ができるであろうと思われる。実際に 100 °C 中で一晩かけて水を蒸発させることで作製したコロイド結晶は、広範囲での観察においてもドメインの数が少なくまた、乱雑性が吸引濾過法にくらべて低いことが確認できる。

3-1 でも述べたとおり、コロイド結晶の作製法には様々な方法が検討されているが、それぞれに特徴がある。コロイド結晶の応用を考えた際、①単純な操作 ②規則性が高い構造 ③短い作製時間 を実現することが非常に重要である。コロイド結晶から逆オパール材料を作製する場合、その鑄型の長所と短所を考慮する必要がある。Table 3-3-1 に溶媒の蒸発による典型的な移流集積法と本研究で採用している吸引濾過法の特徴をまとめた。基板なしで逆オパール材料を作製する場合、吸引濾過法は大面積化や膜圧の制御において非常に有利である。

Table 3-3-1 Characteristic of evaporation method and filtration method in crystallinity, thickness and macro area.

	Crystallinity	Control of thickness	Macro area
Evaporation method	○	△	△
Filtration method	△	○	○

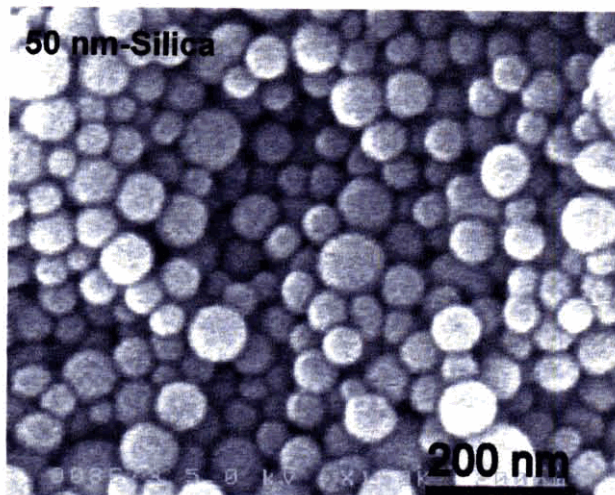
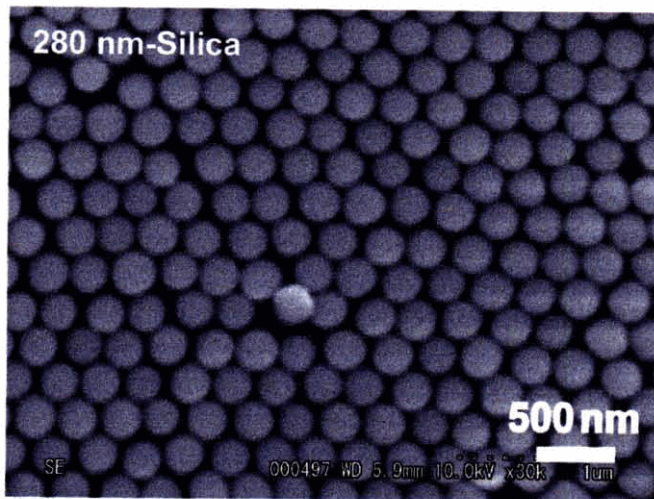
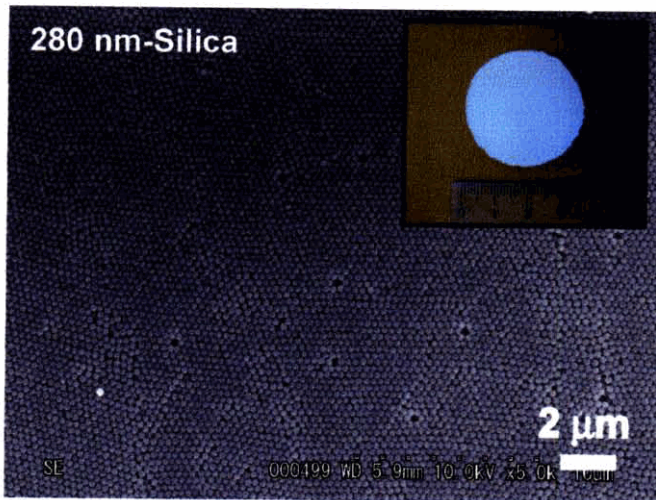


Fig. 3-3-1 SEM images and digital camera image of silica colloidal crystal. These figures show 280 nm and *ca.* 50 nm silica colloidal crystals. The 50 nm silica sphere dose not have mono-distribution, and the diameter is indicated in an average value.

逆オパール材料のデジタルカメラの写真を Fig. 3-3-2 に、SEM 写真を Fig. 3-3-3~ Fig. 3-3-6 に示す。Fig. 3-3-2 において濃い青色を示しているのは、シリカコロイド結晶同様、フォトニック結晶構造をとっているためである。炭素は光の吸収体でもあることから、入射した光がすべて反射しているとは言いがたい。後述する反射スペクトルで詳細を述べる。Fig. 3-3-3~ Fig. 3-3-6 を見てわかるように、それぞれが鋳型の構造を反映した構造をとっている。1 μm -C の写真で見て明らかなのは、炭素が鋳型微粒子の表面に張り付く形で収縮していることである。そのため、鋳型を反映したマクロ孔のほかにも種々の孔が形成しているといえる。鋳型微粒子が点接触しているところには、モノマー溶液が入り込めない。そのためにすべての炭素系において下層との小さな連結孔が存在している。これまでに報告されている逆オパール型の炭素材料は、粉末もしくは不規則な形状の塊で得られることがほとんどであった。本研究において著者は、膜厚の制御が可能な薄膜として得られたところに大きな意味があると考えている。この材料の特性は後述するが、バインダーや導電材を用いなくて、イオンと電子の伝導経路を確保した電極材料を創製できた。今後の課題は、より確実に目的のマクロな形状を維持した（割れること無く）薄膜が得られるプロセスを確立するべきであると著者は考えている。

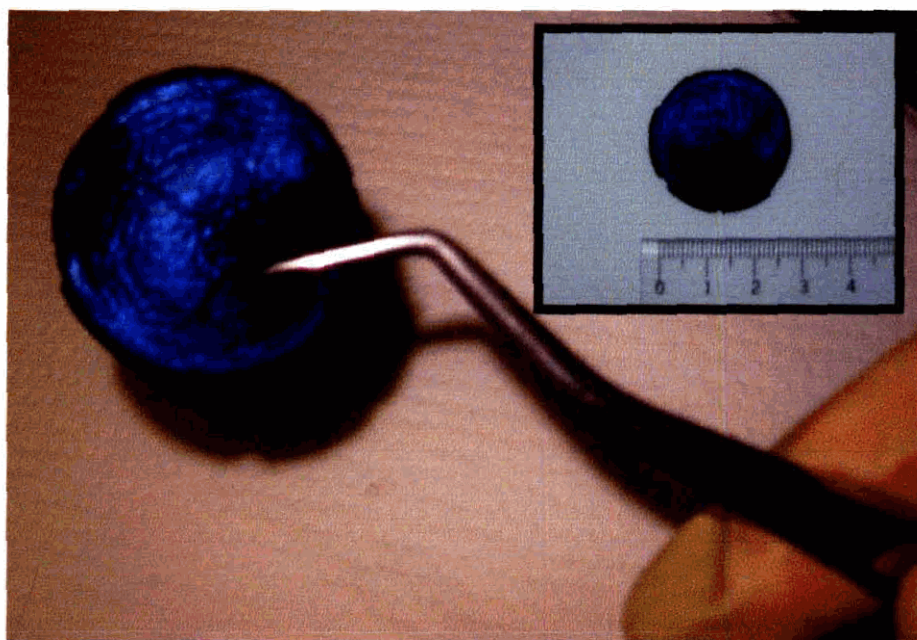


Fig. 3-3-2 Digital camera images of 280 nm-C inverse opal carbon.

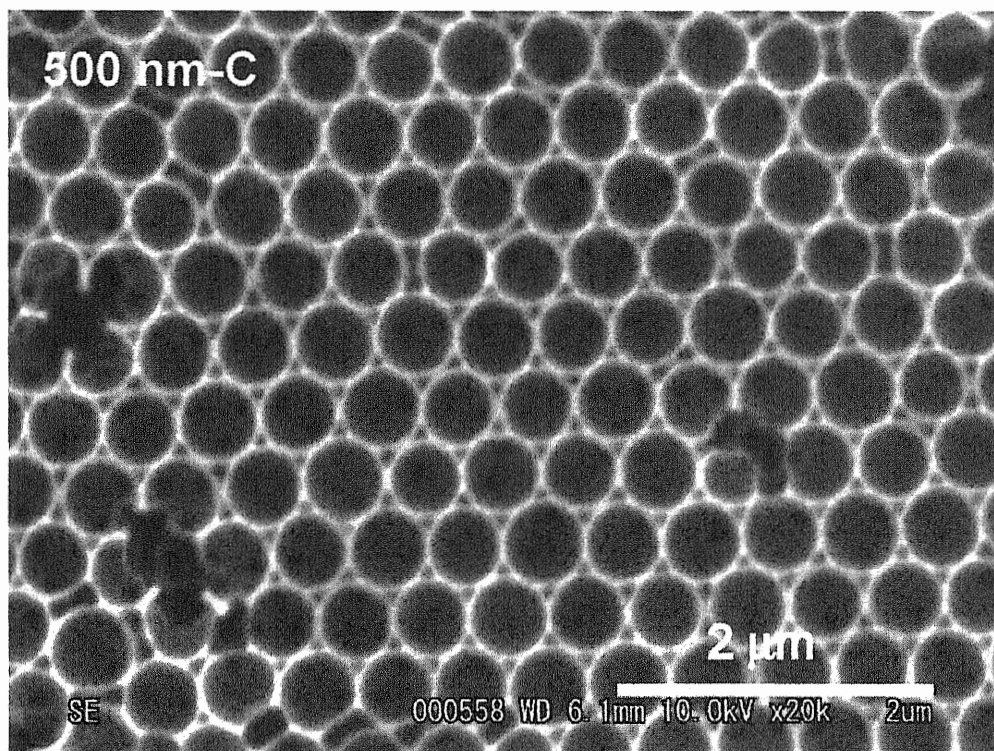
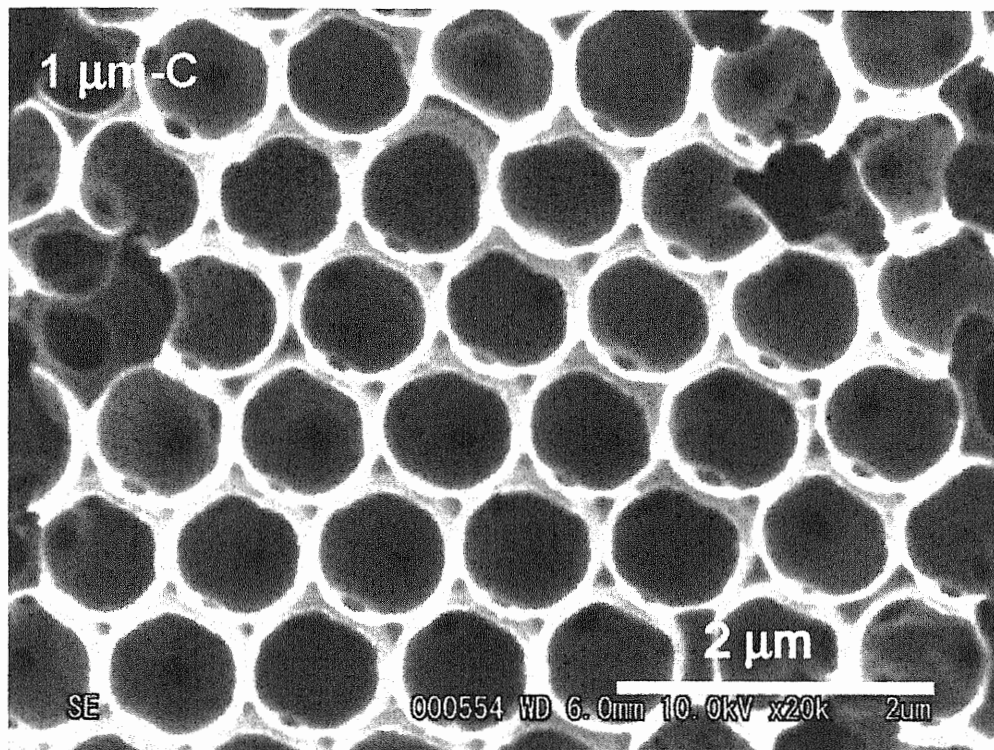


Fig. 3-3-3 SEM images of 1 μm -C and 500 nm-C inverse opal carbon.

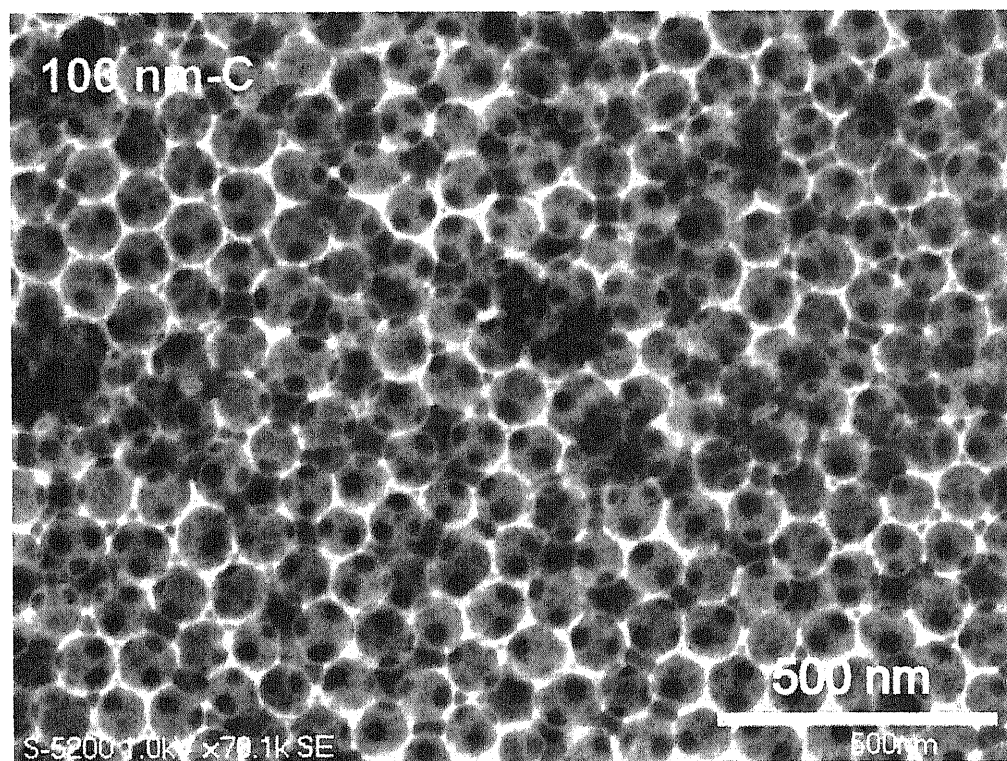
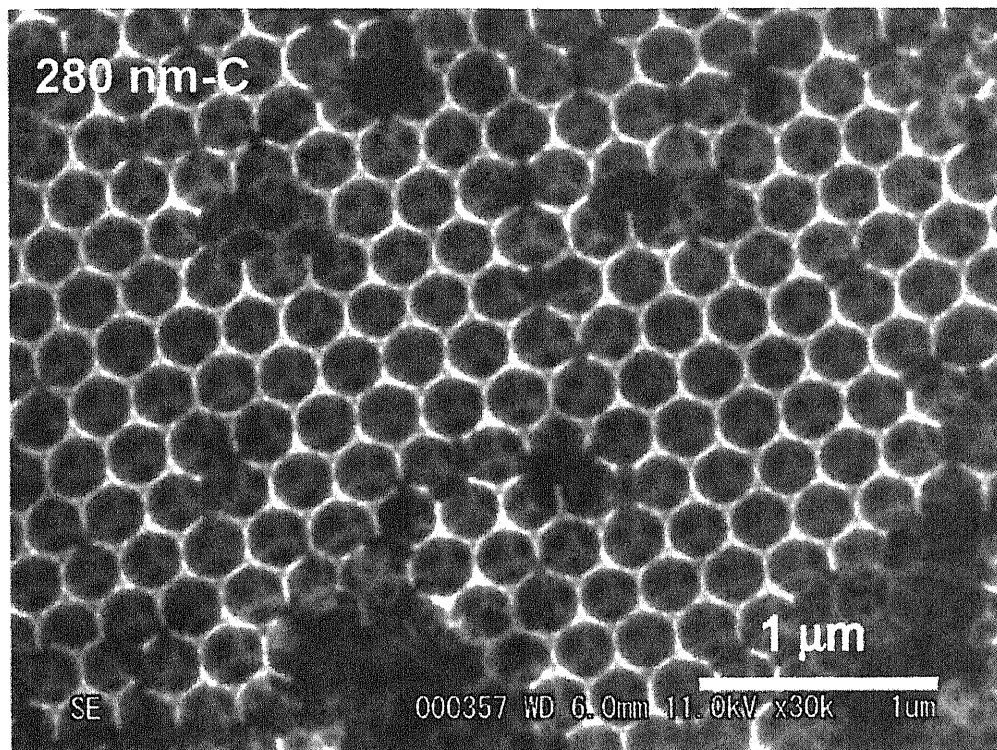


Fig. 3-3-4 SEM images of 280 nm-C and 100 nm-C inverse opal carbon.

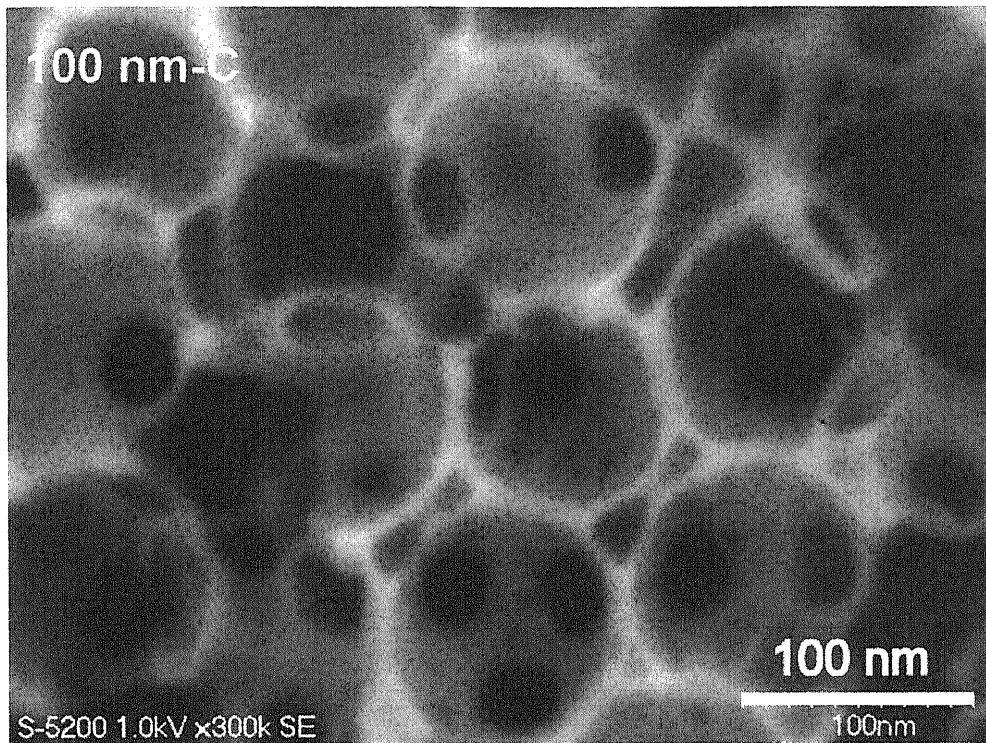


Fig. 3-3-5 SEM images of 100 nm-C inverse opal carbon under large magnification.

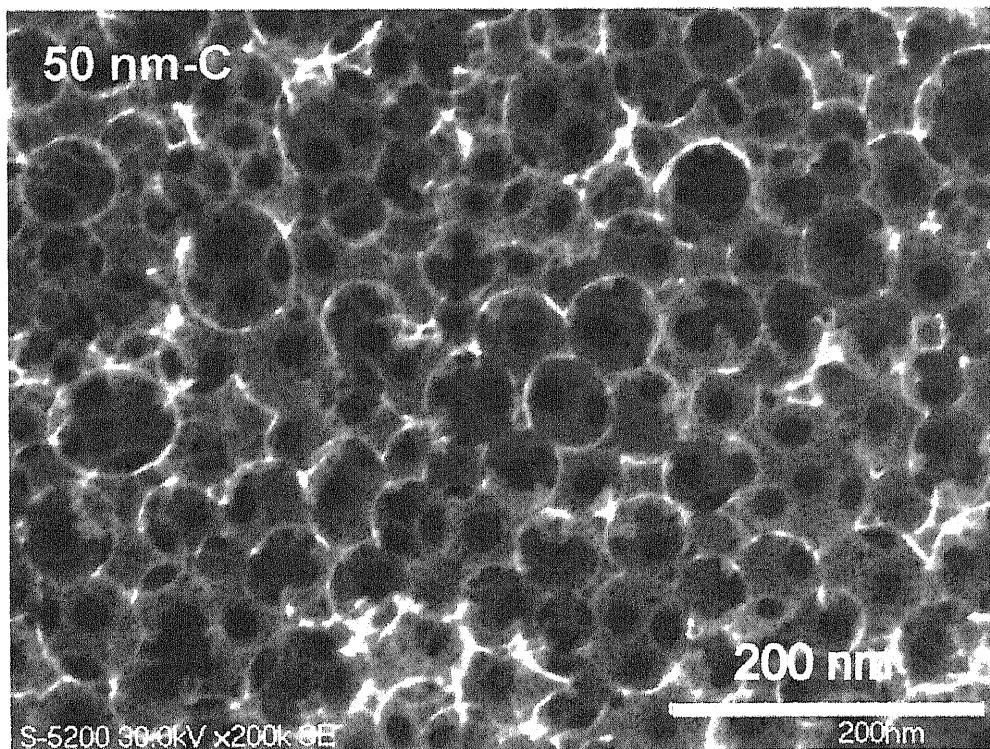


Fig. 3-3-6 SEM image of 50 nm-C inverse opal carbon.

3.3.2 反射スペクトル測定

作製したシリカコロイド結晶から逆オパール炭素を作製するまでの各プロセスの反射スペクトルを Fig. 3-3-7 に示す。鋳型の粒径は 280 nm のものを用いた。(a) のピークがシリカコロイド結晶、(b) のスペクトルがシリカ/フルフリルアルコール樹脂の複合体、(c) のピークがシリカ/炭素の複合体、(d) のスペクトルが逆オパール型炭素薄膜のものである。このようなスペクトルはフォトニック結晶としての特有の性質であり、それぞれの反射ピークの位置は、構成する材料の屈折率の違いにより変わってくる。このような反射スペクトルは、スネルの法則とブラッグの法則に従うことが知られている。コロイド結晶（人工オパール）や逆オパール型材料に光を照射した場合の反射される光の波長は以下の式で表すことができる。

$$\lambda = 2\sqrt{\frac{2}{3}}d\sqrt{fn_1^2 + (1-f)n_2^2}$$

d は格子間隔（マクロ孔の周期） f 、 f_1 は構成する材料の体積分率（本系ではそれぞれ 0.24、0.76 とした） n は構成する材料の屈折率を示す。空気の屈折率を 1.00、シリカの屈折率を 1.45 とすると、格子間隔は 255 nm となった。これは、焼結したことにより微粒子が強く焼結し、メーカー公示の直径（280 nm）よりも間隔が小さくなったことが理由と考えられる。この格子間隔と b、c、d のピークより、フルフリルアルコール樹脂と炭素の屈折率を算出してみた。その結果、それぞれ 2.80、2.17 となった。これらの結果からこの逆オパール炭素のマクロ孔の規則性が示された。

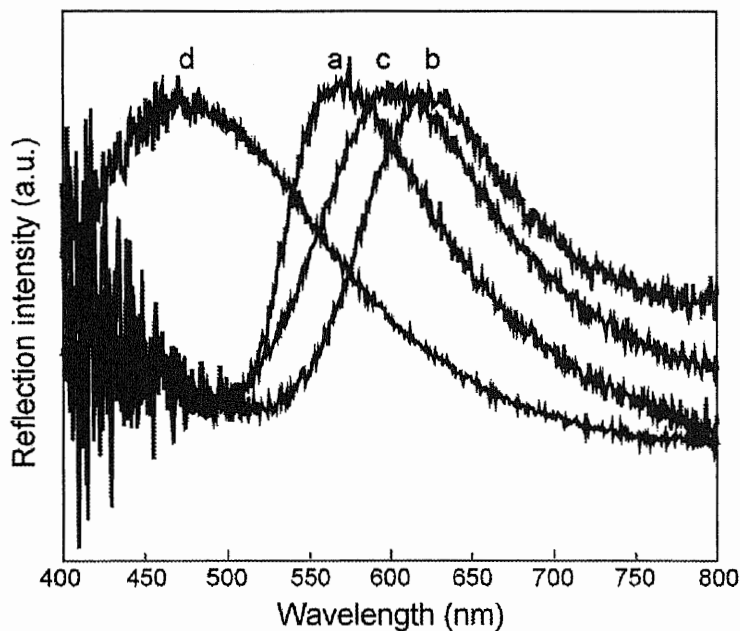


Fig. 3-3-7 Reflection spectra of (a) 280 nm silica colloidal crystal, (b) silica/PFA composite (c) silica/carbon composite and (d) 280 nm-C inverse opal carbon.

3.3.3 X線回折

逆オパール型炭素材料のX線回折(XRD)の結果をFig. 3-3-8に示す。比較サンプルとして、鑄型なしで作製した同様の条件で焼成(1000 °Cで1時間焼成)したバルクの炭素粉末のXRD結果も以下に示す。同様の条件で焼成したにもかかわらず、逆オパール炭素のピークはブロードになったことは、結晶子の大きさが異なるということが考えられる。SEM写真からもわかるように、逆オパール炭素は球状の薄い膜で形成されているためバルク状炭素とマイクロな構造は同じでも、その結晶子の大きさは小さいことが考えられる。

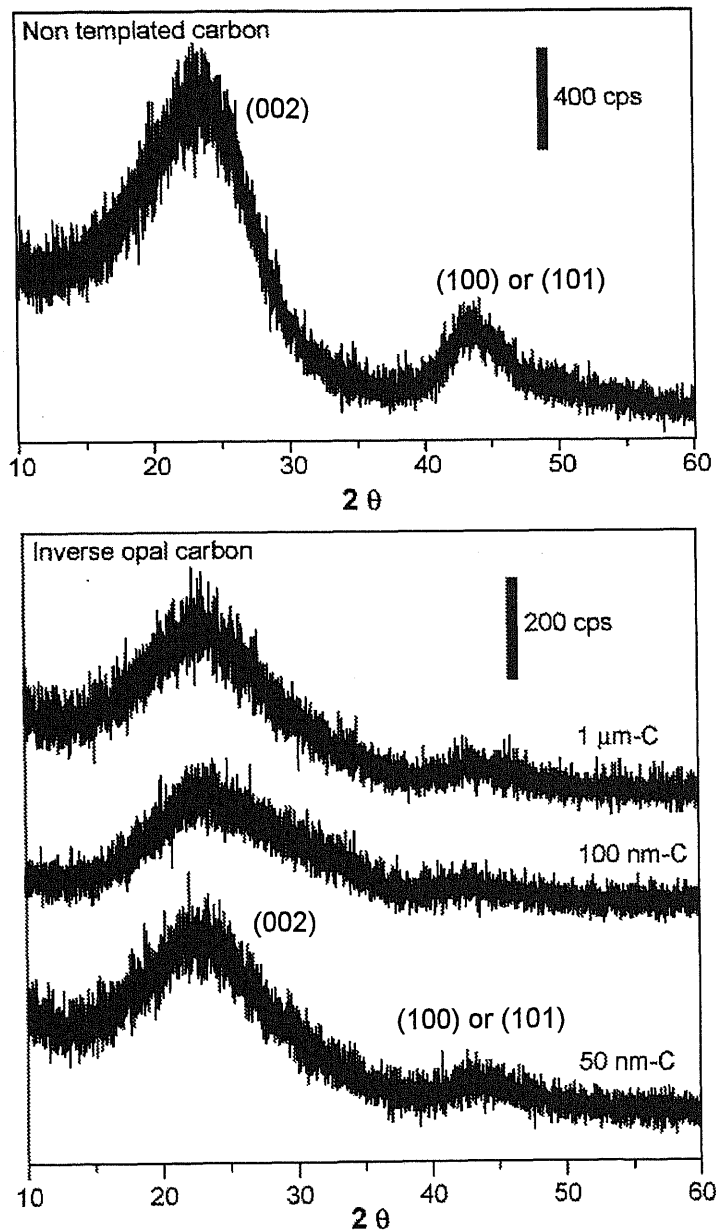


Fig. 3-3-8 XRD spectrum of bulk carbon synthesized from PFA resin precursor carbonized at 1000 °C (upper figure) and spectra of 1 μm-C, 100 nm-C, 50 nm-C inverse opal carbon (bottom figure)

3.3.4 元素分析測定

逆オパール炭素材料と炭素前駆体であるフルフリルアルコール樹脂の元素分析測定の結果を Table 3-3-2 に示す。フルフリルアルコール樹脂が Fig. 3-2-3 に示したような構造をとっているとすると元素分析の結果は C が 75 %、H は 5 %、O が 20 % となるが実際の結果は C が 65.5 %、H は 5.0 %、その他が 29.4 % となった。H の割合は理論値と同じであったが、C が理論値よりも小さくなった。フルフリルアルコール樹脂には Fig. 3-3-9 に示すような構造が混在しているという過去の報告がある³⁻¹⁴。本系でも同様の構造体が生成されたことによって、相対的に炭素の量が低くなったと考えられる。

炭素化した際の元素分析の結果から、1000 °C で焼成することによって炭素原子の割合が大きくなっているのがわかる。前駆体、炭素ともその他の原子は酸素が主であると考えられる。鋳型の大きさに関わらず、組成が大体同じような割合であることは、炭素化のメカニズムは鋳型の大きさに関わらず変化しないことが予想される。

Table 3-3-2 Elemental analysis of inverse opal carbon and PFA resin.

Sample	C/%	H/%	N / %	Others
C-50	93.1	1.6	0.1	5.2
C-100	94.3	1.6	0.1	4.0
C-280	91.5	2.0	0.1	4.0
C-500	92.1	1.7	0.2	6.0
C-1000	92.6	1.8	0.2	5.4
PFA-280	65.5	5.0	0.1	29.4

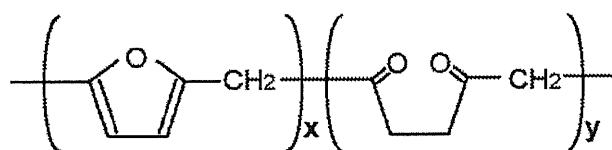


Figure 3-3-9 The structure of by-product in furfuryl alcohol polymerization.

3.3.5 赤外吸収スペクトル測定

逆オパール炭素材料の赤外吸収スペクトルを検討した。炭素そのものは吸収体であるために、縦軸に吸光度をとった場合、高波数側にかけてベースラインが非常に大きくなる。それを補正したものが Fig. 3-3-10 のスペクトルである。このスペクトルを用いてそれぞれのピークを帰属した。その結果は Table 3-3-3 に示す。これらの結果から、ケトン基もしくはアルデヒド基(=O)、カルボキシル基 (-COOH)、ヒドロキシル基 (-OH) のような官能基が出ていることが考えられる。この測定から、グラファイト構造の生成を示す C=C 結合を示すピークも検出できた。焼成温度を上昇させた場合、グラファイト結晶の割合が増加することも過去に報告されている。本系においても同様の結果が得られるであろうと考えられる。

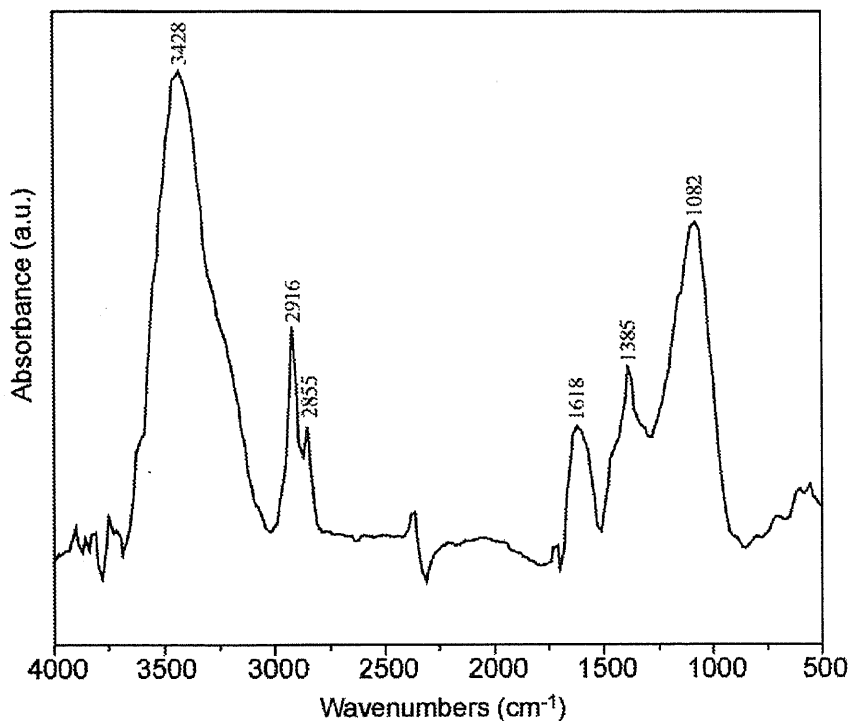


Fig. 3-3-10 IR spectrum of 1 μm-C inverse opal carbon.

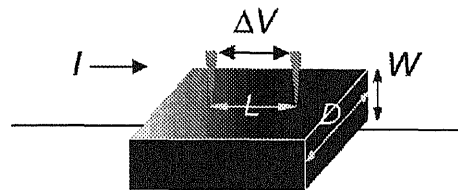
Table 3-3-3 Summary of assignment for IR spectrum of 1 μm-C inverse opal carbon

Wave number	Assignment	Wave number	Assignment
1082	C-O or CO-O stretching	2855	C-H stretching
1385	CH ₃ plane bending	2916	C-H stretching
1618	C=C or C=O stretching	3428	O-H stretching

3.3.6 導電率測定

四端子法を用いて測定した際の電流値と2つの端子間の電位差の関係を Fig. 3-3-11 に示す。この直線関係からオームの法則を用いて、この炭素片の抵抗率を算出した。一般的なガラス状炭素と同等の $7.8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ であり、導電率に換算した場合は、 $1.3 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$ となる。この $1.3 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$ を空隙率 74 % を考慮して逆オパール型炭素材料の導電率を見積もると $3.38 \times 10^1 \text{ Scm}^{-1}$ になる。炭素の導電率に関する研究は過去に多く検討されているが、そのほとんどが粉末状炭素の導電率に関する報告である。測定する際のサンプル形成の仕方がそれぞれの報告で異なっている。過去の導電性に関する報告と、本研究の逆オパール材料を一概に比較することは難しい。

今後、完全なグラファイト構造をもった逆オパール炭素材料を作製することで、より導電性の高い電極材料を作製できるとも考えられる。



$$\rho = \frac{WD\Delta V}{LI} \quad (\Omega\text{cm})$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{Scm}^{-1})$$

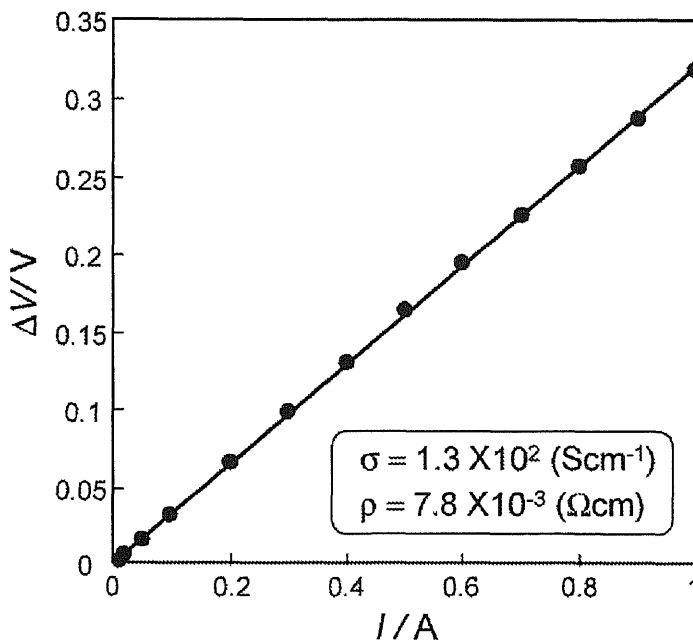


Fig. 3-3-11 The relationship between current and voltage measured by four prove method.

3.3.7 窒素吸着測定

逆オパール型炭素材料の窒素吸脱着等温線を Fig. 3-3-12 に示す。鑄型の径が小さくなるにつれて P/P_0 が 0.9 以上の領域で吸着とそのヒステリシスが見られる。これは、マクロ孔 (50 nm 以上の細孔) が発達した材料に特有の挙動である。また、 P/P_0 が 0.9~0.7 の間に生じるヒステリシスはメソ孔 (2 nm~50 nm の細孔) の存在が影響している。このような傾向はすべての系において観察された。

本測定における P/P_0 が 0.01 から 0.2 の間を利用して、 N_2 -BET 比表面積を求めた。その値を Table 3-3-4 に示す。また鑄型の粒径とその比表面積との関係を Fig. 3-3-13 に示す。Table 3-3-4 から鑄型の径が小さくなるにつれて大きな表面積になることがわかるが、この値は理論的に算出した FCC 構造をもつ逆オパール型炭素の表面積に比べて大きな値であるといえる。一方、鑄型をなしに同様の焼成条件で作製した炭素の比表面積は $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下となった。

BJH 法により求めた細孔の分布を Fig. 3-3-14 に示す。50 nm-C や 100 nm-C の系では鑄型微粒子の大きさを反映した細孔のピークが確認できた。さらに、すべての炭素材料は同様の形状と考えられる一定のメソ孔を有することもわかった。逆オパール型炭素は鑄型に張り付く様に焼成されているために、鑄型微粒子と鑄型微粒子が接触しているところには、傾斜的なメソ孔が形成されたと考えられる。この他にも、炭素の焼成過程において様々なガスが抜けていく際に生成した可能性も考えられる。

ここで t -プロットを Fig. 3-3-15 に示す。またその解析から算出したマイクロ孔の面積と、メソ孔+マクロ孔の面積、全比表面積のすべての逆オパール炭素材料における結果を Fig. 3-3-16 に示す。ここで興味深いのは、どの逆オパール炭素材料においても単位重量あたりのマイクロ孔が一定なことである。要するに、これらの炭素材料の全表面積の違いを支配しているのは、メソ孔とマクロ孔であると考えられる。

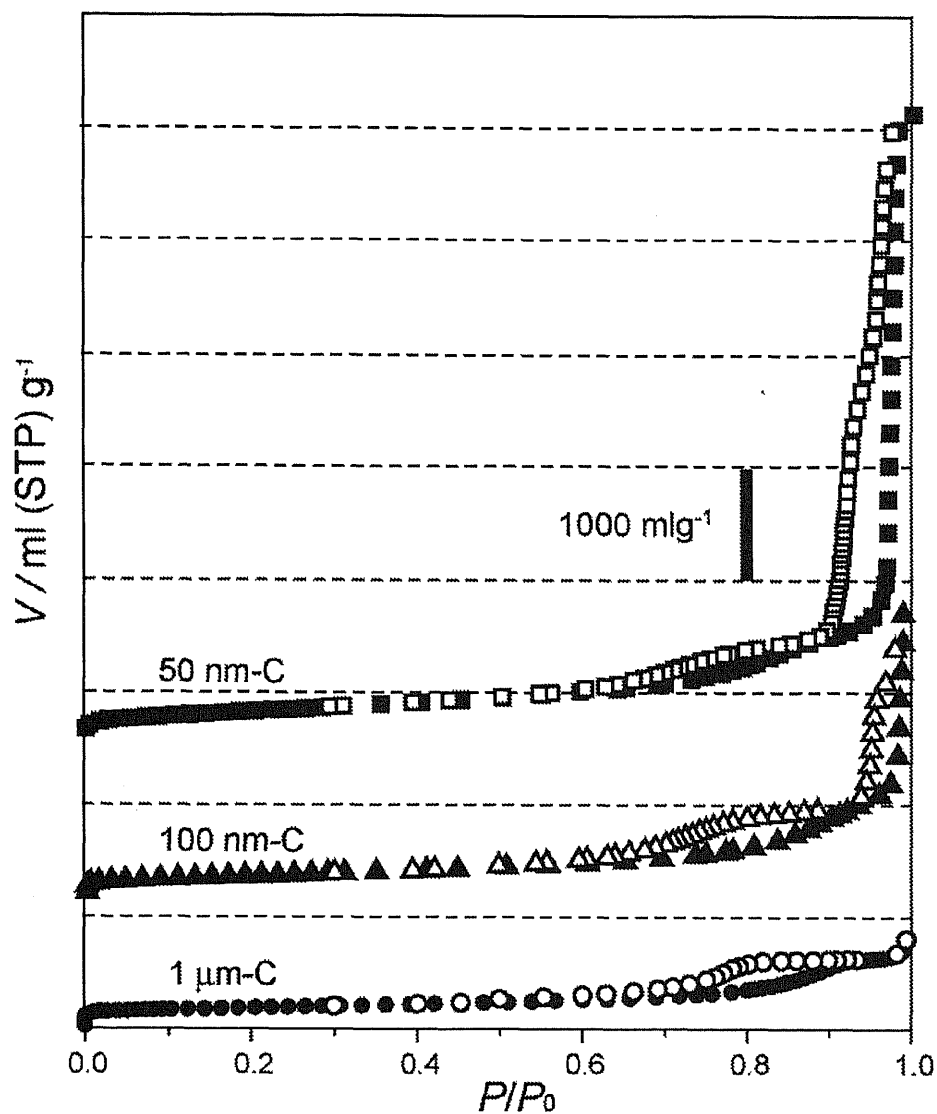


Fig. 3-3-12 Nitrogen adsorption (●) and desorption (○) isotherms of 50 nm-C, 100 nm-C, 1 μ m-C inverse opal carbons.

