研究課題別評価

１ 研究課題名::イオン伝導体のナノ配列制御と新規機能の発現

２ 研究者氏名::前川英己

３ 研究のねらい:

地球温暖化ガス削減のためには、効率のよいエネルギー変換、貯蔵プロセスの開発が必要である。そのため、二次電池、燃料電池の高機能化、大型化・高信頼性化が急務になっている。これらのデバイスを構築する際のキーマテリアルの一つとして電解質材料がある。従来用いられてきた液体電解質は、伝導度が高く、電極材料との親和性がよいが、電池の大型化に伴う信頼性を確保するのが難しい。電解質を固体化することにより、電池の安定性が飛躍的に向上することが期待できる。固体電解質材料は、一般的に伝導度が低いことに加えて、電極界面の面積を稼ぐことが難しい。そのため、伝導度向上と電極反応活性を同時に目指すような材料合成アプローチが望ましいと考えた。そこで、ナノサイズで構造制御された界面を作製し、イオン伝導体と複合化することで、界面で起こる現象を積極的に制御し、新しいイオン機能の開拓を目指すことを大きな目標と定めた。

ヨウ化リチウムなどある種の固体電解質では、アルミナなどの絶縁体（誘電体）粒子を分散させるだけで伝導度が桁違いに上昇する現象が知られる。これは、絶縁体の表面電荷によりイオン伝導体内部に生成する空間電荷層でのイオン欠陥の増加によると説明される。空間電荷層のサイズは50nm程度と言われ、従ってそれよりも小さな空隙にイオン伝導体を導入し、空間電荷層の重なりを引き起こすことで、ナノサイズ効果によるイオン伝導度向上が期待できる。

数～数10ナノメートルの細孔状チャンネルを持つセラミクスを合成し、固体電解質と複合化する。これにより、10^{-3}Scm^{-1}以上の高い伝導度、大電極面積、広電位窓を持ったイオン伝導材料の創製を目指した。また、界面の組成、状態を化学的に修飾することで、界面での伝導メカニズムの理解と、それを応用した材料開発につながることを期待した。メソ細孔材料の物質探査、物性測定を行い、ナノチャンネル内イオン伝導を直接観測し、イオン伝導体の構造の低次元化、ナノ微細化による変化を、チャンネル内での分極、サイズ効果から系統的に明らかにし、新規物性発現の指針を見出すことを目指した。

４ 研究成果:

自己組織化を用いたゾルーゲルプロセスによりメソチャンネル構造体が作製できた。Pluronic P123, Triton X-114、SP80、SP85などのブロック共重合体を用い、シクロヘキサンを溶媒としたプロセスで、細孔径2-20 nmの広い範囲でサイズ制御したメソ孔アルミナが得られることがわかった。窒素吸着曲線はIV型で若干のヒステリシスがあり、シクロヘキサン/界面活性剤比とともに細孔サイズが増加した。内部への有機分子取り込みによるミセルの膨潤でサイズ制御が説明できる。粒子径は数百nmの微粒子で、表面積約400-600 m^2/gである。一方、塩化イットリウムを用いる新し

いプロセスによりナノ細孔イットリアージルコニア(比表面積174 m^2/g(約1000 m^2/cm^3)、細孔径1.8 nm)が合成できた。イットリア安定化ジルコニア(蛍石型結晶)での高酸化物イオン伝導の発現を目指して結晶化を試みたところ600℃焼成で結晶化が始まった。しかし、徐々に細孔構造の破壊が起こり構造を保ったままイオン伝導体への転換、細孔内異種酸化物導入による複合化条件を探る必要がある。一方、メソ細孔リンジルコニウム(比表面積160m^2/g、細孔径1.9 nm、細孔間隔3.2 nm)を合成し、硝酸リチウム処理により高温リチウムイオン伝導性が発現した。しかし、界面伝導由来の特異な挙動は見られなかった。伝導度は500℃で10^{-4} Scm^{-1}であった。

メソ孔へ導入するリチウムイオン伝導体としてヨウ化リチウムを選択した。複合化させるホストとしてメソ孔シリカ、メソ孔リン酸ジルコニウムを合成し、複合体の伝導度測定を行ったところ、メソ孔アルミナの場合と比較して2桁程度伝導度が低く、複合化による顕著な伝導度上昇が見られなかった。アルミナに特異な表面電荷、あるいは表面構造が伝導度向上メカニズムに大きな効果を持っていることが示唆された。そこで、比表面積が同程度で、チャンネルサイズを系統的に変化させたメソ孔アルミナを選び、ヨウ化リチウムと複合化した。

