

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 2日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21560883

研究課題名（和文） 極細繊維を鋳型とする極細チューブの調製とその高容量電力貯蔵デバイスへの応用

研究課題名（英文） Preparation of micrometer sized tubes by combining electrospinning technique and electroless plating method and their application to energy storage devices

研究代表者

堤 宏守 (TSUTSUMI HIROMORI)

山口大学・大学院医学系研究科・教授

研究者番号：90211383

研究成果の概要（和文）：電界紡糸法を用いて無電解めっき触媒を含む極細鋳型繊維を調製、この鋳型繊維に無電解めっきを施した後、鋳型繊維を除去する方法により、金属あるいは金属酸化物極細中空繊維（チューブ）を調製し、その電極材料としての可能性などについて検討を本研究では行った。調製可能であった金属や金属酸化物の種類は、ニッケルリン合金、酸化ニッケル、銅、酸化銅、ビスマス、酸化ビスマス、酸化亜鉛であった。いずれの場合も極細中空繊維の内径は、鋳型繊維の繊維径に依存する傾向がみられた。

研究成果の概要（英文）：Micrometer- or nanometer-sized metal or metal oxide hollow fibers were prepared by combination of electrospinning technique and electroless plating method. The electrospun fibers with electroless-plating catalyst (palladium chloride) were dipping into the electroless plating bath and then the resulted fibers were heated at 400 – 500°C in the air or were dipped into the organic solvent to remove the core fibers. The procedure provided various hollow fibers, nickel-phosphor alloy, nickel oxide, copper, copper oxide, bismuth, bismuth oxide, and zinc oxide. The size of the electrospun fibers affects the inner size of the hollow fibers prepared in this investigation.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 2,400,000 | 720,000 | 3,120,000 |
| 2010年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 2011年度 | 600,000 | 180,000 | 780,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,700,000 | 1,110,000 | 4,810,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：電界紡糸法、無電解めっき法、極細金属中空繊維、極細金属酸化物中空繊維、中空繊維、鋳型繊維、チューブ、電極材料

1. 研究開始当初の背景

低炭素社会実現の重要な施策であるエネルギー供給源多様化の一環として、太陽光や風力による発電に大きな注目が集まってお

り、2030年度までに、これらの再生可能エネルギーが国内エネルギー消費に占める割合を11.1%程度とする努力目標が設定されている。これらの発電は、運転時には化石燃料

消費は無いものの、電力安定供給の面では解決すべき課題が多い。電力安定供給には、発電した電力を多量に効率よく貯蔵し、必要時に取り出すことのできるシステムが必要である。このシステムを構成する際に、不可欠な電力貯蔵デバイスとして充放電可能な電池（二次電池）や電気化学キャパシタ（キャパシタ）があり、これらの高容量化や信頼性向上が大きな課題となっている。

二次電池やキャパシタの高容量化には、電力貯蔵を担っている材料（金属あるいは金属酸化物）を電力貯蔵により適した形状にし、電極を作製することが重要である。従来型電極では、電力貯蔵に関与する物質（電極活物質）粉末（球状粒子）に導電剤、電極を成形しやすくするための結着剤を加え、良く混練した後に、シート状にしたものを電極に用いている。この電極は、以下のような理由で電力貯蔵量が減少する問題点がある。(1)電力貯蔵に直接関与しない物質を10重量%以上含む、(2)集電体と電極活物質間の良好な伝導経路が形成されずに電極反応に関与できない活物質が生じる、(3)電気化学反応の起こる活物質表面の有効面積が電極の形状や添加物により減少する。

この問題点を解決するために、電極を電極活物質からなる微細チューブ集合体（直径：数百nm～数μm、内径：数百nm）から形成する方法が検討されている。外寸がほぼ同じで、同体積の球とチューブの表面積を比較すると、球に比べチューブの方が、チューブ内面の寄与により、約1.9倍表面積が大きい（図1）。

