

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656442

研究課題名(和文)ソフトな表面活性化に基づく異種ナノ接合とその界面エネルギー変換能

研究課題名(英文)Dissimilar nanojoining based on relatively-soft surface activation and interface functionality for energy conversion

研究代表者

阿部 浩也(Abe, Hiroya)

大阪大学・接合科学研究所・准教授

研究者番号：50346136

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：固体酸化物形燃料電池アノード材料であるNiO-YSZ複合粒子を用いて、ソフトな表面活性化(比較的弱い物理的衝突処理)に基づく衝突固化現象について調べた。その結果、酸化物粒子径が10nm程度以下の場合に、多孔質状に衝突固化が生じることを明らかにした。これは各粒子表面の水酸基間の脱水縮合反応が衝突によって進行したためと推測された。この成膜プロセスにより得られた燃料電池アノードでは低い分極ロスが確認された。また、リチウムイオン電池正極材の成膜プロセスにおける摩擦帯電現象の可能性も調べた。複合ナノ粒子の適用により静電成膜に必要な帯電量を発現できるなど、溶媒フリーなプロセス技術の可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：Nanoparticle dry deposition has been investigated based on relatively-soft surface activation, using NiO-YSZ composite nanoparticle as a model material. As a result, the porous film consisting of NiO-YSZ composite nanoparticle has been successfully obtained when the size of nanoparticles was less than about 10nm. It has been considered that the observed nano-joining at room temperature may be caused by a mechanochemical reaction which facilitates the dehydration-condensation between the couples of surface hydroxyl groups on two dissimilar particles. A low polarization loss was demonstrated for the SOFC anode fabricated by the present deposition process and subsequent sintering. In addition, a dry processing method for cathodes of Li-ion battery has been investigated. It was demonstrated that the core/shell type composite nanoparticles can be frictionally charged enough for electrostatic deposition.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：ナノ粒子 酸化物 表面

1. 研究開始当初の背景

エネルギー・環境の分野において、ナノ粒子プロセスの重要性が増している。例えば、燃料電池や蓄電池に代表される電気化学的エネルギー変換・貯蔵システムにおいて、触媒や活物質などの機能性材料は、ナノ粒子の形態での利用が求められている。これは二次元界面で生じる電気化学反応を三次元的に拡張するためである。一方、ナノ粒子は凝集しやすく、効率的なハンドリングは容易ではない。ナノ粒子をエネルギー・環境の分野のキーマテリアルとして用いるためには、所望の機能を有するナノ物質・構造を見出すだけでなく、ナノ粒子の分散や凝集、並びにナノ粒子集合状態の制御手法の確立が必要不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では、溶媒フリーな低環境負荷型のナノ粒子プロセスとして、ナノ粒子のソフトな表面活性化(比較的弱い物理的作用)に着目し、それによる複合多孔質膜形成の可能性を検証する。また、得られた複合多孔膜の機能特性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 異種酸化物ナノ粒子間の直接接合技術の開発

本研究ではこれまで、酸化物のナノ粒子を粉砕しないような速度で基板等に衝突させた場合(=10~30m/s、酸化物の粉砕は約150m/s以上で衝突した場合に生じるといわれている)大気圧下で多孔質状に成膜する可能性を見出している。本研究では、本現象に特有なサイズ依存性などを明らかにして、本ナノ接合機構を検討した。また、この方法を用いて、固体酸化物形燃料電池(SOFC)の代表的なアノードであるNiO-YSZ多孔質膜を成膜し、本方法で得られた特徴的な多孔質膜構造や電気化学特性に及ぼす影響等について調べた。この方法は、揮発性有機化合物(VOC)等の溶媒を一切使用しないため、環境にやさしいグリーンプロセス技術である。

(2) ナノ粒子の被覆型粒子複合化による気中分散と静電成膜

微粒子は主に van der Waals 力によって凝集粒子を形成しており、溶媒フリーなドライ環境下でのハンドリングは一般に難しい。そこで本研究では、微粒子を核粒子としてポリマーナノ粒子を被覆した複合粒子を用いることにより、粒子間の van der Waals 力を低減させるとともに、摩擦帯電による気中分散と静電成膜が可能であると着想した。この方法を用いて、Li イオン二次電池(LIB)の代表的な正極材料ある LiCoO₂ 複合多孔質膜を成膜し、この膜の電気化学特性を調べた。この方法も、環境にやさしいグリーンプロセス技術である。