複合体の交流インピーダンスプロットには半円成分が 2 種類得られ、低周波数成分は、電極をリチウム金属とすると消失するため、電極での電気 2 重層に起因するものであった。高周波成分の直径から試料の直流伝導度を算出した。最大伝導度は、パーコレーション限界の手前、ヨウ化リチウム-アルミナ比が1：1付近で観測された。4nm のメソ孔で最高伝導度を示し 3×10^{-4} Scm^{-1} の伝導度が得られた。純ヨウ化リチウムと比較して4桁、従来知られたアルミナ微粒子分散型リチウムイオン伝導体と比較して1桁もの伝導度向上が観測された。500℃まで測定可能なパルス磁場勾配(PFG)-NMR 装置を立ち上げ、^7Li 拡散係数を測定した。Stimulated-echo 法と強い勾配パルスを用いることで、10^{-4}～10^{-10} cm^2/s までの広い範囲で拡散係数測定が可能になった。NMR で得られる拡散係数は、全リチウム濃度をキャリア濃度と等しいとすると、伝導度が Einstein 式で非常に良く説明できる。このことは、キャリアは局在化することなくヨウ化リチウム結晶全体に亙って非局在化していることを示していると考えられる。複合体でも拡散係数のサイズ依存性が確かめられた。伝導度、拡散係数の細孔サイズ依存性は一致し、細孔サイズ減少に伴いリチウムイオンの拡散係数が大きくなることと伝導度上昇が対応している。細孔サイズ依存性は、空間電荷層の生成、その重なり、表面吸着層の存在など界面での特異な現象が影響しているものと考えられる。伝導度向上に寄与するのは空間電荷層の重なりによるサイズ効果で説明ができる。PFG-NMR と比較し中性子準弾性散乱(QENS)による測定は約 1 桁高い拡散係数を与えた。QENS で、キャリアのモビリティが観測されていると考えると、この系では全リチウム中約10%前後がイオンキャリアとして働いていると推測できた。欠陥濃度をさらに上昇させることができればさらに伝導度が向上する可能性を示していると考えた。この電解質を用いて負極リチウム、陽極ヨウ素-カーボンの1次電池を作成したところ、ヨウ化リチウムの生成エネルギーに一致する 2.8V の起電力が得られ、全固体電池として機能した。

一方、チャンネル型の構造を持ったアルミナは、それ自体で構造水、吸着水によるプロトン伝導を発現する可能性がある。本研究で、微量添加元素を導入したメソ孔アルミナで高分子型燃料電池実材料であるナフィオンに迫る高いプロトン伝導が発現する事がわかった。その際、酸性点(リ

ン酸($PO(OCH_3)_3$, H_3PO_4)や硫酸根（$Si(CH_2)_3-SO^{3-}$）)の導入はあまり効果的でなかった。このことはアルミナ自体が弱塩基性の当電荷点(pH=8)を持っていることに関係すると思われる。逆に、塩基性希土類酸化物の導入は伝導度向上に効果的であった。1%La ドープメソ孔アルミナについて、相対湿度 80%下で、10 $mScm^{-1}$ に迫るプロトン伝導が観測された。また、その伝導度は系統的にチャンネルのサイズとともに増加した。ランタンに加えて微量のリンをドープした試料ではさらに高いプロトン伝導性が見られた。TG/DTA、および ^1H NMR から、細孔内プロトンと表面プロトンを定量したところ、細孔内プロトンは細孔サイズ増加とともに増加し、伝導度上昇と相関がある。NMR では、2 種類のプロトンが鋭いピークと幅広いピークに分離でき、鋭いピークがイオン伝導に大きく寄与している運動性プロトン、幅広いピークが構造内プロトンと結論した。一方、完全水和条件下での QENS 測定では、200℃で半値幅が細孔サイズ増加とともに増加することが観測され、水分子自体の運動性も細孔サイズにより影響を受け、モビリティが上昇していることがわかった。この高プロトン伝導性材料は、CIP 処理により実用的強度を持ったセラミクス板として得ることができる。また、相対湿度 50%までの湿度変化に対してほぼ伝導度変化が見られず、高温、低湿度環境下で用いる材料として有力であると考えられる。また、これを利用し、アルミナ表面のシランカップリング剤（LS-3380）処理後 2-Acrylamido-2- methylpropane- sulfonic acid(AMPS)、 等を用いた重合により白色膜が得られる。この膜は 10^{-5} 程度のプロトン伝導性を示し、100℃、1 週間熱処理に耐える。