Table 3-3-4 N_2 -BET specific surface area and pore volume of 50 nm-C, 100 nm-C, 280 nm-C, 500 nm-C and 1 μ m-C inverse opal carbons.

Carbon	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{pore} (cm^3g^{-1})
50 nm-C	1121	8.58
100 nm-C	808	4.18
280 nm-C	700	1.50
500 nm-C	638	1.30
1 μ m-C	594	1.04

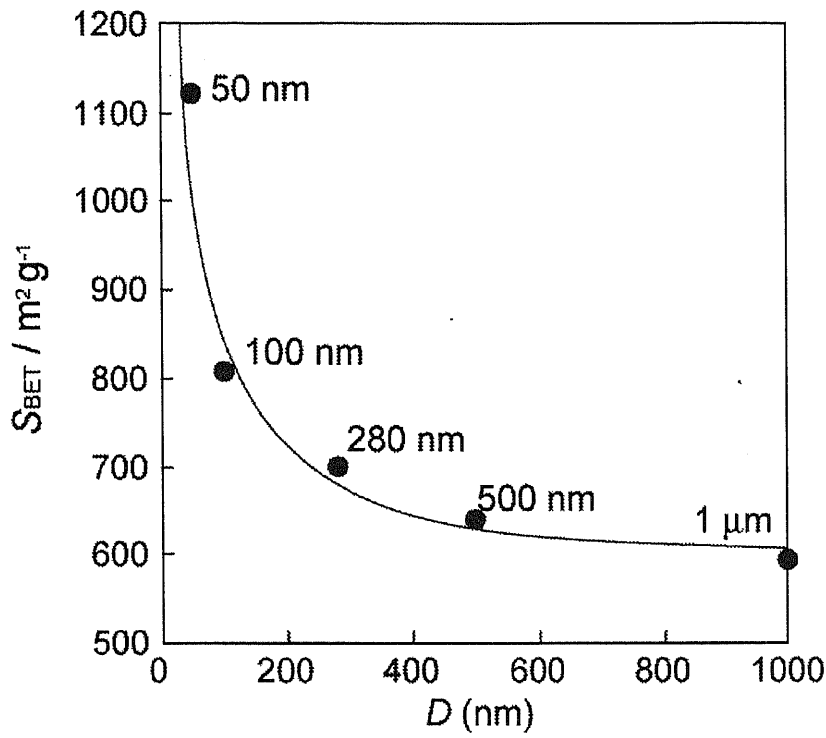


Fig. 3-3-13 The relationship between pore diameter and BET surface area of inverse opal carbon.

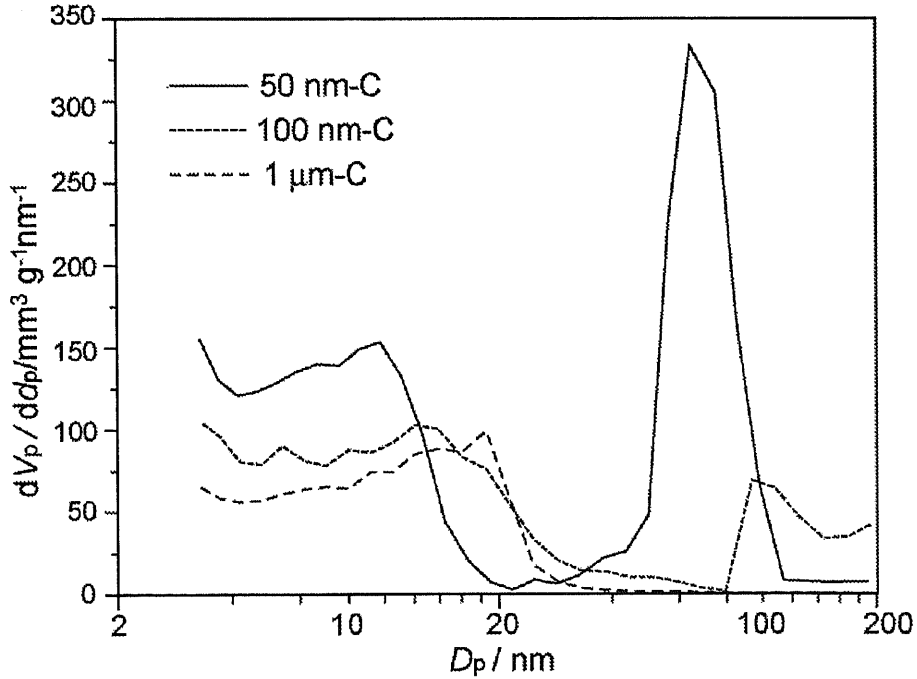


Fig. 3-3-14 Pore distribution of 50 nm-C, 100 nm-C, 1 μm-C inverse opal carbon estimated by BJH method.

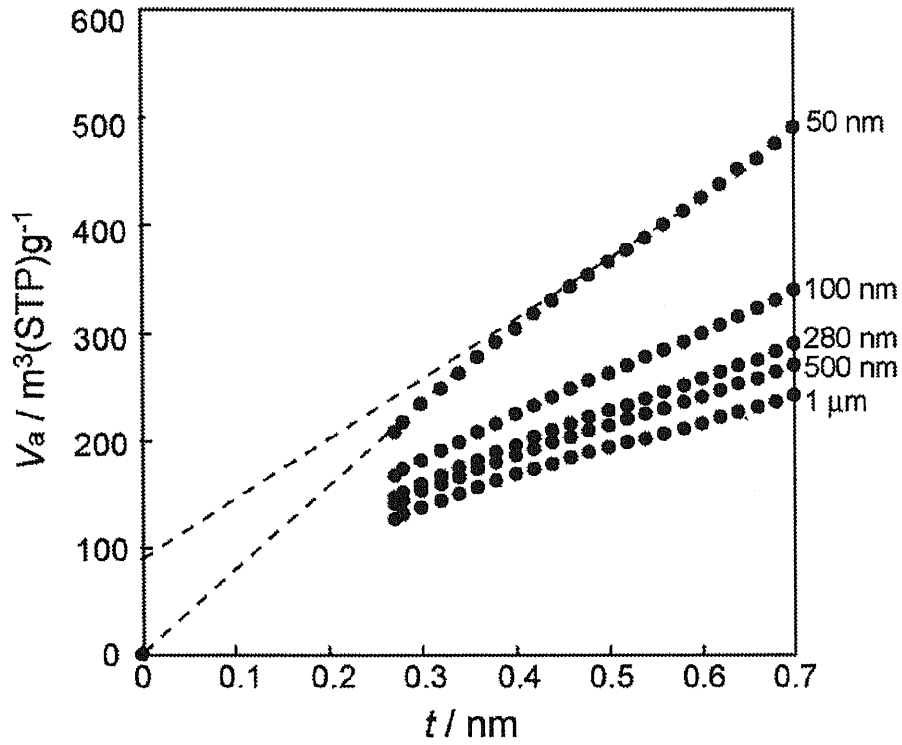


Fig. 3-3-15 t -plots estimated by nitrogen adsorption and desorption isotherms of inverse opal carbon.

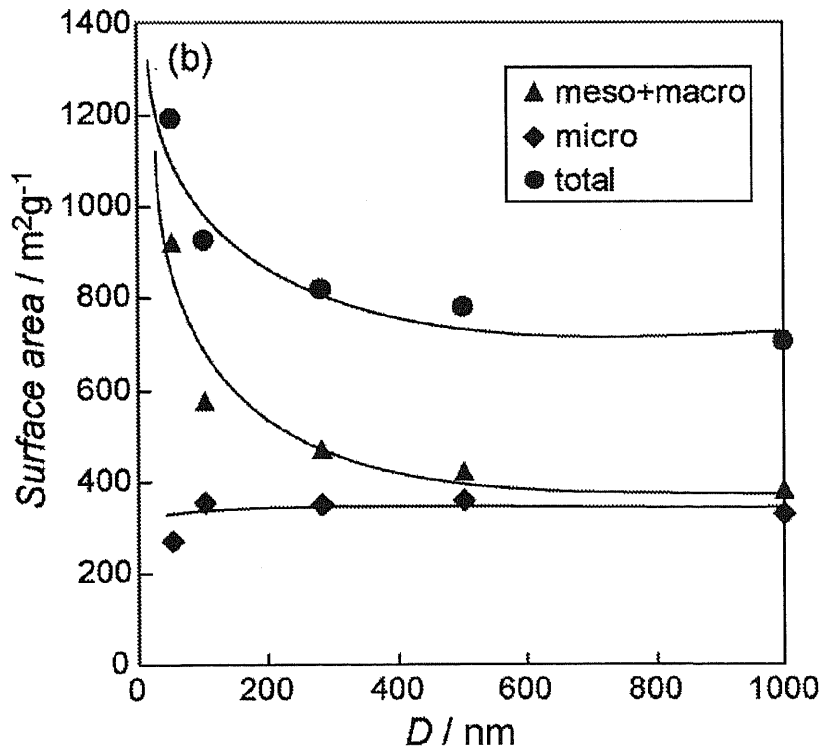


Fig. 3-3-16 Separation of surface area of metho pore +macro pore (▲), micro pore (◆) and total of all pores (●).

3.4 まとめ

シリカコロイド結晶薄膜を鋳型に用いて、逆オパール型炭素材料を薄膜を作製した。シリカコロイド結晶を薄膜化することで、逆オパール型炭素材料も薄膜状に形成できた。電子顕微鏡観察から、鋳型を反映した規則的な多孔構造を有していることが確認された。サブミクロンオーダーのシリカ微粒子を用いることにより、可視光領域における構造色の発現を確認することができた。X線回折により、作製した炭素材料はアモルファス構造を有していることがわかった。鋳型を用いずに作製した炭素材料と比較してピーク強度は非常に弱いことから、ナノスケールで制御された空間で炭素化した場合、グラフェンからなる結晶子の大きさが小さくなることを見出された。

窒素吸脱着法から求めた BET 比表面積は鋳型微粒子の直径が小さくなるにつれて大きくなることがわかった。さらにその表面積は、FCC 構造の逆オパール材料の理論表面積から求めたものより格段に大きな値となった。細孔径分布曲線や t 法による解析から、鋳型を反映した構造だけでなく、焼成過程にマイクロ孔やメソ孔の発達も多く発達した材料であることがわかった。

本研究では、前駆体樹脂や焼成過程など、逆オパール炭素材料の合成条件を変える検討は行っていない。今後、様々な前駆体を用いて逆オパール炭素の特性と合成条件の相関関係検討する必要がある。とくに、3000 °C 前後で焼成することで逆オパール型グラファイトの特性はどのように変化するのか非常に興味深い。

3.5 参考文献

- [3-1] (a) Yablonovitch, E. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2059-2062. (b) John, S. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2486 (1987).
- [3-2] Ohtaka, *Phys. Rev. B* **19**, *10*, 5057 (1979).
- [3-3] (a) N. D. Denkov, O. D. Velev; P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov; H. Yoshimura; K. Nagayama, *Nature*, **361**, 26 (1993). (b) A. S. Dimitrov, K. Nagayama, *Langmuir*, **12**, 1303 (1996). (c) P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin, *Chem. Mater.*, **11**, 2132 (1999).
- [3-4] Z.-Z. Gu, A. Fujishima, O. Sato, *Chem. Mater.*, **14**, 760 (2002).
- [3-5] Z.-Z. Gu, Q.-B. Meng, S. Hayami, A. Fujishima, O. Sato, *J. Appl. Phys.*, **90**, 2042 (2001).
- [3-6] (a) M. Trau, D. A. Saville, I. A. Aksay, *Science*, **272**, 706 (1996). (b) M. Trau, D. A. Saville, I. A. Aksay, *Langmuir*, **13**, 6375 (1997).
- [3-7] S. H. Park, Y. Xia, *Langmuir*, **15**, 266 (1999).
- [3-8] (a) P. Jiang, M. J. McFarland, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 13778 (2004). (b) P. Jiang, M. J. McFarland, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 3710 (2005).
- [3-9] (a) B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Science*, **1998**, *281*, 538. (b) H. Yan, C. F. Blanford, B. T. Holland, M. Parent; W. H. Smyrl, A. Stein, *Adv. Mater.*, **11**, 1003 (1999). (c) P. Jiang, J. Cizeron, J. F. Bertone, V. L. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7957 (1999). (d) O. D. Velev, P. M. Tessier, A. M. Lanhoff, E. W. Kaler, *Nature*, **401**, 548 (1999). (e) S. H. Park, Y. Xia, *Adv. Mater.*, **10**, 1045 (1998). (f) S. A. Johnson, P. J. Ollivier, T. E. Mallouk, *Science*, **283**, 963 (1999). (g) A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S. O. Dantas, J. Marti, V. G. Ralchenko, *Science*, **282**, 897 (1998). (h) L. Xu, W. L. Zhou, C. Frommen, R. H. Baughmann, A. A. Zakhidov, L. Malkinski, J. Q. Wang, J. B. Wiley, *Chem. Commun.*, **2000**, 997. (i) P. N. Bartlett, P. R. Birkin, M. A. Ghanem, C-S. Toh, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 849.
- [3-10] (a) P. V. Braun, P. Witzius, *Nature*, **402**, 603 (1999). (b) T. Sumida, Y. Wada, T. Kitamura, S.

Yanagida, *Chem. Commun.* **2000**, 1613. (c) T. Sumida, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida, *Langmuir*, **18**, 3886 (2002).

[3-11] T. Cassagneau, F. Caruso, *Adv. Mater.*, **14**, 1837 (2002).

[3-12] (a) Y. Takeoka, M. Watanabe, *Langmuir*, **18**, 5977 (2002). (b) D. Nakayama, Y. Takeoka, M. Watanabe, K. Kataoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 4197 (2003). (c) H. Saito, Y. Takeoka, M. Watanabe, *Chem. Commun.*, **2003**, 2126. (d) Y. Takeoka, M. Watanabe, *Langmuir*, **19**, 9554 (2003).

[3-13] (a) J. S. Sakamoto, B. J. Dunn, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2859 (2002). (b) H. Take, H. Kajii, K. Yoshino, *Synth. Met.*, **121**, 731 (2001). (c) H. Take, T. Matsumoto, K. Yoshino, *Synth. Met.*, **135-136**, 731 (2003). (d) J. S. Yu, S. Kang S. B. Yoon, G. Chai, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9382 (2002). (e) G. S. Chai, S. B. Yoon, J. S. Yu, J. H. Choi, Y. E. Sung, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 7074 (2004).

[3-14] (a) R. T. Conley, I. Metil, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 37 (1963). (b) R. T. Conley, I. Metil, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 1083 (1963).

第4章

$K_4[Fe(CN)_6]$ 系における逆オパール型炭素電極の電気化学特性

4.1 緒言

4.1.1 はじめに

グラッシーカーボンや活性炭、カーボンファイバーなどからなる炭素電極の電子移動反応を支配するファクターに焦点を当てた基礎的な研究が、ここ半世紀以上にわたり数多く報告されてきた。近年は、炭素電極の構造を物理的または化学的に変化させることで、電子移動速度や電気二重層容量の増加を目指した研究が数多くなされている。そのような炭素材料には、カーボンナノチューブやフラーレンの誘導体などナノスケールで構造が制御された炭素の電極特性に注目が集まっている。様々な電気化学センサーや燃料電池やリチウムイオン二次電池などのエネルギー変換デバイスが広く普及するに伴い、炭素材料に対する期待は益々高くなっている。

上記に示した炭素電極の基礎電気化学特性を知る上で、 $K_4[Fe(CN)_6]$ 系や $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ 混合系のような比較的高い可逆性のある反応系を用いての検討は膨大である。本研究でも、逆オパール炭素材料の基礎的な電極特性を調べるために、 $K_4[Fe(CN)_6]$ 系水溶液を用いて電気化学測定を行った。具体的には、サイクリックボルタンメトリー測定やクロノアンペロメトリー測定から考察した電極反応メカニズム検討した。

本節では、近年報告された様々なナノ構造炭素電極の基礎的な電気化学特性について述べる。

4.1.2 炭素電極の表面構造と電子移動反応

電子移動反応における電極の表面構造は、昔から広く検討されている⁴¹。本節では、グラファイトやグラファイト系炭素電極における電気化学反応特性について述べる。

1980年中ごろまで、 sp^2 混成軌道からなる炭素(2次元グラファイト構造を持つ炭素)が主に研究されてきた。それら炭素の具体的な例を示すと、ガラス状炭素、カーボンブラック、カーボンファイバー、グラファイト粉末、熱分解黒鉛(Pyrolytic graphite; PG)や高配向性熱分解黒鉛(HOPG)を挙げることができる(これらは全て異なる物理的・化学的性質を有する)。それら異なった材料を構造の面から理解するのに重要なことは、グラファイト微結晶のサイズ(L_a)である。原理的にその大きさは、無限大となる単結晶グラファイトからベンゼン分子の大きさ(約3 Å)である。最も小さな L_a の値は、ガラス状炭素、カーボンブラックにおいて観察できる。その値は10 Å以下である。カーボンファイバーは100 Åから1000 Åである。HOPGは最も大きな L_a を示す炭素材料の部類として知られており、その値は1–10 μmである^{41, 42}。

1985年、 sp^2 混成軌道からなる炭素に新しい構造が報告された⁴³。 C_{60} 構造を有するバクミンスターフラーレンである。しかしながら、 C_{60} やその他このタイプの“bucky ball”と呼ばれる炭素材料はその導電性の低さから電極材料としての報告は少ない⁴⁴。

1991年、飯島が報告したカーボンナノチューブも、フラーレン同様 sp^2 混成軌道からなるナノ構造炭素として注目を集めているが、非常に高い導電性を持つことが知られている⁴⁵。基本的なカーボンナノチューブの構造は、グラフェンの長方形型シートを2–30 nmの直径になるように丸めた長さが数 μmの形状である。

A. J. Bard らは単層カーボンナノチューブ (SWCNT) とフラーレン (C₆₀) フィルムを作製し、K₄[Fe(CN)₆]系における電気化学挙動を比較した⁴⁶。その結果、SWCNTでのCVは特徴的な大きな充電電流が伴った平凡なCV挙動を示すが、C₆₀はC₆₀、C₆₀²⁻と変化するピークを示した。同じ炭素原子からできている材料でもこのような違いができることは興味深い。

カーボンナノチューブ電極は1990年代後半以降エネルギー変換系だけでなく、電気化学分析の分野においても注目を集めている。とくに、低分子化合物を用いた電気化学反応に関し多くの研究がなされている。

Willner らは、カーボンナノチューブを作用電極に用いて様々な系で電気化学測定を行っているが、従来の電極と比較して電子移動反応性が大きく向上することを報告している⁴⁷。また、カーボンナノチューブ電極はNADHやドーパミン、DNAなど様々な生体分子の電解分析に非常に有用であることが報告されている⁴⁸。

Gooding らは、カーボンナノチューブの先端と側面の部分をそれぞれHOPGのエッジ面と基底面に例えている (Fig. 4-1-1)⁴⁹。またCompton らも、カーボンナノチューブを始めとするナノ構造炭素の電気化学挙動を知る上で、HOPGの基底面とエッジ面における電気化学挙動を検討している。過去の研究からHOPGのエッジ面は、基底面に比べて電子移動反応が非常に速いと報告されている⁴⁻¹⁰。Fig. 4-1-2にHOPGのエッジ面と基底面におけるCVを示す。エッジ面の ΔE_p は基底面のそれに比べて非常に小さいことから電子移動速度が高いと考えられる。

基底面にも小さな欠陥が存在していることが知られており、その構造はエッジ面がむき出しになっていると考えられている。すなわち、基底面のトータルな電極反応は次の2つの反応から構成されていると考えられる⁴⁻¹¹。

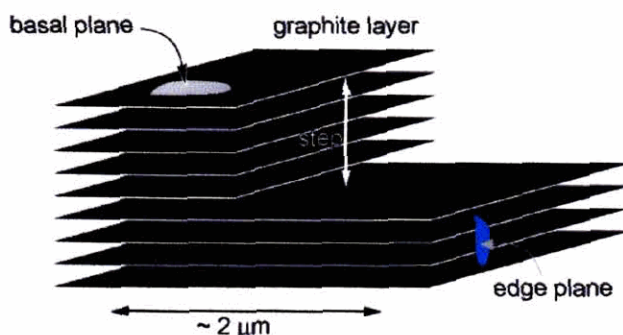


Fig. 4-1-1 Schematic diagram of a basal plane and edge plane.

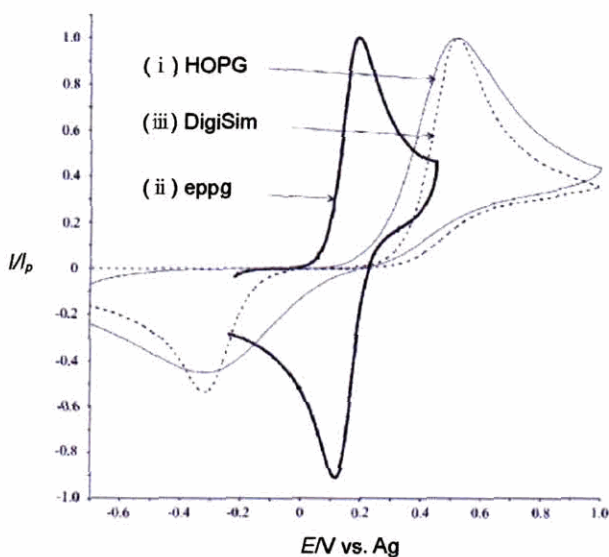
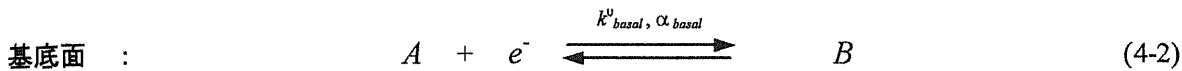
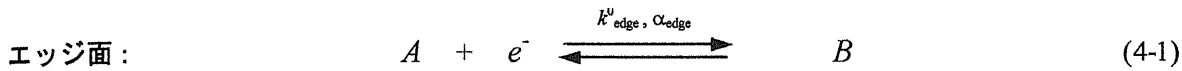


Fig. 4-1-2 Cyclic voltammograms recorded at 1 V s^{-1} for the oxidation of 1 mM ferrocyanide in 1 M KCl solution at (i) a basal plane HOPG electrode and (ii) an edge-plane pyrolytic graphite electrode. The dashed voltammogram (iii) is the simulated DigiSimE fit to (i). (Craig E. Banks et al., *Chem. Commun.* 2004, 1804.)



ここで k_i^0 と α_i は電子移動反応の速度定数と移動係数である。

HOPG の基底面はそれぞれ 3.35 Å 間隔で広がっている。表面の欠陥の壁には Fig. 4-1-1 に示すようにエッジ面がむき出しになっている。この欠陥の間隔は 1 μm から 10 μm と考えられているが、3.35 Å 間隔でグラフェンシートが 1~20 層重なっていると考えると、HOPG の全表面積は基底面に由来していると言える。エッジ面の占める面積は相対的に非常に小さい。McCreery らは STM を用いて、その欠陥は 0.2% 以下であると報告した⁴⁻¹²。

サイクリックボルタンメトリーにおいてこの HOPG 電極のエッジ面は大きな影響を与えることが知られているが、多くの研究者が実験結果をシミュレーションする際、電極表面上には線形的な拡散層が形成されると仮定している。基底面からなる HOPG 電極のサイクリックボルタンメトリーにおいても欠陥による部分的な非線形拡散を考慮したシミュレーションが期待される。

非線形拡散のサイクリックボルタンメトリーに与える影響を Fig. 4-1-3 (a) に示す⁴⁻¹⁰。電極のサイズを小さくするにつれて、球状拡散の寄与が大きくなり、サイクリックボルタンメトリーにおける電流値は大きくなる。このような現象を Fig. 4-4-3 (b) に示すように、微小電極アレイで考察する。走印を始めたときは、それぞれの電極上で 3 次元的な拡散層が形成される。やがてそれらは重なり、1 次元の線形的な拡散層が形成される。これら一連の挙動は電極の間隔と拡散層の厚さに依存しているといえる。すなわちマイクロ電極

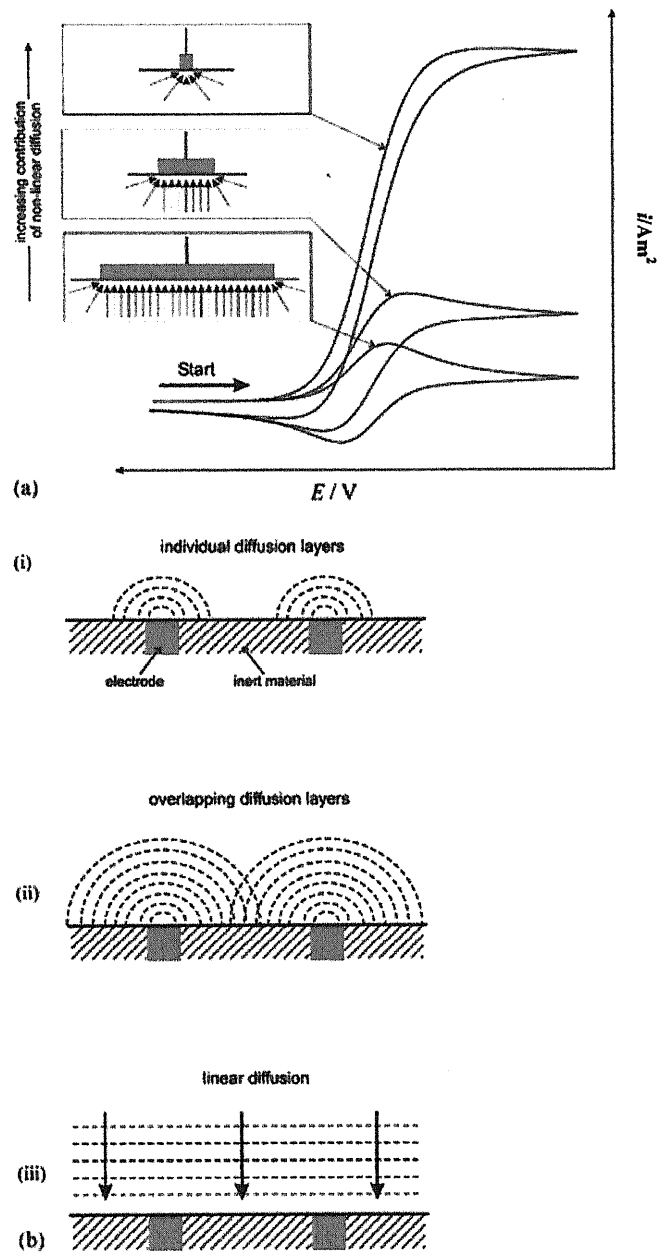


Fig. 4-1-3 (a) Schematic diagram showing the relationship between the size of the electrode (with respect to the diffusion layer thickness) and the contribution of convergent diffusion to the observed voltammetry. (b) Illustration of the interaction of neighbouring diffusion layers.

の間隔が小さくなるにつれて、電極 Fig. 4-4-2 (a) のボルタモグラムは下の図に移行する。つまり拡散層の重なった後、線形拡散を形成する。

Fig. 4-1-4 に多層カーボンナノチューブ (MWCNT) を修飾したグラファイト基底面のサイクリックボルタモグラムを示す⁴⁻¹⁰。修飾していない場合は ΔE_p も非常に大きい。エッジ面のサイクリックボルタモグラムも MWCNT 同様の ΔE_p を示しているが、真の表面積が小さい分 CNT に比較して充電電流の寄与が小さい。CNT 同様 sp^2 炭素から形成された C_{60} を修飾した場合は、修飾前とほとんど変化しないことがわかる (一般に C_{60} だけからなる結晶では絶縁体である)。一般的な炭素電極表面に、カーボンナノチューブを修飾することで電子移動速度を高めることが出来るのは非常に興味深い。

上記の様々な研究報告例からもわかるように、ナノ構造が制御された炭素材料の電気化学は 2000 年に入ってから盛んになっている。まだ、そのメカニズムは詳細にわかっているとは言い難いと同時に、様々な分野でブレークスルーの可能性を秘めていると著者は考える。これまでの研究から、炭素電極における電子移動反応を高めるためには、①グラファイト層のエッジ面をいかに露出させるか (sp^2 軌道 (電極の電子伝導帯) を電解質に対し如何にさらすか) ②微小電極のような放射状拡散層が形成可能な構造を如何に構築するか が重要なポイントであると考えられる。逆オパール炭素の電子移動反応はどのような結果になるか興味深い。

まだ検討すべき事項は多々あるが、次項以降に $K_4[Fe(CN)_6]$ 系のサイクリックボルタンメトリーとクロノアンペロメトリーで得られた結果と、その結果から考察した逆オパール炭素の電気化学反応メカニズムを述べる。

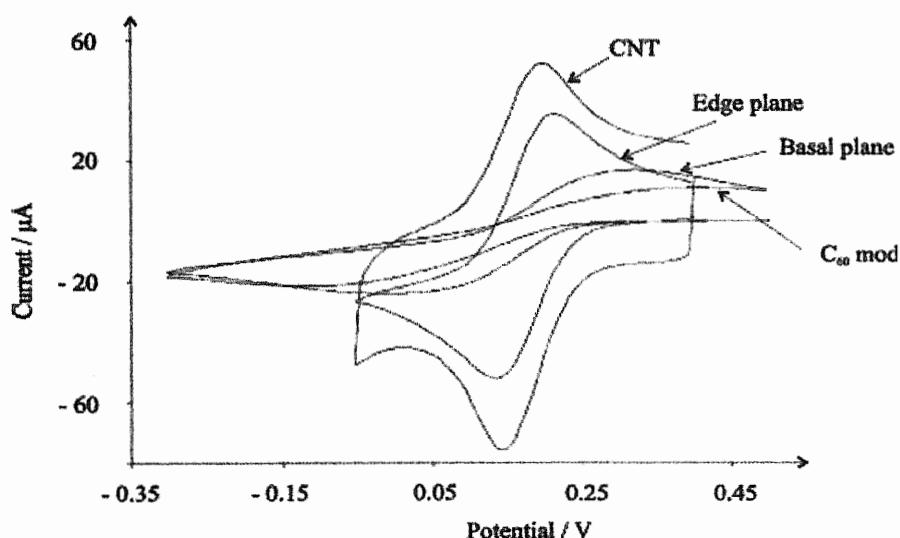


Fig. 4-1-4 Cyclic voltammograms for the reduction of 1 mM ferricyanide (in 0.1M KCl) for CNT- and C_{60} -film modified bppg electrodes (4.9 mm diameter). Also shown is the response of a bare bppg electrode. All are recorded at a scan rate of 100 mV s⁻¹. (C. E. Banks *et al.* *Chem. Comm.* 2004, 1804)

4.2 実験

測定した溶液は 1M Na₂SO₄/10 mM K₄[Fe(CN)₆] 水溶液とした。測定セルは Fig. 4-2-1 に示す。作用電極には作製した逆オパール型炭素 (1 μm-C、500 nm-C、100 nm-C) と、同様の条件で作製した平板電極 (Bulk-C) を用いた。作製条件は、昇温速度を 2 °C/min とし、1100 °C で 5 時間焼成した。参照電極には Ag/AgCl 電極を、対照電極には白金線を用いた。作用電極の炭素の見かけの面積は、直径 8 mm の円形であることから 0.502 cm² とした。サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定は、ALS-250 (BAS 社) を用いて行った。

クロノアンペロメトリー測定も同様に ALS-250 を用いて行った。すべての測定を行う前に、700 mV vs. Ag/AgCl において合計で約 1 時間静置し、電気二重層容量が一定値になるようにした。

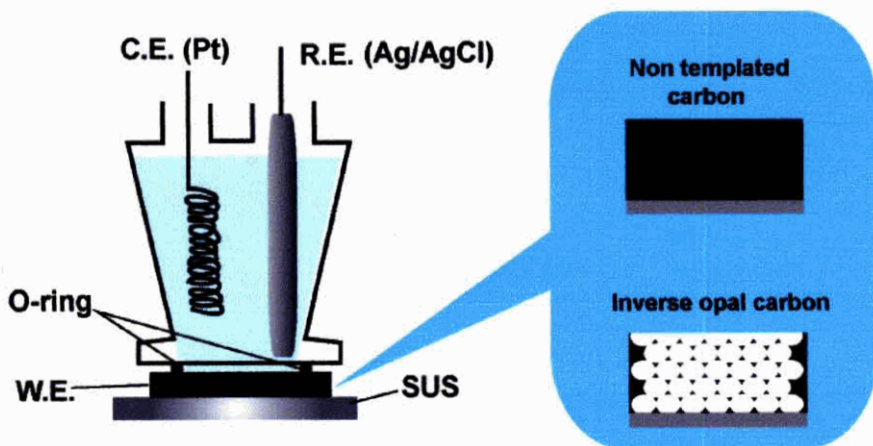


Fig. 4-2-1 The structure of cell for electrochemical measurements in 10 mM K₄[Fe(CN)₆]/1M Na₂SO₄ solution.

4.3 結果と考察

4.3.1 電気二重層容量の増加について

本章では逆オパール型炭素材料を電極にもちいて電気化学測定を行う前に、700 mV vs. Ag/AgCl においてトータルで約 1 時間静置する前後において、その様子をサイクリックボルタンメトリーにより検討した。その様子を Fig. 4-3-1 に示す。初めは電流値が流れないが、一度不可逆的な酸化電流が流れた後に電気二重層への充電を示す大きな電流が流れ出す。さらに、サイクルを重ねていくと益々充電電流は増加し、最終的に一定の電流値に落ち着く。このように初期状態での充電電流は非常に小さかったが、酸化側に電位を走査することで充電電流が増加していくことがわかった。電位を走査することにより電気二重層が増えるのであれば、非常に不思議な現象である。岡村らは近年、このような現象を「電界賦活」と呼んでいる⁴⁻¹³。その中で彼らはこの現象は、1000 °C 前後で焼成した難黒鉛化炭素に多く見られると指摘している。また、

電界賦活現象を起こすイオン種は SO_4 などいくつかの種類があるらしい。もしかして電位を酸化側に走査することにより電解液の濡れが促進された結果かもしれない。しかしながら、その詳細なメカニズムについてはまだわかっていない。今後、高電位静置前後における表面構造や結晶構造を解析する必要がある。

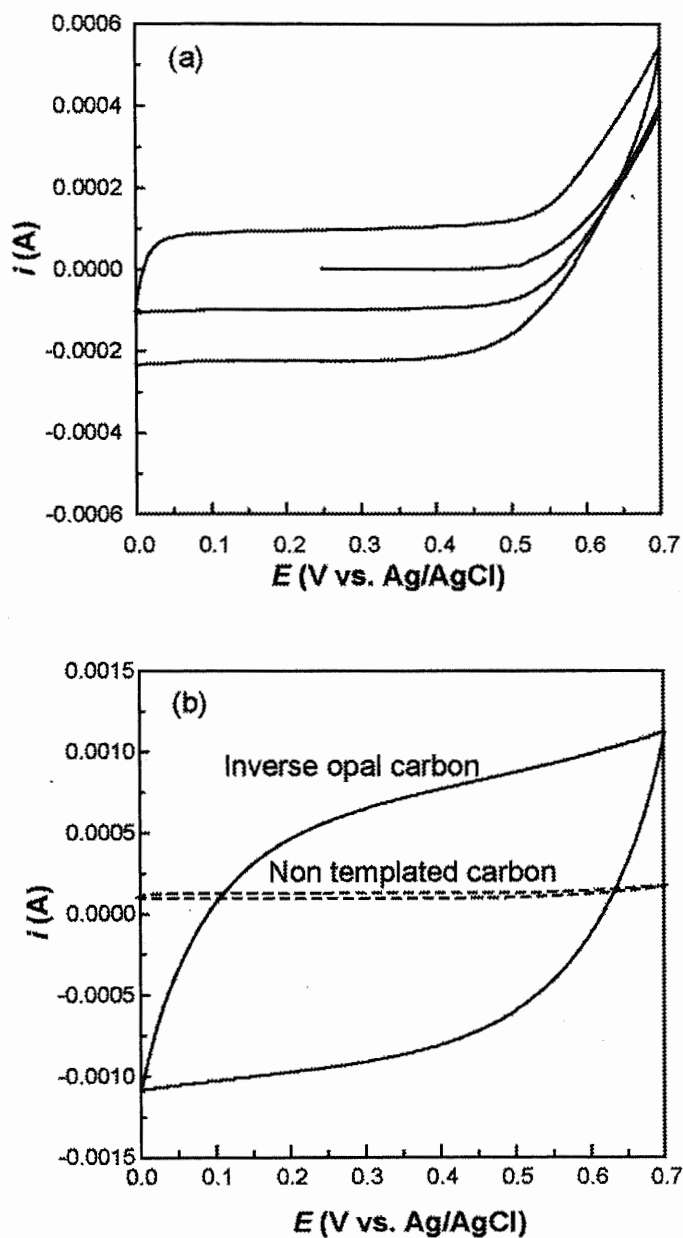


Fig. 4-3-1 (a) Cyclicvoltammogram of Na_2SO_4 electrolyte solution at 1st and 2nd cycles. Scan rate is 100 mV/s. (b) Cyclicvoltammograms of 280 nm-C inverse opal carbon compared with non-templated glassy carbon in the same solution. This measurement was carried out before measurements of $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ solution system.

