

令和 2 年 9 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02392

研究課題名(和文)フレキシブルデバイス用導電性酸化物薄膜の設計と応用

研究課題名(英文)Design and application of conductive oxide films for flexible devices

研究代表者

宮山 勝(Miyayama, Masaru)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授

研究者番号：20134497

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,590,000円

研究成果の概要(和文)：ナノシート積層膜を用いた構造設計によりフレキシブルデバイスの実現を目指し、以下の成果が得られた。

酸化物ナノシート積層薄膜は、非常に高速な電極特性と、曲げ変形時でも導電率の変化が小さい特性を発現した。電極と固体電解質をすべてナノシート積層薄膜で構成することにより、曲げ変形時にも容量変化がないフレキシブル蓄電特性をもつプロトン電池の作製に成功した。また、リチウムイオン電池では、小サイズナノシートの積層膜を固体電解質として用いた電池が大容量となる構造設計指針が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで無機材料で得ることはできなかった曲げ変形に対して柔軟な構造体が、酸化物ナノシートの積層体で得られたことにより、新たな材料科学の展開が期待される。電極、電解質の両者にシート積層薄膜を用いることにより得られる全固体フレキシブル蓄電素子は、多様なフレキシブル電子デバイスの電源として利用できる。それらの開発は、使用場所を問わない安全・安心な情報処理、エネルギー高効率利用の基盤技術として、将来の社会の発展に貢献する意義をもつ。

研究成果の概要(英文)：Aiming the realization of flexible devices by structural design using nanosheet laminated film, the following results were obtained.

The oxide-nanosheet laminated thin films exhibited very high-speed electrode characteristics, and a flexible property with a small change in conductivity even during bending deformation. By constructing all the electrodes and solid electrolyte with nanosheet laminated thin films, we succeeded in producing proton batteries with flexible storage characteristics that the capacity does not change even during bending deformation. In addition, for the lithium-ion battery, guideline of structure design was obtained in which a battery using a laminated film of small-sized nanosheets as a solid electrolyte shows a large capacity.

研究分野：無機材料化学

キーワード：表面・界面物性 構造・機能材料 複合材料・物性 ナノシート

1. 研究開始当初の背景

ディスプレイなど情報機器のフレキシブルデバイス化の研究開発が進められている。高機能ディスプレイのような能動型（アクティブ）素子の利用には、適切な内蔵型電源が必要である。しかし、現在はフレキシブルかつ薄膜型の蓄電デバイスの開発はごくわずかであり、まだ有機物系の低特性のものしか開発されていない。また、スマートカード等の受動型素子においても、高機能・高信頼性の実現のため、内蔵に適するフレキシブル電源の開発・搭載が望まれている。このような電源には、屈曲等の機械的変形による特性への影響がなく、かつ、高安全性、全固体型、超小型（薄膜型）であることが要求される。しかし、無機材料系で大きな屈曲にも耐えうるフレキシブル薄膜電源は見出されていない。

層状構造化合物を層間剥離することにより得られるナノシートは、適切な再積層を行うことにより、薄膜形成することができる。その再積層は、常温・常圧の液相で可能であり、気相製膜のような大きなエネルギーを必要としない。再積層体の物性はその積層微細構造に依存し、緻密積層の場合では本来の電気的・化学的物性を維持し、また薄膜・多孔体等の場合ではバルク体を超える高速反応などの優れた物性が期待される。これまでにナノシート再積層体を固体電解質膜や電池・電気化学キャパシタの電極として用いる研究が行われている。しかし、機械的変形に耐性をもつフレキシブル特性は明らかにされていない。

2. 研究目的

層状構造化合物を層間剥離することにより得られるナノシートを再積層した薄膜では、シート層間すべりにより、大きな機械的（曲げ）変形に対しても電子・イオン導電性を維持する特性をもつ。この特性の発現機構を実験的・理論的に解明するとともに、異なる物質のシート積層体の構造設計により変形耐性を活用したフレキシブルデバイス、中でも全固体フレキシブル薄膜蓄電デバイスの実現可能性を追求することを目的とする。さらに、新たな材料系を探索し、ナノシート再積層系との積層により多様なフレキシブルデバイスの基盤を確立する。

3. 研究方法

(1) 各種層状構造化合物のナノシートの作製と再積層化

層状結晶構造をもつ各種材料系について層間剥離によるナノシート化を行った。 RuO_2 、 $\text{H}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (NCM) ではテトラブチルアンモニウム等での層間イオン交換、Al-Mg 層状複水酸化物 (LDH: $[\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2](\text{X}^n)_{0.25/n} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) では純水中での超音波攪拌、モンモリロナイト Li イオン交換体 (Li-MMT: $\text{Li}_{0.3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) では純水中での加熱還流により層間剥離した。シート再積層は、シート懸濁液のスピンコーティング、電気泳動およびキャスト法により行った。シート単層など極薄膜形成には Langmuir-Blodgett (LB) 法を用いた。走査型および透過型電子顕微鏡により構造評価を行った。

