

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13822

研究課題名(和文)イオンマイグレーションの先駆的活用に基づく金属ナノデンドライトの革新的創製

研究課題名(英文)Fabrication of Metallic Nanodendrites Using Ionic Migration

研究代表者

坂 真澄 (Saka, Masumi)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：20158918

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：絶縁破壊を誘起する現象であるイオンマイグレーション(Ionic Migration: IM)を取扱い、脱イオン水滴下法を用い、絶縁基板に隔てられている二つの金属電極間に脱イオン水を注入し、直流電圧を印加してIM実験を行い、金属ナノデンドライトの革新的な創製を試みた。また印加電圧・温度・電界強度が及ぼす影響も解明した。これに基づき金属ナノデンドライトの大規模創製に挑戦し、リチウムイオン電池(LIB)負極材料としての適用可能性も示唆した。

研究成果の概要(英文)：By using ionic migration known as insulation failure phenomenon in electronics, metallic nanodendrites were fabricated by performing a series of water-drop tests. After filling deionized water between two metal electrodes separated by an insulated substrate, the bias voltage was applied, where the effects of voltage, temperature, and electric field strength on the fabrication of metallic nanodendrites were clarified. On this basis, several techniques were attempted to challenge large-scale fabrication of metallic nanodendrites, which also indicates their potential application in lithium ion battery (LIB) negative electrodes.

研究分野：工学

キーワード：機械材料・材料力学 イオンマイグレーション 金属ナノデンドライト

1. 研究開始当初の背景

近年、樹枝状分岐を有する金属デンドライトは高い比表面積を持つと共に触媒活性や光学物性等の機能が発見されたため、バイオ・化学センサや触媒担体等として、幅広い分野での応用が期待されている。そのため金属ナノデンドライトの創製手法の開発が盛んである。その中で、電気メッキ法(S. Kaniyankandy, et al., Nanotechnology, 2007, 18)やテンプレート法(S. Wang, et al., Nanoscale, 2013, 5)は注目されているが、大量な電解液が必要であるため、環境に大きな負担を与える。

一方、吸湿した絶縁基板に介在する金属電極間に直流電圧を印加することで生じるイオンマイグレーション (Ionic migration : 以下IM と略称する) は、デンドライト状等の金属(化合物)の析出により電子機器の絶縁劣化を招くため、その抑制による信頼性向上の研究が進んでいる。

そこで本研究は金属が水に溶解することで電解液の作用を果たせることに基づき、IMを有効利用して、相対的にグリーンな手法で簡易的に金属ナノデンドライトを創製することを図る。

2. 研究の目的

本研究は従来の実装電子機器におけるIMの抑制に関する研究を逆転的に展開して、その有効活用に世界に先駆けて挑戦し、相対的にグリーンかつ簡易的な金属ナノデンドライトの革新的創製を目的とする。すなわち脱イオン水滴下法を用いて、金属電極間におけるIMを誘起し、金属(化合物)ナノデンドライトの創製に挑戦すると共に、印加電圧・温度・電界強度が及ぼす影響を解明し、これまでにない金属(化合物)ナノデンドライトの新たな大量創製技術の実現に資する。

2年継続により、(1)イオンマイグレーション(IM)による金属(化合物)微細構造体の創製、(2)印加電圧・温度・電界強度が金属(化合物)微細構造体の創製に与える影響の検討、(3)金属(化合物)微細構造体の大規模創製への挑戦、(4)金属(化合物)微細構造体の充放電特性評価、なる4項目の研究を推進する。

3. 研究の方法

図1にIM実験系の模式図を示す。新規金属電極(銅もしくは銀)を設計し反応槽を用いて、直流電源装置と電圧・電流測定装置を組み合わせて新たな実験系を構築し、脱イオン水滴下法を用いて、絶縁基板上で平行に隔てられた二つの電極間に蒸留水を滴下して直流電圧を印加し、IM実験を行った。IMの進行過程と陰極における析出物の様子について光学顕微鏡でその場観察を行った。析出物の表面形態は走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