4.3.2 サイクリックボルタンメトリー

逆オパール電極と同様の条件で作製した平板状の炭素電極のサイクリックボルタモグラムを示す (Fig. 4-3-2)。逆オパール電極では、大きな電気二重層容量に由来する充電電流を確認できた。ピークセパレーションが大きいのは、電極抵抗に由来する IR ドロップが原因と考えられる。ピーク電流値と走印速度の関係から $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の見掛けの拡散係数を、平板電極系における以下の式を用いて算出した。

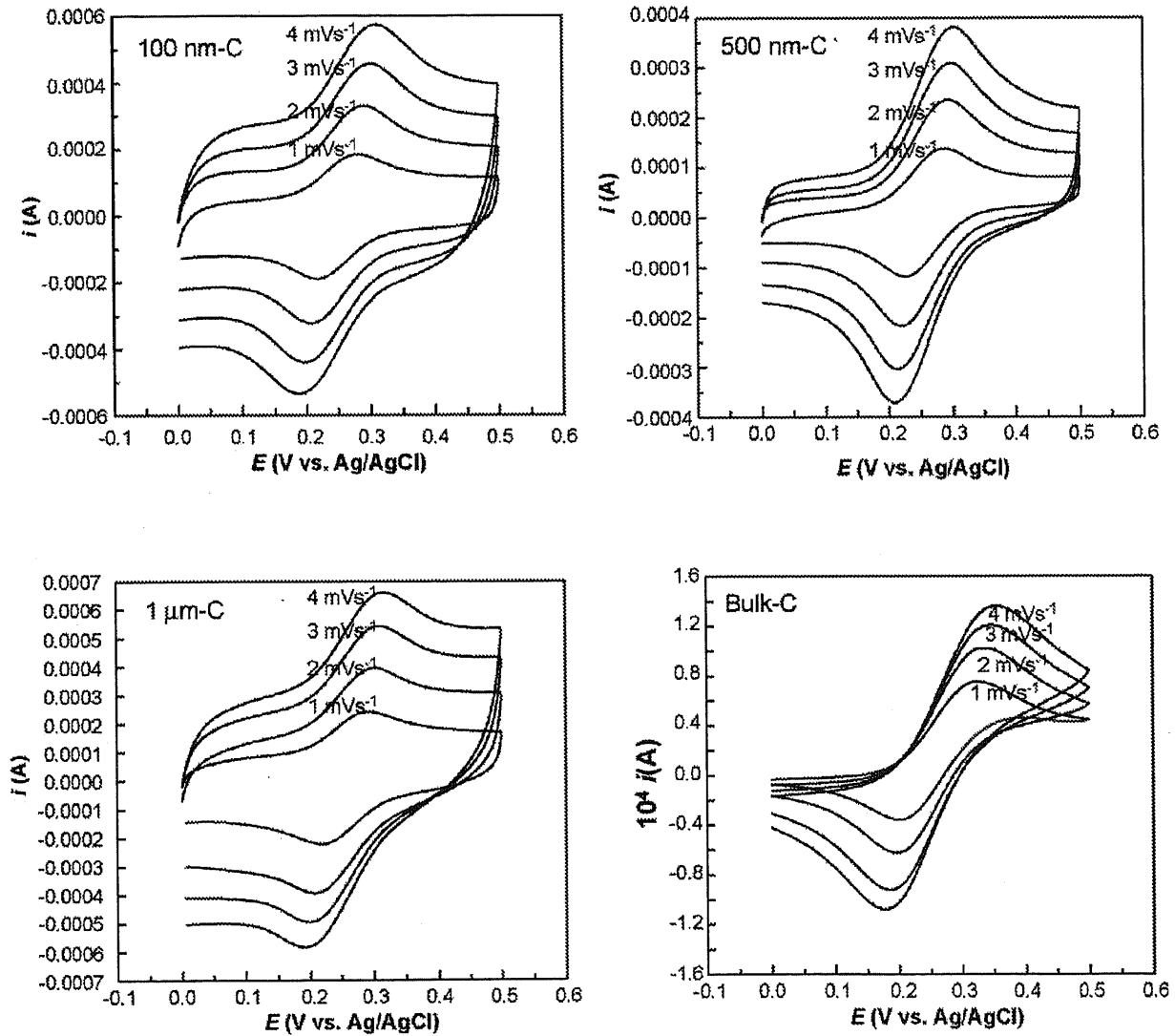


Fig. 4-3-2 Cyclicvoltammogram of 100 nm-C, 500 nm-C, and 1 μm -C inverse opal carbon and bulk-C electrode in 10 mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / 1 M Na_2SO_4 solution system. Scan rate is 1 mV/s, 2 mV/s⁻¹, 3 mV/s, 4 mV/s.

電極面積を 0.502 cm^2 、本系を可逆系と仮定し次の式で拡散係数を求めた。

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A c v^{1/2} D^{1/2} \quad (4-1)$$

n は反応電子数、 A は電極面積 (cm^2)、 c は濃度 (mol/cm^3)、 v (V/s) は掃引速度、 D は拡散係数 (cm^2/s) である。この式より平板電極で求められた拡散係数は $2.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ となった。そのときのプロットを Fig. 4-3-3 に示す。この拡散係数を用いて逆オパール炭素電極の面積を見積もったところ、 $1 \mu\text{m}$ 、 500 nm 、 100 nm の炭素それぞれで約 1.4 cm^2 、となり直径 8 mm 、厚さ $200 \mu\text{m}$ の逆オパール構造体の理論表面積よりもかなり小さな値となった。比較的遅い走印速度にも関わらずピークセパレーションが大きいのは、電極抵抗に由来する IR ドロップであると考えられる。

3 mV/s 未満の遅い掃引速度の領域でのピーク電流値はマクロ孔が小さいほど、大きな値になっている (Fig. 4-3-4)。一方、それ以上の領域になると、 100 nm-C が最も小さくなる。

本実験で考えられることは、マクロ孔内に存在する基質の反応は拡散層が同心円状に広がるために一瞬で終わると考えられる。そのため、掃引速度を高めるほど、細孔内の反応が促進され、濃度の減少に沖合からの反応物の供給が追いつかなくなると考えられる。すなわち、一時的に電極近傍の濃度の減少が穴が小さくなるほど顕著になると考えられる。高速に掃引するほど、濃度の減少に反映されたピーク電流値の低下が得られるといえる。Fig. 4-3-4 のようにまとめるとその違いがわかりやすい。

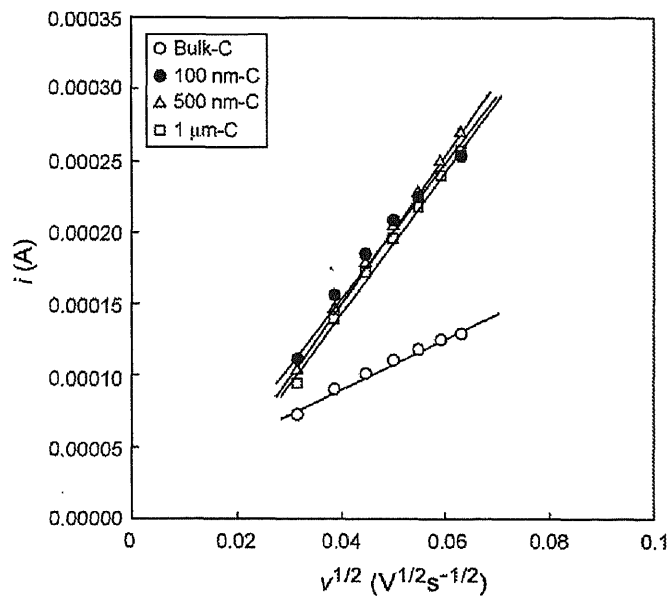


Fig. 4-3-3 Relationship between peak current and square root of scan rate.

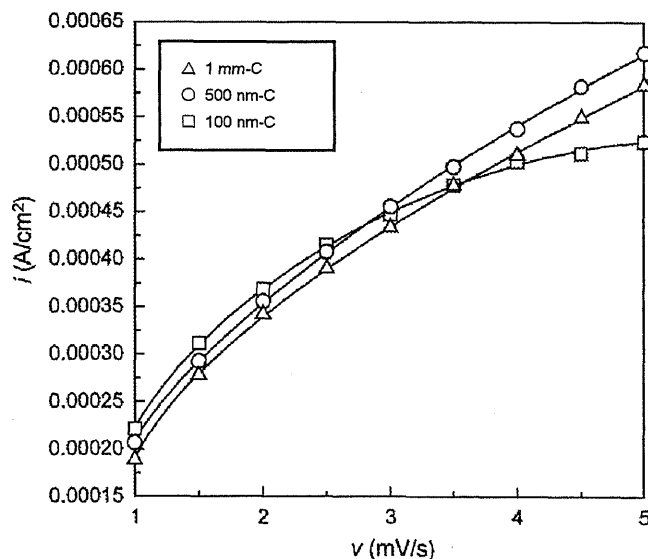


Fig. 4-3-4 Relationship between peak current and the scan rate.

次に、これまで得られたサイクリックボルタモグラムの結果から速度定数を求めた。本電気化学系を準可逆系と仮定すると、ピーク電流値は4-2式に示すような可逆系の場合の式に準可逆系特有のパラメータ $\Psi(E)$ が加わることが知られている⁴¹⁴。

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A c v^{1/2} D^{1/2} \Psi(E) \quad (4-2)$$

1電子反応の可逆系では $\Delta E_p = 59 \text{ mV}$ であるが、可逆性が低下するほど ΔE_p は増大することが知られている。1 mV/sで掃引した時の本系を準可逆系とみなして、電子授受の標準速度定数 k^0 をNicholsonの提唱した次の式から導いた⁴¹⁵。

$$k^0 = 11.06 \Psi D^{1/2} v^{1/2} \quad (4-3)$$

走印速度1 mV/sにおける ΔE_p 、無次元パラメータ Ψ 、 k^0 の結果をTable 4-3-1に示す。 Ψ はNicholson法に従いFig. 4-3-5から求めた。(本測定結果は、1 mV/sという非常にゆっくりとした走印速度で行っているため、この ΔE_p がIRドロップによるものでないと仮定する。) Bulk-C、1 μm -C、100 nm-Cという順序で ΔE_p は小さくなっていく。すなわち、エッジ面の露出の割合が大きくなり、電子移動速度が大きくなっている。この反応を4-1節でも述べた過去の報告をもとに考察すると、Fig. 4-3-6のようになる。Bulk-Cの場合基底面の露出が支配的であるが、逆オパール系の場合はエッジ面の露出が高くなっている可能性がある。ナノ構造化することは、結晶子の成長を抑制しエッジ面の露出を増加させることが考えられる。これまでも様々な構造のナノ炭素電極において、本系と同様の実験がなされている。さらに、その多くがが高い電子移動速度の実現を報告している。逆オパール型炭素系でも同様の傾向が示されたことは興味深い。

Table 4-3-1 Redox potential and ΔE_p in inverse opal carbon and bulk-C electrodes in 10 mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / 1 M Na_2SO_4 solution.

	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (V)	$\Psi(-)$	k^0 (cm/s)
100 nm-C	0.287	0.222	0.065	5.00	2.4×10^{-3}
1 μm -C	0.294	0.218	0.076	1.67	8.3×10^{-4}
Bulk-C	0.489	0.222	0.288	0.06	3.0×10^{-5}

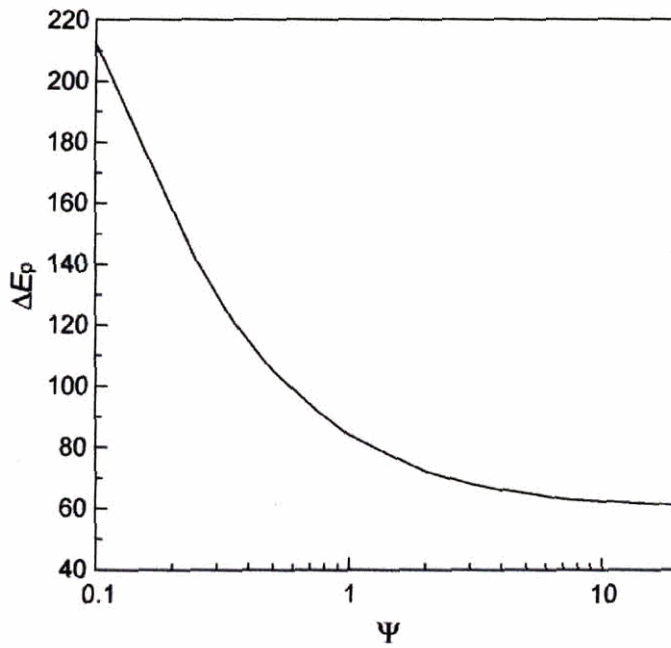


Fig. 4-3-5 Variation of ΔE_p with Ψ at 25 °C.

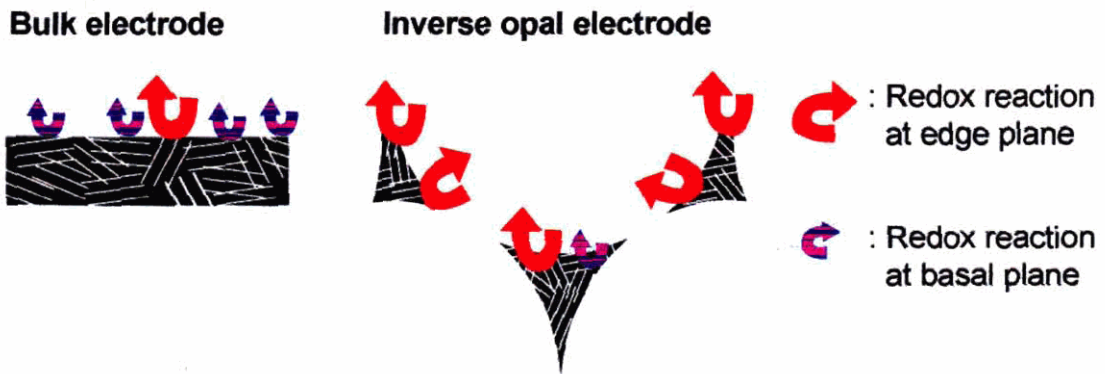


Fig. 4-3-6 Redox reaction mechanism on bulk carbon and inverse opal electrode.

サイクリックボルタモグラムには様々な支配因子が反映されているため、その解析は非常に難しいとされる。次項では、クロノアンペロメトリー測定による本系の電極反応メカニズムについて述べる。

4.3.3 クロノアンペロメトリー

サイクリックボルタモグラムから、孔内の酸化反応は極短時間で終了し、その後拡散層が電極表面上方に形成されるために、ある程度時間が経つとフェロシアンイオンの反応は上部でのみ行なわれると考えた。この現象をさらに検討するために、ミリ秒領域におけるクロノアンペロメトリー (CA) 測定を行った。すべて 0 V で 60 秒静置したのち 500 mV (vs. Ag/AgCl) に電位をジャンプさせた時の結果である。

Fig. 4-3-7 に逆オパール炭素 (1 $\mu\text{m-C}$ 、500 nm-C、100 nm-C) と鑄型なしで作製した平板炭素電極 (Bulk-C) の CA 測定の結果を示す。いずれも 0.5 M Na_2SO_4 水溶液系 (点線) より、10 mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液系 (実線) の方が大きな電流値を示した。

逆オパール炭素電極の系では、平板電極に比べて電解質の充電に長い時間がかかる。

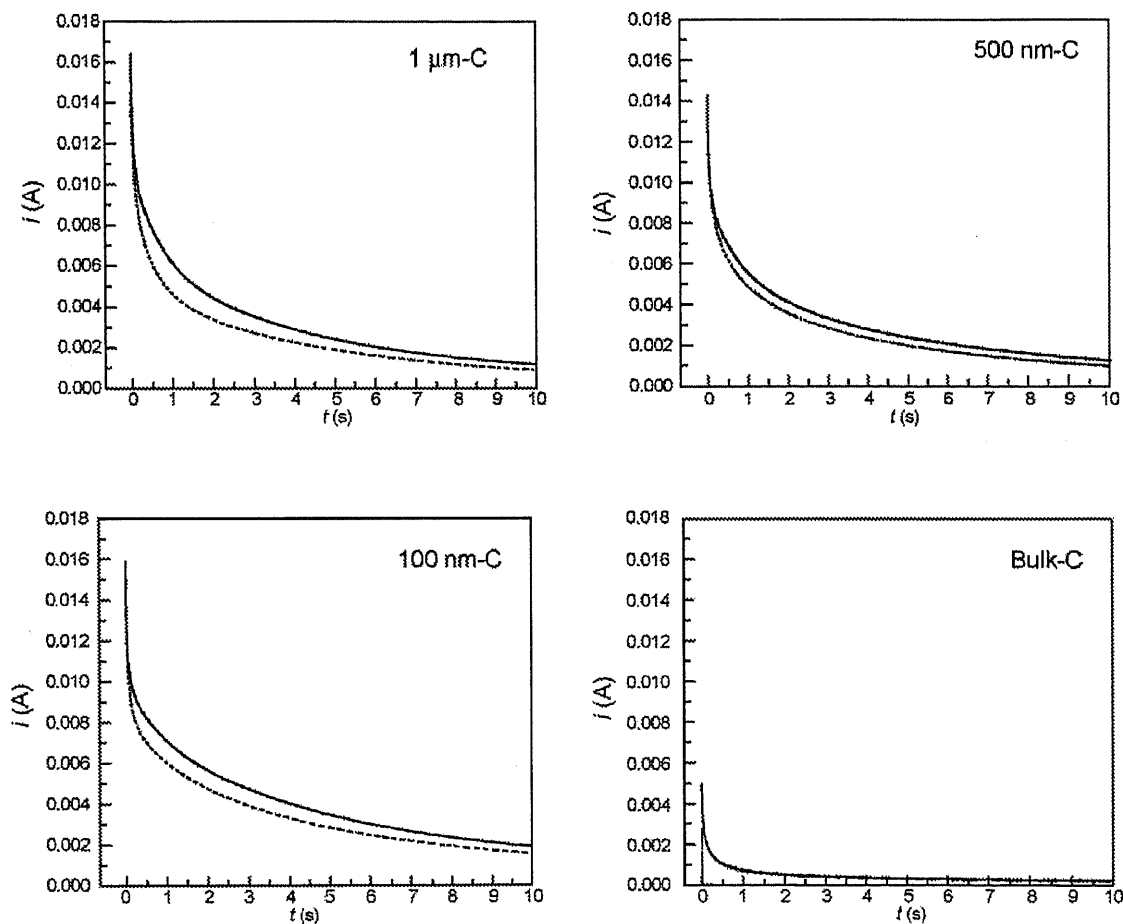


Fig. 4-3-7 Chronoamperometry at 1 $\mu\text{m-C}$, 500 nm-C, 100 nm-C and bulk-C electrodes for 10 mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ solution system.

上記のように、電気二重層の充電電流を抜きにした $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の酸化反応挙動を解析するために、すべての系において、

$$I(10 \text{ mM K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = I(10 \text{ mM K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4) - I(0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4) \quad (4-2)$$

を適用し $10 \text{ mM K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ の電流値から $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ の電流値を差し引いてみた。その結果を Fig. 4-3-8 に示す。その結果、逆オパール炭素の酸化電流は、平板電極の電流値変化とは全く異なった挙動を示すことがわかった。Fig. 4-3-8 (a) は 10 秒間の結果であり、Fig. 4-3-6 (b) は 1 秒間の拡大図に示す。逆オパール炭素では一旦電流値は減少し、極小値を経たのち増加する。そして再び電流値は減少することがわかる。

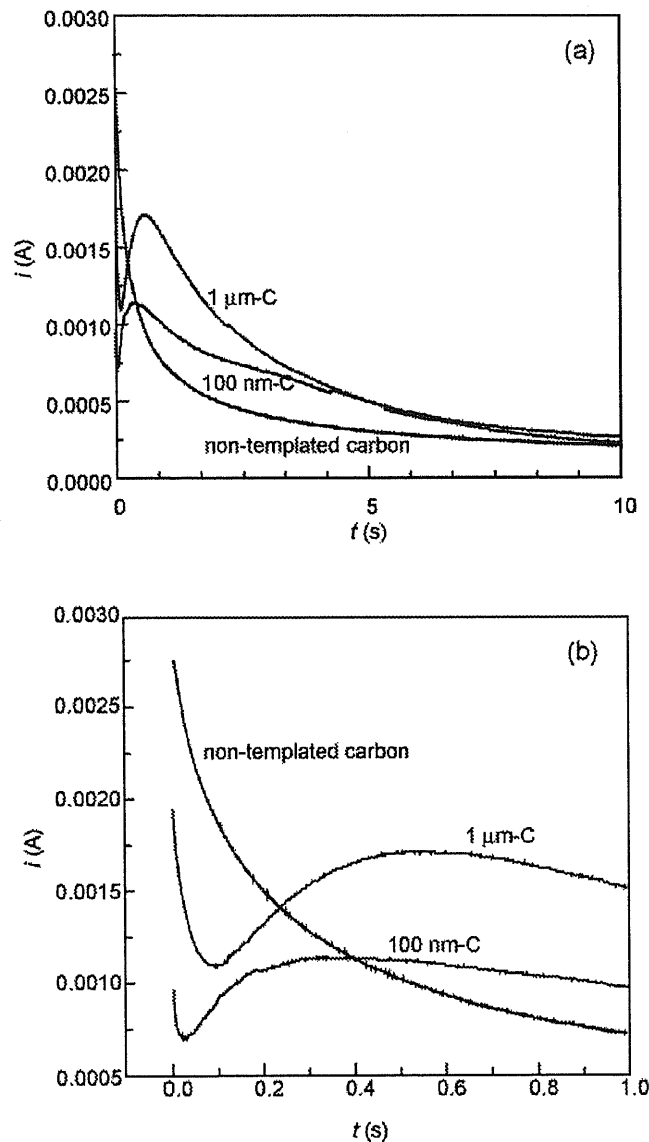


Fig. 4-3-8 Time dependence of the current, which is estimated by eq. (4-2), for $1 \mu\text{m-C}$, 100 nm-C and bulk-C electrodes in $10 \text{ mM K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] / 0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ solution systems.

差し引き後の極小値と極大値について

Fig. 4-3-9 に $1\ \mu\text{m-C}$ 、 $500\ \text{nm-C}$ 、 $100\ \text{nm-C}$ の (4-2) 式で算出された 1 秒間の電流挙動を示す。電流値の極小と極大をそれぞれ t_1 、 t_2 と定義した。この値を調べると、鑄型の直径が小さくなるにつれて t_1 は早い領域にシフトすることがわかる。一方 t_2 は $100\ \text{nm-C}$ で最も小さいが、 $1\ \mu\text{m-C}$ 、 $500\ \text{nm-C}$ はほとんど変わらない。

鑄型微粒子の直径と t_1 と t_2 の関係を Fig. 4-3-10 に示す。マクロ孔の直径が大きくなるにつれて、 t_1 と t_2 ともに大きくなる傾向がある。とくに t_1 の増加は顕著に観察される。

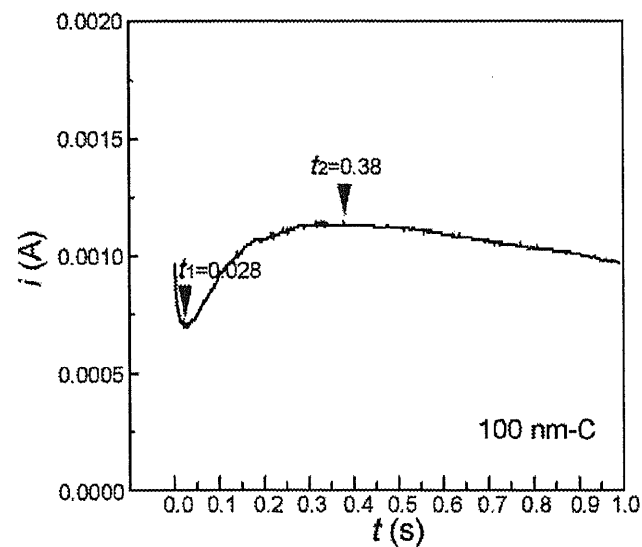
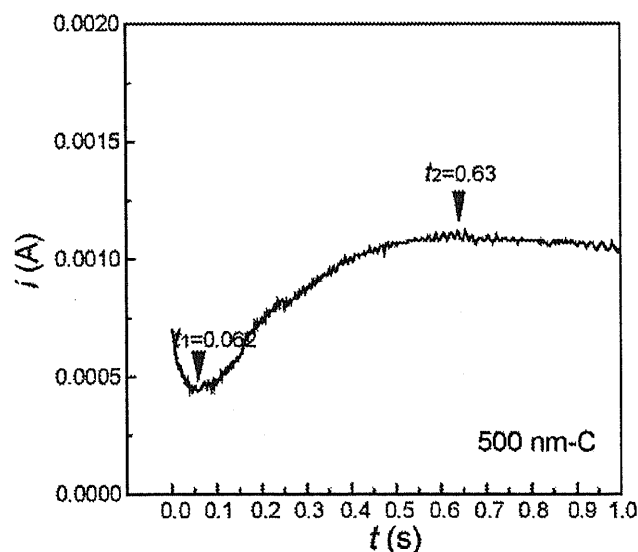
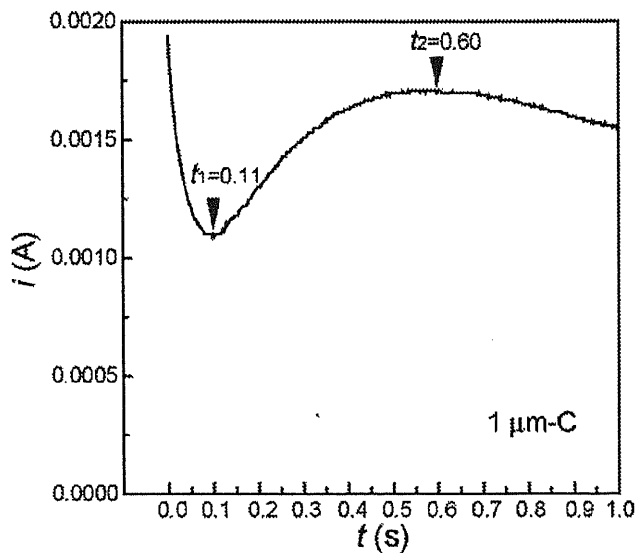


Fig. 4-3-9 The relationship between the current, which is estimated by eq. (4-2), and time for $1\ \mu\text{m-C}$, $100\ \text{nm-C}$ and bulk-C electrodes in $10\ \text{mM}\ \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] / 1\ \text{M}\ \text{Na}_2\text{SO}_4$ solution systems. In this figure, t_1 and t_2 are indicated.

0→ t_1 における反応メカニズム

サブミクロンスケールの球体電極(マクロ孔)内の $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ は、電位をステップした直後に一瞬で消費されると考えられる。ここで、電極表面への距離と拡散時間の関係を Fig. 4-3-11 に示す。球体の中心(逆オパール電極のマクロ孔と仮定)に存在する拡散係数が $2.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ の $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ が電極表面にたどり着くまでの時間を表した図である。100 nm-C、500 nm-C、1 μm -C でそれぞれ 0.0208 ms、0.0502 ms、0.208 ms となることがわかった。この結果から、電極表面に拡散する時間は非常に短いことから、マクロ孔内の電極反応は、拡散律速ではなく電子移動反応律速であることが考えられる。

著者は Fig. 4-3-9 における t_1 はマクロ孔内の $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の反応時間に支配された値であると考えている。マクロ孔内の電極反応が電子移動反応律速であるのならば、表面積が大きいほど電極反応が終了する時間は短くなると考えられる。このことは、100 nm-C、500 nm-C、1 μm -C という順序で t_1 が遅い領域で検出されることから支持されている。

厚さ 200 μm で面積が 0.502 cm^2 の逆オパール電極内(空孔率 74 % と仮定)には、マクロ孔の大きさに関わらず $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ が $7.43 \times 10^8 \text{ mol}$ 含まれることが計算できた。このことから、逆オパール電極孔内の電子移動反応量は、 $96485 \text{ (C/mol)} \times 7.43 \times 10^8 \text{ (mol)} = 7.17 \times 10^3 \text{ (C)}$ であることがわかった。

今後、本研究では明らかにできなかった初期領域(数マイクロ秒領域)における反応電流の検討も必要である。 t_1 以降は電極上部で起こる $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の反応が支配的になることを考えた。次に t_1 から t_2 での反応メカニズムについて考察する。

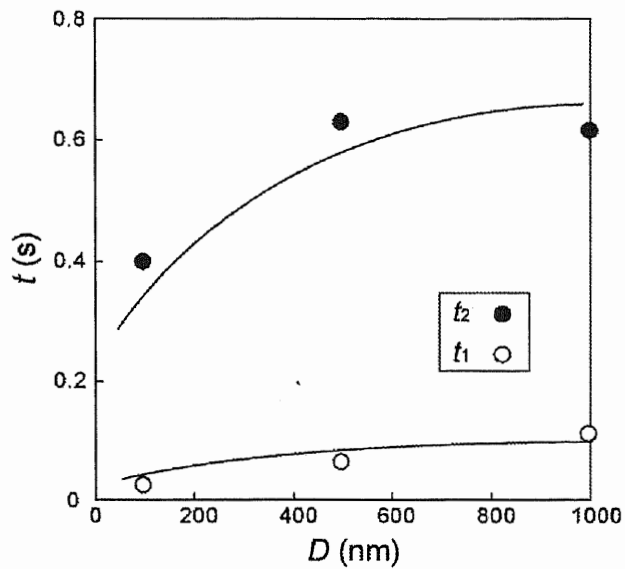


Fig. 4-3-10 The relationship between the t_1 and t_2 of 1 μm -C, 100 nm-C and bulk-C in 10 mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / 1 M Na_2SO_4 solution systems and diameter of macro pore.

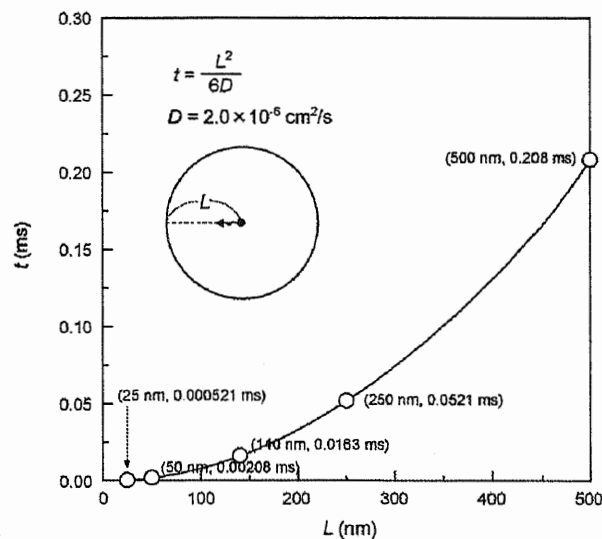


Fig. 4-3-11 The relationship between the diffusion time of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ from center to surface of macro pore and the radius of inverse opal carbon.

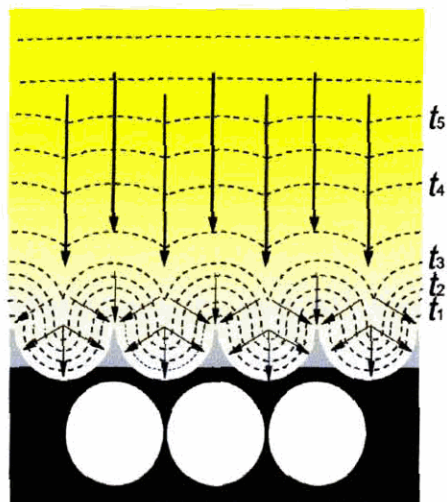
t_1 以降の反応メカニズム

t_1 から t_2 までは、電流値が増加する。孔内の反応よりも電極上部の反応が支配的になっていると著者は考えた。さらに、その逆オパール電極上の拡散層の形成メカニズムは平板電極と異なると考えられた。

Fig. 4-3-12 に逆オパール炭素の上部で形成される拡散層の予想図を示す（この図の t_1 、 t_2 は Fig. 4-3-9 の t_1 、 t_2 とは無関係）。初め、小さな1次元的な線形拡散を示すが、電極の表面の“へり”に向けて放射状拡散を形成すると考えられる。初め表面近傍で線形拡散がおこるため、通常の真の面積分に対して線形拡散が起こっているが、徐々に放射状の拡散層が形成され電流値は増加していくと考えられる。また Fig. 4-3-9 をみると、マクロ孔が大きい系ほど大きな電流値が観測されている。Fig. 4-3-12 に示すようにマクロ孔が大きくなるほど、放射状拡散の影響が無視できるまで時間がかかることがと考えられる。これは、ラフネスファクター（（真の面積）／（見かけの面積））が大きい電極ほど理論値より大きな電流が流れることに似ている。

t_2 以降は線形拡散に由来する電流が支配的に検出されていると考えられる。Fig. 4-3-8 (a)からもわかるように、長い時間が経つと平板電極の電流値は重なっている。これは、完全に電極近傍の3次元拡散の影響が無視できるくらい沖合いに1次元的な拡散層が形成されたためと考えられる。

(a)



(b)

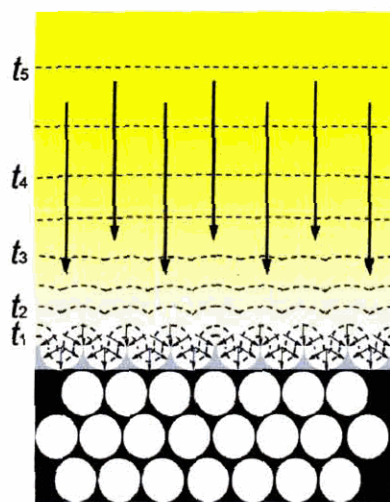


Fig. 4-3-12 Schematic mechanism for growth of diffusion layer on (a) 100 nm-C and (b) 1 μ m-C electrode in 10 mM $K_4[Fe(CN)_6]$ / 1 M Na_2SO_4 solution systems.

Cottrell プロットを Fig. 4-3-13 に示す。逆オパール電極系が平板電極系と大きく異なる特殊な挙動を示すことは興味深い。

これまでにも、電極表面の小さな凹凸のある電極系で Cottrell の式による解析を行うと、見かけの面積よりも大きな値になることが知られている。そのように逆オパール炭素の表面構造と電気化学挙動も、一般的な炭素電極のラフネスファクターと同様のメカニズムで考察が可能であると思われる。

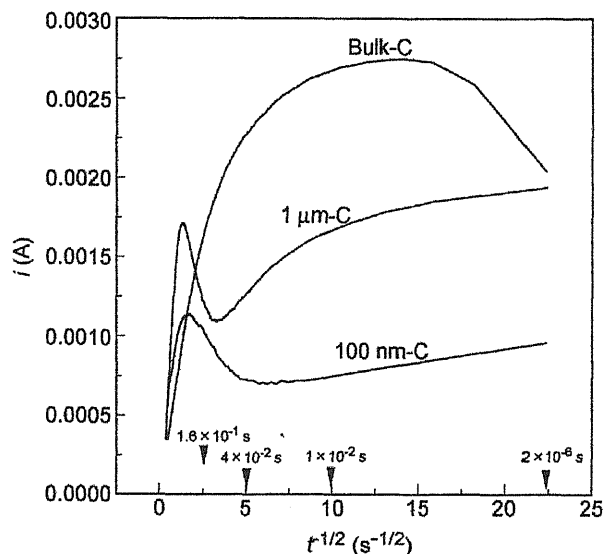


Fig. 4-3-13 Cottrell plots of 1 $\mu\text{m-C}$, 100 nm-C and bulk-C in 10 mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / 1 M Na_2SO_4 solution systems. The potential stepped from 0 V to 0.5 V.

過去に Baker らが報告している Ag^+ を含む A 型ゼオライト修飾した平板電極への Ag 電析挙動は興味深い⁴⁻¹⁶。彼らは CV や CA を測定することにより、ナノ空間電極における Ag の電析メカニズムを検討している。Fig. 4-3-14 は、2 種類の反応により Ag が電析することを示す CV と、自然電位からそれぞれの電位にステップさせた際の CA 曲線を示している。とくに、-500 mV にステップさせた際の CA 曲線は逆オパール炭素電極での CA 曲線と同じ形を呈している。さらに彼らは Fig. 4-3-15 に示すように、-500 mV ステップさせた場合の CA は 2 つの曲線から構成されると考えた。前頁で述べたように、逆オパール電極系でも電極反応速度の異なる 2 つの反応が CA 曲線の形に反映されていると考えられる。

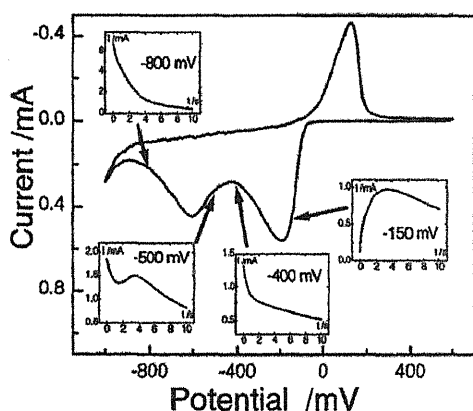


Fig. 4-3-14 Cyclic voltammety of Ag_6A at a scan rate of 20 mV/s. The insets show chronoamperometry recorded at the indicated potentials.

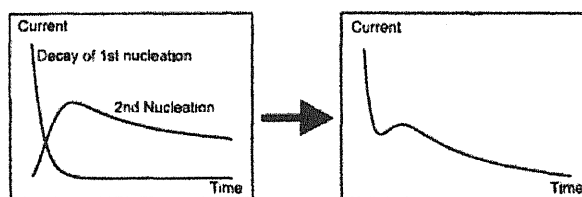


Fig. 4-3-15 An illustration of sequential nucleation events followed by chronoamperometry. This qualitatively explains the current transients observed at -475 to -600 mV in Figure 4-3-14.

4.3.5 まとめ

サイクリックボルタンメトリー (CV) におけるピーク電流値と走印速度の関係から電極反応面積を見積もったところ、逆オパール型炭素電極系が、鋳型なしで作製した平板電極系よりも大きな値となった。この CV で得られた逆オパール型炭素電極の面積は、FCC 構造を考慮した理論的表面積よりかなり小さな値であった。

電気化学セルに導入した直後の逆オパール炭素電極の電気二重層容量は小さいが、酸化側へ電位を走査するにつれて不可逆な反応を経て、電気二重層が大きくなることがわかった。電界賦活とも言うべきこの現象のメカニズムを今後検討する必要がある。

この電極反応の詳細なメカニズムを検討するために、クロノアンペロメトリー(CA)測定を用いて、ミリ秒スケールでの電気化学反応を検討した。ファラデー反応のみを検出することで、従来の平板電極に見られない、特異的な電流-時間曲線を得た。とくに、電位ステップ後の初期段階において、逆オパール系では特異的な電流挙動を観測した。電位ステップ直後に、孔内の $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の反応が支配的に進むと思われる領域があった。これらの結果をもとに逆オパール電極系の反応機構をモデル化した。その結果、3次元的な拡散層が形成されることを考察した。また、拡散層形状の経時変化は、マクロ孔の違いにより異なることが示唆された。これは、マクロ孔が大きいほど、電極上部の球状電極内に囲まれている $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ のモル数が大きくなること(半球状電極空間の体積が大きくなること)が原因である。実際に、マクロ孔が大きいほど、ある領域まで大きな電流値が見られる。すなわち、3次元拡散層の形成時間が長く、線形拡散に移行するのが遅いことを現しているといえる。今後この実験事実の裏付けには、シミュレーションによる拡散層の形成メカニズムを調べる必要がある。

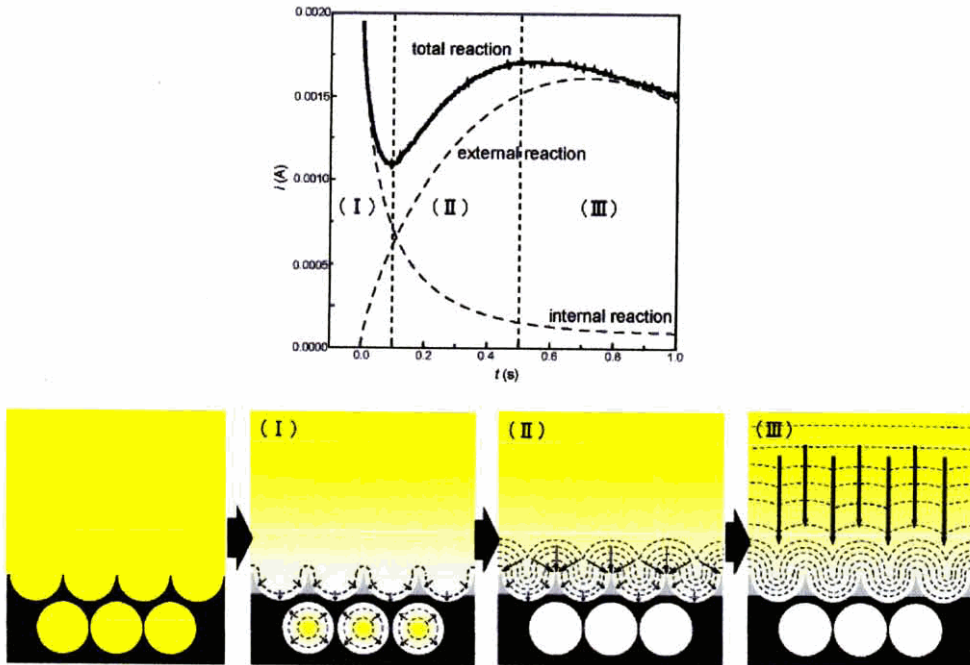


Fig. 4-3-14 The summary of CA measurements and reaction on the surface of inverse opal electrode.