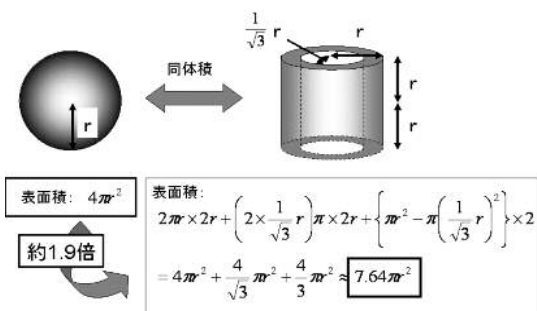


図1 同体積の球とチューブの表面積比較

従って、電力貯蔵に関与できる活物質の量が増大し高容量化が可能となる。さらに反応に関与するイオンの移動もチューブ内の空間を利用することで高速化する。このような形に活物質を成型した電池を構築する試みも行われているものの、通常は、リソグラフィなどの方法で作製されており、簡便な方法でこのような電極を調製する方法は皆無であった。

2. 研究の目的

我々は、電極活物質の性能を十二分に引き

出しかつ、比較的容易に円筒状の活物質からなる電極を作製可能な方法として、極細繊維を鋳型として用い極細チューブを作製し、これを電極として用いる方法を提案する。本研究では、この手法による極細チューブ調製方法の確立と、これを用いた電極を構築し、この電極を用いた二次電池や電気化学キャパシタを試作、性能評価を行い、極細チューブを用いた電極の電力貯蔵デバイス適用の可能性について検討した。

ここでは、主に酸化ニッケルからなる極細中空繊維に関する検討結果を中心に報告する。

3. 研究の方法

(1)電界紡糸法による鋳型繊維の調製

鋳型に用いた極細繊維は、電界紡糸法により調製した。今回は、ポリ（メタクリル酸メチル）（PMMA）、ポリ（スチレン）（PS）、ポリ（塩化ビニル）（PVC）あるいはフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（PVDF-HFP）を用いた（図2）。

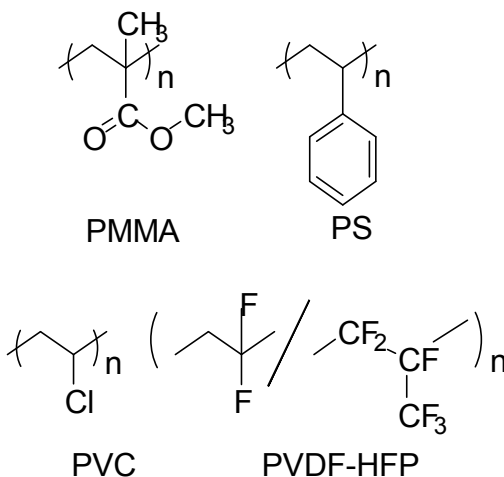


図2 鋳型繊維に用いたポリマー構造

電界紡糸法による鋳型繊維の調製例を以下に述べる。

PMMA 0.2231 g 及び PdCl₂ 0.0030 g にクロロホルム 2 ml を加えて、均一溶液し、これを紡糸液として用いた。ステンレス針をセットしたガラスシリンジに調製した溶液を充填し、マイクロシリンジポンプに装着した。集電体としてステンレス板を用い、細い繊維からなる不織布を回収した。印加電圧を 12 kV、シリンジポンプによる送液速度を 1.00 ml/h、ステンレス針から集電体までの距離を 12 cm に設定した。調製した PMMA/PdCl₂ 鋳型繊維は、減圧下 60°C、24 時間置くことで繊維内に残存している溶媒を除去した。

他のポリマーを用いて調製する際にも、ほぼ同様の方法により鋳型繊維を紡糸した。以下では、この鋳型繊維を、ポリマー名/PdCl₂

と表記する。

(2) 鋳型繊維への無電解めっき処理

(1)で述べたような方法により得られた鋳型繊維へ無電解めっきを行うことで、鋳型繊維表面に金属層を形成させた。めっき浴の一例を表1に示す。

表1 無電解めっき浴組成・条件例

| 試薬 | 添加量/ g |
|-----------------|--------|
| 硫酸ニッケル六水和物 | 3.0 |
| クエン酸三ナトリウム二水和物 | 1.6 |
| 酢酸アンモニウム | 2.5 |
| ホスフィン酸ナトリウム一水和物 | 1.6 |
| 水 | 100 |