5　自己評価:

本さきがけ事業に採択され、イオン伝導体に対するナノ界面制御による機能開拓ついて、最初の研究のきっかけとサポートを与えられたことは、私の研究人生上大きな転換となった。当初計画で考えていた、ナノチャンネル構造の品質、方向制御、イオン伝導体との複合化は、限られた系でしかまだ実現できておらず、当初目的が達成されたとはいえない。しかし、この研究において①イオン伝導体のナノ空間導入により、最適サイズを選ぶことで、界面での空間電荷を利用し、イオン伝導体の性能向上が図れること。②細孔内酸点-塩基点の導入により高いプロトン伝導性が発現し、細孔サイズの制御で伝導度が向上できること。③イオンの動きを直接観測するプローブとして高温、多核NMR拡散測定装置が開発できたこと。が収穫として上げられる。当初計画で考えていたこの構造を生かした実電池、センサへの応用については未だ道半ばであるが、さらに厳密な界面構造のナノ制御により、引き続き新しい原理にもとづいたイオン機能材料の創生を目指したいと考えている。

6　研究総括の見解:

ナノサイズで構造制御された界面を作製し、イオン伝導体と複合化することで、界面で起こる現象を積極的に制御し、新しいイオン機能の開拓を目指す挑戦的な研究である。自己組織化を用いたゾルーゲルプロセスによりサイズ制御したメソ孔アルミナが得られることがわかり、限られた系でナノチャンネル構造の品質、方向制御、イオン伝導体との複合化を実現したものの、新しいイオン機能の開拓までは達成されていない。しかし、イオンの動きを直接観測するプローブとして高温、

多核NMR拡散測定装置を開発し、イオン伝導体のナノ空間導入によってイオン伝導体の性能向上が図れること、細孔内に酸点-塩基点を導入することで高いプロトン伝導性が発現することなど今後の発展のために重要な成果を得ている。今後、厳密な界面構造のナノ制御によって新しいイオン機能材料の創生を期待したい。

7　主な論文等：

1. 「Enhanced ionic conduction observed for ordered-mesoporous alumina-ionic conductor composites」 H. Maekawa, R. Tanaka, T. Yamamura, *MRS Symposium Proceedings 756*, EE6.18.1 (2003)
2. 「Meso/macroporous inorganic oxide monoliths from polymer foams」 H. Maekawa, J. Esquena, S. Bishop, C. Solans, BF. Chmelka： *Advanced Materials*, 15 (7-8): 591-596 (2003)
3. Electro-deposition of tantalum on tungsten and nickel in LiF-NaF-CaF_2 melt containing K_2TaF_7 – Electrochemical study, M. Mehmood, N. Kawaguchi, H. Maekawa, Y. Sato, T. Yamamura, M. Kawai, K. Kikuchi, *Mater. Trans.*, 44 (2): 259-267 (2003)
4. Compact coating of tantalum on tungsten prepared by molten salt electrodeposition M. Mehmood, N. Kawaguchi, H. Maekawa, Y. Sato, T. Yamamura, M. Kawai, K. Kikuchi, M. Furusaka, *Mater. Trans.*, 44 (9): 1659-1662 (2003)
5. High Temperature Proton NMR Study of Yttrium Doped Barium Cerates, H. Maekawa, Y. Ukei, K. Morota, N. Kashii, J. Kawamura, T. Yamamura, *Solid State Commun.*, 130(1-2) (2004) 73-77
6. Size Dependent Ionic Conductivity Observed for Ordered-Mesoporous Alumina-LiI Composite, H. Maekawa, R. Tanaka, T. Sato, Y. Fujimaki, and T. Yamamura, *Solid State Ionics*, 175 (2004) 281-285
7. Size Dependent Ionic Conductivity Observed for Ordered-Mesoporous Alumina-Ionic Conductor Composites. H. Maekawa, H-Y. Shen, Y. Fujimaki and T. Yamamura, *MRS* Symposium Proceedings, 835, K3.8.1 (2005)
8. Single-crystal X-ray diffraction study of cation distribution in $MgAl_2O_4$-$MgFe_2O_4$ spinel solid solution: Nakatsuka A, Ueno H, Nakayama N, Mizota T, Maekawa H, *Phys. Chem. Minerals* 31 (2004) 278-287.