最後に、SEM観察から予想できる実際の逆オパール炭素の3次元的構造を Fig. 4-3-15 に示す。大きさが異なる御椀を FCC 構造の(111)面になるように並べたような形状をしている。この幾何面積（見かけの面積）の等しい3種類の炭素は、真の面積も等しい。しかし、真の面積は同じでも、孔の総容積は孔の直径が大きいほど大きくなる。Fig. 4-3-16 に、見かけの面積で規格化した表面マクロ孔の総容積（縦軸）と、マクロ孔の直径（横軸）を示す。図の中に示す式に従い、比例関係であることがわかる。

マクロ孔の大きい系ほど CA において大きな電流値を検出することを、Fig. 4-3-12 のように2次元で考えた場合、マクロ孔の大きなものほど長い時間放射状拡散を形成できるためであると解釈できた。Fig. 4-3-15 のような3次元構造で考えると、よりイメージしやすくなる。このような電極構造を考慮した拡散層形成メカニズムを、シミュレーションにより解析することは、非常に興味深いと著者は考えている。

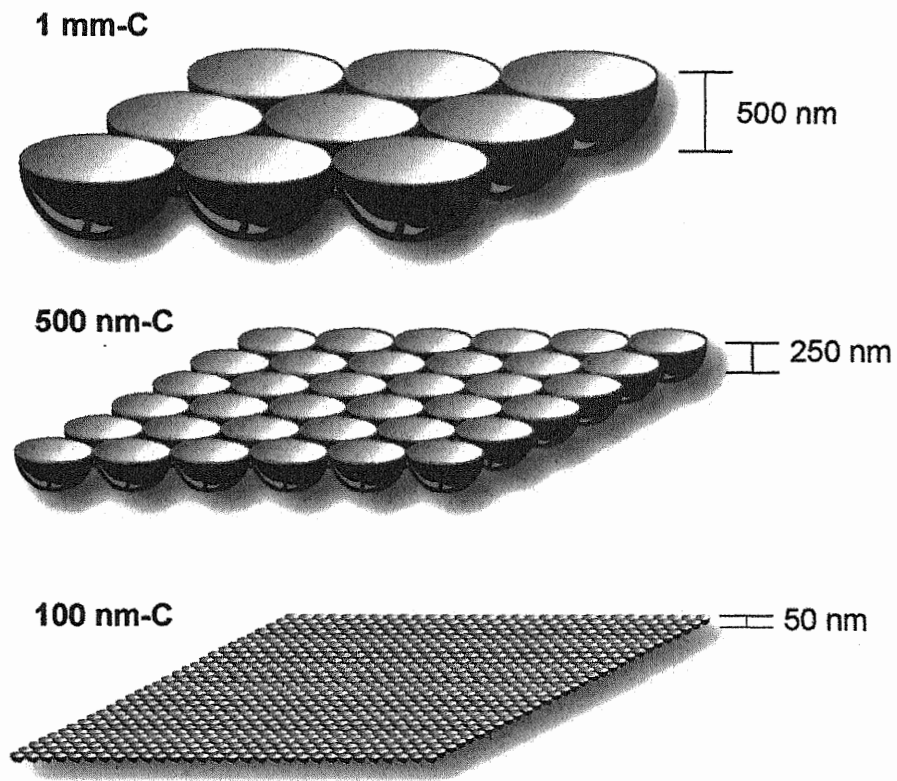


Fig. 4-3-15 Schematic images of the surface of 3 kinds of inverse opal electrode.

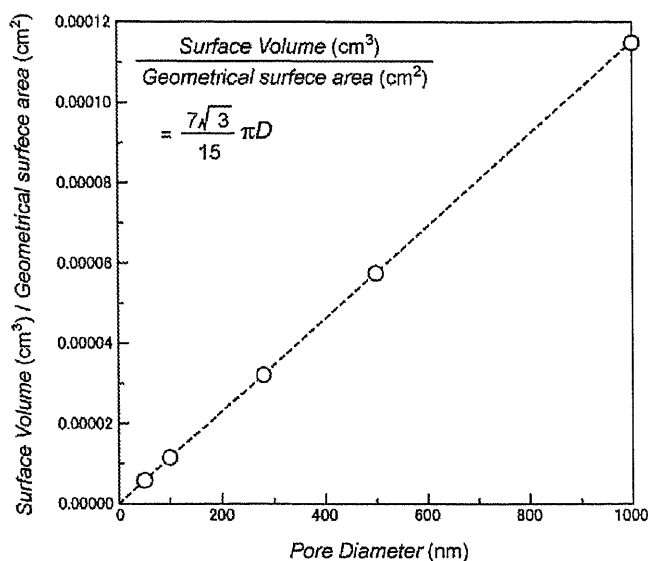


Fig. 4-3-16 The ratio between surface volume and geometrical surface area against pore diameter.

参考文献

- [4-1] (a) A. J. Bird, L. R. Faulkner, *ELECTROCHEMICAL METHODS*, Wiley (2001) (b) R. L. McCreery, in *Electroanalytical Chemistry*, ed. A. J. Bard, Marcel Dekker, New York, 17, 221 (1990).
- [4-2] (a) A.W.Moore, in *Chemistry and Physics of Carbon*, ed. P. L. Walker and P. A. Thrower, Marcel Dekker, New York, 11, 69 (1973). (b) <http://www.2spi.com/catalog/new/hopgsb.shtml>.
- [4-3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, E. E. Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985).
- [4-4] B. S. Sherigara, W. Kutner and F. D'Souza, *Electroanalysis*, **15**, 753 (2003).
- [4-5] (a) S. Iijima, *Nature*, **56**, 354 (1991). (b) J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, and C. T. White, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 631 (1992). (c) N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1579 (1992).
- [4-6] C. Liu, A. J. Bard, F. Wudl, I. Weitz, J. R. Heath, *Electrochem. Solid-State Letters*, **2** 577 (1999)
- [4-7] E. Katz and I. Willner, *ChemPhysChem*, **5**, 1084 (2004).
- [4-8] (a) J. Wang and M. Musameh, *Anal. Chem.*, **75**, 2075 (2003). (b) P. J. Britto, K. S. V. Santhanam and P. M. Ajayan, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **41**, 121 (1996). (c) G. Wang, J. J. Xu and H. Y. Chen, *Electrochem. Commun.*, **4**, 506 (2002). (d) J. J. Davis, R. J. Coles and H. A. O. Hill, *J. Electroanal. Chem.*, **440**, 279 (1997). (e) Y. D. Zhao, W. D. Zhang, H. Chen, Q. M. Luo and S. F. Y. Li, *Sens.*

- Actuators, B*, **87**, 168 (2002). (d) J. Wang, M. Li, Z. Shi, N. Li and Z. Gu, *Electroanalysis*, **16**, 140 (2004).
- [4-9] J. J. Gooding, R. Wibowo, J. Liu, W. Yang, D. Losic, S. Orbons, F. J. Mearns, J. G. Shapter and D. B. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9006 (2003).
- [4-10] (a) C. E. Banks, R. R. Moore, T. J. Davies, R. G. Compton, *Chem. Commun.* **2004**, 1804. (b) C. E. Banks, T. J. Davies, G. G. Wildgoose, R. G. Compton, *Chem. Commun.* **2005**, 829. (c) J. C. Eklund, A. M. Bond, J. A. Alden and R. G. Compton, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **32**, 1 (1999).
- [4-11] (a) K. R. Kneton and R. L. McCreery, *Anal. Chem.*, **64**, 2518 (1992).
- [4-12] M. T. McDermott and R. L. McCreery, *Langmuir*, **10**, 4307 (1994).
- [4-13] 電気二重層キャパシタと蓄電システム第2版 岡村勉夫 日刊工業新聞社
- [4-14] *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications* 2nd ed. A. J. Bard, L. R. Faulkner, Wiley (2001).
- [4-15] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, **37**, 1351, (1965).
- [4-16] D. H. Brouwer, M. D. Baker, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10390 (1997).

第 5 章

逆オパール型炭素材料の電気二重層特性

5.1 緒言

5.1.1 はじめに

本章では逆オパール型炭素電極の様々な電解質系における電気二重層特性について述べる。電極の大面积化や、その構造を制御することは、電極 | 電解質界面における電子移動反応の迅速化だけでなく、それを起こす場である電気二重層の容量を増加させることが期待できる。これまで、電解液を用いた場合は電極の隅々まで濡れるため界面の形成が容易であるが、固体と固体を貼り合わせた場合は界面の形成が困難とされてきた。具体的に例に挙げると、これまでの全固体型エネルギー変換デバイスは、固体電極と（高分子）固体電解質をそれぞれ貼り合わせる形で系をなしていた (Fig. 5-1-1)。逆オパール型電極 | 電解質界面を設計することにより、従来系とは異なる様々な特性の発現が期待できる (Fig. 5-1-1)。

本研究で用いる逆オパール電極は数十ナノメートルの連結孔で繋がった規則配列孔を有する。そのためモノマー溶液を流し込み、重合すれば、電極と高分子固体の規則構造複合体が形成され三次元構造からなる広い電極界面の形成が実現できる。また、規則構造を有する電極 | 電解質界面は、従来の固体系における複雑な電気化学挙動の解析をより単純化することも期待できる。

本章では、まずテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート (TEABF₄) とプロピレンカーボネート (PC) からなる非水系電解液系での検討を行った。また、近年注目を集めているイオン液体を電解質に用いた場合の検討も行った。また、それを固体化したイオンゲルを電解質に用いた系での検討を行った。

材料として様々な優れた特性を有するイオン液体やイオンゲルは新しい電解質として注目されており、本研究でその電気化学特性を検討することは興味深い。さらに機能を有するイオンゲル (リチウムイオン伝導性、プロトン伝導性) 系において三次元構造の電極 | 電解質界面をナノスケールで設計することは、これまでの固体電気化学系とは異なる大きな電極反応や、電気二重層の構築が期待できる。

本論文において固体 | 固体界面の検討は 6 章のみではあるが、読者の方には将来の新しい全固体型エネルギー変換デバイスの作製手法の提案として見て頂けると幸いである。

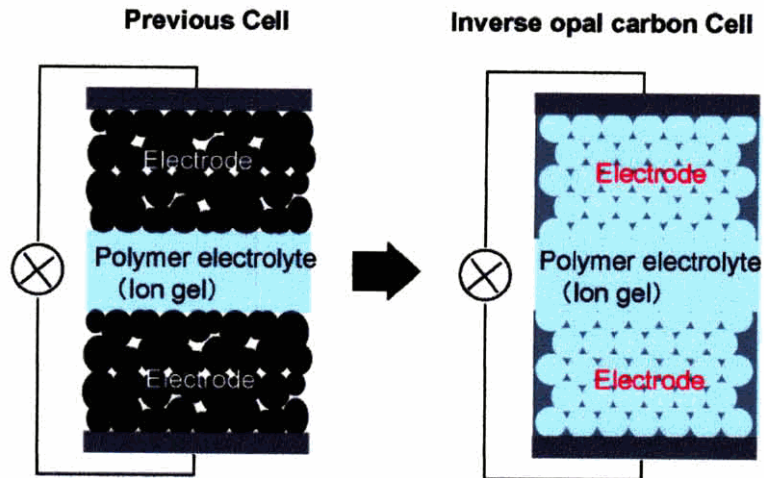


Fig. 5-1-1 The schematic structure of electrochemical cell by using inverse opal electrode and ion-gel.

5.1.2 電気二重層キャパシタからみたイオン液体とイオンゲル

高エネルギー密度を有する電気二重層キャパシタを実現するための方法論には、①電極の高容量化と、②高作動電圧化の二つがある。

例えば①のアプローチ法として、近年、ナノカーボン材料の研究が盛んに行われている。一般的な電気二重層キャパシタには、活性炭が多く用いられている⁵⁻¹。活性炭は主にランダムな構造を有するマイクロ孔(2 nm以下)で構成されているが、近年、メソスケール(2 nm~50 nm)で細孔構造が制御された炭素材料も非常に注目されている⁵⁻²。メソ孔炭素の電気二重層キャパシタへの適用は、電解液との濡れ度の向上を目的としていると考えられる。非水系電解液の濡れ度が可能な最小の孔径はどの程度の大きさなのかまだ明確な報告はないが、その大きさは非常に興味深い。また、高面積かつ電子伝導性の高いカーボンナノチューブは非水系電解液系でも200 F/gという大きな電気二重層容量をもつとの報告もあり今後が注目される⁵⁻³。そのほか、カーボンナノファイバーや、活性炭ナノファイバーの検討もなされている⁵⁻⁴。

次に②のアプローチ法について述べる。電解液の酸化、還元を起こる電位(電位窓)が広い電解質を電気二重層キャパシタに用いることは、作動電圧を高めることが可能になり、キャパシタに蓄積可能なエネルギーは V (作動電圧)の2乗に比例することから非常に有効である。一般的な非水系電解液の電位窓は2.5 V前後であり、水系(約0.8 V)に比べて高いエネルギー密度を実現できる。近年、非水系有機電解液の電位窓を上回る電解質として注目を集めているのが、「イオン液体」である⁵⁻⁵。また著者のグループはこの特性を損なうことなく、イオン液体をポリマー内に閉じ込めた固体電解質「イオンゲル」の報告を行っている⁵⁻⁶。そのコンセプトと写真をFig. 5-1-2とFig. 5-1-3に示す。

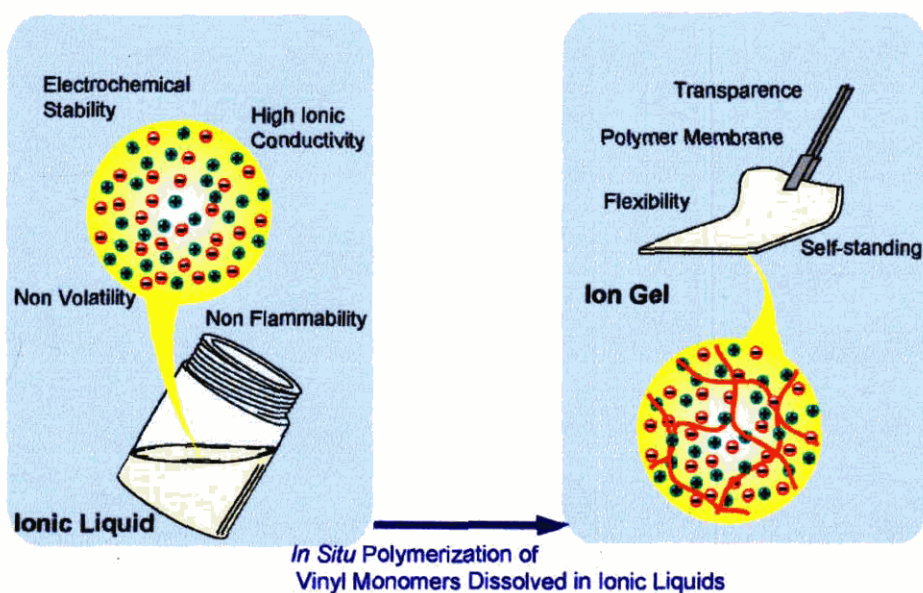


Fig. 5-1-2 Ion gel obtained by in situ polymerization of vinyl monomers in ionic liquids.

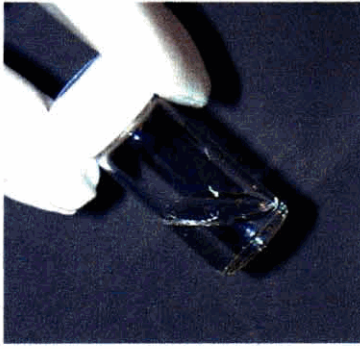


Fig. 5-1-3 Photographs of ionic liquid and ion gel.

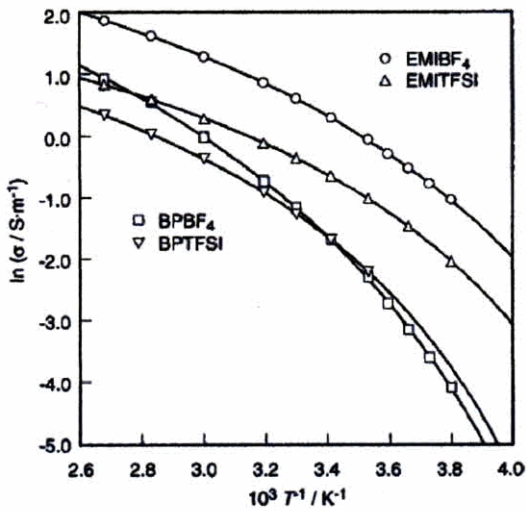


Fig. 5-1-4 Ionic conductivity of ionic liquid. (A. Noda *et al.* *J. Phys. Chem. B* 97-98, 503, (2001))

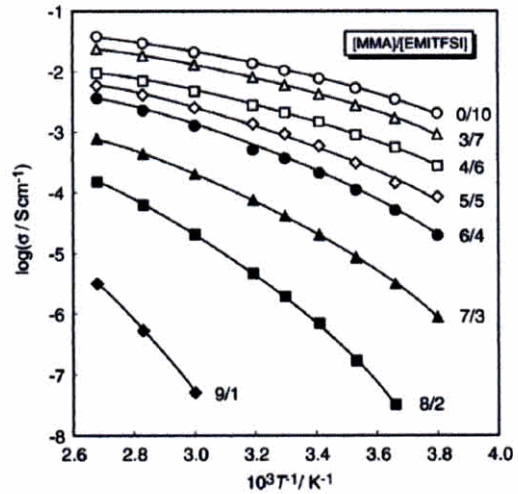


Fig. 5-1-5 Ionic conductivity of ion-gels composed of EMITFSI and PMMA. (M. A. B. H. Susan *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 97-98, 503, (2005))

Fig. 5-1-4 は典型的なイオン液体のイオン導電率を示したアレニウスプロットであるが室温では 10^2 S/cm 程度という、有機電解質でありながら非常に高いイオン伝導特性を示す。我々のグループでは、このイオン液体にリチウムイオンやプロトン伝導性など様々な機能を付与することが可能であることも報告している。

その場重合により固体化した「イオンゲル」のイオン伝導特性を Fig. 5-1-5 に示す。MMA モノマーの組成を大きくするほど導電率は低下するが、室温で 10^2 S/cm にせまる高い導電率を示す。イオン伝導性を有するこのイオンゲルは、固体電気化学系における電解質としても非常に魅力的である。本研究では、電極に逆オパール炭素と、電解質にイオン液体やイオンゲルを用いてその電気二重層特性も検討した。

5.2 実験

電気二重層容を検討する際の電解質として、はじめにテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート (TEABF₄) とプロピレンカーボネート (PC) からなる 1 mol/kg 電解液を用いた。さらに、電解質としてのイオン液体は 1-エチル 4-メチルイミダゾリウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド (EMITFSI) を用いた。このイオン液体を高分子中に閉じ込めたイオンゲル系での検討は、メタクリル酸メチル (MMA) エチレングリコールジメタクリレート (EGDMA; MMA に対して 2 mol%) とエチレングリコールジメタクリレート (EGDMA) をモル比で 7:3 の割合で調製したモノマー溶液にアゾビスイソブチロニトリル (AIBIN) を 2 mol% を混合し、逆オパール炭素中にて 60 °C で 24 時間重合することでイオンゲル/炭素複合体を得た。

各種電気化学測定は 3 極式セル (東洋システム製) で行った。セルの構造を Fig. 5-2-1 と Fig. 5-2-2 に示す。対電極には 24 φ の活性炭電極 (宝泉株式会社製、EDLC 用電極) を、参照電極に Ag 線を用いた。作用電極には作製した各炭素電極を用いた。参考データとしてヤシガラ活性炭電極 (炭素:アセチレンブラック:PVDF=85:5:10、パナソニックエレクトリックデバイス社製、Fig. 5-2-3) を用いた。なお、このヤシガラ活性炭は 1700 m²/g である。

サイクリックボルタンメトリー測定は電気化学アナライザー (BAS 社製) を用いた。定電流充放電測定に関しては、電流密度が 500 mA/g 以下の場合、充放電アナライザー (ナガノ製 BTS-2004) で行った。

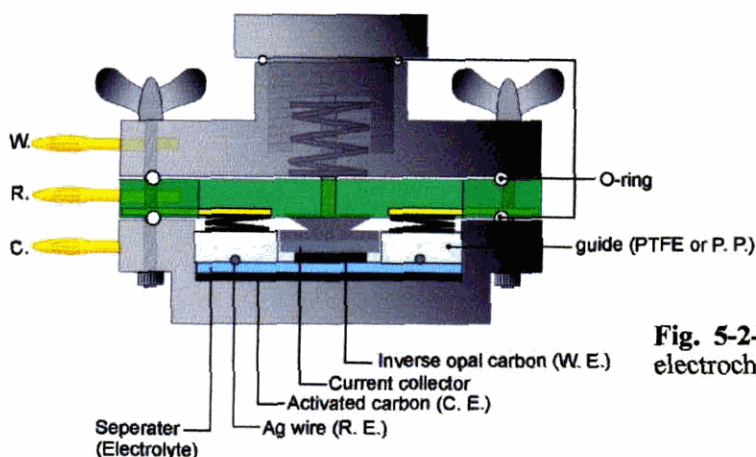


Fig. 5-2-1 The schematic structure of the electrochemical cell.



Fig. 5-2-2 Photograph of the electrochemical cell.

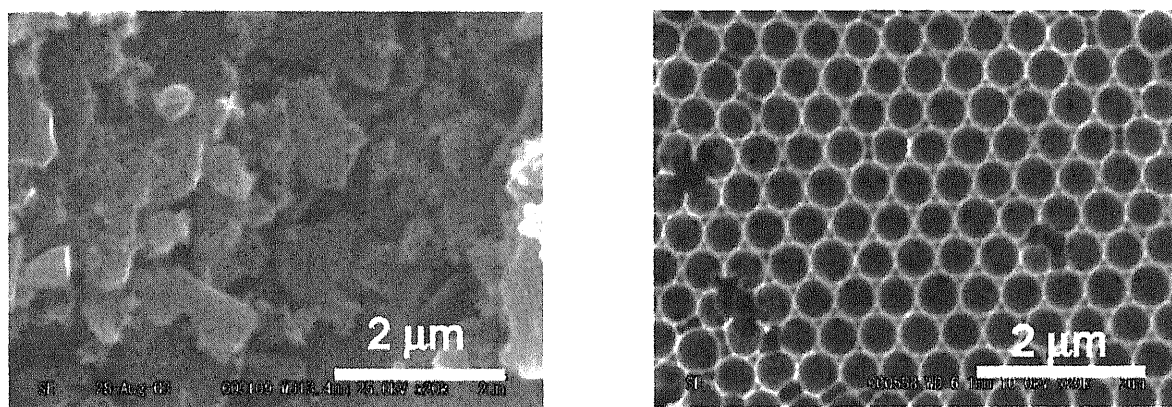


Fig. 5-2-3 SEM images of yashigara activated carbon electrode (left picture) and inverse opal carbon.

5.3 結果と考察

5.3.1 TEABF₄/PC (非水系電解液) 系における逆オパール型炭素の電気二重層特性

非水系電解液における定電流充放電測定の結果は1サイクル目を Fig. 5-3-1、2サイクル目を Fig. 5-3-2 に示す。電流密度は 200 mA/g である。1サイクル目の充電において曲線的な挙動をとっている。すなわち、1サイクル目において、電気化学反応が起きていることを示している。2サイクル目以降では、1サイクル目ほどではないが、充電過程においてのみにおいて、やや曲線的な放電挙動を示す。Ag をリファレンスにした本系では、作用電極（逆オパール炭素）の自然電位は 0 mV~100 mV である。+に電位を走査させることは、電極表面にアニオンを分極させることになる。また、-に電位を走査させることは、カチオンを分極させることになる。4章の水系電解質でも見られたが、本系に置いても、1サイクル目の電気化学反応により、電気二重層が増えるメカニズムがあるのかもしれない。今後更なる検討が必要である。

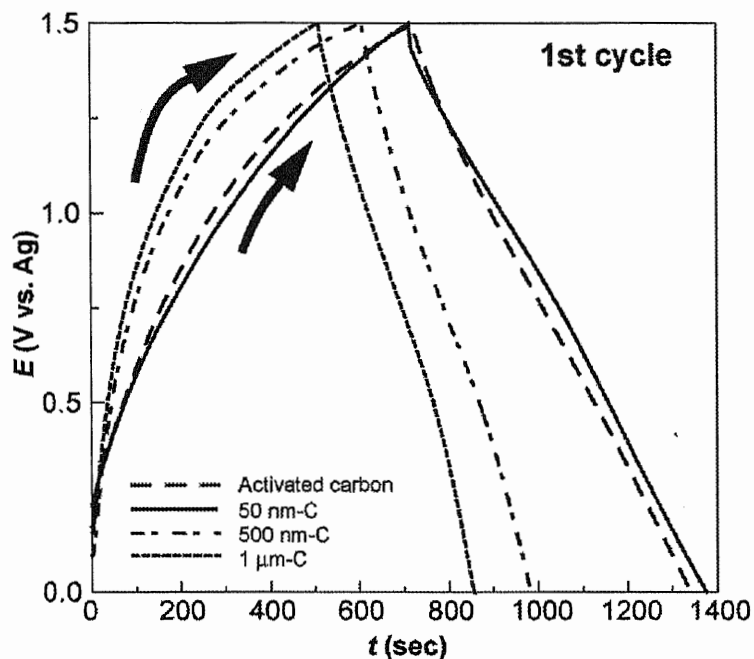


Fig. 5-3-1 Charge - discharge curves (1st cycle) of various porous carbon electrode between 0 V and 1.5 V in TEABF₄/PC solution at 25 °C. Current density is 200 mA/g.

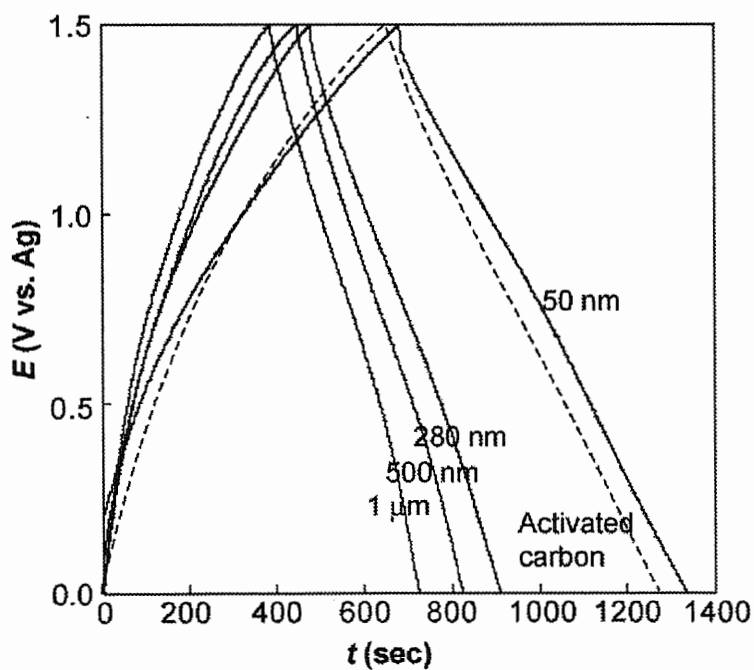


Fig. 5-3-2 Charge - discharge curves (3rd cycle) of various porous carbon electrode between 0 V and 1.5 V in TEABF₄/PC solution at 25 °C. Current density is 200 mA/g.

0 V から 1.5 V の間で行った 30 サイクルの充放電試験における電気二重層容量の変化を Fig.5-3-3 に示す。鑄型微粒子の直径が小さくなるにつれて、より大きな電気二重層容量を得ることがわかった。これは、表面積の増加によるものだと考えられる。さらに、リファレンスの N₂-BET 比表面積が 1700 m²/g のヤシガラ活性炭電極に比べて、1100 m²/g の 50 nm 逆オパール炭素電極は大きい電気二重層容量を持つことがわかった。細孔径分布からもわかるように、50 nm-C は鑄型の大きさを反映したメソ孔と焼成過程で発達したメソ孔が多く存在している。一方、ヤシガラ活性炭の表面積を形成している細孔は、マイクロ孔 (< 2 nm) である。メソ孔の存在は電解液の濡れを促進し、効率よく界面を形成することが考えられる。そのため、全表面積は小さくとも大きな電気二重層を形成すると思われる。

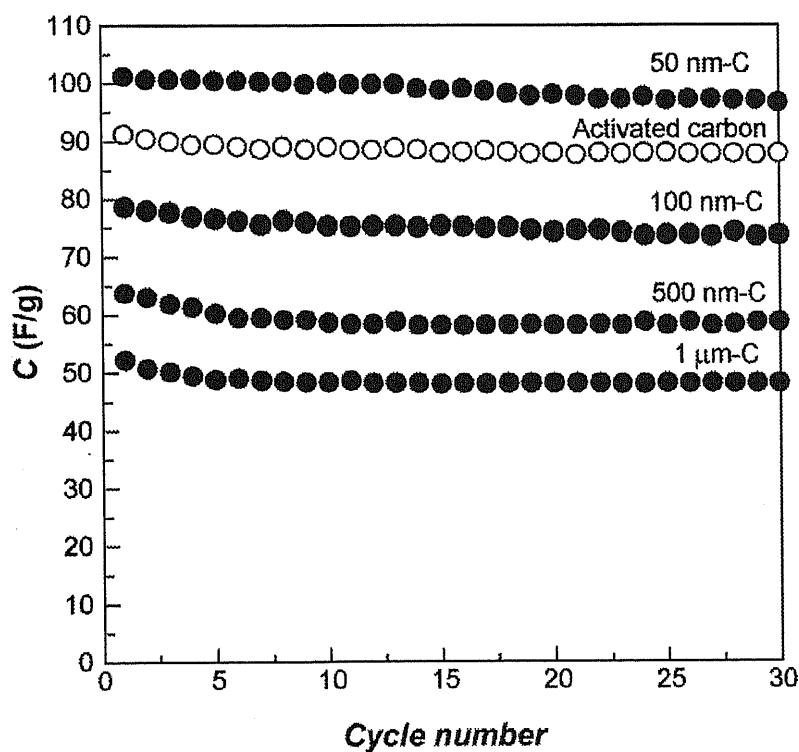


Fig. 5-3-3 Cycle performance of anodic capacity (0 V-1.5 V vs. Ag) for various inverse opal carbon electrodes in TEABF₄/PC solution at 25 °C.

Fig. 5-3-4 に示すように充放電効率は孔径が大きくなるほど悪くなる。これは、Fig. 5-3-1 の充電過程のみ撓んだ曲線を示している結果と一致する。4章で述べた、水系の電気二重層の増加過程と同様、電気二重層の充放電をさせる際、炭素の表面の物理的・化学的構造を解明する必要がある。

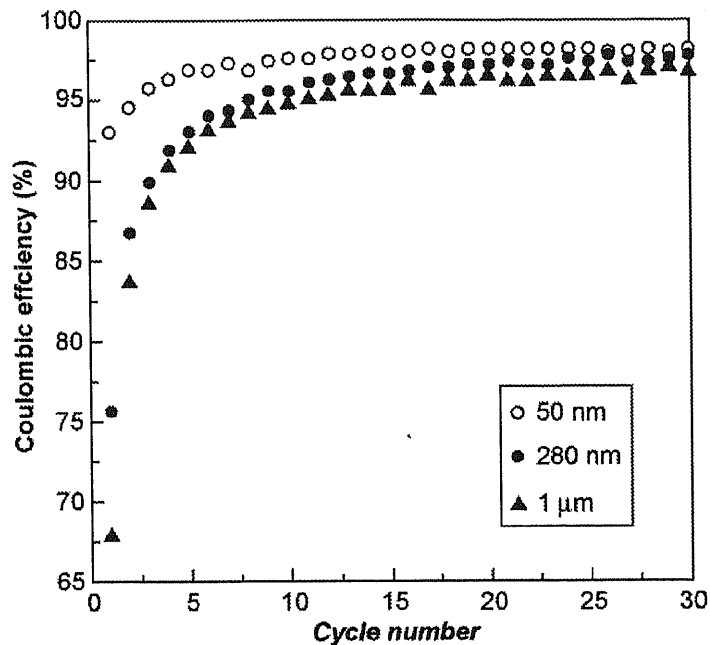


Fig. 5-3-4 Variation of coulombic efficiency with cycle number for the inverse opal carbon electrodes charged and discharged at 200 mA/g.

逆オパール炭素のサイクリックボルタモグラムを示す。いずれの系も高電位側で膨らんだ挙動を示している。特に、1 μm-C や 500 nm-C では、高電位領域で顕著な不可逆的な電流を観察できる。炭素の膜厚が大きいと考えられる炭素では、電気化学反応を伴う、表面構造の変化がおきているのではと考えられる。

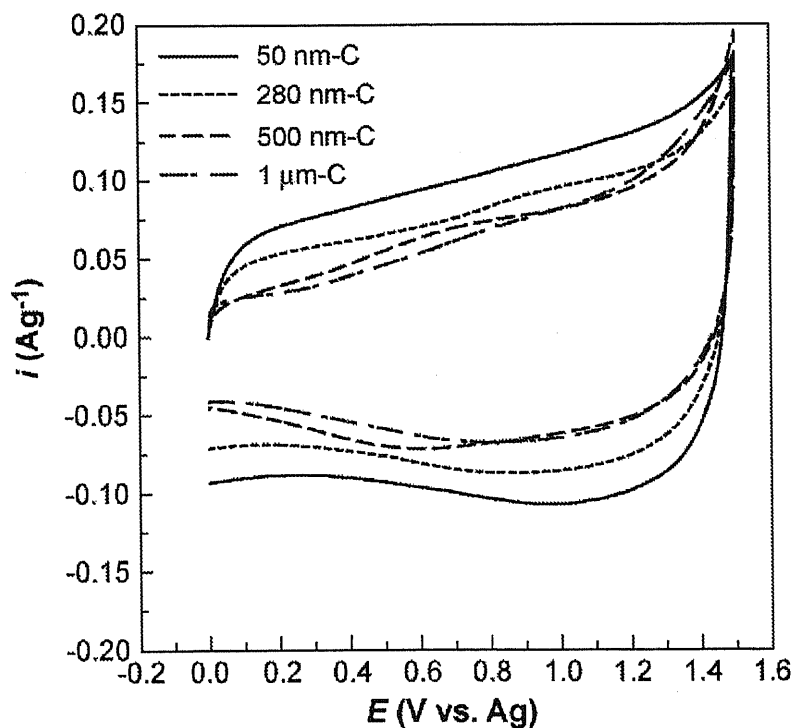


Fig. 5-3-5 Cyclic voltammograms of various inverse opal carbon electrode at 25 °C. Scan rate is 1 mV/s.

単位面積あたりの電気二重層容量を Fig. 5-3-6 に示す。どの逆オパール炭素系においても、その値は一定であった。同じ焼成条件で作製した逆オパール炭素は、その構造を変化させても単位面積あたりの容量が同等であることがわかった。さらに、ヤシガラ活性炭電極に比べて 2 倍以上の容量を示すこともわかった。本研究では、50 nm-C よりも小さな孔を有する系での検討は行っていない。さらに小さくしていった場合、どこかで電解液が濡れなくなると思われる。

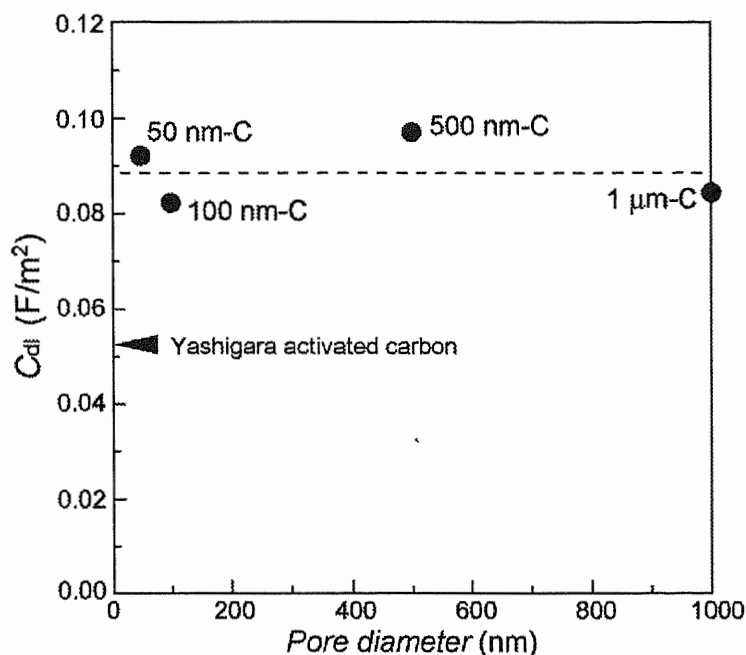


Fig. 5-3-6 Specific capacitance per unit area of various carbon vs. pore diameter of inverse opal.

Fig. 5-3-7 に BET 比表面積と容量の関係を示す。穴の大きさが小さいほど、大きな容量を得るがそれは、ほぼ直線関係にあることは興味深い。もし更に小さな逆オパール炭素で評価したら場合、非水電解液系で約 150 F/g くらいの容量を見積もることができる。ヤシガラ活性炭電極はこの直線から大きく外れた位置にあることがわかった。

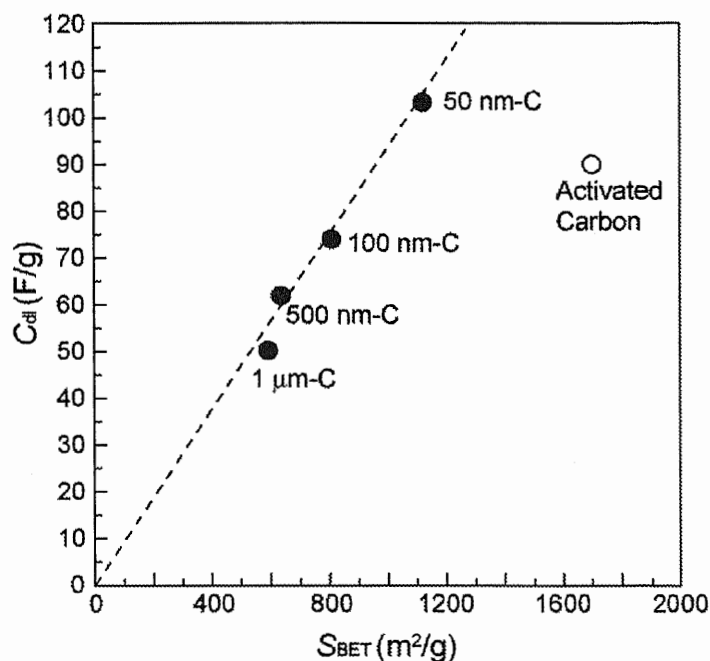


Fig. 5-3-7 The relationship between gravimetric capacitance various carbon and N₂-BET surface area.

本系において、0 V ~ -1.5 V 間でカチオンを分極させた際の充放電曲線と、それから算出した電気二重層容量を Fig. 5-3-8 に示す。得られた電気二重層容量は、0 V ~ +1.5 V 間でのアニオン分極で得られた容量に比べ小さな値となった。この理由はイオンの大きさの違いや、濡れ性の違いなど様々な理由が考えられるが、今ところ一番の原因は特定できていない。今後の更なる検討が必要である。

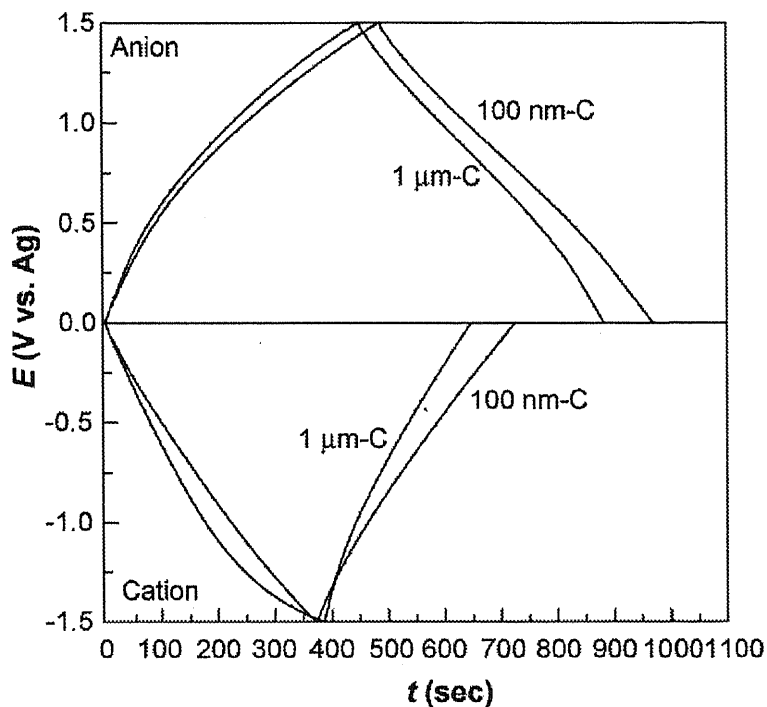


Fig. 5-3-8 Charge and discharge curves in cationic and anionic polarization for 1 mol/kg TEABF₄/PC solution.