めっき浴温度 60°C、pH 6

めっき後、この極細繊維をイオン交換水で2度洗浄し、60°Cで十分に乾燥させた。

他の金属を繊維表面にめっきする際も同様な方法により対応する金属の無電解めっきを行った。以下、めっきを行った繊維を、金属名/ポリマー名/PdCl₂で表記する。

(3) 鋳型繊維の除去によるチューブ構造の形成

チューブ構造形成させるために鋳型繊維の除去を行った。鋳型繊維の除去方法としては、(1)ポリマーが溶解する溶媒を用いた溶媒抽出法、(2)ポリマーの熱分解による除去方法を実施した。(1)の方法は、溶媒が完全に浸透するために時間がかかる、などの問題から鋳型繊維を完全に除去することが困難であった。以下では、熱分解による除去方法の一例を簡単に述べる。

調製した Ni-P/ PMMA/ PdCl₂ ファイバーをるつぼに入れ、マッフル炉を用いて、鋳型であるポリマーの分解除去及び修飾した Ni-P 層の酸化を試みた。熱処理は空気中において室温から 400°C まで昇温速度 10°C/min で加熱し、そのまま 400°C で 2 時間保持した後に、室温まで温度を下げる方法で行った。以下、この方法で得られた試料を金属酸化物名/ポリマー名/PdCl₂と表記する。

熱分解温度は、用いたポリマーにより異なっており、最適な除去温度は、試料の熱重量測定の結果を参考に決定した。より完全に行われるという利点があり、本研究の目的には極めて適した性質を有している。

(4) 各種測定及び評価方法

得られた鋳型極細繊維や中空繊維の評価は、走査型電子顕微鏡 (SEM) などによる形態評価 (繊維径、繊維表面形状など)、赤外分光法、粉末 X 線回折法 (XRD) などによる構造評価を行った。

(5) 極細チューブを用いた電極の作製とその電気化学応答評価

(2)で調製した極細チューブを用いて電気化学測定や電力貯蔵デバイスへの使用に適した電極を作製した。酸化ニッケル電極は、アルカリ水溶液中における電気化学反応を中心に検討を行った。

4. 研究成果

(1) 鋳型繊維表面に無電解めっきが起こる機構

鋳型に用いた極細繊維の一例をとって、PMMA/PdCl₂を図3に示す。図3は、PMMAを電界紡糸したもので、平均繊維径は、2.4 μmであった。繊維径の分布を測定したところ、ややばらつきはあるものの比較的均一な径を有する鋳型繊維が得られていた。また、やや太い繊維に注目すると2本の細い繊維が融着しているような繊維となっており、このために繊維径がややばらついたものと考えられる。

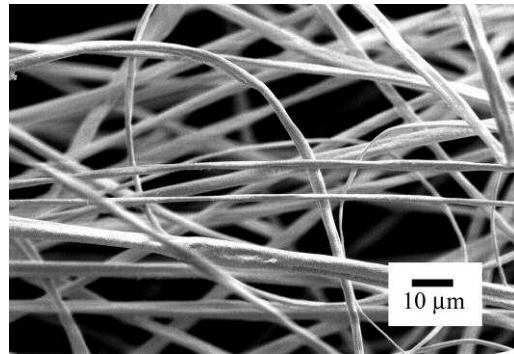


図3 PMMA/PdCl₂ 鋳型繊維

通常、無電解めっきに際しては、塩化スズによる触媒の活性化処理などが行われるが、今回検討を行った系では、活性化処理を特に実施しなくても鋳型繊維上にニッケルあるいは銅めっきが可能であった。この理由を探るために PdCl₂を含む PMMA 極細繊維をホスフィン酸ナトリウムのみを含む水溶液に浸漬し、乾燥させた後の SEM 観察像を図4に示す。