さらに印加電圧・温度・電界強度を意図的に制御し、IMの進行ならびに析出物に与え

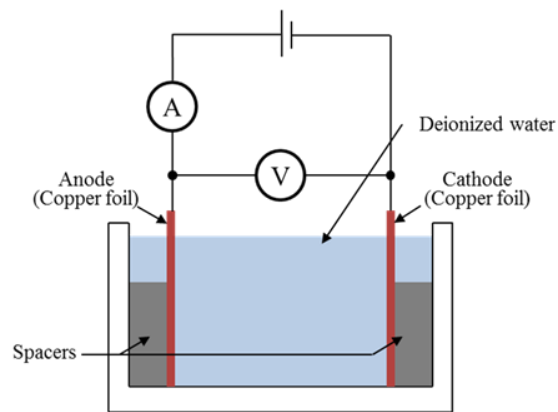


図1 IM実験系の模式図

る影響を解明し、金属(化合物)微細構造体の大規模創製を図った。

4. 研究成果

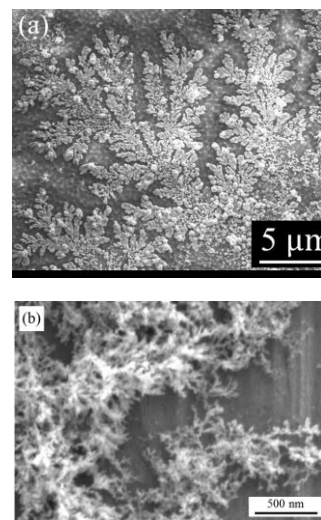


図2 創製した金属(化合物)微細構造体
(a) 銀ナノデンドライト
(b) 銅酸化物ナノデンドライト

(1)イオンマイグレーション(IM)による金属(化合物)微細構造体の創製

まずガラス基板上で平行に隔てられた二つの銀電極間に蒸留水を滴下して直流電圧を印加し、IMを誘起することにより、銀微細構造体の創製(図2a)を実現した。電極の経時変化により印加時間が長くなるにつれ、銀微細構造体が成長することを確認した。