5.3.2 EMITFSI (イオン液体) を電解質に用いた逆オパール型炭素の電気二重層特性

EMITFSI 系における定電流充放電測定 (1 サイクル目) の結果を Fig. 5-3-9 に示す。充電過程において、曲線的な挙動をとっている。詳細は不明だが、炭素とイオン液体の間で不可逆な電気化学反応が起きていると考えられる。非水系同様、細孔径が小さくなるにつれて大きな充放電容量を有することが確認できる。

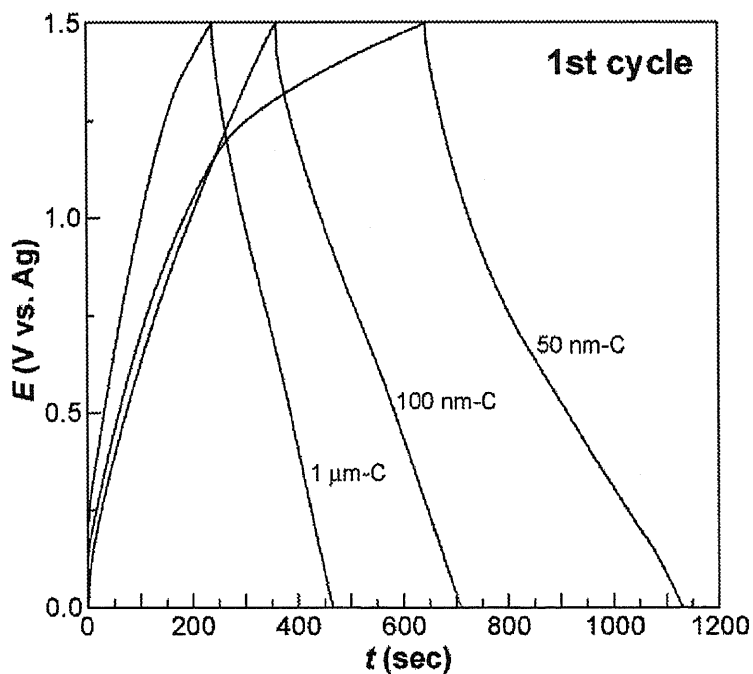


Fig. 5-3-9 Charge and discharge curves (1st cycle) for 1 μm-C, 100 nm-C and 50 nm-C inverse opal carbon in EMITFSI.

Fig. 5-3-10 に 1、3、5 サイクル目の充放電測定の結果を示す。1 サイクル目を過ぎると、充電過程における大きなたわみはなくなる。1 サイクル目以降でも若干、充電過程においてのみやや曲線的な放電挙動を示す。詳細は不明ではあるが、電気二重層への吸着以外にも炭素層間への電気化学的なインターカレーションなど起っているのかもしれない。今後の検討が必要である。

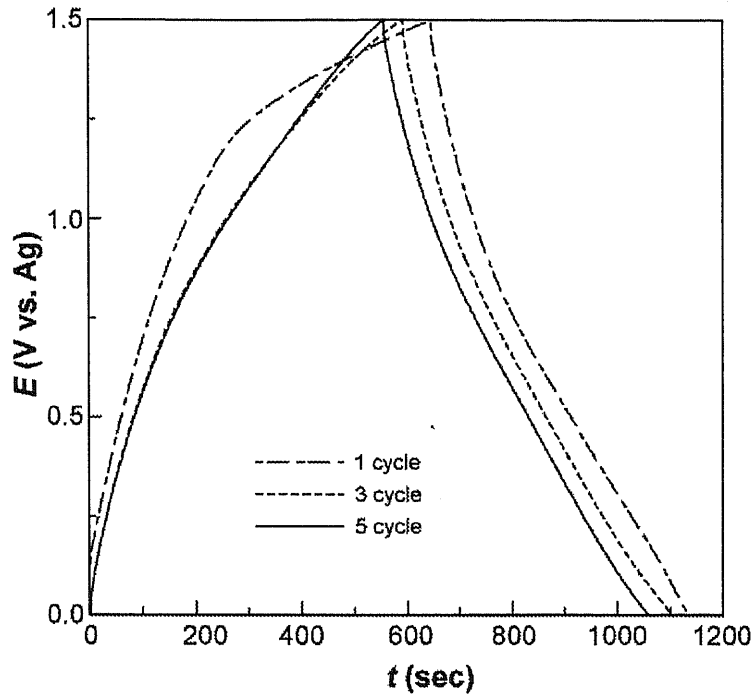


Fig. 5-3-10 Charge and discharge curves of 1st, 3rd and 5th cycles for 50 nm-C inverse opal carbon in EMITFSI.

Fig. 5-3-11 に 3 サイクル目の充放電曲線を、アニオンを分極させた場合と、カチオンを分極させた場合について示す。ここで興味深いのは、カチオン側のほうがアニオン側に比べ大きな放電容量を示すことである。さらにその大小関係は、非水系電解液での場合と異なる。イオン半径で考えると、アニオンに比べカチオンの方が大きいと思われるが、様々なイオン液体系でカチオン分極側で大きな放電容量を得られることが最近わかってきた。イオンのサイズだけではないようである。今後炭素電極との濡れ性などの観点からこの現象の解明が期待される。

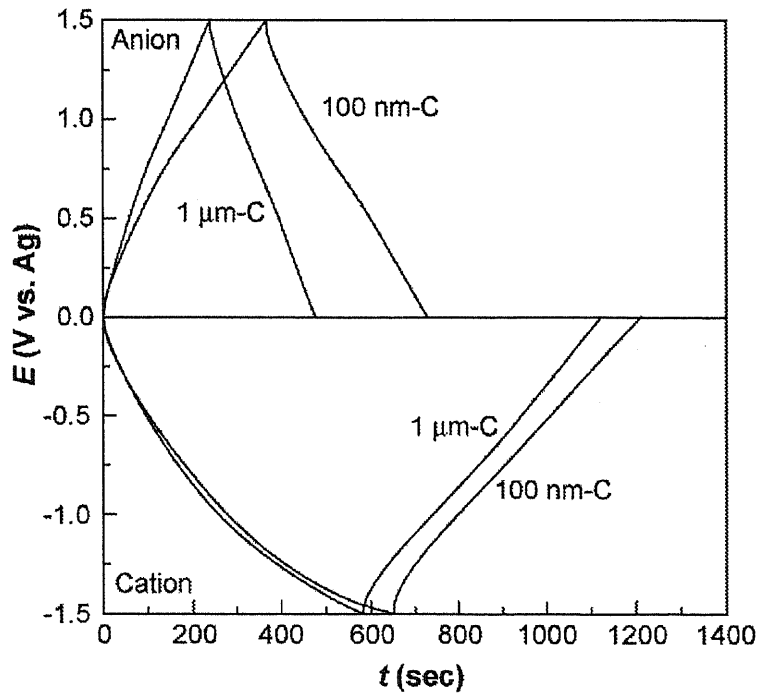


Fig. 5-3-11 Charge and discharge curves (cationic and anionic polarization and depolarization) for inverse opal carbon in EMITFSI.

Fig. 5-3-12 と Fig. 5-3-13 にアニオン分極、カチオン分極した際の放電容量のサイクル特性を示す。に 3 サイクル目の充放電曲線を、アニオンを分極させた場合と、カチオンを分極させた場合について示す。アニオンを分極した際の放電容量が安定したサイクル特性を示しているが、カチオンにおいてはその逆である。サイクリックボルタンメトリー測定からも確認できるのであるが、-1.5 V (vs. Ag) 付近で電解液もしくは、炭素電極の不可逆な還元反応が確認されている。電気二重層容量の増加は、そのようなファラデー反応に基づく擬似的な容量も加わっている可能性も考えられる。

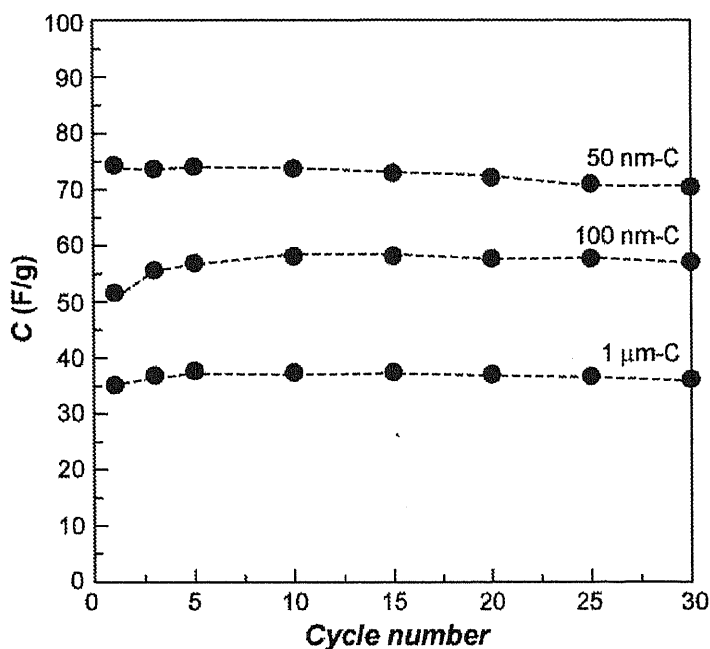


Fig. 5-3-12 Cycle performance of anodic capacity (anionic polarization/depolarization of $0 \leftrightarrow -1.5$ V vs. Ag) for various porous carbon electrodes in EMITFSI at 25 °C.

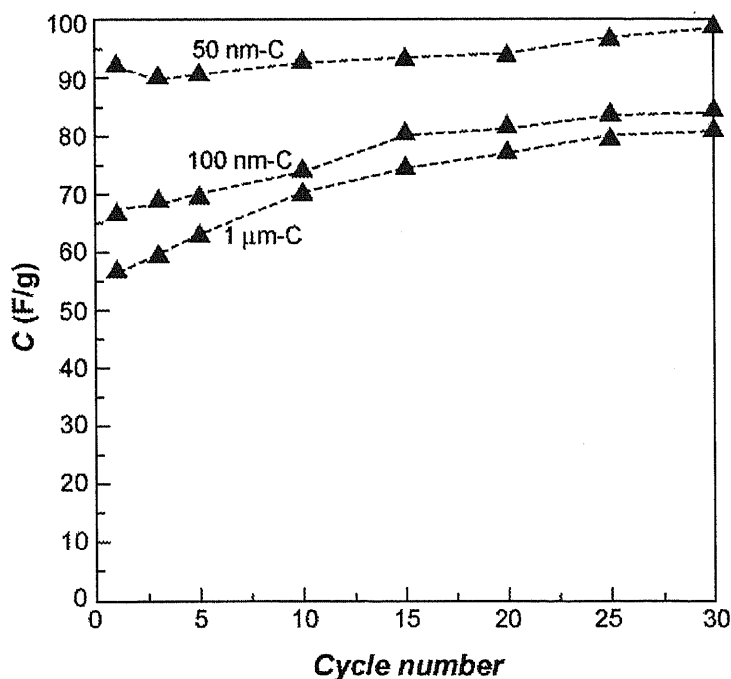


Fig. 5-3-13 Cycle performance of cathodic capacity (cationic polarization/depolarization of $0 \text{ V} \leftrightarrow -1.5$ V vs. Ag) for various porous carbon electrodes in EMITFSI at 25 °C.

5.3.3 イオンゲル／逆オパール型炭素複合体の作製とその電気二重層特性

緒言で述べたとおり、近年イオン液体と呼ばれるイオンのみからなる常温溶融塩が不揮発性、不燃性の新しい電解質として注目を集めている。これまでに、様々なビニルモノマーをイオン液体に溶解させラジカル架橋することで、柔軟で透明、さらに丈夫な薄膜の形成が可能であることがわかっている。その中でも、とくに EMITFSI を PMMA 中に閉じ込めた系は室温で 10^2 S/cm というポリエーテル系高分子固体電解質の 100 倍の高いイオン導電率を示すことを見出された。これは、イオン液体がキャリアとしてだけでなく可塑剤としても機能した“イオンゲル”ともいうべき新しい高分子固体電解質材料である。

イオンゲルにおいて高分子組成を高めていくとガラス転移温度 T_g は増大するが、イオンゲルの導電率を支配する温度 T_0 (イオン輸送の凍結する温度) は変化せず、イオン液体そのものの T_0 とほとんど変わらないことがわかっている。

本節ではイオンゲル系における逆オパール炭素電極の電気二重層容量を述べる。まず、イオンゲルと、逆オパール炭素が複合化された断面の SEM 写真 (Fig. 5-3-14) を示す。この写真は、逆オパール炭素そのものの観察写真と比較すると、明らかに様相が異なる。3 章でも示したようなマクロ孔とマクロ孔を繋ぐ連結孔も観察することはできない。この細孔内の重合には、モノマー溶液に対して毛管力や表面官能基に由来する静電力など様々な力の影響が考えられる。本来、マクロ孔を全部埋めるようにイオンゲルが作製されていると考えた場合、球状のへこみは見えないはずである。そのため、このマクロ孔は完全にイオンゲルで埋まっていないと思われる。部分的に (マクロ孔の壁面に張り付くように) イオンゲルが出来ているようだ。炭素のマクロ孔の外側の隙間も埋まっていることが確認できる。ここは毛管力が働くようなモノマー溶液の入り込みやすい環境なのかもしれない。

逆オパール炭素材料は表面に様々な官能基が存在していることが考えられることから、MMA モノマーのラジカル重合の際にラジカルが官能基の方へ移動してしまうことも予想される。実際は完全に重合が進んでいない可能性もある。今後熱測定などにより細孔内のイオンゲルの重合状態を詳細に検討する必要がある。

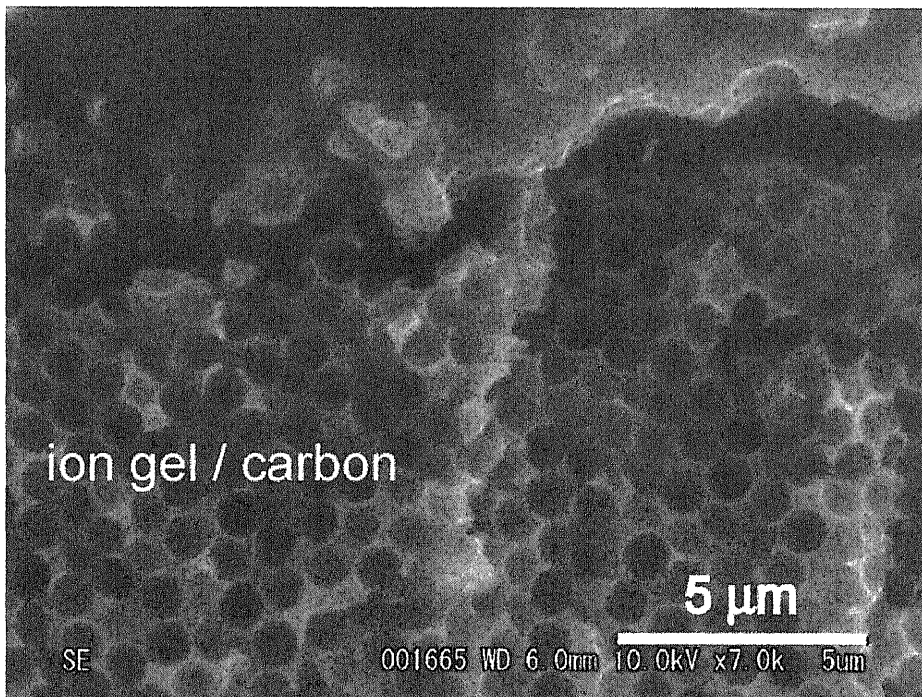
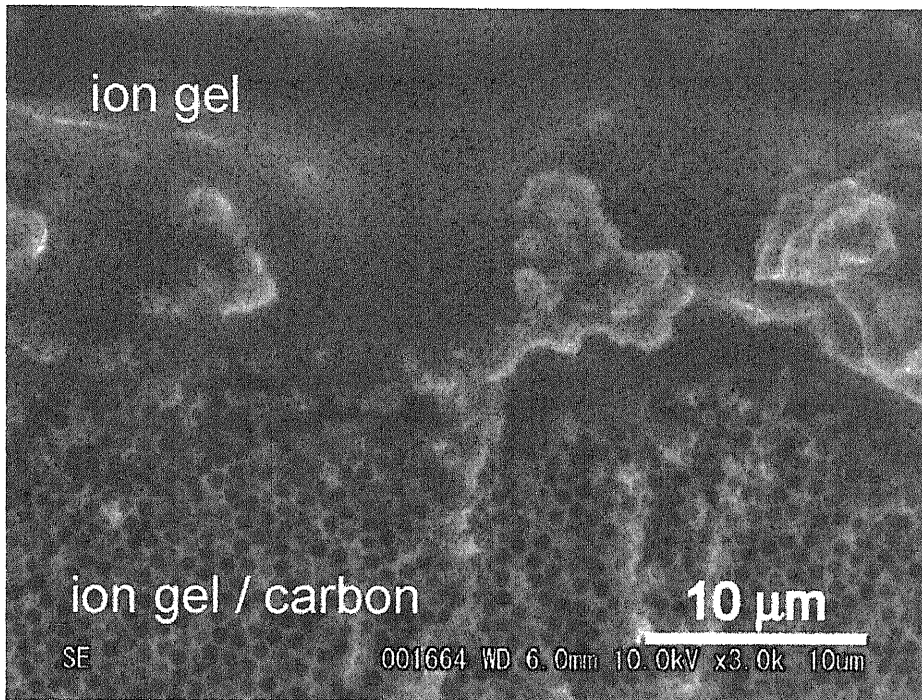


Fig. 5-3-14 SEM images of PMMA/EMITFSI ion-gel fill in inverse opal carbon.

Fig. 5-3-15 にアニオン分極、カチオン分極における充放電曲線の結果を示す。イオン液体同様、細孔の直径が小さくなるにつれて大きな充放電容量を与えることがわかった。また、イオン液体同様のカチオン分極の容量が大きくなることがわかる。IR 降下による電位の降下が確認できる。

Fig. 5-3-16 にイオン液体とイオンゲルを電解質に用いた場合の電気二重層容量のサイクル特性（放電容量はカチオンの充放電より求めた）を示す。イオンゲルの電気二重層容量は、イオン液体と同等かそれ以上の容量であると思われる。なぜイオンゲルは固体電解質にも関わらず、そのような大きな電気二重層容量が得られるのかまだはっきりとした理由はわからない。著者のグループの研究において、イオンゲルでは PMMA と未解離のカチオンが相互作用することによりキャリアイオン密度が向上しているとの結果が得られている。

これまでも電解液を固体化することにより、電気二重層が増加するという報告がある。シュテルンモデルによる電気二重層は、ヘルムホルツ二重層と拡散二重層にわけることが出来る。森田らはインピーダンス測定から電解質が固体の場合、拡散二重層の容量が大きくなるとの報告している。固体 | 固体界面における電気二重層構造は固体 | 液体界面と比較して何が異なるのか今後の解明が期待される。

本研究では、逆オパール炭素電極とイオンゲルの複合体の電気二重層を評価することができた。固体と固体をこのような構造で複合化し、新しい構造の固体界面を形成できたことは非常に意義深い。イオン液体は様々な機能の付与が可能である上に高分子を用いることでその固体化も可能である。総じて、本節で示したような手法で固体 | 固体界面を形成の手法は電気二重層容量の増加だけでなく、従来実現できなかった固体電子移動反応も期待できる。今後の研究に期待したい。

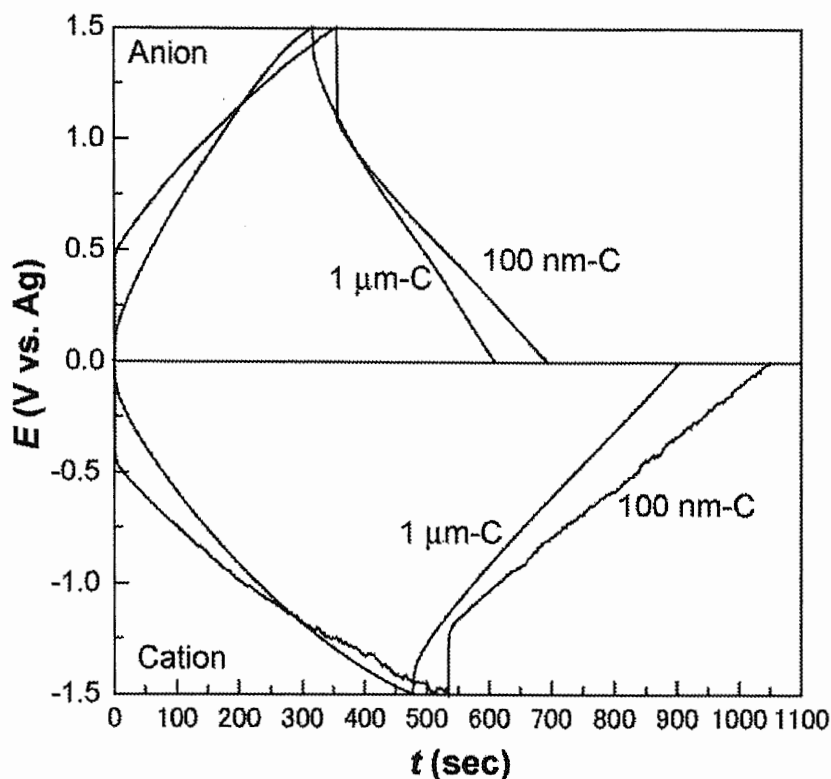


Fig. 5-3-15 Charge and discharge curves in (cationic and anionic polarization and depolarization) for inverse opal carbon filled with EMITFSI/PMMA ion-gel.

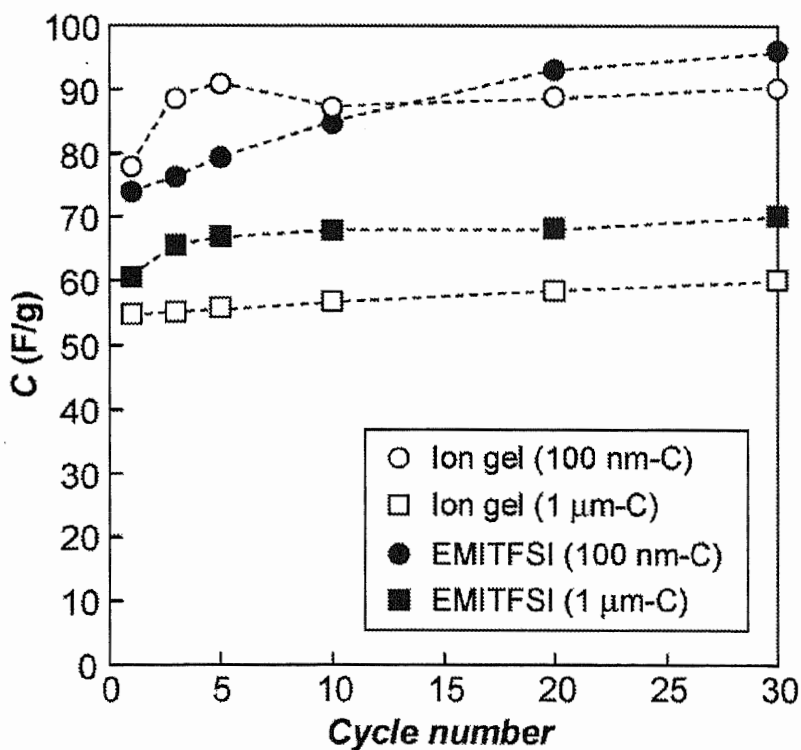


Fig. 5-3-16 Cycle performance of cathodic capacity (cationic polarization/depolarization of $0\text{ V} \Leftrightarrow -1.5\text{ V vs. Ag}$) for inverse opal carbon electrodes filled with EMITFSI and EMITFSI/PMMA ion-gel.

5.4 まとめ

非水系電解液、イオン液体、イオンゲルそれぞれにおいて、電気二重層を測定した。非水系電解液においては、細孔を小さくするほど、容量は大きくなることがわかった。BET 表面積と電気二重層容量の関係を調べた結果、ほぼ直線上に乗ることがわかった。また、50 nm-C の炭素電極は、BET 表面積が 1700 m²/g のヤシガラ活性炭よりも大きな電気二重層をもつことがわかった。構造が制御されたメソ孔を持つ 50 nm-C 逆オパール炭素は、ランダムなマイクロ孔からなる活性炭よりも電解液が良好に濡れやすく、広く電気二重層が形成されていると考えられる。

さらに、イオン液体系の電気二重層も鋳型微粒子の直径が小さい炭素ほど大きい電気二重層容量を示すことがわかった。アニオン分極とカチオン分極における電気二重層容量の大小関係は、非水系電解液と異なることがわかった。カチオンの方がアニオンに比べ大きい理由は今のところはっきりしていない。イオン液体系の場合、水系と非水系の電気二重層容量の違いのように、イオンの大きさが電気二重層容量の大小関係を決めているとは言い難い。分極させながらの電極とイオン液体の濡れ性の違いや、カチオン特有のインターカーレートの有無などの可能性も視野にいれて検討する必要がある。

最後に、イオンゲルと逆オパール型炭素の複合化を行い電気二重層を検討した。高分子中でも、液体同様の高いイオン濃度を保つと考えられるイオンゲルであるため、液体同様のもしくはそれ以上の高い電気二重層容量を示した。

逆オパール炭素材料の電気二重層特性に関して今後、大電流での充放電特性も調べていく必要がある。はたして、大電流でも従来のヤシガラ活性炭電極よりも大きな電気二重層容量を得ることが可能であるのか？ ナノスケールで電極構造を制御することの意義を確認する上でも、その電極特性の限界を検討することは重要である。

5.5 参考文献

- [5-1] (a) 西野敦, 直井勝彦 監修, 大容量キャパシタ技術と材料Ⅱ, シーエムシー (2003). (b) 直井勝彦, 西野敦, 森本剛 監修, 電気化学キャパシタ小事典, エヌ・ティー・エス (2004). (c) M. Winter, R. J. Brodd, *Chem. Rev.* **104**, 4245 (2004).
- [5-2] (a) R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* **13**, 677 (2001). (b) W. Xing, S.Z. Qiao, R.G. Ding, F. Li, G. Q. Lu, Z.F. Yan and H.M. Cheng, *Carbon*, **44**, 216 (2006). (c) A. B. Fuertes, *J. Power Sources* **133**, 329 (2004). (d) C. Vix-Guterl, S. Saadallah, K. Jurewicz, E. Frackowiak, M. Reda, J. Parmentier, J. Patarin, F. Beguin, *Mater. Sci. Eng. B*, **108**, 148 (2004). (e) Yukito Oda, Katsuya Fukuyama, Keiko Nishikawa, Seitaro Namba, Hideaki Yoshitake, Takashi Tatsumi, *Chem. Mater.*, **16**, 3860 (2004).
- [5-3] (a) C. Liu, A. J. Bard, F. Wudl, I. Weitz, J. R. Heath, *Electrochem Solid-State Letters*, **2** 577-578 (1999). (b) K. H. An, W. S. Kim, Y. S. Park, Y. C. Choi, S. M. Lee, D. C. Chung, D. J. Bae, S. C. Lim, Y. H. Lee, *Adv. Mater.* **13**, 497 (2001). (c) E. Frackowiak, K. Jurewicz, S. Delpeux and F. Béguin, *J. Power Sources*, **97-98**, 822 (2001). (d) S. Shiraishi, H. Kurihara, K. Okabe, D. Hulicova, A. Oya, *Electrochem. Commun.* **4**, 593 (2002).
- [5-4] (a) C. Kim, S. Park, W. Lee, K. Yang, *Electrochim. Acta*, **50**, 877 (2004). (b) Sang-Uck Kim and Kun-Hong Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **400**, 253 (2004). (c) S. Yoon, S. Lim, Y. Song, Y. Ota, W. Qiao, A. Tanaka, I. Mochida, *Carbon*, **42**, 1723 (2004).
- [5-5] (a) 大野弘幸 監修, イオン性液体 —開発の最前線と未来— シーエムシー (2002). (c) K. R. Seddon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **68**, 351 (1997). (c) T. Welton, *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999). (d) A. Noda, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **45**, 1265 (2000). (e) A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **97**, 503 (2001). (f) D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4164 (1999). (g) H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, Y. Miyazaki, *Chem. Lett.* **2000**, 922. (h) H. Matsumoto, H. Kageyama, Y. Miyazaki, *Chem. Commun.* **2002**, 1726.
- [5-6] (a) T. Kaneko, A. Noda, M. Watanabe, *Polym. Prepr., Jpn*, **49**, 754 (2000). (b) M. A. B. H. Susan, T. Kaneko, A. Noda, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **97-98**, 503 (2005).

第6章

逆オパール型炭素材料のリチウムイオン吸蔵・放出挙動

6.1 緒言

6.1.1 はじめに

ここ数年、各種携帯機器やノート型 PC や、電気自動車またはハイブリッドカー用電源電源への応用を目的としてリチウム系二次電池の研究が盛んに行われている。リチウム二次電池の高性能化を実現するための手段の一つに、ナノ材料が大きく期待されている。本章では、従来の炭素材料と比較しながら、逆オパール炭素材料のリチウムイオンの吸蔵放出特性を報告する。

これまでリチウム二次電池の高性能化と言え、エネルギー密度の増加（容量の増加）が注目されてきた。しかし近年、高速充放電（高い入出力）特性も兼ね備えたリチウム系エネルギー変換デバイスの研究も活発化している。入力・出力特性を高めることができれば電気自動車への適用や、高速充電で長時間駆動が可能な携帯機器が実現できると思われる。

高出力機能は従来キャパシタが担うと考えられてきた領域である。下にリチウムイオン二次電池とキャパシタの出力密度とエネルギー密度の関係を示す (Fig. 6-1-1)。この図からわかるように、キャパシタと二次電池は特徴が大きく異なる。キャパシタは、出力密度は大きい、エネルギー密度（容量）は小さい。一方、電池はエネルギー密度が大きい、出力密度は小さい。

高いエネルギー密度と出力密度を両立するために、従来系とは異なるリチウム系電解液と炭素材料からなるエネルギー変換デバイスに注目が集まっている。正極電気二重層におけるアニオンの充放電が、負極ではリチウムイオンのファラデー反応を利用していることから、そのエネルギー変換デバイスは“ハイブリッドキャパシタ”や“リチウムイオンキャパシタ”と呼ばれている⁶⁻¹。近年このようなコンセプトで様々な正極と負極の組み合わせが報告されている (Table 6-1-1)。そのほとんどは正極に活性炭、負極にはそれ以外の炭素材料（グラファイト、アモルファス炭素など）を用いて検討されている。

本研究では、逆オパール炭素材料におけるリチウムイオン吸蔵放出特性を検討した。特に、大電流における定電流充放電測定によるリチウムイオンの吸蔵・放出挙動を元に、リチウムイオンキャパシタ正極への適用も試みた。本節において、リチウムイオンキャパシタの概要と、その理論的なエネルギー密度や作動メカニズムを述べる。

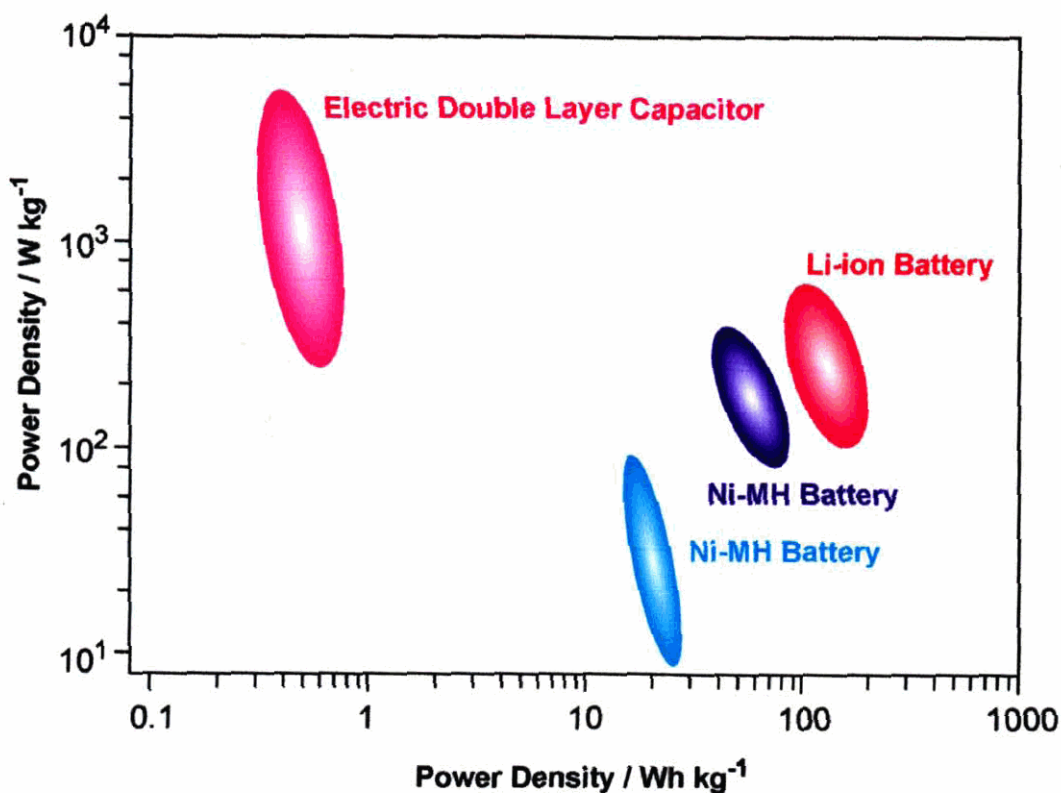


Fig. 6-1-1 Power density versus energy density for various electrochemical energy devices.

Table 6-1-1 Previous reports for novel electrochemical devices using of battery electrode and capacitor electrode.

	Cathode	Anode	Electrolyte	Voltage	Energy Dnsity
T. Morimoto <i>et al.</i>	Activated Carbon	Graphite	- (containing Li salt)	2.7~4.2 V	20 WhL ⁻¹
A. Yoshino <i>et al.</i>	Activated Carbon	Amorphous carbon composite	1 M LiPF ₆ EC+DME (3:7)	2.0~4.0 V	20 WhL ⁻¹
G. G. Amoucci <i>et al.</i>	Activated Carbon	Graphite	1 M LiPF ₆ EC+DMC (2:1)	1.5~3.0 V	25 WhL ⁻¹
A. Laforgue <i>et al.</i>	Poly-thiophene	Activated Carbon	1 M Et ₄ NBF ₄ in PC	1.0~3.0 V	31 WhL ⁻¹
FDK corporation	Graphite (containing boron)	Graphite	2 M LiClO ₄ · PC+DEC (1:2)	1.0~3.0 V	14.8 WhL ⁻¹

6.1.2 電子移動反応と電気二重層の充放電を混合した新しいエネルギー変換デバイス

近年、電気化学キャパシタは、リチウムイオン二次電池の約10%のエネルギー密度とされてきた。電気化学キャパシタが低いエネルギー密度であること的主要理由は次の3つが挙げられる。

①電荷の吸蔵・放出が電極表面（活性炭表面の電気二重層や、 RuO_2 表面の擬似容量など）でのみ行われること・・・キャパシタに利用される電極材料の充電可能な電気量は、電極内部へのインターカレーションを利用する材料（リチウムイオン二次電池系におけるグラファイトや LiCoO_2 など）のそれに比べ格段に小さい。

②放電における大きな電位変化

③電解質の低いイオン濃度・・・電気二重層に充電されるイオンの供給源は電解質であるため、そのエネルギー密度は電極材料だけでなく電解質の量も重要になってくる。特に非水系電解液を利用した電気二重層キャパシタの場合、その低イオン濃度がエネルギー密度の低下を決定しているとの報告もある⁶⁻²。

前節で述べたとおり近年、キャパシタ特有のサイクル特性と高速充放電特性を保ちながらエネルギー密度を向上させるリチウムイオンキャパシタが提案された⁶⁻¹。それはFig. 6-1-2に示すようなアノードの電気化学反応とカソードの電気二重層を混合したものである。本節では、高出力かつ高エネルギー密度を志向したリチウムイオンキャパシタの特徴と、高エネルギー密度の実現へ向けた理論的考察について述べる。

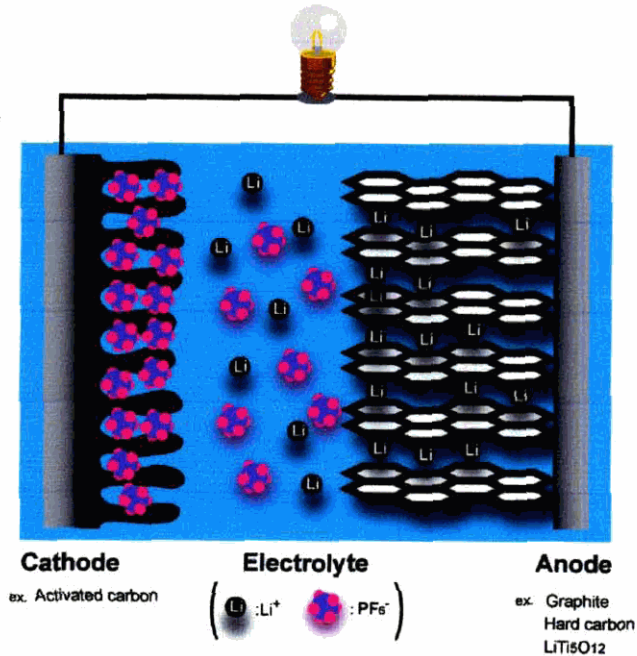


Fig. 6-1-2 Schematic structure of “Lithium Ion Capacitor” (LIC).

Zheng らは、活性炭/LiPF₆-EC-DMC 電解液/LiTi₅O₁₂ 系でのリチウムイオンキャパシタのエネルギー密度に関して理論的検討を行っている^{6,3}。これまでのキャパシタと異なり、負極にはリチウムイオンと電気化学反応が可能な材料を用いているのが特徴である。正極には大きな電気二重層を構成可能な活性炭電極を用いている。

Fig. 6-1-3 は、充電過程における上記のセル構造と電位の関係を模式的に示したものである。トータルな電位変化に占める正極電位の変化は、電気二重層の充電のみに由来するためリニアに変化する。一方、負極では、一定の電位でリチウムイオンの電気化学的なインターカレーション反応が起こる。

正極での電気二重層のみの充電における総電気量は以下の式で表すことができる。

$$Q_c = m_c c_c V_c \quad (6-1)$$

ここで m_c は電極の重量 (g)、 c_c は電極重量あたりの静電容量 (F/g)、 V_c は充電における電位変化を示す。活性炭正極の最大充電電気量は作動電位で決まると考えられる。一方、LiTi₅O₁₂ 負極側の充電における総電気量は次の式で表すことができる。

$$Q_a = m_a c_a \quad (6-2)$$

ここで m_a は電極重量 (g)、 c_a は単位重量あたりの理論容量 (Ah/g) である。両極それぞれにおける充電は電解質中のイオンでまかなわれている。電解質から充電に利用可能な最大電気量は以下のように表すことができる。

$$Q_i = (m_i/\rho) c_o F \quad (6-3)$$

m_i と ρ は電解質の重量 (g) と密度 (g/m³)、 c_o は電解質のモル濃度 (mol/m³)、 F はファラデー定数 (C/mol) である。充電過程において、正極、負極、電解質の電荷の変化量は等しいといえる。ゆえにセルに充電 (放電) 可能な電気量は、 Q_c 、 Q_a 、 Q_i の中で最も小さい電気量に支配されるといえる。ここで、電解質中のイオンが十分に存在し $m_c c_c V_M > m_a c_a$ と考えると、このセルに貯めることが可能なエネルギーは次のように計算することができる。

$$E = \int V dC = (V_M - \frac{1}{2} V_c) m_a c_a \quad (6-4)$$

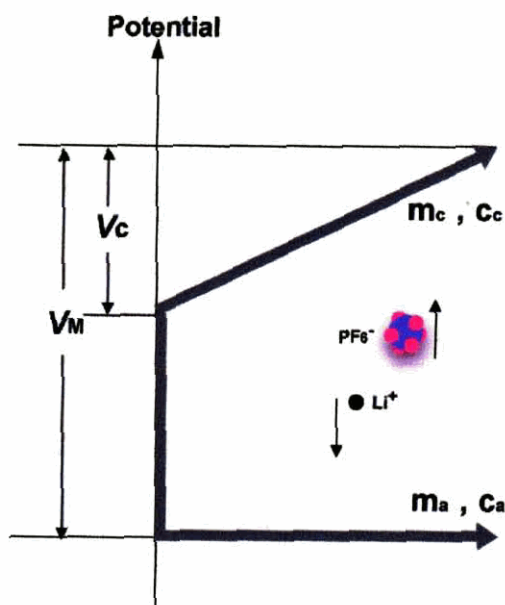


Fig. 6-1-3 Schematic potential changes of capacitor electrode and intercalation electrode during the charge process.