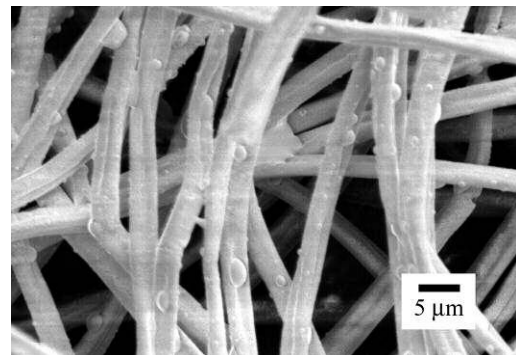


図4 還元処理後の PMMA 極細繊維

図3と図4を比較すると、図4では図3では見られなかった粒子状の析出物が観察さ

れた。これは、PMMA 繊維中の Pd²⁺が還元され Pd 粒子となり極細繊維上に析出したものと考えられた。従って、今回検討した系では、Pd²⁺を含む極細繊維をめっき浴に浸漬すると、繊維内の Pd²⁺が還元され Pd 粒子として析出し、この粒子が無電解めっきの触媒となっているものと考えられる。

(2)酸化ニッケルチューブの調製

種々のポリマーから調製した鋳型繊維を用い、これに無電解ニッケルめっきを施すことで、Ni-P がめっきされた鋳型繊維を調製した。その調製した極細鋳型繊維に対して無電解ニッケルめっきを行い、さらに空气中で所定の温度、時間加熱処理することにより極細チューブを調製した。図5に 400℃、2 時間空气中で加熱処理した後に得られた極細チューブの SEM 像を示す。図7(a)は、平均繊維径 1.7 μm の PMMA 極細繊維、図7(b)は平均繊維径 0.3 μm の PVDF-HFP 極細繊維をそれぞれ鋳型として用いて得られた極細チューブである。PMMA を鋳型に用いた場合には、外径 4.7 μm、内径 2.5 μm、PVDF-HFP を鋳型に用いた場合には、外径 0.6 μm、内径 0.3 μm となり、チューブの形状は鋳型繊維の太さに準じて制御できることが明らかとなった。また、得られたチューブ等の EDX 及び XRD 分析から、加熱処理後には、酸化ニッケル層が形成されていることが明らかとなった。