次にアクリル絶縁槽内に平行に設置した二つの銅箔電極間に同様に蒸留水を満たして直流電圧を印加し、IMを発生させ、銅酸化物構造体の創製(図2b)も実現した。

以上よりIMの活用が金属(化合物)微細構造体のクリーンかつ簡易的な創製手法として有効であることを示した。

(2) 印加電圧・温度・電界強度が金属(化合物)微細構造体の創製に与える影響の検討

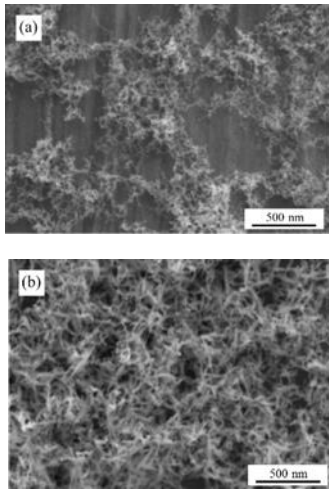


図3 異なる温度で創製した銅酸化物微細構造体
(a) 低温 (b) 高温

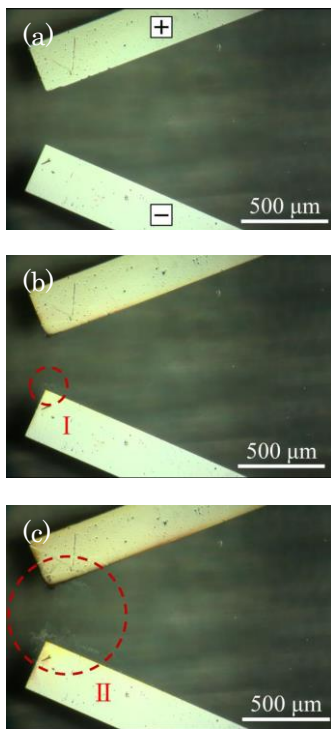


図4 斜め電極におけるIMの経時変化
(a) 0s (b) 4s (c) 24s

まず異なる電圧を印加し、IM 実験を行い、創製した金属（化合物）微細構造体の相違を調査することにより、印加電圧が微細構造体の創製に与える影響を解明した。印加電圧を高くすることにより、析出の発生が速くなり、析出量も増加し、IM が加速されることがわかった。また金属（化合物）微細構造体の形態変化も観察した。銅酸化物微細構造体の場合には、枝分かれ構造を有するデンドライト状から空隙の錯綜した海綿状へ、銀微細構造体の場合には、基板上に這う丸みを帯びたデンドライトである薄膜状析出物から鋭く細いデンドライトである明瞭な析出物への形

態遷移が発生した。

次に異なる温度において IM 実験を行い、温度が金属（化合物）微細構造体の創製に及ぼす影響（図3参照）を解明した。一定の期間内において、温度が上昇すると、微細構造体の析出時点が早くなり、析出量も増加することがわかった。また枝分かれ構造の主幹が太くなり、隙間が広くなることも観察した。

一方、温度が低下すると、微細構造体の析出が抑制されることもわかった。これより温度の上昇は反応速度を上昇させ、IM を加速することを明らかにした。

さらに異なる形状を持つ電極を用いて IM 実験を行い、電界強度が金属（化合物）微細構造体の創製に与える影響も調査した。平行電極による電極間の電界分布が一様である場合、電界強度がより高いほど早く析出し始める。斜め電極による電極間の電界分布が一様でない場合（図4参照）には、電界強度の最も高い領域より析出し始め、やや遅れて電界強度の低い領域でも析出が始まる。

(3)金属（化合物）微細構造体の大規模創製への挑戦

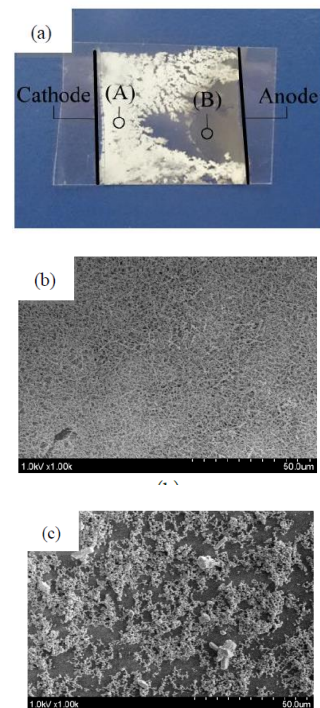


図5 長電極間距離における銀微細構造体の創製
(a)透明基板上に創製した銀微細構造体
(b) A 部の拡大写真 (c) B 部の拡大写真

まず従来の数十倍である長電極間距離における IM 実験を行い、金属（化合物）微細構造体の大規模創製に挑戦した。図5に示すように透明基板表面の大半に肉眼で確認できる微細構造体（A部）が創製された。しかし破壊したように見えた部分（B部）も観察された。これは絶縁回路の導通により生じるジュール熱が誘起したと考えられる。また IM

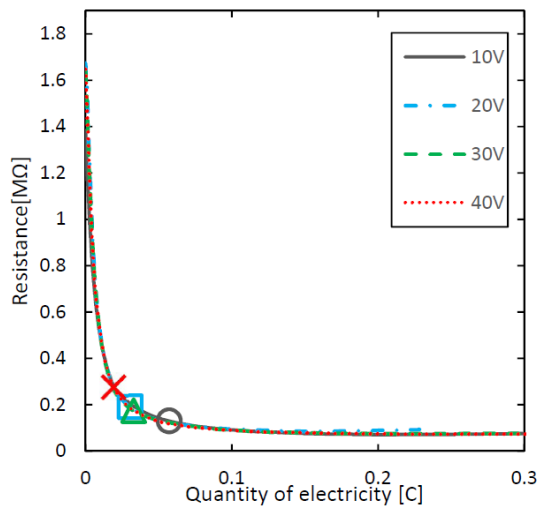


図 6 異なる印加電圧下における抵抗値と電気量の関係曲線

の進展に伴う抵抗値と電気量の関係は図 6 に示すように電圧の値に関わらずほぼ一定の曲線になることも判明した。これより IM による金属（化合物）微細構造体の大規模創製を進めるために、実験系に固有な電気量—抵抗値曲線とデンドライトが析出を開始（図 6 に○、□、△、×で示す）する電気量が重要な指標であることがわかった。