この場合、充放電に関わる電解質の電気量 Q_i とアノードに蓄えられる電気量 Q_a は等しくなる。

(6-1)式、(6-2)式より

$$m_i = \alpha m_a \quad (6-5)$$

とおく。ここで、 $\alpha = \rho c_a / c_c F$ である α は体積比の最大値である。(6-2)式から(6-5)式をまとめると非対称セルの重量あたりのエネルギー密度は次の式で表すことができる。

$$\varepsilon = \left(V_M - \frac{c_a}{2c_c} \gamma \right) \frac{\gamma c_a}{1 + \gamma(1 + \alpha)} \quad (6-6)$$

ここで、 $\gamma = m_a / m_c$ (アノードとカソードの重量比) とする。 $d^2\varepsilon/d\gamma^2$ は常に負となるので、 ε は最大値を有する。そのときの γ を γ_{\max} とすると、

$$\gamma_{\max} = \frac{1}{1 + \alpha} \left[\sqrt{1 + \frac{2c_c(1 + \alpha)V_M}{c_a}} - 1 \right] \quad (6-7)$$

充放電する際のアノードとカソードの電気量は等しいので(6-1)式、(6-2)式より

$$V_c = \gamma \frac{c_a}{c_c} \quad (6-8)$$

以上より、非対称型セルの放電電圧は、アノードとカソードの重量比に依存していることがわかる。

$m_c c_c V_M < m_a c_a$ の場合のセルのエネルギーは次のように表すことができる。

$$E = \frac{1}{2} m_c c_c V_M^2 \quad (6-9)$$

この場合、電解質の電気量 Q_i とアノードに蓄えられる電気量 Q_c は等しくなる。(6-1)、(6-3)式より

$$m_i = \beta m_c \quad (6-10)$$

となる。 $\beta = \rho c_c V_M / c_c F$ である。これより $m_c c_c V_M < m_a c_a$ の場合のエネルギー密度は次のように表すことができる。

$$\varepsilon = \frac{1}{2} c_c V_M^2 \frac{1}{(1 + \beta) + \gamma} \quad (6-11)$$

活性炭/LiPF₆-EC-DMC/Li_xTi₅O₁₂ からなるリチウムイオンキャパシタの重量あたりのエネルギー密度を(6-6)式と(6-11)式をもとに描くと Fig. 6-1-4 のようになる。活性炭の二重層容量を 100 F/g とし、Li_xTi₅O₁₂ の理論容量を 160 mAh/g、電解液の濃度 c_0 を 1 M として計算している。放物線を描いている部分は $m_c c_0 V_M > m_a c_a$ が成り立つ領域である ((6-6) 式)。この領域において γ の値が 0.226 のとき、エネルギー密度は最大となり、 m_a/m_c が 0.555 を境に直線的に減少していく。 $m_a/m_c = 0.555$ とは $m_c c_0 V_M = m_a c_a$ となる時である。このように重量あたりのエネルギー密度はアノード・カソードの理論容量の放電時間とその重量比で大きく異なることがわかる。

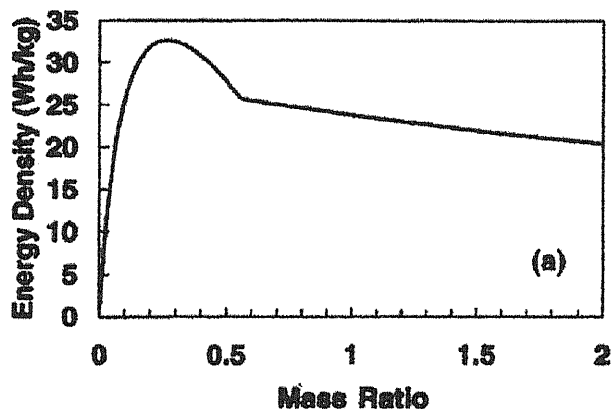


Fig. 6-1-4 The energy density as a function of electrode mass ratio ($\gamma = m_a/m_c$) for an AC/LiPF₆ EC:DME/LiTi₅O₁₂ cell. (J. P. Zheng, *J. Electrochem. Soc.*, 150 A484 (2003)).

また電解液の濃度の変化においてもリチウムイオンキャパシタの特性は大きく変化する。リチウムを含まない活物質を用いた場合リチウムイオンの供給源は電解質のみである。特に非水系有機溶媒中へのリチウム塩は低溶解性のためデバイス化した際に電解液の重量が系中で最も多くなるといわれている。

ここで、(6-6)式においてカソードの容量を 100 F/g と仮定した際の様々な電解液濃度における (a) エネルギー密度、(b) セル電圧、(c) 必要なカソードの重量、(d) 電解液の重量を Fig. 6-1-5 に示す。それぞれ横軸はアノードの容量である。

(a) の図から電解液の濃度が大きくなるほど、エネルギー密度は大きくなる。塩濃度が濃いほど、必要とする電解液の重量を抑えることができるのでセル全体の重量が小さくなるためである。(b) の図からは電解液の濃度が大きくなるほど充放電が可能なセルの電圧も大きくなることがわかる。濃度が∞の時の電圧は、3.2 V (活性炭/LiPF₆-EC-DMC/Li_xTi₅O₁₂ 系の最大起電力) である。(c) の図からは電解液の濃度が大きくなるほど、必要なカソードの量も少なくて済むこともわかる。(d) の図からは電解液の濃度が大きくなるほど必要な電解液の量も減らせることがわかる。また電解液は濃度が低いほど電解液全体に占める重量が大きくなることもわかる。

最後に、電池（リチウムイオン二次電池など）と電気二重層キャパシタ（EDLC）、さらにそれらを混合したハイブリッド系（リチウムイオンキャパシタ）の充放電過程の電位 - 時間（時間は電気量に置き換え可）曲線をまとめる（Fig. 6-1-6）。電池では正極・負極それぞれ固有の電位における電極反応を伴う。すなわち、その反応が完了するまでの間電位は一定を保つ。一般的なリチウム系二次電池は低出力でのエネルギー密度は高いが、高出力でのエネルギー密度が小さい。その理由は主に、正極材料（ LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 など）におけるリチウムの電極反応速度が遅いことが挙げられる。また、アニオンが放電されないことによる過電圧も一因にある。

一方、EDLCの充放電は $Q=CV$ の関係に応じて電荷が電極上に蓄えられる。また、放電する際は C の大きさに応じた電位の経時変化が見られる。そのようなキャパシタは高出力であるがエネルギー密度は小さい。

電池とキャパシタのハイブリッド系は、高い容量と高出力特性を兼ね備えた新しいエネルギー変換デバイスとして期待できる。その放電挙動は、電池とキャパシタを重ね合わせたような特異的な挙動をとることが知られている。実用化するにはサイクル特性の向上も重要な問題であると考えられる。

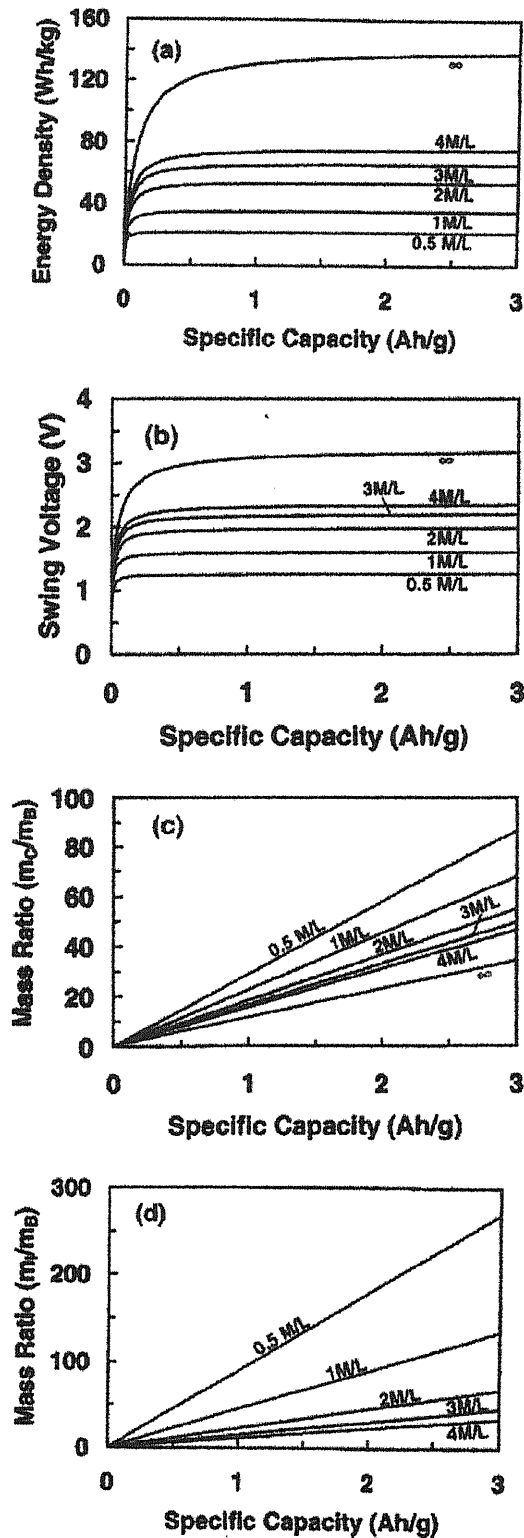
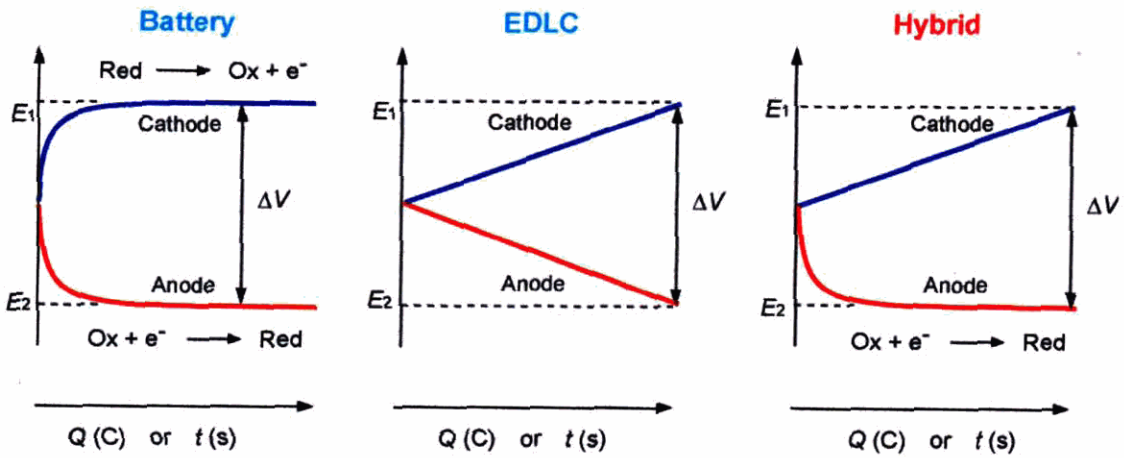
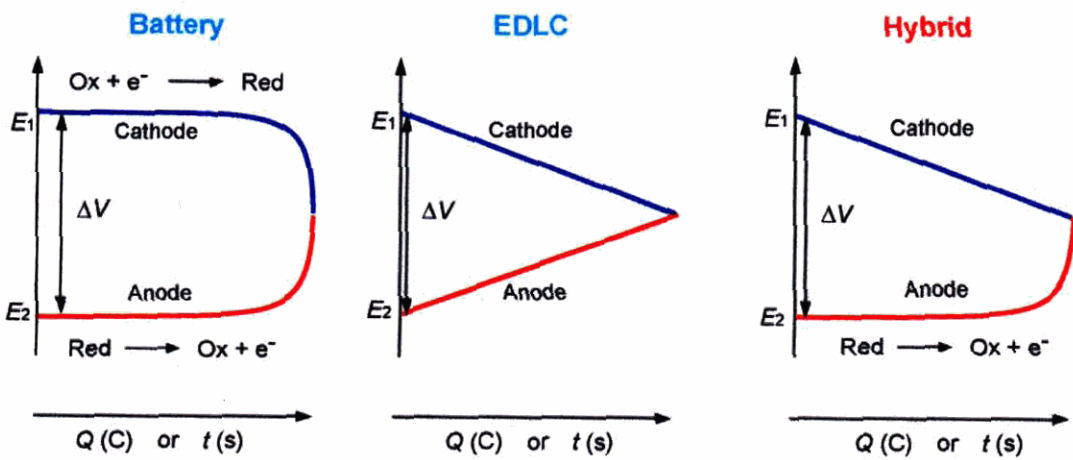


Fig. 6-1-5 (a) The maximum energy density, (b) swing voltage, (c) mass ratio between capacitor and battery electrode, and (d) mass ratio between electrolyte and battery electrode as a function of specific capacity of anode for different concentrations of electrolyte. (J. P. Zheng, *J. Electrochem. Soc.*, 150 A484 (2003)).

Charging process



Discharging process



Total discharging process

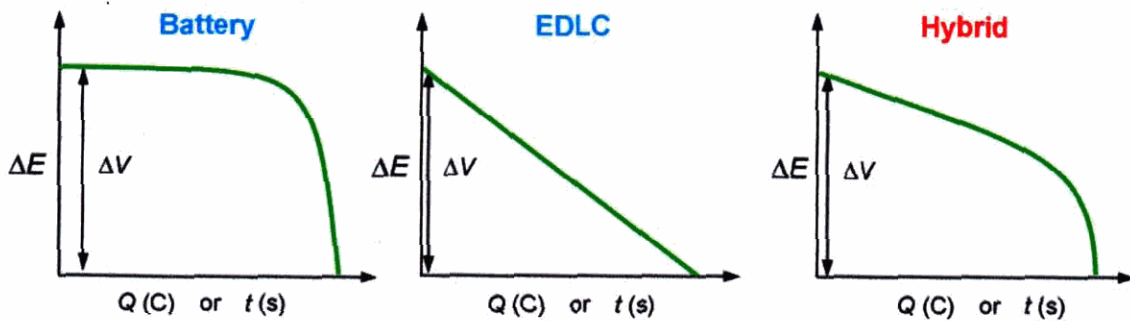


Fig. 6-1-6 (a) Charging process, (b) discharging process and (c) total voltage variation of battery, capacitor, and hybrid capacitor

6.2 実験

5章で用いたセルと同様のセルで電気化学測定を行った (Fig. 6-2-1)。電解液はエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比が1:1となる混合溶媒に対し LiPF_6 が1 mol/kgとなるように調製した。対電極兼参照電極としてリチウム金属 (本城金属社製、膜圧 0.5 mm) を使用した。作用電極には作製した各炭素電極を用いた。リファレンスとしてグラファイト電極 (パイオニクス製 天然グラファイト:ポリフッ化ビニリデン (PVDF) = 88:12) と、鋳型を用いずに作製した平均粒径 20 μm の電極 (炭素:導電助剤:PVDF=85:5:10、Bulk-C) の測定も行った。

電気化学測定は電気化学アナライザー (ソーラトロン製 1255B) を用いた。定電流充放電測定に関しては、電流密度が 500 mA/g 以下の場合、充放電アナライザー (ナガノ製 BTS-2004) で行った。電流密度が 1000 mA/g 以上の場合には電気化学アナライザー (Princeton Applied Research社製 VMP2) で測定した。

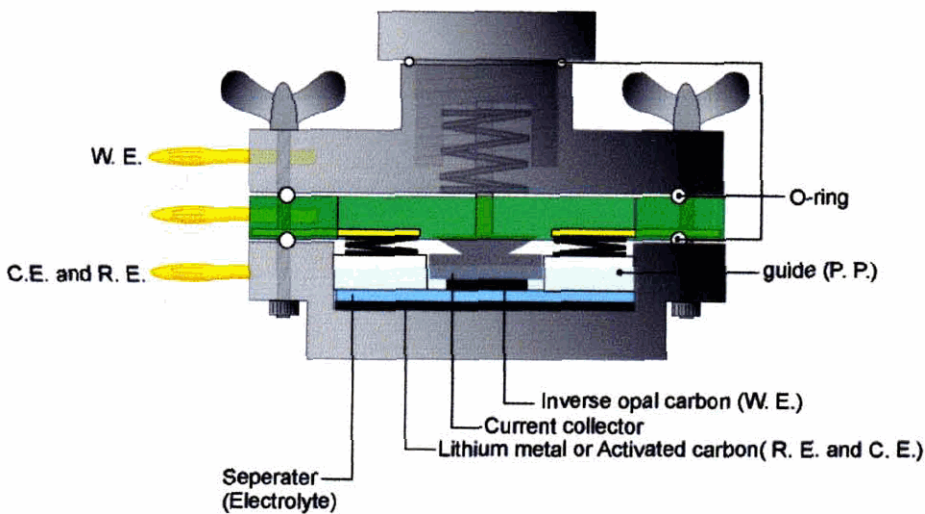


Fig. 6-2-1 Structure of cell for electrochemical measurements in $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ cell.

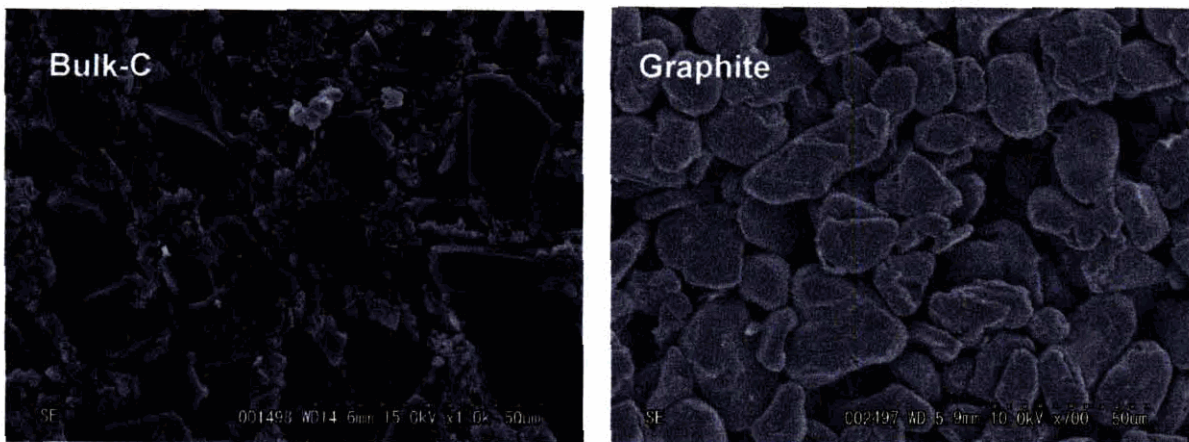


Fig. 6-2-2 SEM images of bulk-C electrode (left image) and natural graphite electrode (right image).

6.3 結果と考察

6.3.1 サイクリックボルタンメトリー測定

逆オパール炭素電極 ($1 \mu\text{m-C}$) の1サイクル目から3サイクル目まで走引速度を 1 mV/s とした場合のサイクリックボルタモグラムを Fig. 6-3-1 (a)に示す。1サイクル目において大きなピークが観察できる。これは電解質の還元分解による皮膜の形成や、電極表面に存在する官能基の不可逆的な還元反応を示していると考えられる。逆オパール炭素電極の細孔径が小さくなるほど (表面積が大きくなるほど) この反応量は大きくなる傾向がある。2 サイクル目以降はそのような還元ピークは観測できない。初期の皮膜形成ピーク以後の還元ピークと酸化ピークはそれぞれ、リチウムイオンの吸蔵・放出反応を示していると考えられる。

Fig. 6-3-1(b) にグラファイト電極のサイクリックボルタモグラムを示す。逆オパール炭素電極と比較して一定電位での挿入・脱離を行っていることが確認できる。

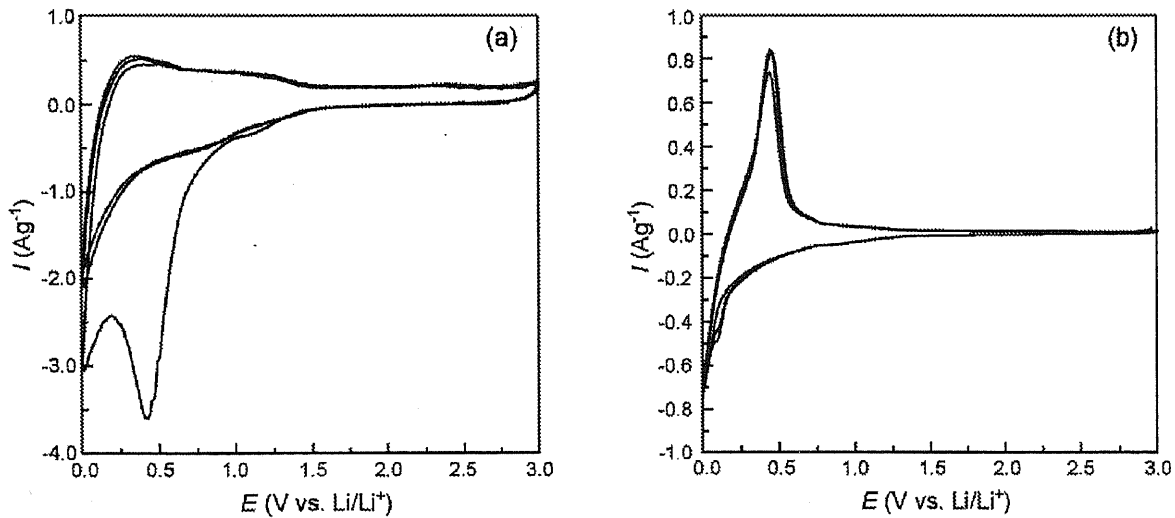


Fig. 6-3-1 Cyclic voltammogram of (a) $1 \mu\text{m-C}$ inverse opal carbon and (b) graphite in $1 \text{ mol/kg LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ electrolyte solution.

Fig. 6-3-2にグラファイト電極、Bulk-C電極と比較した逆オパール炭素電極の挙動を示す(1 mV/s、3サイクル目)。他の炭素電極と比較すると、逆オパール炭素電極は独特の反応挙動を示すことが確認できた。単位重量あたりの表面積が大きい分、大きな電気二重層容量を反映した充電電流が含まれていると考えられる。リチウムイオンの挿入に注目した場合、比較的狭い電位領域でピーク電流(ファラデー反応的な挙動)を確認できる。一方、放出に関してはファラデー反応的なピークは小さく、キャパシティブな挙動であることがわかった。この逆オパール炭素電極のCV挙動はSmalleyらの報告したCNTのCVと非常に似ている(Fig. 6-3-3)。彼らはその報告の中で、(詳細はわからないが)CNTはグラファイトとは全く電気化学挙動は異なったことを報告している。逆オパール炭素電極の挙動も同様の条件で作製したBulk-Cとは全く異なる。今後逆オパール炭素系においてリチウムイオンがどのようなメカニズムで吸蔵・放出されているのか更なる検討が必要である。

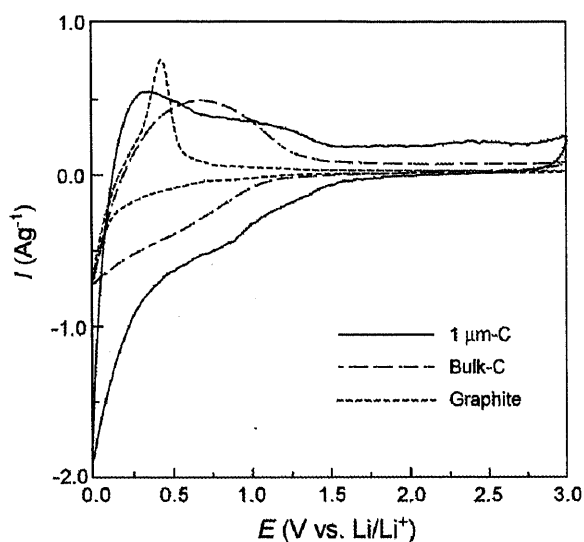


Fig. 6-3-2 Comparison of 3rd cycle of cyclic voltammetry for 1 $\mu\text{m-C}$ inverse opal carbon with bulk-C and graphite in 1 mol/kg $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ electrolyte solution. The potential scan rate is 1 mV/s.

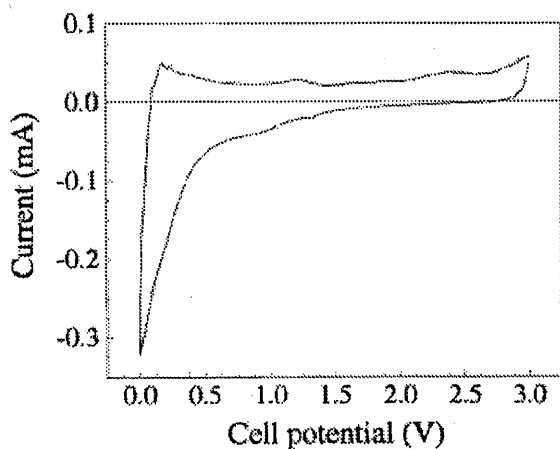


Fig. 6-3-3 Cyclic voltammogram (0.1 mV/s) for a SWNT/Li cell. The electrolyte solution is $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ (A. S. Claye *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (8) 2845 (2000)).

6.3.2 逆オパール炭素におけるリチウムイオンの充放電メカニズム

サイクル初期の充放電挙動

100 mA/g における、逆オパール炭素電極の 1 サイクル目の定電流充放電曲線の結果を Fig. 6-3-2 示す。グラファイトや Bulk-C にくらべ、逆オパール炭素は充電、放電ともに大きな容量を示した。特に Bulk-C、1 μ m-C、50 nm-C の順で 1 サイクル目の充電に大きな容量を有している。電極 | 電解質界面が広いほど、電解液の還元が起こるためにそのような結果になったと考えられる。1 サイクル目と 3 サイクル目の充放電容量は Table 6-3-1 に示す。

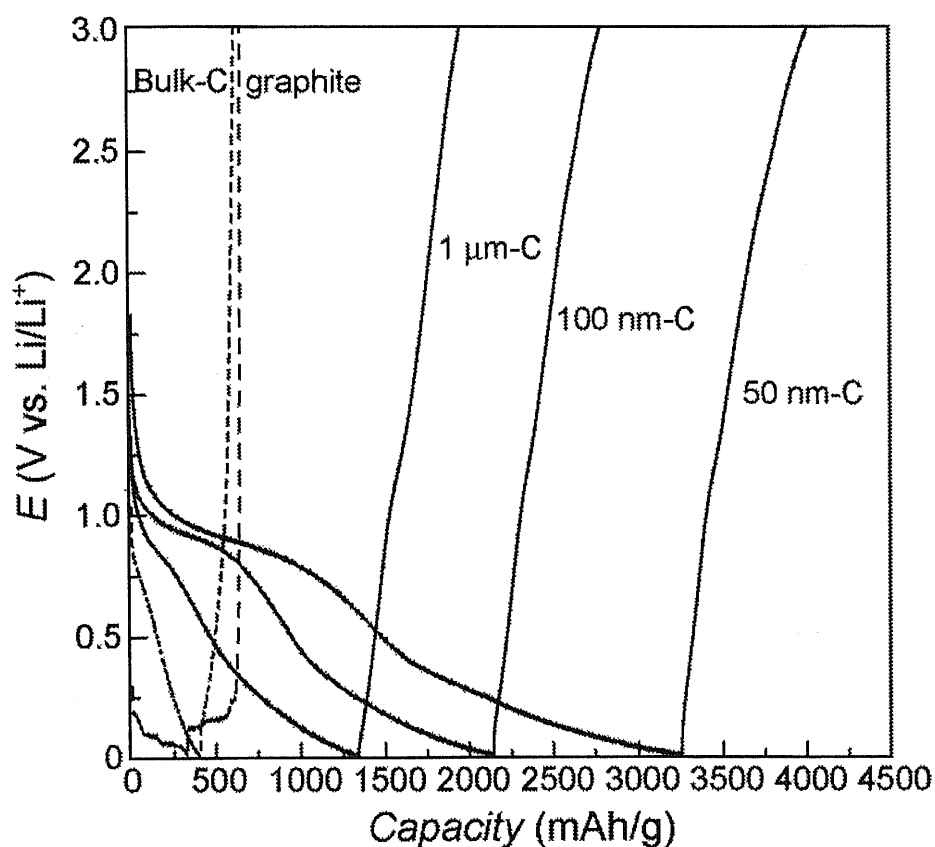


Fig. 6-3-4 Charge and discharge curves of inverse opal carbon, bulk carbon and graphite at 1st cycle in LiPF₆/EC-DMC electrolyte solution (Current Density is 100 mA/g).

Table. 6-3-1 Specific Gravimetric Charge Capacity (C_c), Discharge Capacity (C_d) and Coulombic Efficiency of Inverse Opal Carbon (C_{eff}) and Bulk Carbon Electrodes in LiPF₆/EC-DMC Solution. (Current Density is 100 mA/g.).

Carbon	Cycle No.	C_c (mAh/g)	C_d (mAh/g)	Eff. (%)
50 nm-C	1	3261	752	23.1
	3	859	683	79.5
100 nm-C	1	2140	648	30.3
	3	689	586	85.1
1 μ m-C	1	1336	618	46.3
	3	642	557	86.8
Graphite	1	310	342	>100
	3	335	330	98.5
Bulk	1	401	215	53.6
	3	225	208	92.4

ファラデー反応容量と電気二重層容量の分離

5 サイクル目の定電流充放電曲線の結果を Fig. 6-3-5 示す。1 サイクル目の充放電挙動にくらべ、不可逆的な容量が大きく減っていることがわかる。Fig. 6-3-6 に Fig. 6-3-5 の測定の後に行った 3 V から 1.5 V の間での充放電測定の結果を示す。

ここで 3 V から 1.5 V の間ではファラデー反応が起きないものと仮定して、電気二重層におけるリチウムイオンの放電容量を調べた。結果を Table 6-3-2 に示す。この電気二重層の充放電と予想した放電容量は、50 nm-C で 66.8 mAh/g、100 nm-C で 48.2 mAh/g、1 μ m-C で 20.9 mAh/g となった。これを F/g に換算してみると、(1 mAh/g = 3.6 C/g、 $2 \times C_{dis(3\text{ V}-1.5\text{ V})}$ から換算)、50 nm-C で 80 F/g、100 nm-C で 58 F/g、1 μ m-C で 25 F/g となる。1 サイクル目の還元反応で形成された皮膜の影響でこれらの電気二重層容量は、5 章で示した非水系電解液の電気二重層容量より小さいと思われる。Li イオンの半径は小さいにも関わらず 50 nm-C で 80 F/g と換算されたことから、1 サイクル目での還元反応により形成された皮膜が及ぼす表面積減少の効果は大きいと考えられる。

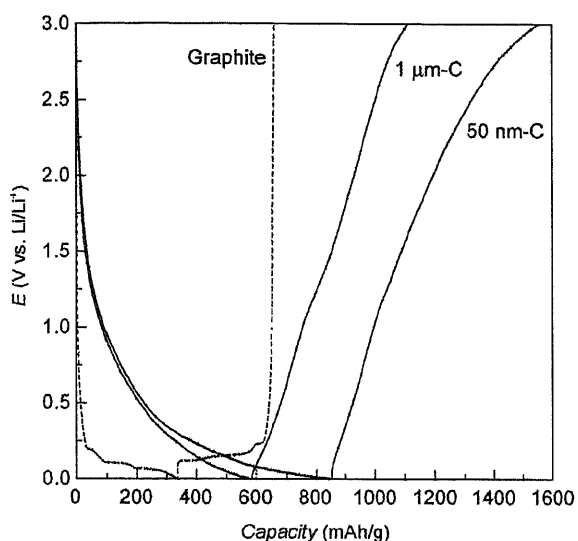


Fig. 6-3-5 Charge and discharge curves of inverse opal carbon, bulk carbon and graphite at 5th cycle in LiPF₆/EC-DMC electrolyte solution (Current Density is 100 mA/g).

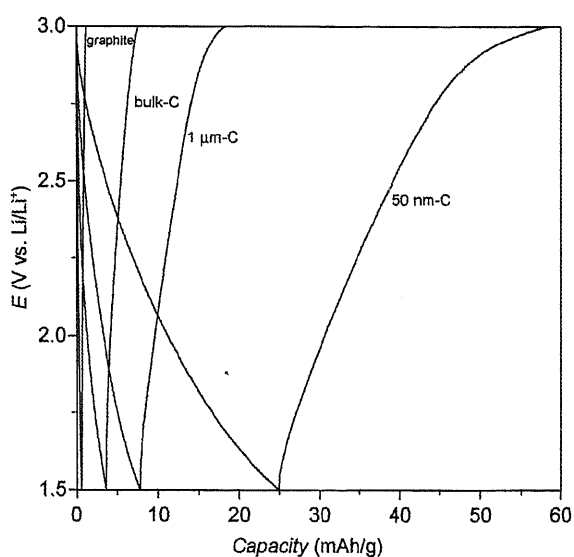


Fig. 6-3-6 Charge and discharge curves of inverse opal carbon, bulk carbon and graphite after 5th cycle in LiPF₆/EC-DMC electrolyte solution (Current Density is 100 mA/g). The potential range is 3 V and 1.5 V. This potential range is assumed that lithium ion is charge and discharge at electric double layer.

Table. 6-3-2 Specific Gravimetric Charge Capacity (C_o), Discharge Capacity (C_d) and Coulombic Efficiency of Inverse Opal Carbon (C_{eff}) and Bulk Carbon Electrodes in LiPF₆/EC-DMC solution. (Current Density is 100 mA/g).

Carbon	$C_{dis(3V-0V)}$ (mAhg ⁻¹)	$2 \times C_{dis(3V-1.5V)}$ (mAhg ⁻¹)	$100 \times 2 \times C_{dis(3V-1.5V)} / C_{dis(3V-0V)}$ (%)
Graphite	329.2	1.3	0.39
Bulk-C	177.4	7.9	4.5
1 μm-C	527.5	20.9	3.8
100 nm-C	567.1	48.2	8.5
50 nm-C	700.1	66.8	9.5

X線回折による解析と逆オパール炭素の充放電容量

100 mA/gでの充放電特性をX線回折から得られた炭素構造の結晶性の相関を調べた。Dahnらは、難黒鉛化炭素の結晶構造を R 値と呼ばれるパラメータで表すことを提案した⁶⁴。Fig. 6-3-7に本研究で用いた炭素材料の R 値を求めるのに必要な A パラメータ、 B パラメータを示す。 R 値は回折強度をベースラインの強度で割ること($R=A/B$)により算出される。Dahnらは、グラフェンシート枚数が増えるほど R の大きさが大きくなることを理論と実験の両面から報告した。1000 °C前後で焼成した80種類以上の様々な炭素を含んだ電極を作製し、そのリチウムイオンの充放電容量と R 値には一定の関係が成り立つことを示した (Fig. 6-3-8)。

※ Dahnらの電極作製条件は、約10 μm の粒径に粉碎し、PVDFをバインダーに用いて銅箔上に塗布したものを作製している。電流密度は20 mA/g、測定した放電容量は1サイクル目である。本研究における逆オパール炭素電極系とは実験条件が異なるが参考までに以下に述べる。

本章でリチウムイオンの充放電試験を行った電極材料の R 値は、Bulk-Cで3.33、1 μm -Cで2.48、50 nm-Cで2.33である。すなわち、単位重量あたりの表面積が大きくなるほど、結晶性が低くなっている。

さらに、Bulk-C、1 μm -C、50 nm-CをFig. 6-3-8のDahnらの相関図にあてはめてみた。逆オパール炭素のプロットはDahnらのサンプルよりも上部に位置することがわかった。同じ結晶性を示したとしても表面積が大きいため、表面にリチウムイオンを電気化学的に吸着したり、電気二重層に蓄電されたリチウムの放電が寄与していると思われる。

鋳型の小さな空間内で炭素化した場合、同じ材料でも結晶成長が抑制されることが挙げられる。本実験で用いた炭素は全て、フルフリルアルコール樹脂を1000 °Cで焼成したものであるが、明らかにBulk-Cと逆オパール炭素の結晶子の大きさが異なる。さらに、1 μm -Cの R 値ほうが50 nm-Cの R 値よりも結晶子が若干大きいことが示唆された。

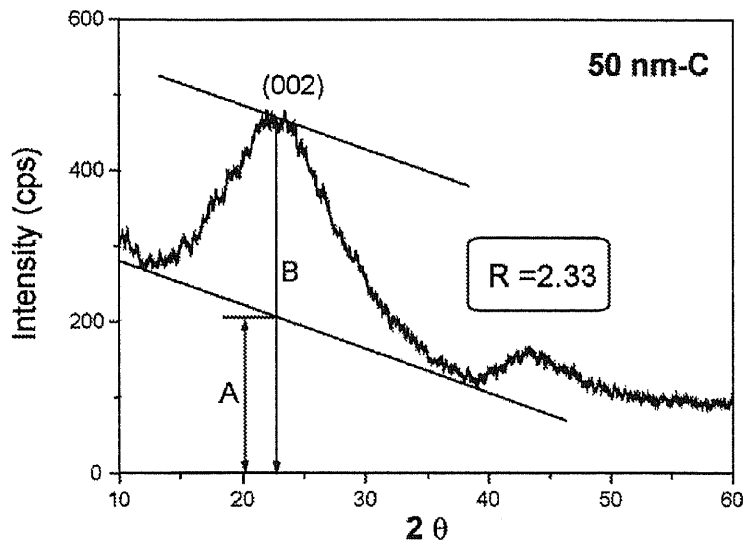
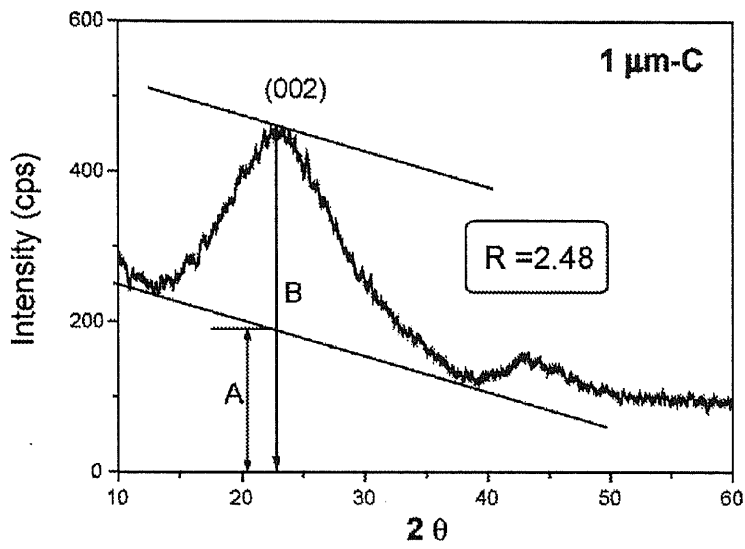
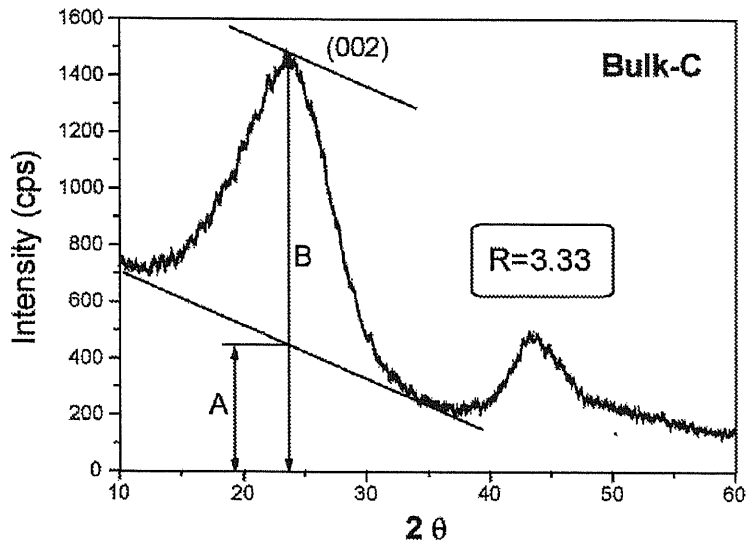


Fig. 6-3-7 The definition of the parameter R by using XRD measurements for Bulk-C, 1 mm-C, 50 nm-C.