(2) 膜積層構造と電子・イオン導電性、電気化学特性の関連、および曲げ変形耐性

柔軟性高分子（ポリイミド等）基板あるいは表面導電性ガラス基板にナノシート積層を行い、交流インピーダンス法による導電性評価、およびサイクリックボルタンメトリー試験・定電流充放電試験による電気化学特性評価を行った。試料膜を適切な径をもつ円柱に接合し、曲げ変形させた状態での電気物性測定により曲げ耐性評価を行った。

(3) プロトン型電気化学キャパシタ・プロトン電池の作製と評価

両電極に同じ物質 (RuO_2) を用いた電気化学キャパシタ、および正極・負極に異なる物質を用いたプロトン電池をナノシート積層により作製した。正極・負極を同一基板面上に水平配置型とした構造、および異なる基板面上に形成した正極・負極を貼り合わせて対面配置型とした構造の2種を作製し、特性比較を行った。

(4) リチウムイオン電池の作製と評価

ゾルゲル法により作製したスピネル構造リチウムマンガン酸化物およびチタン酸リチウムの薄膜をそれぞれ正極・負極とし、それらの微結晶電極層の間にモンモリロナイトLiイオン交換体(Li-MMT)ナノシート積層膜を固体電解質として挿入した素子を作製した。

4. 研究成果

(1) 各種層状構造酸化物のナノシートの作製と再積層化

いずれの系においても層間剥離に成功し、1層厚さが1~3 nmであるナノシートの懸濁液が得られた。LB法では単層ナノシート極薄膜が形成され、スピンコーティング法・電気泳動法では厚さ20~50 nm、キャスト法では200 nm~数 μm のナノシート積層膜を得た。

(2) 膜積層構造と電子・イオン導電性、電気化学特性の関連、および曲げ変形耐性

いずれの積層膜もナノシートが基板に平行に配列した緻密な配向構造を有していた。電極物質である RuO_2 とNCMはプロトン・電子混合導電性、固体電解質として用いるLDHとLi-MMTはイオン導電性であることを確認した。膜平行方向のイオン導電率はいずれも0.01 S/cmオーダーであったが、膜垂直方向のイオン導電率はその千分の一程度の値であった。層状結晶構造物質の単結晶の導電率異方性にほぼ等しいことから、ナノシート積層膜がら密な配向膜であることが確認された。

ナノシート積層膜の厚さが電気化学特性に及ぼす影響を明らかにするため、 RuO_2 単層ナノシート極薄膜(厚さ1 nm)、電気泳動膜(厚さ20 nm)およびシート積層粒子粉体(粒子径約500 nm)について硫酸水溶液中での充放電特性を比較した。いずれも酸化還元電位はほぼ同じであったが、高電流密度での放電容量は図1に示すような著しい差を生じた。低い電流密度(3.5 A/g)での放電容量が、粒子粉体電極では10倍の電流密度で半減、電気泳動膜電極では100倍の電流密度で半減するのに対し、単層極薄膜電極では1000倍の電流密度でも90%の放電容量を維持した。これらから、ナノシート薄膜電極では表面疑似容量に加えて短時間で完了するプロトン拡散と電極酸化還元反応のため、非常に優れた高速充放電特性が可能であることが明らかとなった。さらに、この高速充放電特性は、LDH固体電解質を用いた場合でも確認された。

NCMのナノシート積層膜および粉体から形成した粉体膜の導電率を様々な曲げ変形下で測定した結果を図2に示す。NCM粉体膜では曲げ変形による著しい導電率低下がみられ、曲率半径3 mmの曲げ変形により変形前の約1/1000に減少した。これは膜表面での引っ張り応力による膜の破損(ひび割れ)のためである。一方、

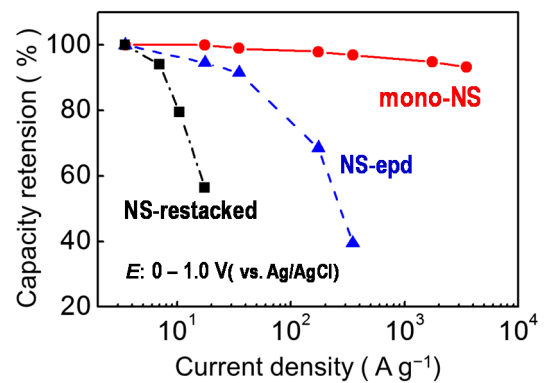


図1 各種 RuO_2 膜における電流密度に対する放電容量維持率: NS-restacked:シート積層粉体、NS-epd:電気泳動膜、mono-NS:単層シート極薄膜