次に金属（化合物）の大規模創製を図るために、一定の電極間において析出距離を意図的に延長し抵抗降下を抑制することを提案した。これより絶縁破壊が発生する時点を遅延することができ、イオンマイグレーションを持続的に行うことが可能となり、金属（化合物）微細構造物の大規模創製の可能性を示した。

(4) 金属（化合物）微細構造体の充放電特性評価

創製した金属（化合物）微細構造体を負極として用い、リチウムイオン電池（LIB）セルを組立て、充放電実験を行った。異なる構造における充放電特性の相違により、IM 実験を制御することで金属（化合物）微細構造体の形態を調製し、高容量な LIB 用負極材料を開発できる可能性があることを示唆した。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 1 件）

- (1) Y. Li, R. Matsuura, M. Saka, Controlling Surface Morphology of Sn Thin-film to Enhance Cycling Performance in Lithium Ion Batteries, Materials Research Bulletin, 査読有, 87 (2016), 155-160

DOI: 10.1016/j.materresbull.2016.11.041

〔学会発表〕（計 8 件）

- (1) 遠藤悠介, 中倉輝紀, 坂真澄, イオンマ

イグレーションによるデンドライト構造体の大規模創製のための研究, 日本機械学会東北学生会第 47 回学生員卒業研究発表講演会, 2017 年 3 月 8 日, 東北学院大学（多賀城市）

- (2) 深谷信太郎, 青木淑紀, 坂真澄, デンドライト構造体創製のためのイオンマイグレーションの制御, 日本機械学会東北学生会第 47 回学生員卒業研究発表講演会, 2017 年 3 月 8 日, 東北学院大学（多賀城市）
- (3) 富田貴匠, 李淵, ストレスマイグレーションとイオンマイグレーションを利用した金属微細材料の創製, 日本機械学会東北学生会第 47 回学生員卒業研究発表講演会, 2017 年 3 月 8 日, 東北学院大学（多賀城市）
- (4) 中倉輝紀, 坂真澄, イオンマイグレーションによる銀微細構造体を用いた透明導電膜の新たな製作手法の提案, 日本機械学会第 24 回機械材料・材料加工技術講演会（M&P2016）, 2016 年 11 月 25～26 日, 早稲田大学（新宿区）
- (5) Y. Li, T. Nakajima, M. Saka, Study on Fabrication of Ag Nanodendrites by Utilizing Ionic Migration, Asia Pacific Conference on Fracture and Strength (APCFS 2016), 富山国際会議場（富山市）, 2016 年 9 月 19～22 日
- (6) 青木淑紀, 李淵, 坂真澄, イオンマイグレーションを活用した酸化銅微細構造体の創製における温度の影響, 日本機械学会東北支部第 52 期秋季講演会, 2016 年 9 月 17 日, 秋田県民会館ジョイナス（秋田市）
- (7) 青木淑紀, 李淵, 坂真澄, イオンマイグレーションを活用した銅酸化物微細構造体創製手法の提案, 日本機械学会東北学生会第 46 回卒業研究発表講演会, 2016 年 3 月 4 日, 福島大学（福島市）
- (8) 中嶋孝, 李淵, 坂真澄, 銀ナノデンドライトの創製を目指すイオンマイグレーションの活用に関する研究, 日本機械学会 M&M2015 材料力学カンファレンス, 2015 年 11 月 23 日, 慶應義塾大学（横浜市）

〔その他〕

ホームページ等

<http://king.mech.tohoku.ac.jp/saka/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂真澄 (SAKA, Masumi)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：20158918

(2) 研究分担者

李淵 (LI, Yuan)
東北学院大学・工学部・准教授
研究者番号：50625001