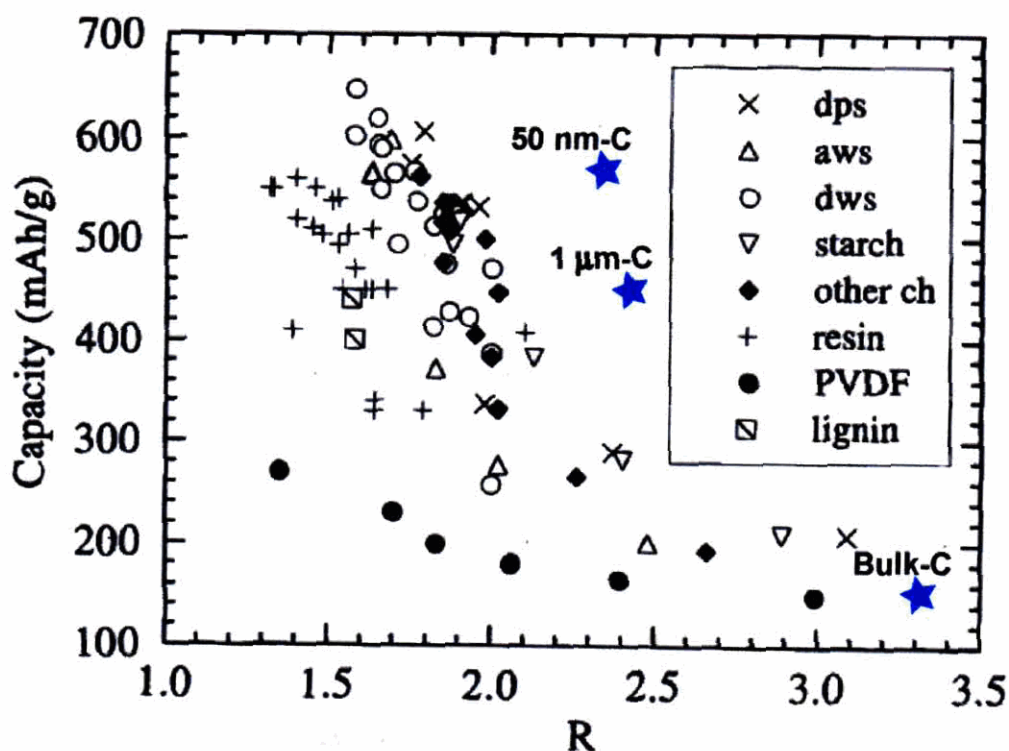


Fig. 6-3-8 The capacity for various carbon samples measured by Dahn *et al.* and our carbon plotted vs. R .

逆オパール炭素の充放電メカニズム

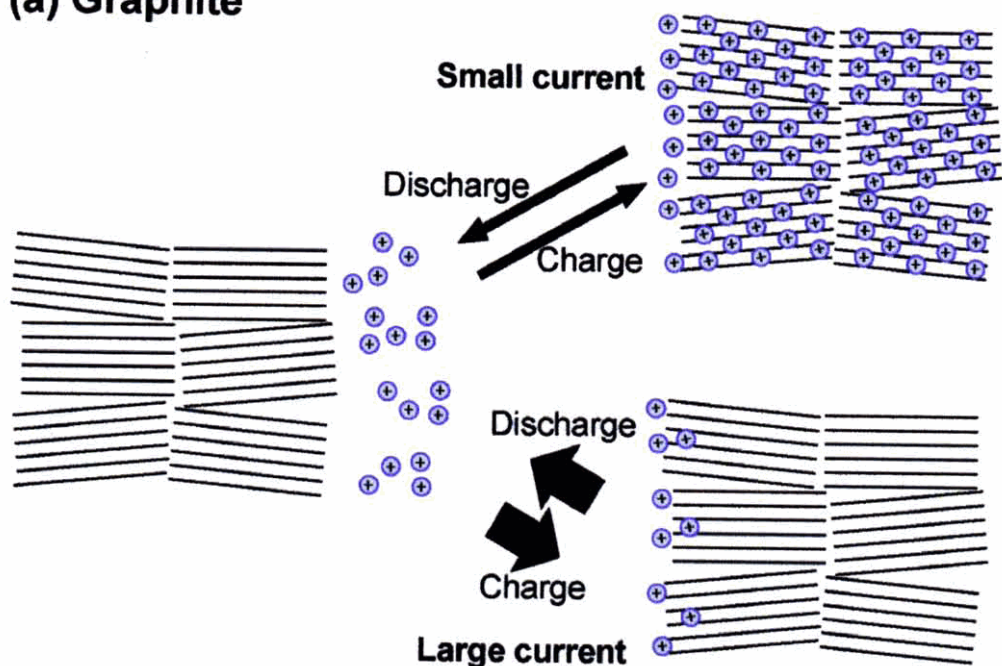
ここで、逆オパール炭素材料の充放電メカニズムを考察してみる。ここまでの結果をまとめると Table 6-3-2 から逆オパール炭素は、グラファイトや鑄型なしで作製された炭素電極と比較して電気二重層での充放電容量が示唆された。また、X線回折からは、結晶子が存在し、過去に検討されたハードカーボン同様大きな容量が得られることもわかった。

これらを総括して、結晶性の高い炭素（グラファイト構造）と逆オパール炭素の充放電メカニズムを Fig. 6-3-9 に模式化した。

グラファイト系電極では、炭素層間でのリチウムイオンの電子移動反応が起きている。一方、逆オパール電極では、グラファイト結晶子だけでなく表面でのリチウムイオンの吸蔵・放出も考えられる。これらのことから推察すると、逆オパール炭素電極は従来のグラファイト電極や鑄型なしで作製された炭素電極と比較して、大電流での高速充放電特性に優れた特性を持つのではないかと著者は考えた。

次項で、逆オパール炭素の出力特性を調べるために、大電流充放電におけるリチウムイオンの吸蔵・放出挙動について述べる。

(a) Graphite



(b) Inverse opal carbon

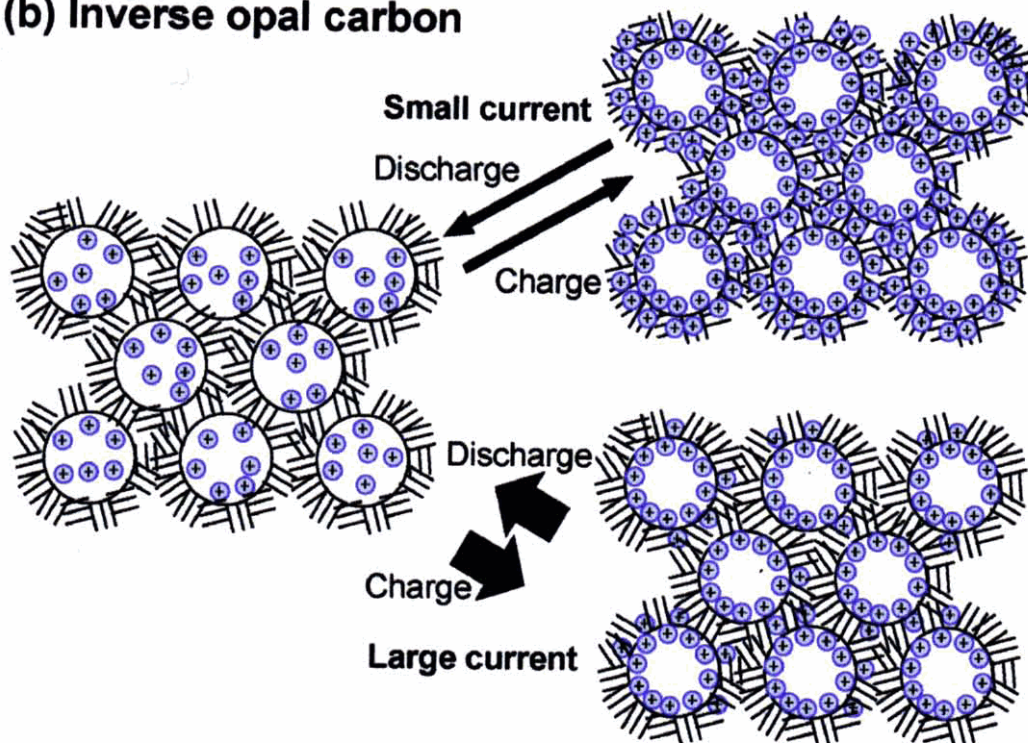


Fig. 6-3-9 The comparison between graphite electrode and inverse opal electrode in charging and discharging mechanism at small and high current density.

6.3.3 大電流における逆オパール炭素のリチウムイオンの充放電挙動

100 mA/g 以上の電流密度における、1 $\mu\text{m-C}$ 、50 nm-C、Bulk-C、グラファイト電極の充放電容量と電流密度の関係を調べた。1 A/g における 4 種類の放電曲線を Fig. 6-3-10 に示す。各電流密度における 1 $\mu\text{m-C}$ と 50 nm-C の放電曲線を Fig. 6-3-11、Fig. 6-3-12 に示す。

電流密度が 1 A/g の場合、従来の手法で作製されたグラファイトやハードカーボン電極は容量が得られないことがわかる。これはナノ構造制御されていない電極は多孔構造をとっていないため、高速充電を行うと電極内のイオンが枯渇してしまい十分な吸蔵が行われないと考えられる。

一方、逆オパール電極は非常に大きな容量を発現することがわかる。なぜこのような従来の電極系との違いが観測できるであろうか。これまでの研究から考えると、逆オパール炭素電極はリチウムイオンの吸蔵放出サイトが広いだけでなく、多孔電極構造中に十分な電解質を含んでいると思われる。

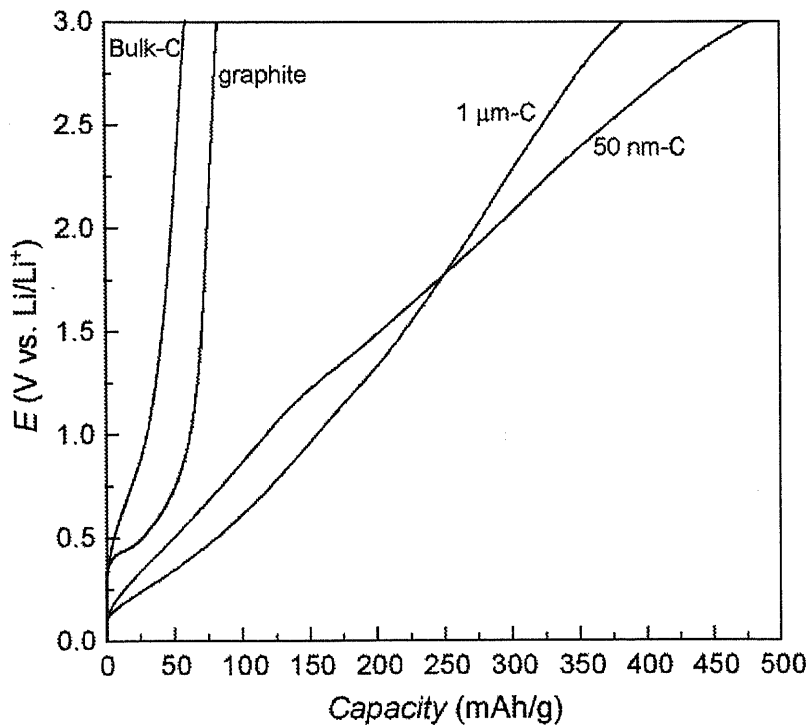


Fig. 6-3-10 Discharge curves of 1 $\mu\text{m-C}$, 50 nm-C, bulk carbon and graphite at 3rd cycle in $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ electrolyte solution (Current Density is 1 A/g).

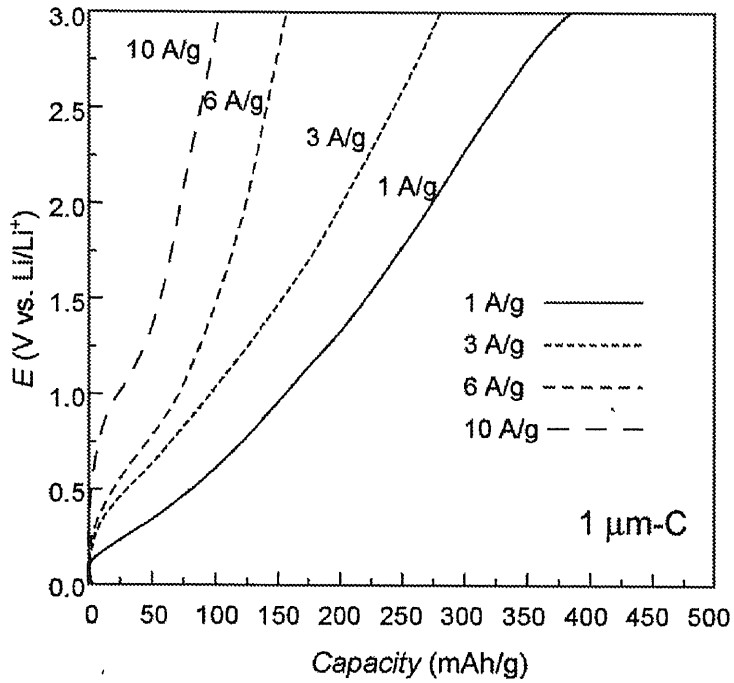


Fig. 6-3-11 Discharge curves of 1 $\mu\text{m-C}$, in $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ electrolyte solution. Current Density is 1 A/g, 3 A/g, 6 A/g, 10 A/g.

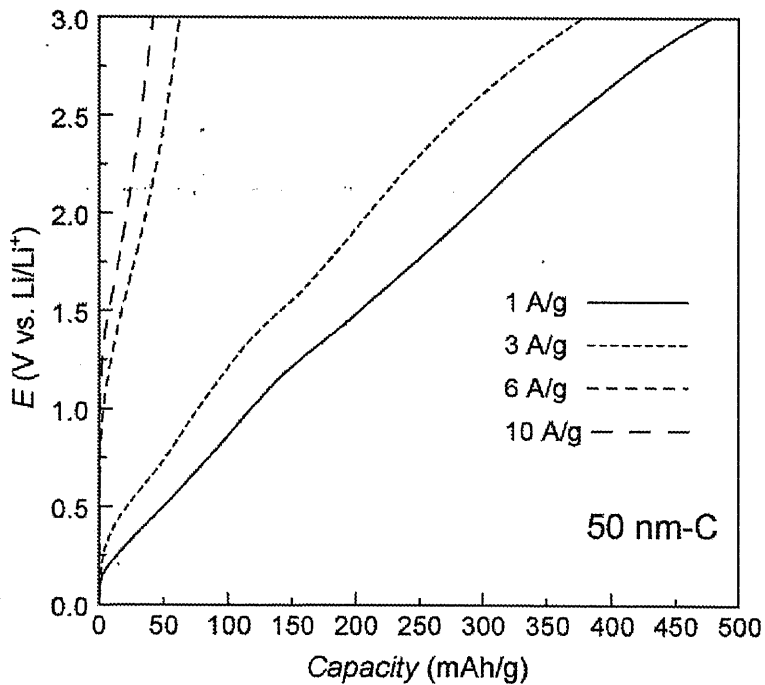


Fig. 6-3-12 Discharge curves of 50 nm-C, in $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ electrolyte solution. Current Density is 1 A/g, 3 A/g, 6 A/g, 10 A/g.

Fig. 6-3-13 に、100 mA/g から 10 A/g までの測定放電容量を示す。それぞれの容量は 3 サイクル目の放電容量である。

グラファイト電極や Bulk-C は 2 A/g 以上になるとほとんど容量を得ることが困難になる。SEM 写真を見ても明らかなようにこれらの炭素電極の多孔度が小さいので、電極孔内の電解質の量は少ないといえる。Newman らの理論的考察によれば、大電流で充放電を行うと電極内のリチウムイオンが枯渇しそれが IR ドロップとなって放電容量を低下させると考えられている⁶⁻⁵。

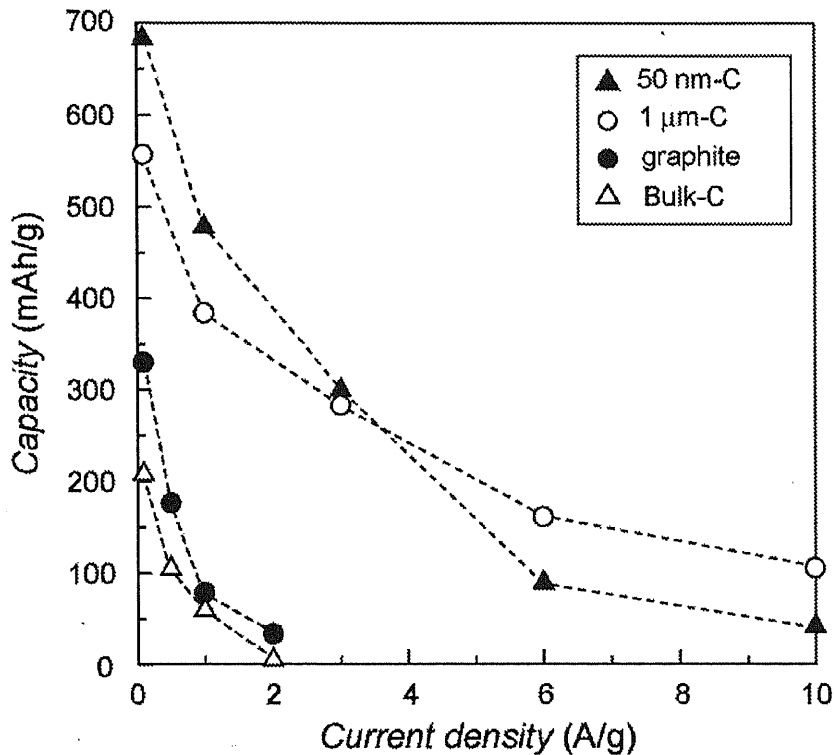


Fig. 6-3-13 The discharge capacity of 1 μm-C, 50 nm-C, bulk-C, graphite at various current densities in LiPF₆/EC-DMC solution.

逆オパール炭素電極では、どの領域においてもグラファイトや Bulk-C よりも大きな放電容量を示した。ここで興味深いのは、小さな電流密度において 50 nm-C が最も大きい容量を示すが、3 A/g 以上の電流密度での放電容量の順序はそれ以下の電流密度の場合とは異なってくる。10 A/g においては、1 μm-C が最も大きな放電容量を示し、50 nm-C の方が小さな容量を得た。

Fig. 6-3-11 にサイクリックボルタンメトリーから求めた放電容量も示す。1 mV/s 以上の掃引速度ではあるが、すべての系において 1 μm-C が大きな放電容量を示した。このように、高速で充放電を行う場合、表面積を大きくするだけでは電極容量を大きくすることはできないことが確認された。これらの現象の理由は以下のように考察される。

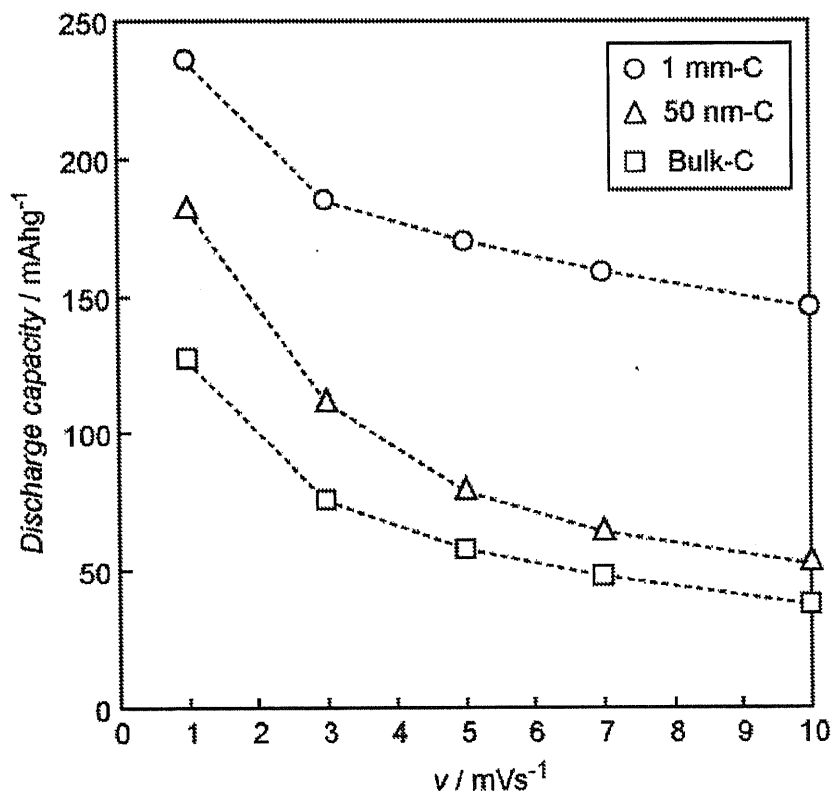


Fig. 6-3-14 The discharge capacitance of inverse opal carbon and bulk-C estimated from cyclic voltammetry in $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ solution.

①電極の IR ドロップ

Fig. 6-3-11、Fig. 6-3-12 に示すように、電流密度が大きくなるにつれて 50 nm-C の方が IR ドロップによる急激な電位変化が観察される。鋳型の径が小さくなるほど、電子伝導パスは複雑さを増すことが考えられるために、より抵抗が大きくなると思われる。1 $\mu\text{m-C}$ の 10 A/g における放電では、約 0.5 V の電位降下が観察されるのに対し、50 nm-C では約 1.2 V の電位降下が観察される。単純に考えると、単位重量あたりの抵抗は、50 nm-C が 1 $\mu\text{m-C}$ の約 2 倍であるとされる。今後より電子伝導性の高い逆オパール炭素を検討することで、より高い容量の発現が期待できると著者は考える。

②電極内リチウムイオン枯渇の可能性

低電流充放電の場合（孔内のリチウムイオンの消費速度が小さい場合）、電極内のイオンの消費に追従して沖合から更なるリチウムイオンの供給が可能であると考えられる。つまり、多孔電極の面積は大きいほどリチウムの吸蔵サイトが増大し、それに伴い充放電容量も大きくなるといえる。

しかし、電極内のリチウムイオンの消費に追従した沖合からのリチウムイオンの供給が追いつかない場合、電極孔内のイオンの枯渇が IR ドロップの原因になると考えられる。ここで、 Li^+ の拡散係数が $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ の場合の電極表面へ到達時間を Fig. 4-3-15 に示す（実際の電極孔内では濃度拡散のほかに電気泳動の効果にも支配されていると考えている）。 $1 \mu\text{m-C}$ では 41.7 秒、 50 nm-C では 0.104 秒となる。ナノ空間で電気泳動が効果的に働く場合は、マクロ孔が小さな電極ほど急激なリチウムイオン濃度の減少を招き、過電圧となって目標電位に到達することが考えられる。つまりその場合、多孔電極内のイオンの消費が遅い $1 \mu\text{m-C}$ ではリチウムイオンの数が枯渇することがないので、放電の際の電位上昇が生じにくいとも考えられる。

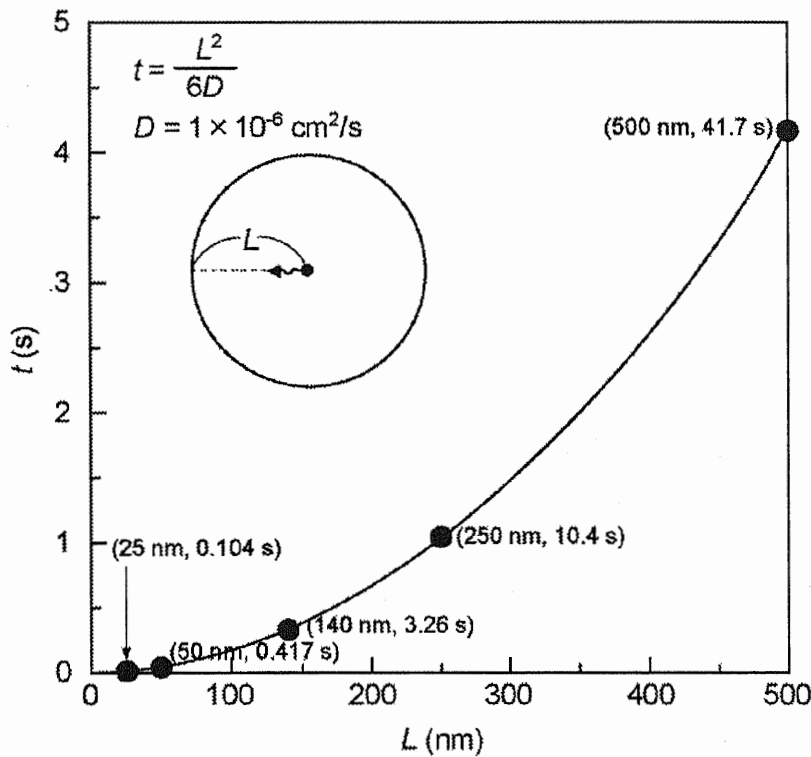


Fig. 6-3-14 The relationship between the diffusion time of Li ion and the distance from center to surface of macro pore.

Fig. 6-1-15 に球状電極の中の体積（1 M の電解液の時の孔 1 つの中に含まれるモル数）を示す。細孔の半径 3 乗に比例する。1 $\mu\text{m-C}$ のマクロ孔 1 つの中に存在するリチウムイオンの数は 50 nm-C の 8000 倍である。

1 $\mu\text{m-C}$ 系が最も放電容量が大きくなる現象は、サイクリックボルタモグラムからも確認できた (Fig. 6-1-14)。充放電測定同様、走印速度が大きい（大電流測定）ほど顕著に容量の違いがみられることがわかった。

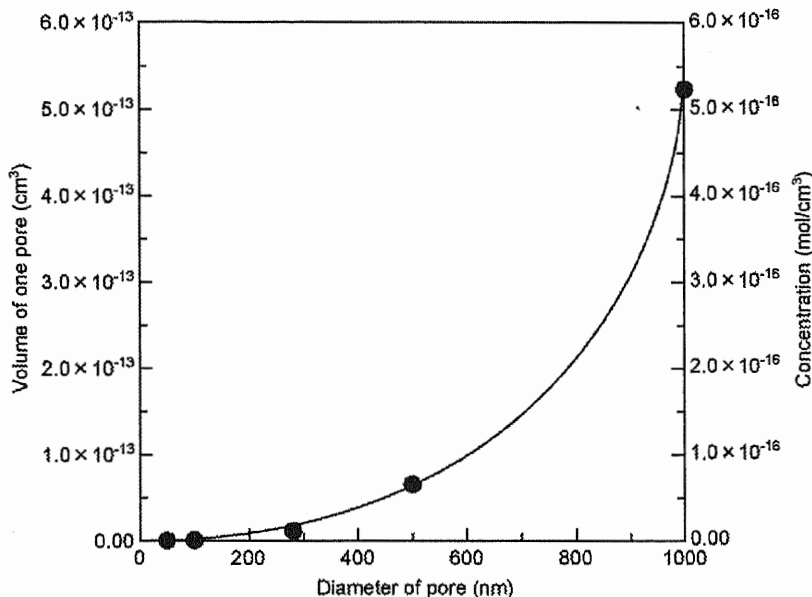


Fig. 6-3-15 The relationship of during a pore volume, concentration of lithium ion and diameter of macro pore.

孔の中の電解質濃度から求めた理論容量

逆オパール炭素電極 (1 $\mu\text{m-C}$) 1 g の体積を計測し、この炭素の鑄型を反映したマクロ孔の体積 (FCC 構造と仮定、空隙率 74 %) を調べてみた。その結果、約 $5.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ がマクロ孔の体積であることがわかった。逆オパール炭素中のマクロ孔内に含まれるリチウムイオンのモル数は $1.13 \text{ (mol/l)} \times (5.5/1000) = 6.2 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$ となる。電気量で換算すると、 $6.2 \times 10^{-3} \times 96485 \approx 600 \text{ C} \approx 167 \text{ mAh}$ である。このように概算ではあるが、1 g の逆オパール炭素電極孔内に含まれるリチウムイオンの電気量は大体 167 mAh/g ということがわかった。

これらの考察から、1 mol/kg の電解液を用いた場合、167 mAh/g は逆オパール電極内の電解質で容量を賄えることが示唆された。IR ドロップを無視し、1 $\mu\text{m-C}$ 逆オパール炭素電極の最大理論容量を 550 mAh/g と仮定した場合、電解質のモル濃度が 2.9 mol/l となると、電極内の電解質のみで放電が賄えると考えられる。すなわち、セパレータに含浸した電解質を用いない系が構築可能かもしれない。高拡散性かつ高濃度電解液と逆オパール炭素電極からなる系ではさらに放電容量は大きくなると考えられる。

逆オパール炭素電極のバインダーフリー効果

Fig. 6-3-16 に 1 A/g での放電容量のサイクル特性を示す。ここで、逆オパール炭素薄膜 (50 nm-C、1 $\mu\text{m-C}$) と粉碎してバインダーポリマーに導電剤を添加した従来系 (1 $\mu\text{m-C}$) の構造との比較を行った。参考にグラファイト電極のサイクル特性も示す。

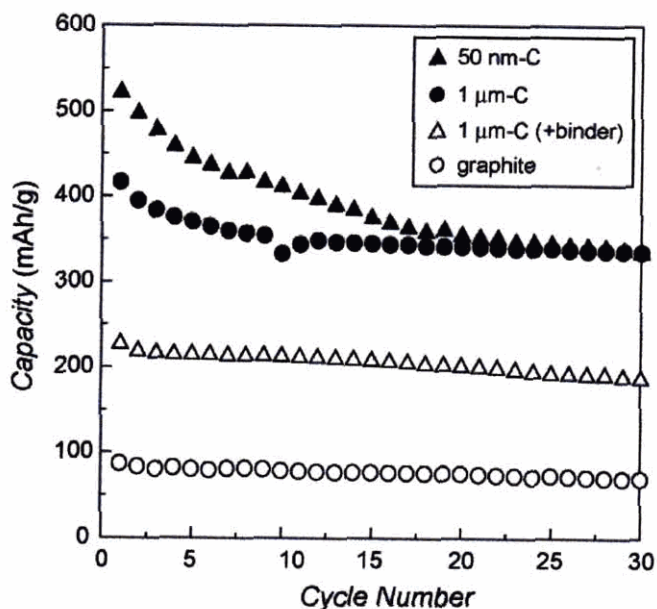


Fig. 6-3-16 Cycle performance of various inverse opal carbon and graphite electrode.

Fig. 6-3-17 と Fig. 6-3-18 に粉碎して作製した電極の模式図と SEM 写真を示す。

電極作製技術にも問題があるが、逆オパール電極系では粉碎やペレット化することなく高い容量が得られることがわかる。

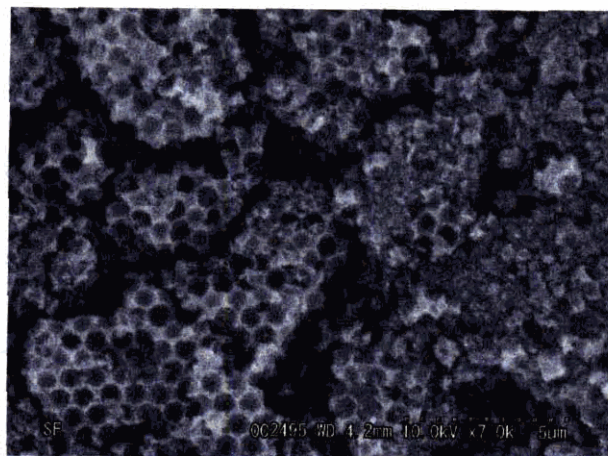
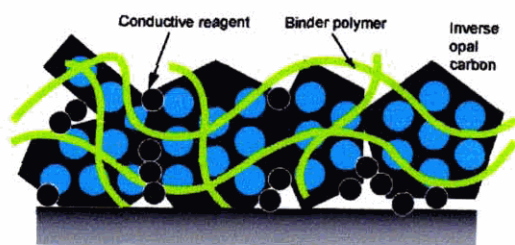


Fig. 6-3-17 Schematic structure of reference electrode containing inverse opal carbon powder, binder polymer and conductive reagent.

Fig. 6-3-18 SEM images of reference electrode containing inverse opal carbon powder, binder polymer and conductive reagent.

6.3.4 逆オパール炭素電極を用いたリチウムイオンキャパシタの作製

最後に、逆オパール炭素を負極にヤシガラ活性炭電極を正極にしたリチウムイオンキャパシタの特性を以下に述べる。模式図を Fig. 3-6-19 に示す。正極にはヤシガラ活性炭電極を用いて作製を行った。リチウムイオンキャパシタは①負極容量、②電解質の持つ電荷の量、③正極容量のうち、もっとも小さな値が全容量として観測されることがわかっている。本研究では、負極炭素の容量を反映した特性になるように正極と電解液の量を調製した。はじめに、正極容量がどのくらいかを、負極にリチウム箔を用いて 3 V~4.5 V の間で充放電試験をおこなった。この測定は、PF₆⁻を電極表面に分極する測定を行っていることになる。充放電曲線を Fig. 3-6-20 に示す。また、電流密度と放電容量の関係も Fig. 3-6-21 に示す。

その結果、1 A/g の電流密度で約 15 mAh/g のヤシガラ活性炭、50 nm-C とともに PF₆⁻の放電容量を示した。これは、3.0 V~4.0 V での放電を考慮して、15 mAh/g を F/g に変換すると 54 F/g となる。本実験の結果より、負極に用いる逆オパール電極の重量は 0.4 mg 前後とした。

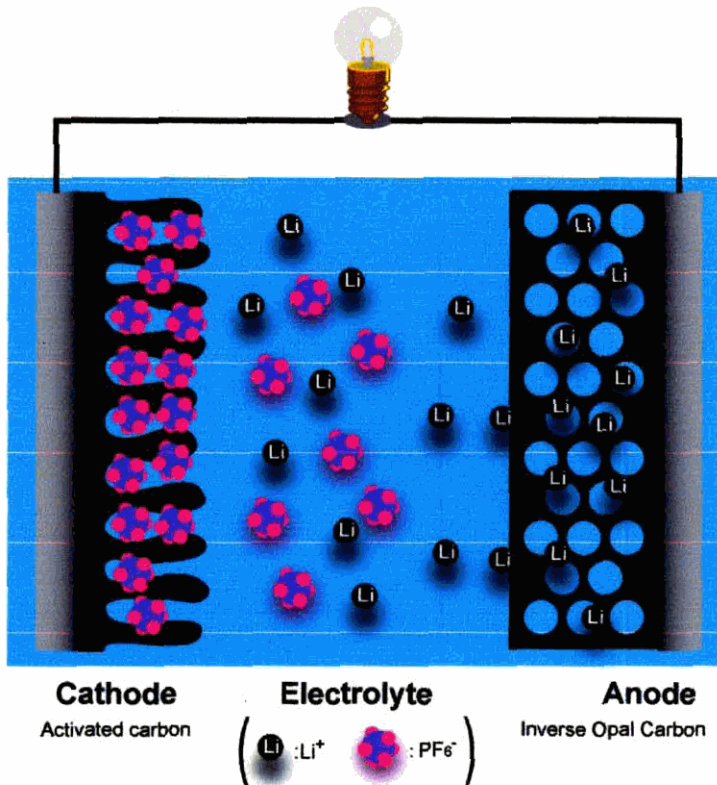


Fig. 6-3-19 Schematic structure of “Lithium Ion Capacitor” (LIC) consisted of inverse opal carbon anode.

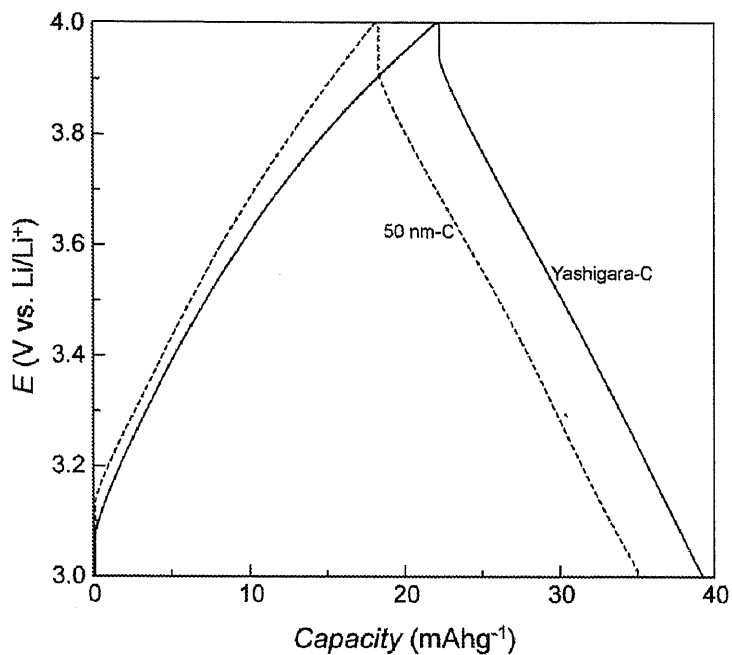


Fig. 6-3-20 Anionic Charge-discharge curves in yashigara activated carbon and 50 nm-C. Current density is 1 A/g

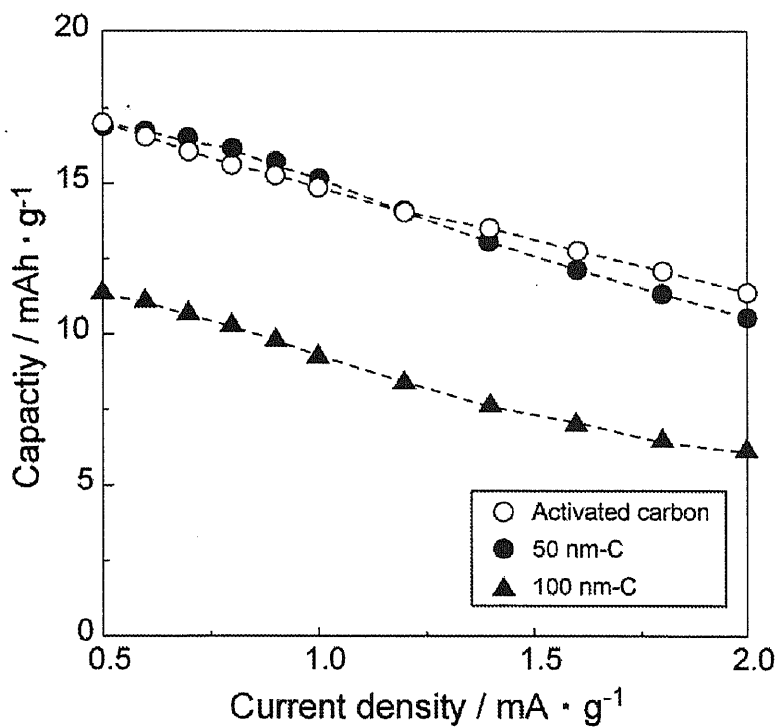


Fig. 6-3-21 Current density vs. capacity of anionic polarization in LiPF₆/EC-DMC solution.