その他

1. High Proton Conductivity of Mesoporous Al_2O_3. H. Shen, H. Maekawa, Y. Fujimaki, K. Kawada, and T. Yamamura, ***Solid State Ionics: The Science and Technology of Ions in Motion***, Eds. B.V.R. Chowdari, H.-L. Yoo, G. M. Choi, J.-H. Lee,　pp.187-193 (2004)
2. Size Dependent Ionic Conductivity Observed for Ordered-Mesoporous-Alumina-Ionic Conductor Composites. H. Maekawa, R. Tanaka, H. Shen, Y. Fujimaki, T. Yamamura, K. Shibata, M. Kawai, ***Solid State Ionics: The Science and Technology of Ions in Motion***, Eds. B.V.R. Chowdari, H.-L. Yoo, G. M. Choi, J.-H. Lee,　pp.851-857 (2004).

3. 自作高温 NMR 装置を用いた無機ガラスおよびイオン伝導体の解析. 前川英己 固体 NMR・材料研究会報告 No.35 39-43 (2004)
4. Size Dependent Ionic Conductivity Observed for Ordered-Mesoporous Alumina-LiI Composite. H. Maekawa, R. Tanaka, T. Sato, Y. Fujimaki, and T. Yamamura *Extended Abstracts of 14th Inter. Conf. on Solid State Ionics*, 134 (2003).
5. Direct Determination of the Hydrogen Concentration in Perovskite-type Proton Conductor by High Temperature ^{1}H NMR Measurements. H. Maekawa, K. Mitsuya, J. Kawamura and T. Yamamura, *Extended Abstracts of 14th Inter. Conf. on Solid State Ionics*, 292 (2003).
6. イオン伝導体のナノ配列制御と新規機能の発現 前川英己 Japan Nanonet Bulletin 第 24 号 (2003)

特許

多孔質アルミナ粒子およびその製造方法(特願 2004-091384) 前川英己、山村力

受賞:

2004 年 7 月 Outstanding Poster Award, "Size Dependent Ionic Conductivity Observed for Ordered-Mesoporous-Alumina-Ionic Conductor Composites", 9th Asian Conference on Solid State Ionics (2004 年 6 月 7 日 韓国、済州島)

講演等

1. 前川英己 「ナノメートルの孔を利用した機能性材料」 東北大学 学際科学国際高等研究センター ナノワールドの運動とその原理を探るシンポジウム(2003 年7月25日)
2. 前川英己 「自作高温 NMR 装置を用いた無機ガラスおよびイオン伝導体の解析」 第 35 回固体 NMR・材料研究会(京都)(2004 年 5 月 11 日)
3. 前川英己 「自己組織化を利用した多孔質酸化物材料合成とイオン伝導体への応用」第 6 回 21 世紀の境界領域研究を考えるシンポジウム(札幌)(2004 年 6 月 25 日)

学会発表

1. 前川英己、田中僚、藤巻由貴、山村力 「メソ孔アルミナ透明バルク体の合成とそれを用いたナノ配列イオン伝導体」 第43回ガラスおよびフォトニクス討論会(2002 年11月21日)
2. 田中僚、前川英己、藤巻由貴、山村力 「メソ孔アルミナの微粒子化とそれを用いたナノ配列リチウムイオン伝導体の特性」 第43回ガラスおよびフォトニクス討論会(2002 年11月21日)
3. 田中僚、前川英己、藤巻由貴、佐藤隆史、山村力 「イオン伝導体ーナノチャンネル Al_2O_3 複合体の導電特性およびサイズ依存性」 第 28 回固体イオニクス討論会(2002 年 11 月 15 日)
4. 前川英己、田中僚、藤巻由貴、山村力 「ナノチャンネルを利用した複合イオン伝導体の特性」 第 28 回固体イオニクス討論会(2002 年 11 月 15 日)
5. Hideki Maekawa, Ryo Tanaka, Tsutomu Yamamura「Enhanced Ionic Conduction Observed for Ordered-Mesoporous Alumina and Ionic Conductor Composites」2002 MRS Fall Meeting