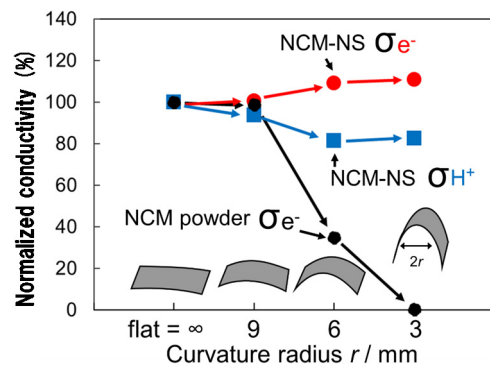


図2 $\text{H}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (NCM) 膜の曲げ変形による導電率変化(r :曲率半径) NCM-NS:ナノシート積層膜、NCM powder:粉体膜

NCM ナノシート積層膜では、電子導電率およびイオン導電率の変化は曲率半径 3 mm の曲げ変形下でも変形前の 20%以下にとどまる優れた耐変形特性を発現した。このような優れた耐変形特性は、RuO₂ と LDH のナノシート積層膜においても確認され、ナノシート積層膜に共通した物性であることが明らかとなった。RuO₂ ナノシート積層膜の曲げ変形後の構造を観察した結果、ひび割れなどは生じておらず、変形に対応した伸びが生じていることが明らかとなった。曲げ変形時には、柔軟性を持つナノシート自身の変形とともにナノシート層間でのすべりが生じ、積層膜全体が変形したと考えられる。

(3) プロトン型電気化学キャパシタ・プロトン電池の作製と評価

両電極に RuO₂、固体電解質に LDH を用い、それらすべてをナノシート積層薄膜で構成した水平電極配置型の電気化学キャパシタを作製した。このキャパシタは、充電電圧 1.0 V で 11 mAh/g (質量は 2 電極の合計質量) の放電容量を示し、曲げ変形状態でもその容量が維持された。

負極および正極材料として RuO₂ と NCM、固体電解質として LDH を用いたプロトン電池を作製した。この電池では水平配置型と対面配置型ともに同様な充放電特性を示し、充電電圧 1.0 V の場合、電極物質量から推定した理論容量に対して、水平配置型ではその 32%、対面配置型では 42% の放電容量を発現した。充電電圧 1.8 V では対面配置型は 27 mAh/g の放電容量を示した。また、高電流密度領域において、対面配置型は水平配置型よりも大きな容量を維持した。両型の内部抵抗を測定した結果、対面配置型では水平配置

型よりも電解質抵抗・電極電解質界面抵抗ともに小さな抵抗値を有していた。これらより、対面配置型とすることにより内部抵抗を低減でき、大容量と高速放電が生じることが明らかとなった。

図 3 に、水平配置型電池 (基板を除いた厚さ 3 μm) の曲げ変形時および平坦状態に戻した際の放電容量の変化を示す。曲率半径 3 mm の曲げ変形時にも非変形時の 90%以上の放電容量を示し、変形/平坦状態の繰り返しにも優れた耐性を示した。これより、すべてをナノシート積層薄膜で構成した全固体薄膜電池で優れたフレキシブル特性を示すことを実証した。

正極・負極の一方を厚膜化して基板として用いることができれば、蓄電素子として体積エネルギー密度の向上が期待される。そこで、柔軟性のある厚膜負極として、プロトン活性物質 (アントラキノンスルホン酸ナトリウム:AQS) を含む電子導電性ポリマーを調整し、特性評価を行った。AQS が導電性ポリマー中で高分散するためアントラキノン (AQ) を含む系よりも大きな容量を示し、AQS 添加量が 40 wt% のときに理論容量の約 80% (140 mAh/g-AQS) を発現した (図 4)。この負極 (厚さ 20 μm) と RuO₂ ナノシート積層正極、ポリマー固体電解質 (Nafion) からなる全固体電池は、液体電解質中の電極特性から予想されるものと同様な充放電特性を示し、充電電