負極に逆オパール炭素と、グラファイト電極を用いたリチウムイオンキャパシタの1サイクル目から3サイクル目の充放電容量を示す (Fig. 6-3-22)。負極にグラファイト、正極に活性炭という組み合わせのリチウムイオンキャパシタをリファレンスにすると、逆オパール型炭素電極を用いたリチウムイオンキャパシタは大きな容量を示すことがわかった。負極の特性に応じて、充放電曲線の形状は変化することも確認できた。グラファイト-活性炭型セルの充放電曲線の形は緒言の Fig. 6-1-6 で示したように、活性炭電極の影響でグラファイト単極での評価よりも電位勾配が大きくなることが確認できた。

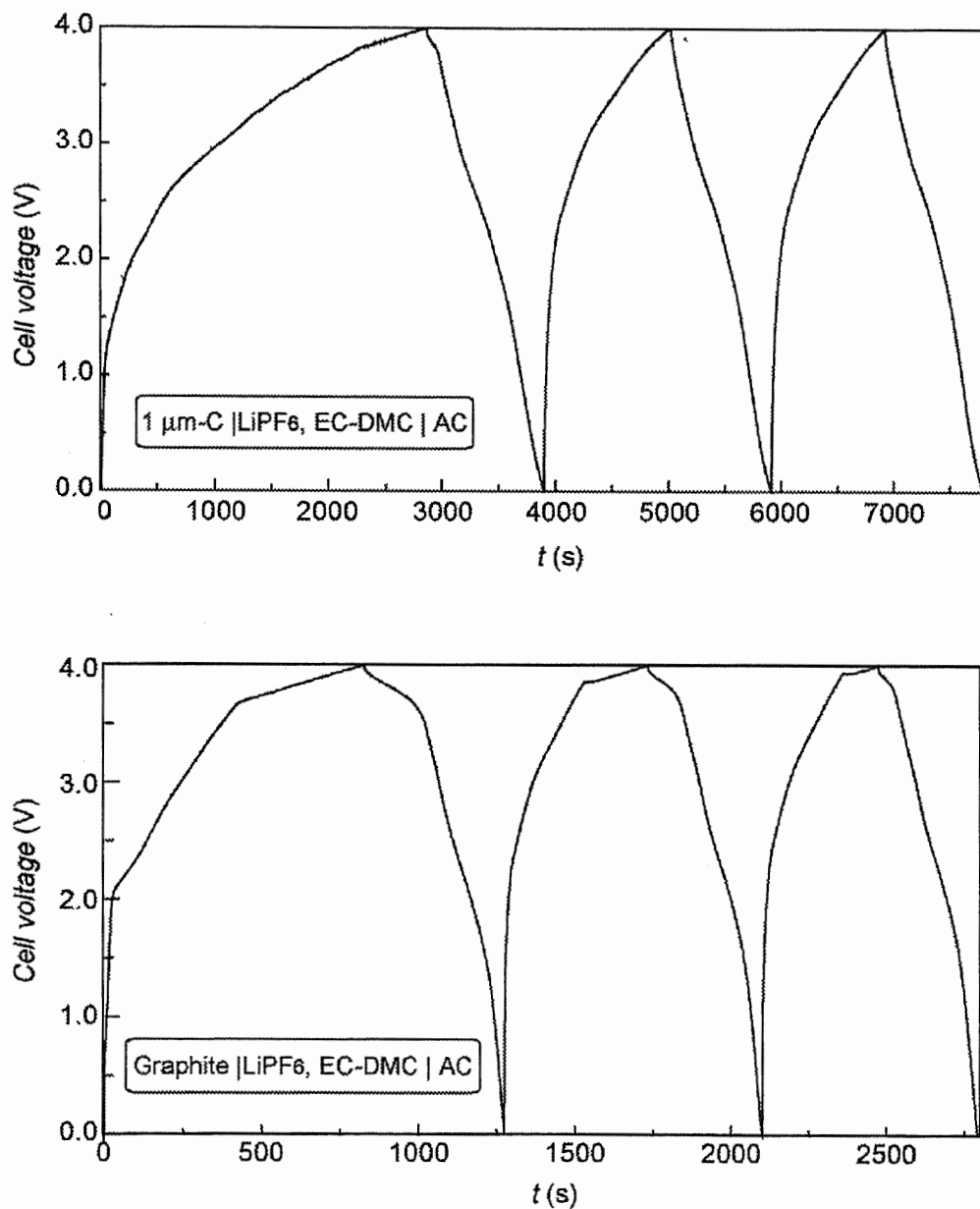


Fig. 6-3-22 Charge and discharge curves of inverse opal carbon/AC and graphite/AC system in LiPF₆/EC-DMC solution. Current density is 1 A/g-anode weight.

電流密度が 1 A/g における逆オパール炭素—活性炭セルとグラファイト—活性炭セルの負極重量あたりで規格化した放電容量の変化を示す。負極の容量を反映した放電容量を示すことが確認できた。また 10 A/g という高電流密度における放電容量も検討した。50 mAh/g 強の放電特性を示すことがわかった。ここで、今後、更なる検討を行うことで、本材料のリチウムイオンキャパシタ電極特性の詳細なメカニズムを検討する必要がある。様々な充電プログラムを変化させることで放電容量の更なる向上が期待できる。

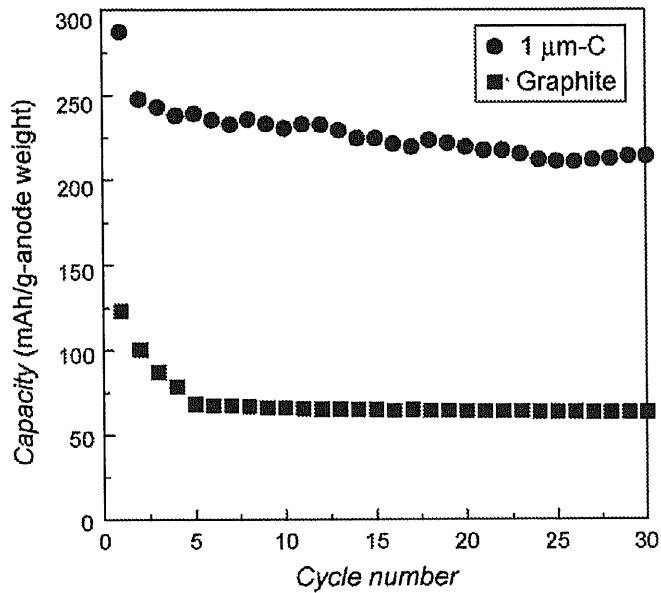


Fig. 6-3-23 Cycle performance of 1 μm-C/AC system and graphite/AC system. Current density is 1 A/g.

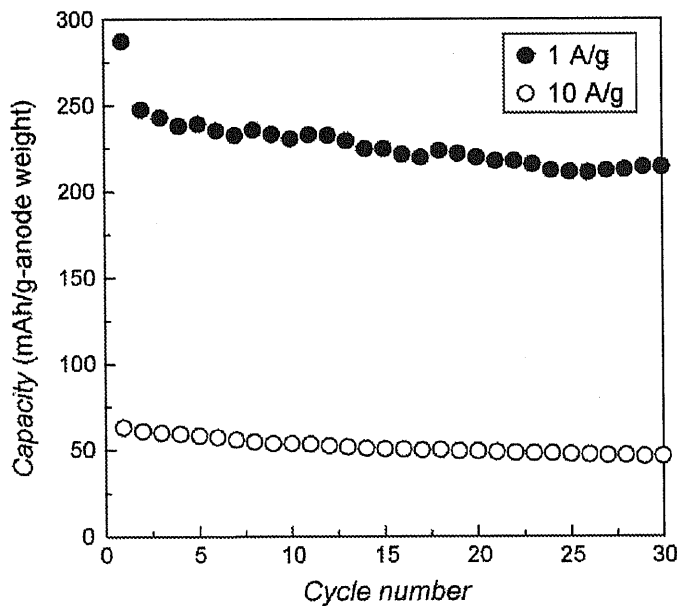


Fig. 6-3-24 Cycle performance of 1 μm-C/AC system. Current density is 1 A/g and 10 A/g.

6.4 まとめ

リチウム塩を含む非水系電解液を用いることで、逆オパール型炭素電極にリチウムイオンを吸蔵・放出できることを確認できた。炭素層間・表面への電気化学的なリチウムイオンの吸蔵・放出挙動に関しては一定の割合で、電気二重層の充放電容量が寄与していることも示された。表面積の大きい逆オパール炭素電極は、鋳型なしで作製された炭素電極と比較して、大電流での放電容量が非常に大きいことが確認できた。表面積の増加だけでなく、ナノ構造制御を施すことで、リチウムイオンの吸蔵サイトを効率よく形成できたためだと考えられる。

電流密度を変化させた際の充放電挙動を調べると、低電流領域と高電流領域とで、放電容量の大小関係は異なることが示された。細孔径が小さいほど（多孔度が大きいほど）電極抵抗が大きくなるために充放電における IR ドロップの寄与が大きくなると考えられた。今後、電子伝導性の高い逆オパール炭素電極を創製することにより、その解決が可能であると思われる。もう一つの推察として電極孔内のリチウムイオンの枯渇が IR ドロップの原因であるとも考えられる。逆オパール電極内に存在するリチウムイオンの量は電気量に換算すると約 160 mAh/g であることが分かった。今後、電解質の濃度を変化させたり、本検討以外の充電プログラム（定電流-定電位充電）を駆使することにより放電特性の向上が期待できると著者は考える。

逆オパール炭素を負極に、正極に活性炭電極を用いてリチウムイオンキャパシタを作製することに成功した。高い出力にも関わらず大きな容量を示すことがわかった。これらの逆オパール炭素を用いてさらに高い容量や高出力特性を実現するためには、広い面積に由来する大きな副反応の抑制や電子電導性の向上が重要であると考えられる。今後、グラファイト構造の割合が大きい逆オパール炭素電極を用いたリチウムイオンの吸蔵・放出挙動の検討を行うべきであると著者は考える。

6.5 参考文献

- [6-1] (a) G. G. Amatucci, F. Badway, A. DuPasquier, T. Zheng, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A930 (2001).
(b) A. Laforgue, P. Simon, J. F. Fauvarque, J. F. Sarrau, and P. Lailler, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1130 (2001). (c) 羽藤之規, 2005年電気化学秋季大会 1K24.
- [6-2] J. P. Zheng, J. Huang, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2026 (1997).
- [6-3] J. P. Zheng, *J. Electrochem. Soc.*, **150** A484 (2003).
- [6-4] Weibing Xing, J. S. Xue, Tao Zheng, A. Gibaud, b and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3482 (1996).
- [6-5] M. Doyle, T. F. Fuller, J. Newman, *Electrochim. Acta*, **39**, 2073, (1994).

第7章

総括

本研究で得られた成果を総括すると以下のようになる。

- ①電解質に導入可能な、ルイス酸性の3種類のホウ酸エステルモノマーを合成した。
- ②ホウ酸エステルモノマーを導入した非水系電解質、高分子ゲル電解質、高分子固体電解質のイオン伝導挙動を、電気化学的手法と熱測定や分光学的手法を併用して検討した。ホウ酸エステルモノマーとアニオンの相互作用は、イオン伝導性の向上につながるキャリアイオン密度を増加させることを見出した。また、このモノマーを導入した高分子固体電解質は、カチオン輸率が上昇した。
- ③逆オパール構造を持つ炭素薄膜を創製した。特定の光波長の反射を示すシリカ粒子の大きさを調整することで、鑄型を反映した構造色を呈する炭素材料ができた。
- ④逆オパール型炭素を用いてバインダーポリマーを使用しない新規多孔電極を実現できた。逆オパール炭素は格段に高表面積な活性炭よりも大きな電気二重層を形成することがわかった。
- ⑤逆オパール電極系において、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の電気化学反応を検討した。その結果、電子移動速度の上昇が確認された。拡散層の形成が従来の平板電極系と異なることも示唆された。クロノアンペロメトリー測定により、細孔の中での迅速な電子移動反応が示唆された。
- ⑥逆オパール炭素は、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能であった。さらにその挙動は、低電流の場合と大電流の場合で異なることがわかった。まだ明らかではないが、電位伝導性もしくは細孔内のリチウムイオンの消費速度の違いが原因であると考えられる。後者が主な原因の場合は、沖合の電解質からリチウムイオンの供給が追いつかなくなると、孔内のリチウムイオンが欠乏し十分な充放電容量を得ることができなくなると思われる。

本研究で得られた成果から、エネルギー変換デバイスの高性能化（特に高出力化）に向けた設計指針として次の2点に集約できると著者は考える。（この2点は多くの電気化学系において電子移動反応の迅速化に有効なこととも考えられる。）

- ①電極 | 電解質界面の大面积化（ナノ構造化）
- ②ナノ構造電極内へ反応種の供給が高速化すること（反応種の泳動・拡散性の向上、孔内の反応物欠乏の回避、反応種の高濃度化）

長期安定性のあるデバイスを作製する場合には電極材料と電解質との副反応を抑えることも重要である。リチウムが酸化・還元する電位は非常に卑であるために、本研究で検討したようなアモルファス炭素をナノ構造化した場合、溶媒だけでなく、電極の不可逆な還元反応を引き起こしてしまう。このような副反応の起きにくいと思われる逆オパール電極でのリチウムイオン

の吸蔵・放出特性も今後検討したい。

本研究では、電気二重層容量を増加させるのに、逆オパール炭素材料は有効であることを示すこともできた。1700 m²/g のヤシガラ活性炭電極よりも 1100 m²/g の逆オパール炭素が大きな電気二重層を示すことは興味深い。さらに、逆オパールのマクロ孔の孔径と容量に一定の関係にあるのもおもしろい。どこまで電解液との濡れを実現できるかまだわからないが、例えば 10 nm の孔径を有する逆オパール炭素薄膜の電気二重層容量は 150 F/g になると予想できる。ナノ構造電極を検討する上で良好な濡れを形成させる手法の確立も重要である。

本研究のもうひとつ重要なことは、バインダーを用いない電極システムを作製できたことである。バインダーを用いないことにより、材料の特性を最大限に生かした電気化学システムを作ることができた。電極作製スキルの稚拙さにも理由があるかもしれないが、バインダーを用いない方が大きな単位重量あたりの放電容量を示すこともわかった。

本論文の全体を眺めて見ると、エネルギー変換デバイスの高性能化に関する知見と同時に、ナノ空間での物質輸送現象や電子移動反応など、いくつかの基礎的電気化学に関する知見も得ることが出来た。電子移動反応量を大きくするためには、電極 | 電解質界面をただ微細化するだけでなく、反応物の供給速度を増加させることが非常に重要であることが考察された。本論文をまとめるにあたり、今後の検討すべき課題が多いことにも気づく。エネルギー変換デバイスの電極は規則多孔構造をとっているが、その孔内の物質輸送や反応メカニズム、電気二重層構造など、今後解明すべき問題が多い。

以下に、現在検討途中であるが、逆オパール炭素電極を用いた新しい取り組みについて示し本論文をまとめたいと思う。

逆オパール材料を用いた燃料電池用電極の創製

逆オパール型炭素電極の電気化学測定で得たメカニズムを利用して、この炭素薄膜の上面でのみ白金が電析できないか試みた。実験方法は 0.5 M H_2SO_4 、2 wt% H_2PtCl_6 水溶液を 20 mA/cm^2 を 10 秒流す作業 (Fig. 7-1) を 100 回試みた。電析させた逆オパール型炭素電極の SEM 写真を示す (Fig. 7-2、Fig. 7-3)。Fig. 7-2 に示すように、電極上部において粒状に電析した白金の様子が顕著に観察できた。Fig. 7-3 は、白金を電析させた逆オパール炭素の断面を示したものである。白金は電極上部に集中しており、4 章で述べた反応メカニズムに基づいて電析が起こることが証明された。

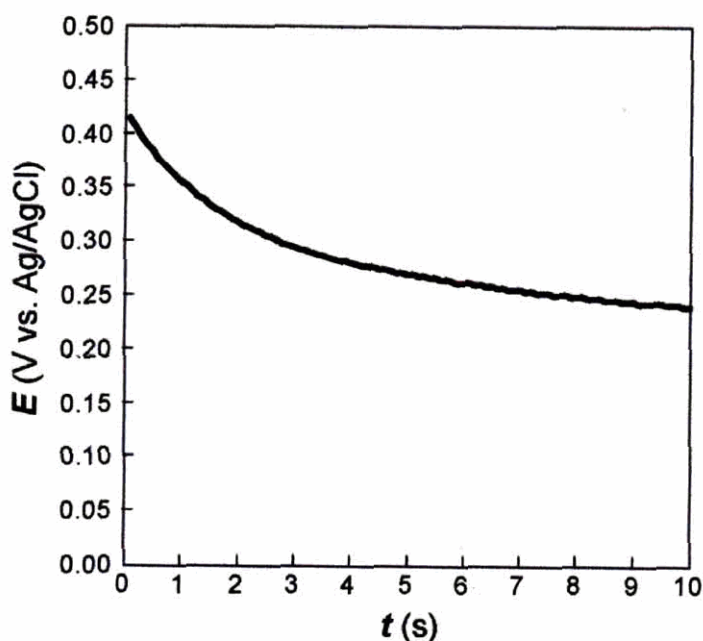


Fig. 7-1 The relationship between potential and time for the galvanostatic (20 mA/cm^2) electrochemical deposition on the 280 nm-C inverse opal carbon.

次に 1 M メタノール、1 M H_2SO_4 水溶液系における、サイクリックボルタモグラムを示す (Fig. 7-4)。点線で示すのが、白金を電析させていない系における CV の結果である。白金を逆オパール電極に電析させることで、メタノールの酸化による電子移動反応を確認できた (実線)。折り返しの途中に増加する電流は、副生成物 (例えば一酸化炭素、ホルムアルデヒドなど) の再酸化によるものと考えられる。同様の系でのクロノアンペロメトリー測定の結果を示す (Fig. 7-5)。横軸に時間をとった場合、白金系では大きな電流値を確認できた。このような電流挙動は拡散律速の反応だけでなく、生成した一酸化炭素による白金の被毒 (触媒効率の低下) も反映された電流値であると考えられる。

このように、逆オパール炭素を用いて、バインダーや導電助剤を用いずに触媒を担持させた電極を作製することができた。まだ燃料電池システムに組み込むことはしていないが、逆オパール材料は両面連結孔を通じて気体や液体を片面から浸透させることができる。現在、電析時間と白金の析出量の関係や、この逆オパール炭素への白金の量とメタノール酸化の量の関係を検討中である。

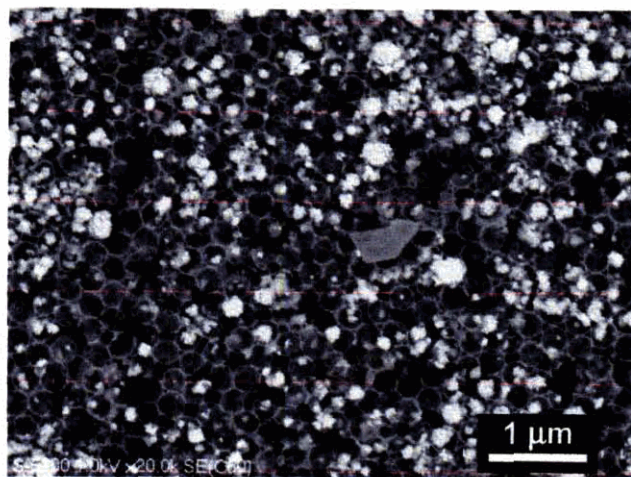


Fig. 7-2 SEM image of the surface of Pt deposited inverse opal carbon.

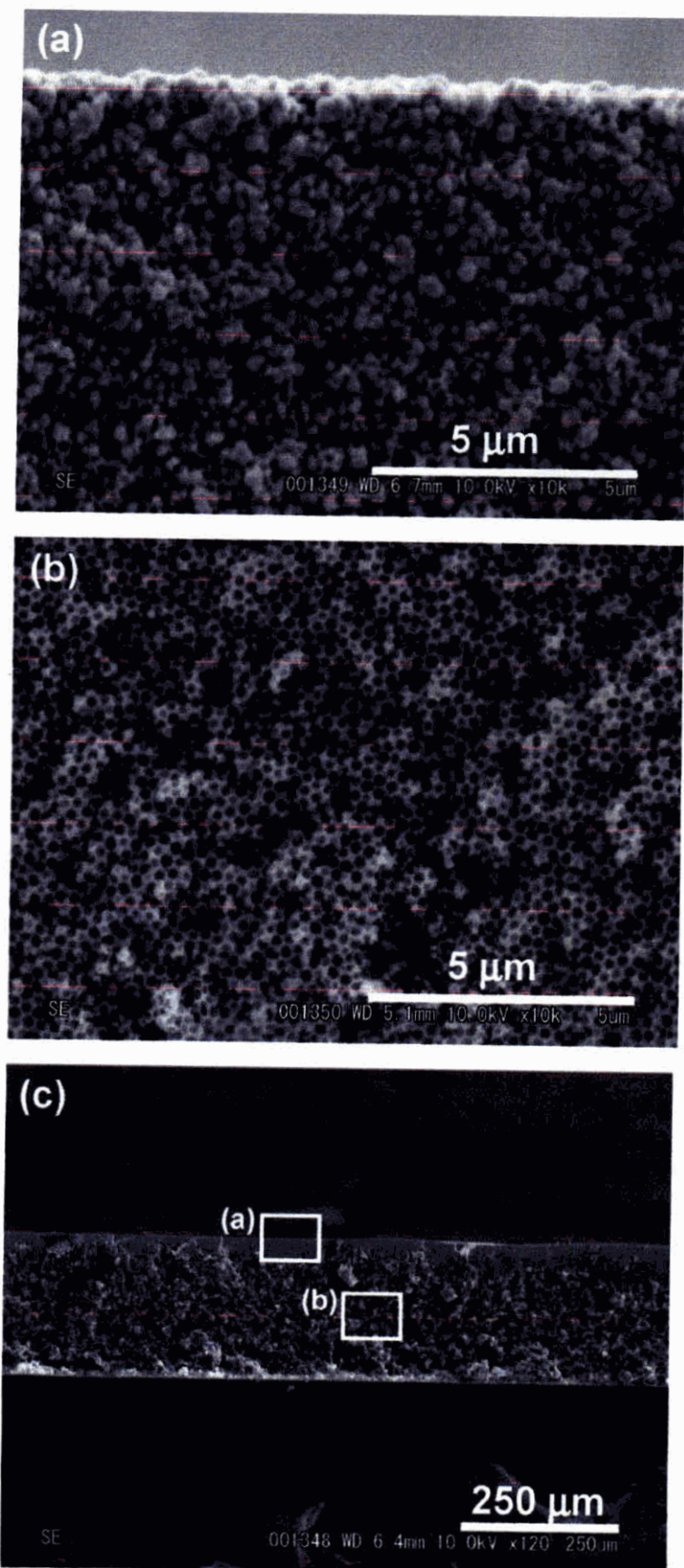


Fig. 7-3 SEM images for (a) upside, (b) center and (c) overall of cross section of Pt deposited inverse opal carbon.

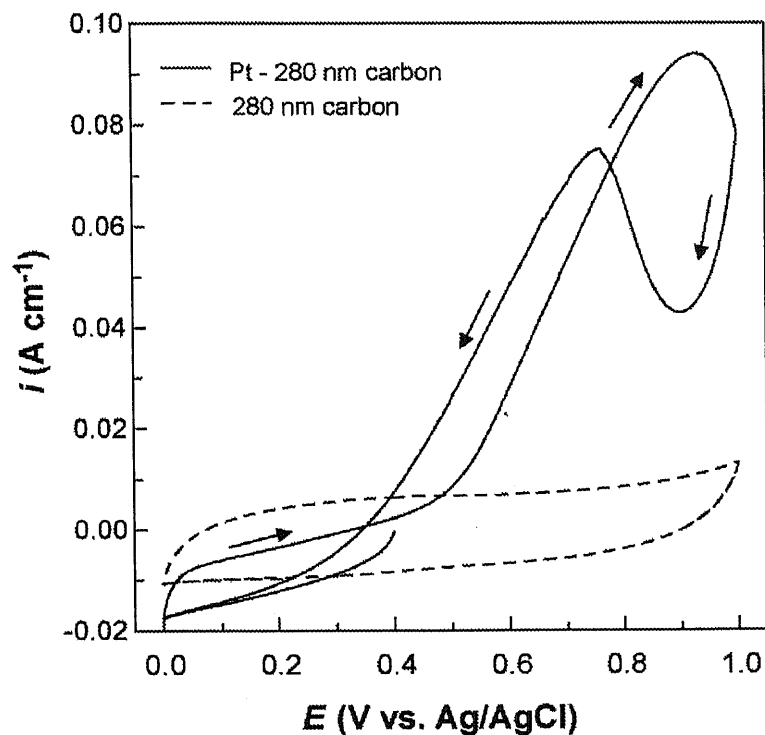


Fig. 7-4 Cyclic voltammograms of methanol oxidation on Pt. (1 M CH₃OH + 1 M H₂SO₄, Scan rate: 10 mV/s)

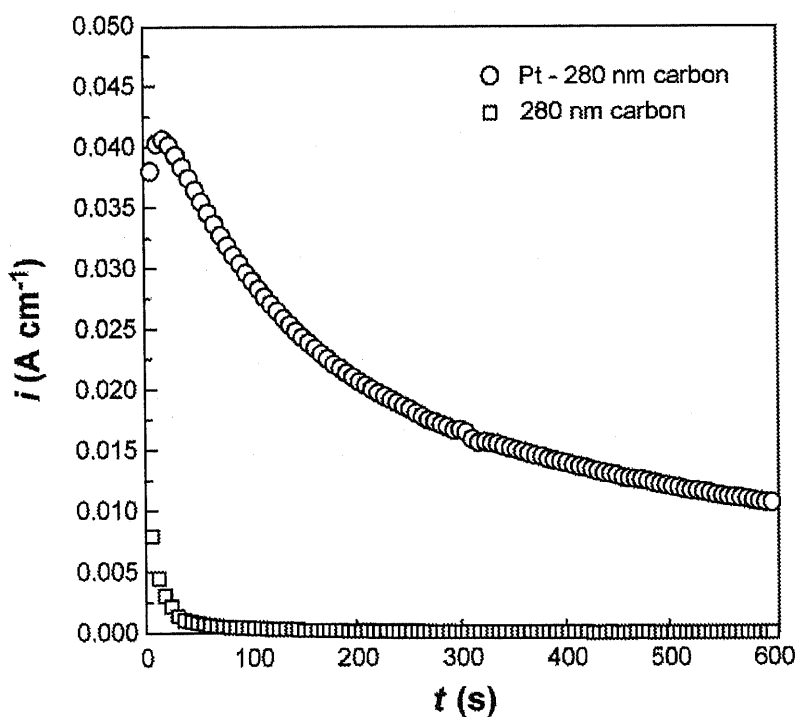


Fig. 7-5 Current-time curves of catalytic and non-catalytic inverse opal carbon electrodes. (1 M CH₃OH + 1 M H₂SO₄, Potential: 700 mV vs. Ag/AgCl)

高次規則構造の逆オパール材料

従来の Stober-Fink 法におけるアンモニア触媒を、アミノ酸構造を有する生体分子にかえることで規則配列された 12 nm の単分散シリカ微粒子の合成が報告された⁷⁻¹。これを鋳型に逆オパール炭素材料を作製することで、世界で最も穴の大きさが小さくかつ結晶構造の乱れが無い逆オパール炭素の合成に成功した。FE-SEM 観察によりその構造が鋳型を反映した三次元規則構造であることが確認できた。現在、この新規なメソポーラス炭素材料の電気化学特性の検討を進めている。

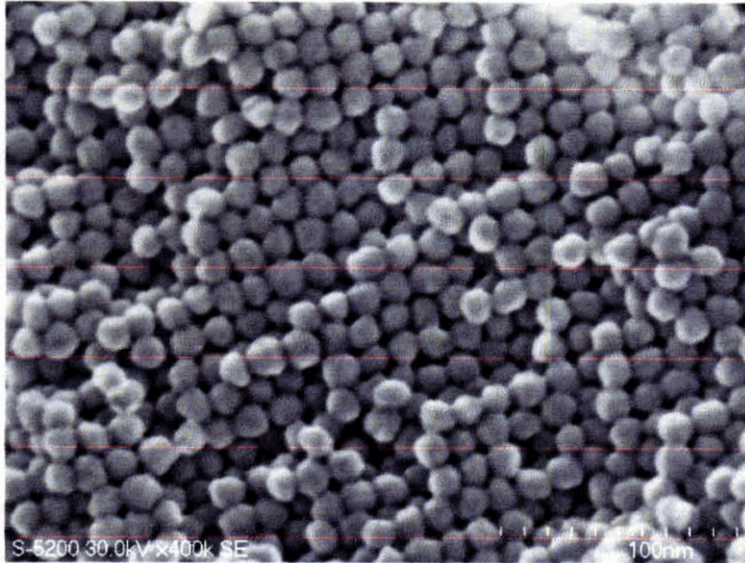


Fig. 7-6 SEM image of high mono-dispersed silica sphere. The diameter of silica is 12 nm

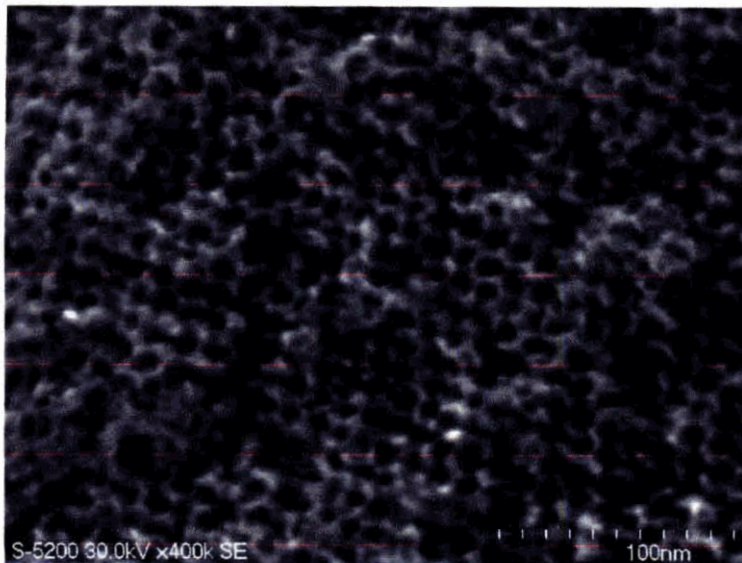


Fig. 7-7 SEM image of inverse opal carbon derived from highly mono-dispersed 12 nm silica sphere.

将来のエネルギーデバイスの形

将来は、マイクロマシンや超小型携帯機器を支えるための、小さなエネルギーデバイスも期待されているようだ⁷⁻²。ナノ材料を用いて微小空間を有効に利用した電極や電解質材料の研究開発が期待される。ナノ材料の合成には、自己組織化や鋳型法など様々な化学的、物理的手法が数多く報告されており、今後それを用いたエネルギー変換システムの創製が重要になると考えられる。現在幾つかのグループが従来の電池の構造とは異なる、構造を電極に用いた報告がなされている。下図に示すようなナノスケールにおける電極 | 電解質界面の3次元構造化は、従来の構造では実現できないエネルギー密度の向上や、電極または触媒の利用効率向上が見込まれる。このようなエネルギー変換システムが実現できれば、ただ小さな携帯電源としてだけでなく、“バッテリーチップ”とでも言われるような素子の形成も期待できると考えられる。

現在、世界的にマイクロエネルギーデバイスの実現のために、ナノ構造電極の観点から様々な取り組みが始まっている (Fig.7-8、Fig.7-9)⁷⁻³。著者の検討した逆オパール構造体を用いた場合でも、電解質との複合化技術が確立できれば、マイクロエネルギーデバイスの材料に実現できるのではないかと考えられる (Fig.7-10)。

また、従来のエネルギー変換デバイス以外にも、生体内で起こる電気化学反応を模倣したバイオ燃料電池も近年注目されている⁷⁻⁴。このデバイスの実用化には、電流密度が低い点や長期安定性など様々な課題があり、電気化学、酵素科学、材料科学の観点から最適なシステム構築へ向けたを検討する必要がある。電池といえばレアメタルに注目が行きがちだが、安価でかつ地球に優しい材料で出来た高性能エネルギー変換デバイスの実現を期待したい。



Fig. 7-8 Typical SU-8 post arrays after pyrolysis on different substrate with different feature. (C. Wang, et al., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7-11, A435 (2004).)

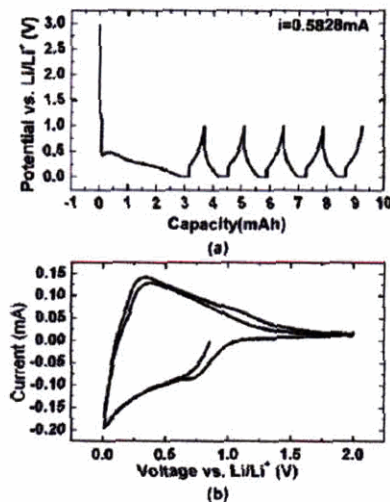


Fig. 7-9 (a) Galvanostatic charge/discharge cycle behavior of patterned carbon arrays (b) CV of patterned carbon arrays (C. Wang, et al., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7-11, A435 (2004))

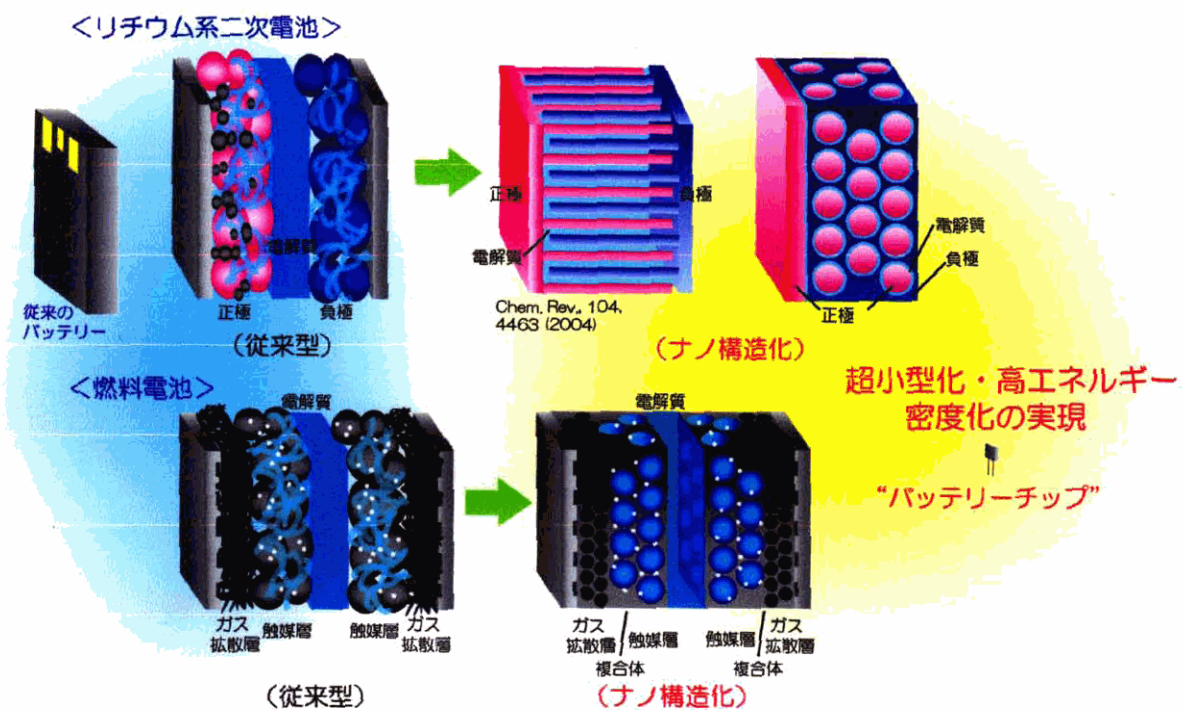


Fig. 7-10 Micro battery composed various nanomaterials.

参考文献

- [7-1] 横井 俊之, 大久保 達也, 辰巳 敬, 日本化学会第 85 回年会、講演番号 2D1-37.
- [7-2] J. W. Long, B. Dunn, D. R. Rolison, H. S. White, *Chem. Rev.*, **104**, 4463 (2004).
- [7-3] (a) C. Wang, L. Taherabadi, G. Jia, M. Madou, Y. Yeh, B. Dunn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7-11**, A435 (2004). (b) R. W. Hart, H. S. White, B. Dunn, D. R. Rolison, *Electrochem. Commun.* **5**, 120 (2003). (c) C. Dewan, D. Teeters, *J. Power Sources*, **119-121**, 310, (2003). (d) H. Min, F. Chamran, Y. Yeh, C. Kim, B. Dunn, *209th ECS Meeting*, Abstract #197 (2006).
- [7-4] (a) S. C. Barton, J. Gallaway, P. Atanassov, *Chem. Rev.* **104**, 4867 (2004). (b) 加納健二, 第56 回新電池構想部会講演会 要旨集 (2005).

謝辞

本論文の執筆を終えるにあたり、私の研究を支えてくれた多くの方々に心から感謝の意を表したいと思います。はじめに、本研究を進めるにあたり六年間ご指導いただいた渡邊正義教授に厚く感謝申し上げます。渡邊先生には、六年間、最高の研究環境と様々な経験の場を提供していただきました。特に博士後期課程において研究テーマの探索から経験させて頂いたことは、自分にとって大きな宝になったと思います。これまでの経験を生かし社会で活躍できる研究者を目指して今後も精進する次第です。

また、様々なご指導を頂いた今林慎一郎助教授にも厚く感謝申し上げます。今後ともご指導よろしくお願い致します。本論文を完成させるにあたり、友井正男教授、太田健一郎教授、目黒竹司教授にも感謝申し上げます。お忙しい中、私の学位審査に多くのお時間を割いていただいたことには感謝の気持ちでいっぱいです。目黒先生には本論文の三章以降に登場する炭素材料の焼成のノウハウなど、多くのことを教えていただきました。感謝申し上げます。

また博士課程では、科学技術振興機構のCREST(戦略的創造研究推進事業)に参加する機会を与えていただきました。その中で、金村聖志教授(首都大学東京)、益田秀樹教授(首都大学東京)、門間聰之助教授(早稲田大学)をはじめ、多くの研究者の方々や学生の皆様と出会い学ばせていただきました。学部四年の時に私の面倒を見てくれた開本拓郎氏(現ソニー)にも感謝いたします。私が博士後期課程で違う研究にチャレンジできたのも修士までに一定の成果を挙げられたからだと思います。ホウ酸エステルに関する研究の基礎を固めてくださった西浦聖人氏(第一工業製薬㈱)にもお礼申し上げます。

私が修士の時、磁場勾配NMR測定でお世話になって以来、いつもお気にかけて頂いた産業技術総合研究所の早水紀久子先生にも感謝申し上げます。先生から研究や物事に対する大事な考え方を数多く学ばせていただいたと思います。今後ともよろしくお願い致します。

博士課程で“炭素”という未知の領域で研究をスタートできたのは、旧辰巳研究室の織田祐喜人氏の協力を頂いたおかげだと思います。ありがとうございました。また、FE-SEM観察だけでなく、研究者の生き様など多くのことを学ばせていただいた横井俊之博士(東京大学)にも感謝申し上げます。XRD、FE-SEMなど多くの実験をお許しいただいた辰巳敬教授(東京工業大学)・窪田好浩助教授・金原規之君にも御礼申し上げます。

私の研究室生活で多くのことを支えていただいた秘書の古谷晴美様と渡辺理佐様にも感謝申し上げます。最後の一年間半は助手の小久保尚博士にも大変お世話になりました。ありがとうございました。また、研究室の先輩である野田明宏博士(本田技術研究所)、川野竜司博士(横浜国大VBL)、徳田浩之博士(科学技術振興機構)をはじめ研究室の先輩方、同期の関志朗氏(電力中央研究所)、中段直孝氏にもお世話になりました。逆オパール炭素について共に研究した齋藤陽介君、一色裕介君に感謝申し上げます。渡邊・今林研究室で共に過ごしたすべての皆さまにも感謝しなければなりません。自分ひとりの力だけではなく、皆さまのおかげで貴重な研究生活を送れたことを感謝したいと思います。

最後に、私の長い学生生活を経済的・精神的に応援してくれた父・義文、母・由美子、弟・俊徳と妻・尚美さんに感謝したいと思います。

平成18年3月9日 化学棟5階大部屋にて

田畑誠一郎