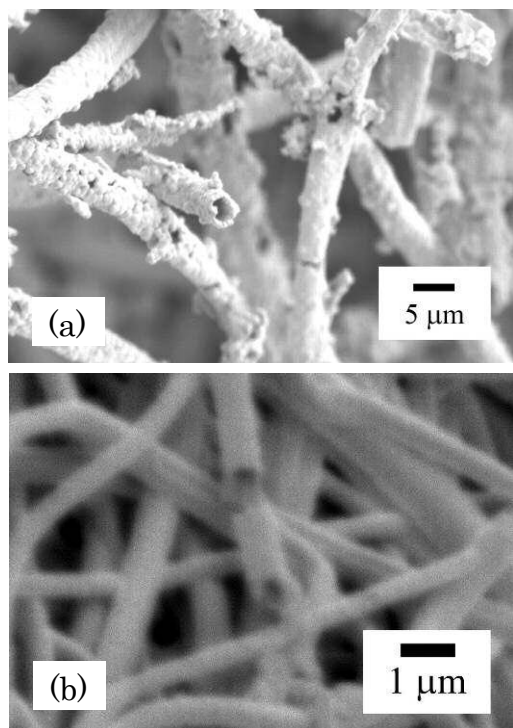


図5 加熱処理により鋳型を除去した極細酸化ニッケルチューブ，(a)PMMA，(b)PVDF-HFP を鋳型に用い調製

鋳型繊維を種々変化させ、調製する酸化ニッケルチューブの内径及び外径の範囲を図6に示す。

鋳型繊維に用いるポリマーの種類を適宜選択することで、希望する内径と外径を有する極細酸化ニッケルチューブを作製できることが明らかになった

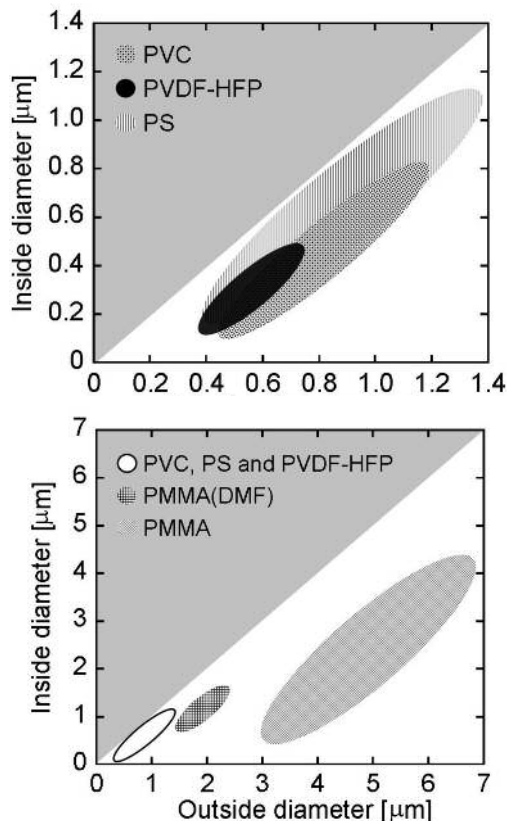


図6 各種のポリマーを鋳型に用いた際に得られるチューブの内径と外径の範囲

(3)極細酸化ニッケルチューブの応用例

調製した極細酸化ニッケルチューブの応用の1つとして、電力貯蔵デバイス用電極としての可能性について検討した結果を述べる。実験に用いた極細酸化ニッケルチューブは、先述した方法により調製した。なお、極細酸化ニッケルチューブからなる不織布を直接電極に用いることを当初試みたものの機械的強度が不足していたため、調製した極細酸化ニッケルチューブからなる不織布を多孔質の発泡ニッケル上に押さえつけることで固定化し実験に用いた。

図7に、発泡ニッケル、極細酸化ニッケルチューブからなる不織布及び、不織布を固定化した発泡ニッケルの SEM 観察結果を示す。図から明らかなように、極細酸化ニッケルチューブからなる不織布は、発泡ニッケルの表面にある突起構造を利用して固定化されていることが分かる。

次に、この電極のアルカリ性電解液中における電気化学応答について検討を行った。電

解液として 1 mol/l の水酸化カリウム水溶液を用いた。得られたボルタモグラムを図 8 に示す。比較のために熱処理のみの発泡ニッケル電極 (Ni-foam), 発泡ニッケルに無電解めっき処理, 次いで鑄型除去と同条件で熱処理を行った電極(Plated Ni-foam)を用いて得られた結果を併せて示す。縦軸は、電極の総単位重量あたりの値としている。極細酸化ニッケルチューブ電極の電流応答は、他の 2 つの電極に比べて明瞭な酸化還元ピークが観察できた。