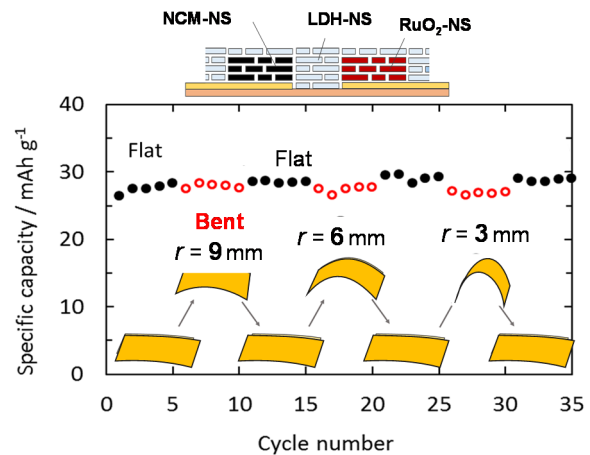


図3 全固体薄膜プロトン電池(電極水平配置型)の変形時および平坦状態での放電容量

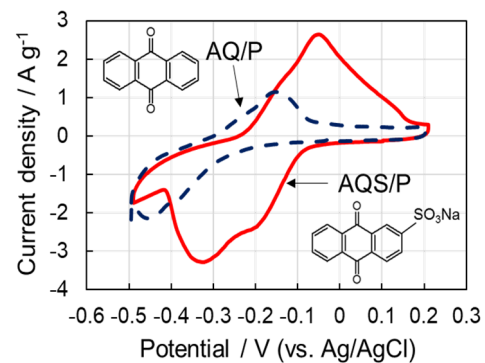


図4 AQS(20 wt%)含有導電性ポリマー(AQS/P)とAQ含有導電性ポリマー(AQ/P)のサイクリックボルタモグラム

圧を1.4 Vとしたとき67 mAh/g-(RuO₂+AQS)の放電容量を示した。この全固体電池においても、曲げ変形下および平坦状態で同様な充放電特性と放電容量が維持された。

(4) リチウムイオン電池の作製と評価

スピネル構造リチウムマンガン酸化物およびチタン酸リチウムをそれぞれ正極・負極に、モンモリロナイト Li イオン交換体 (Li-MMT) ナノシート積層膜を固体電解質に用いた電池を作製した。この素子はリチウムイオン電池の特性を示し、その容量は小サイズの Li-MMT ナノシートを用いたものほど大きくなる傾向を示した。また、小サイズの Li-MMT ナノシートを用いた電池では、電極/電解質界面抵抗が減少する傾向があった。小サイズナノシートからなる電解質では、本来は導電性が低いナノシート積層膜垂直方向の導電性が増大するとともに電極との界面での接触が良好となるため、界面抵抗減少と容量増大に繋がると考えられる。これより、ナノシートを用いた薄膜型リチウムイオン電池の構造制御指針が得られた。

〔引用文献〕

- ① S. Suzuki, M. Miyayama, Preparation and electrode properties of novel redoxable nanosheets of Mn-Ni oxide with and without vacancy defects, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol.125, No.4, 2017, 293–298.
- ② 富士田峻、鈴木真也、宮山 勝、酸化ルテニウムナノシート極薄膜および積層薄膜の電気化学特性、第56回セラミックス基礎科学討論会、2018.
- ③ 内田健太郎、鈴木真也、宮山 勝、無機ナノシートを用いたフレキシブルな全固体プロトン二次電池の作製、日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム、2017.
- ④ フレキシブルプロトン電池用ポリマー電極の作製と評価、大畑 暁、鈴木真也、宮山 勝、2018年電気化学秋季大会、2018.
- ⑤ Y. Yoneda, S. Suzuki, M. Miyayama, Preparation and evaluation of all-ceramic thin-film lithium ion batteries using montmorillonite nanosheets electrolyte, 2017 MRS Fall Meet. & Exhibit., USA, 2017.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Shinya Suzuki, Masaru Miyayama	4. 巻 125
2. 論文標題 Preparation and electrode properties of novel redoxable nanosheets of Mn-Ni oxide with and without vacancy defects	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Ceram. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 293,298
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) http://doi.org/10.2109/jcersj2.16242	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shinya Suzuki, Masaru Miyayama	4. 巻 7
2. 論文標題 Structural distortion in MnO ₂ nanosheets and its suppression by cobalt substitution	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 295,303
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) http://doi.org/10.3390/nano7100295	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shinya Suzuki, Kento Shimamoto, Masaru Miyayama	4. 巻 92
2. 論文標題 1.Ni-Co-Mn Oxyhydroxide Nanosheets with a Semiconductor-like Electronic Structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 352,358
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1246/bcsj.20180221	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計26件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Masaru Miyayama
2. 発表標題 Flexible all-solid electrochemical capacitors composed of inorganic nanosheets
3. 学会等名 13th Annual Conference on Materials Science, Metal and Manufacturing (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masaru Miyayama
2. 発表標題 Oxide nanosheets - Preparation, Properties and Applications for energy-related devices -
3. 学会等名 5th Global Nanotechnology Congress and Expo (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 水平配置電極型全固体電気化学キャパシタ	発明者 宮山 勝、鈴木真也、本宮徹也	権利者 東京大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-000969	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	鈴木 真也 (Suzuki Shinya) (70396927)	東京大学・大学院工学系研究科・助教 (12601)	
連携研究者	北中 佑樹 (Kitanaka Yuuki) (20727804)	東京大学・大学院工学系研究科・助教 (12601)	