（Boston）（2002 年 12 月 3 日）

6. Hideki Maekawa, Ryo Tanaka, Yutaka Fujimaki, Tsutomu Yamamura「Size Dependent Ionic Conductivity Observed for Ordered-Mesoporous Alumina-LiI Composites」 14th International Conference on Solid State Ionics（Monterey）(2003 年 6 月 22 日）
7. Hideki Maekawa, Kouhei Mitsuya, Junichi Kawamura, Tsutomu Yamamura「Direct Determination of the Hydrogen Concentration in Perovskite-type Proton Conductor by High Temperature ^{1}H NMR Measurements」 14th International Conference on Solid State Ionics（Monterey）(2003 年 6 月 22 日）
8. Hideki Maekawa, Ryo Tanaka, Takashi Sato, Yutaka Fujimaki, Tsutomu Yamamura「Size Dependent Lithium Ion Conductivity Observed for Mesoporous Alumina-Ionic Conductor Composites」PacRim5（名古屋）（2003 年 9 月 29 日）
9. 前川英己，田中僚，藤巻由貴、山村力「メソ孔アルミナ内に導入されたリチウムイオン伝導体の伝導度向上とサイズ依存性」2003 年金属学会秋期年会（2003 年10 月 11 日）
10. 前川英己、沈杭燕、藤巻由貴、河田耕太郎、山村力「メソ孔アルミナ中へのヨウ化リチウムの圧入とイオン伝導度の細孔サイズ依存性」第 29 回固体イオニクス討論会(2003 年 11 月 26 日）
11. 藤巻由貴、前川英己、田中僚、柴田薫、川合將義、山村力「中性子非弾性散乱による LiI ーメソポーラス Al_2O_3 複合体の Li イオンの拡散挙動解析」第 29 回固体イオニクス討論会(2003 年 11 月 26 日）
12. Hideki Maekawa, Ryo Tanaka, Tsutomu Yamamura「Size Dependent Ionic Conductivity Observed for Ordered-Mesoporous Alumina-Ionic Conductor Composites」2003 MRS Fall Meeting（Boston）（2003 年 12 月 3 日）
13. 前川英己、沈杭燕、藤巻由貴、河田耕太郎、山村力「メソ孔アルミナの細孔サイズ制御と細孔内リチウムイオン伝導」第44回ガラスおよびフォトニクス討論会（2003 年 11 月 21 日）
14. 三矢耕平、前川英己、河村純一、山村力「高温^{1}HNMR によるペロブスカイト型プロトン伝導体中の水素の定量および定性分析」第 29 回固体イオニクス討論会(2003 年 11 月 28 日）
15. 沈杭燕、前川英己、藤巻由貴、河田耕太郎、山村力「メソ孔アルミナのプロトン伝導性」2004 年日本金属学会春期大会（2004 年 3 月 30 日）
16. HangYan Shen, Hideki Maekawa, Yutaka Fujimaki, Koutaro Kawata and Tsutomu Yamamura「High Proton Conductivity of Mesoporous Al_2O_3」 9th Asian Conference on Solid State Ionics （2004 年 6 月 8 日　韓国、済州島）
17. Hideki Maekawa, Ryo Tanaka, HangYan Shen, Yutaka Fujimaki, Koutaro Kawata, Tsutomu Yamamura, Kaoru Shibata, Masayoshi Kawai「Size Dependent Ionic Conductivity Observed for Ordered-Mesoporous-Alumina-Ionic Conductor Composites」9th Asian Conference on Solid State Ionics （2004 年 6 月 7 日　韓国、済州島）
18. Hideki Maekawa, HangYan Shen, Yutaka Fujimaki, Kotaro Kawata and Tsutomu Yamamura「Mesopore Size Dependence of Protonic and Lithium Ionic Conductivity of Porous Alumina」

2004 MRS Fall Meeting（Boston）（2004 年 11 月 29 日）

19. HangYan Shen, Hideki Maekawa, Yutaka Fujimaki, Koutaro Kawata and Tsutomu Yamamura 「Development of High Protonic Conductors Based on Mesoporous Al_2O_3」 第 30 回固体イオニクス討論会（2004 年 12 月 1 日）
20. 藤巻由貴、前川英己、田中僚、岩谷崇、柴田薫、川合將義、山村力「高 Li イオン伝導性 LiI－多孔質 Al_2O_3 複合体中の Li 拡散の細孔サイズ依存性」 第 30 回固体イオニクス討論会（2004 年 12 月 2 日）
21. 河田耕太郎、前川英己、山村力 「Y-89 NMR による YSZ の構造解析」 第 30 回固体イオニクス討論会（2004 年 12 月 3 日）