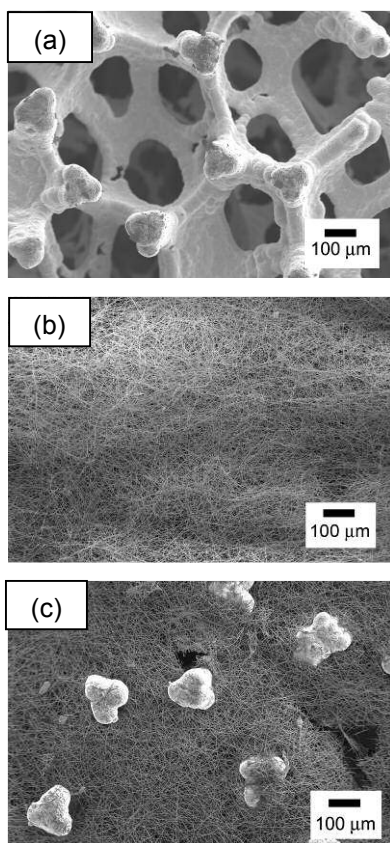


図 7 (a)発泡ニッケル, (b)極細ニッケルチューブ, (c)発泡ニッケル上に固定化された極細ニッケルチューブの SEM 観察結果

この酸化還元ピークは、以下の式の反応に対応していると考えられる。



また、ボルタモグラムを算出した各電極の容量は、NiO/PMMA/PdCl₂ チューブ電極が 33 F/g であったのに対し、熱処理を行なった発泡ニッケル電極及びめっきを行なった発泡ニッケル電極は、それぞれ 1.4 F/(g · total weight) 及び 15 F/(g · total weight) であった。この結果より、静電容量は発泡ニッケルにめ

っきを行なうことで増加し、さらに酸化ニッケルチューブを電極表面に固定化することで飛躍的に増加することが明らかとなった。また、見かけの静電容量 (33 F/(g-total weight)) を酸化ニッケルチューブ及び発泡ニッケル表面に析出しためっき層の単位重量あたりに換算すると、静電容量は 298 F/(g-plated Ni) となり、文献値 (30-350 F/g) と比較しても大きな容量となった。

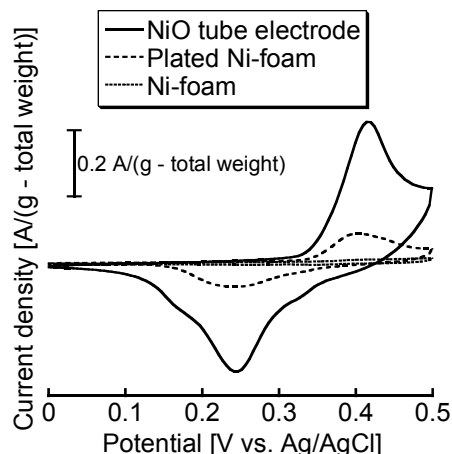


図 8 種々の電極を用いて得られたサイクリックボルタモグラム, 走査速度 5mV/s

(4)その他の極細金属あるいは金属酸化物中空繊維について

他の金属あるいは金属酸化物からなる中空繊維の調製に関して得られた知見を以下にまとめる。

- ①他の金属あるいは金属酸化物からなる極細中空繊維を同様な方法により調製可能であることを確認することができた。
- ②調製可能なサイズも酸化ニッケルとほぼ同等であり、鑄型繊維の繊維径に中空繊維の内径が依存することが明らかとなった。
- ③ビスマスのような低融点金属の場合には、鑄型繊維の除去を、その良溶媒 (テトラヒドロフランなどの有機溶媒) に浸漬することにより行った。その結果、ほぼ完全に鑄型繊維を除去可能であることが明らかとなった。
- ④各種金属あるいは金属酸化物中空繊維については、電極材料だけでなく、各種触媒などへの応用についても現在検討を行っている。

以上、電界紡糸法と無電解めっき法を組み合わせ、各種の金属あるいは金属酸化物からなる中空繊維が調製可能であり、その汎用性について、本研究により検証された。今後は、この中空繊維の機能性についての研究を進める予定である。

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4件)

- ①能勢英樹, 堤 宏守, “電界紡糸法と無電解めっき法を組み合わせて調製した極細ビスマスチューブ”, 表面技術, 査読有, 63巻, 3号, 191-193 (2012).
- ②堤 宏守, “無電解めっき触媒を含む電界紡糸ナノファイバーを鋳型とする極細酸化ニッケルチューブの作製とその応用”, 表面技術, 査読有, 62巻12号, 667-671 (2011).
- ③堤 宏守, 小野秀仁, “電界紡糸法により調製したファイバーを鋳型とした極細酸化銅中空繊維の調製とその特性”, 銅と銅合金, 査読有, 49巻1号, 172-175 (2010).
- ④町田悟史, 堤 宏守, “電界紡糸法と無電解めっき法を組み合わせて調製した極細酸化ニッケルチューブ”, 表面技術, 査読有, 61巻, 6号, 435-440 (2010).

[学会発表] (計14件)

- ① Hiromori Tsutsumi, “Application of Electrospinning Technique to Preparation of Nanometer- or Micrometer-sized Active Materials for Electrochemical Energy Storage Devices”, BIT's 1st Annual World Congress of Nano-S&T 2011, 2011年10月24日, Dalian, China
- ②能勢英樹, 堤 宏守, “電界紡糸法により作製したファイバーを鋳型とする微細ビスマスチューブの作製”, 第60回高分子討論会, 2011年9月28日, 岡山大学 (岡山市)
- ③能勢英樹, 堤 宏守, “電界紡糸法により調製した極細繊維を鋳型とするビスマスチューブの作製”, 表面技術協会第124回講演大会, 2011年9月21日, 名古屋大学 (名古屋市)
- ④能勢英樹, 堤 宏守, “電界紡糸ファイバーを鋳型に用いた極細ビスマスチューブの作製とその形状評価”, 第48回化学関連支部合同九州大会, 2011年7月9日, 北九州国際会議場 (北九州市)
- ⑤小野秀仁, 堤 宏守, “電界紡糸法と無電解めっき法を用い調製した極細酸化銅チューブの特性”, 表面技術協会第123回講演大会, 2011年3月17日, 関東学院大学 (横浜市)
- ⑥堤 宏守, “極細繊維を鋳型とする極細金属化合物チューブの調製とその応用”, 西日本腐蝕防蝕研究会 (表面技術協会・九州支部, 腐食防食協会・九州支部) 講演会, 2011年3月15日, TOTO株式会社 (北九州市)
- ⑦小野秀仁, 堤 宏守, “極細繊維をテンプレートに用いた微細酸化銅チューブの作製”, 2010年 日本化学会西日本大会, 2010年11

月6日, 熊本大学 (熊本市)

- ⑧小野秀仁, 堤 宏守, “電界紡糸法により調製した極細繊維をテンプレートとする微細酸化銅チューブの作製”, 第47回化学関連支部合同九州大会, 2010年7月10日, 北九州国際会議場 (北九州市)
- ⑨小野秀仁, 堤 宏守, “電界紡糸法により調製したファイバーを鋳型とする微細銅チューブの作製とその構造”, 第58回高分子討論会, 2009年9月18日, 熊本大学 (熊本市)
- ⑩町田悟史, 堤 宏守, “エレクトロスピンングナノファイバーを鋳型とする微細な酸化ニッケルチューブの作製”, 第58回高分子討論会, 2009年9月18日, 熊本大学 (熊本市)
- ⑪小野秀仁, 堤 宏守, “電界紡糸法により調製したファイバーを鋳型とした微細銅チューブの作製”, 第46回化学関連支部合同九州大会, 2009年7月11日, 北九州国際会議場 (北九州市)
- ⑫町田悟史, 堤 宏守, “エレクトロスピンングにより調製したファイバーを鋳型とする微細なニッケルチューブの作製”, 第46回化学関連支部合同九州大会, 2009年7月11日, 北九州国際会議場 (北九州市)
- ⑬町田悟史, 堤 宏守, “無電解めっき触媒を含む極細繊維を鋳型とするニッケルチューブの作製”, 第58回高分子学会, 2009年5月27日, 神戸国際会議場 (神戸市)
- ⑭小野秀仁, 堤 宏守, “電界紡糸法により調製したファイバーを鋳型とする微細銅チューブの作製”, 第58回高分子学会, 2009年5月27日, 神戸国際会議場 (神戸市)

6. 研究組織

(1)研究代表者

堤 宏守 (TSUTSUMI HIROMORI)
山口大学・大学院医学系研究科・教授
研究者番号: 90211383