4. 研究成果

(1) 異種酸化物ナノ粒子間の直接接合技術の開発

摩砕ミル装置(図1(a)参照)を用いて、NiO-YSZ 複合ナノ粒子の気中分散(大気圧下)、および気中分散したナノ粒子の容器内に設置した YSZ 基板上への直接接合、すなわちソフトな速度域での衝突固化現象(衝突速度 \sim 30m/s)の可能性について調べた。基板の温度は室温であり、加熱等を行っていない。BET 比表面積換算で 8, 10, 26 および 90nm の複合ナノ粒子を準備して、粒子サイズの影響を調べた結果、8 および 10nm の場合に多孔質状の成膜体を得られた(図1(b)参照)。8nm のナノ粒子を用いた場合の成膜レートは約 6 μ m/min であり、この多孔質膜の気孔率は約 80%であった。

1 μ m 程度の酸化物粒子を 150m/s を超える速度で基板に衝突させると、この酸化物粒子が基板上で粉砕されるとともに緻密膜に常温固化する現象が知られている。一方、本研究では、酸化物粒子の粉砕が基板上で生じない条件においても、この粒子径がシングルナノサイズの場合に多孔質膜が得られることを見出した。

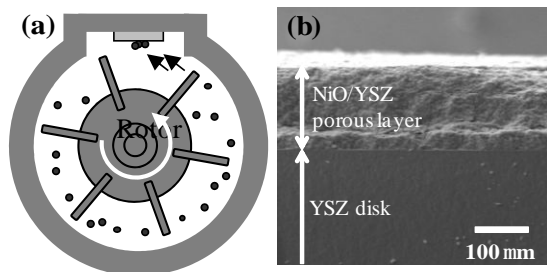


図1 (a)実験に使用した摩砕ミルの構成、(b)成膜体の断面 SEM 像

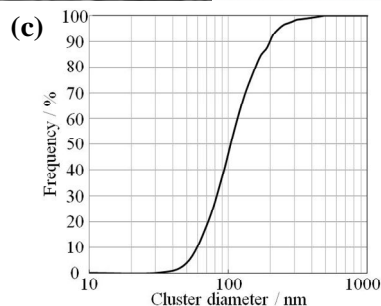
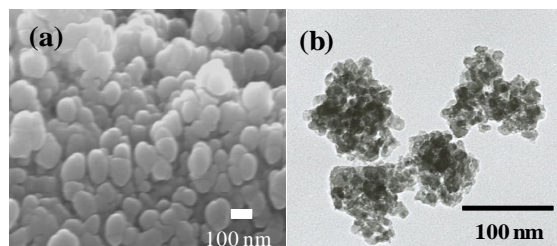


図2 (a)成膜体の拡大 SEM 像、(b)成膜体を構成するクラスターの TEM 像、(c) クラスターの粒子径分布

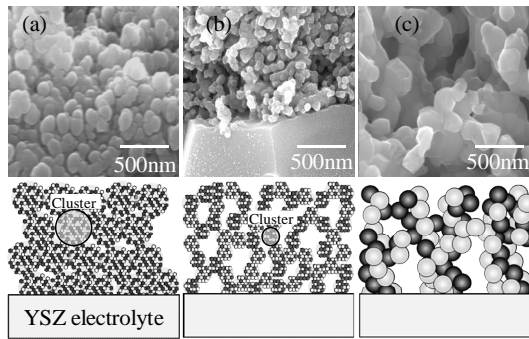


図 3 NiO-YSZ 多孔質膜の SEM 像 (a)As-deposited, (b) 1000 焼成, (c) 1200 焼成

本実験の条件では、100nm 程度の多孔質クラスターが形成されて、基板の上に堆積していることが分かった(図 2 参照)。このサイズのクラスターが 30m/s の速度で基板に衝突した場合に、クラスター間(粒子表面間)に部分的な固相接合が生じて、高気孔率な多孔質膜が形成されたと考えられる。本研究では、粒子の粉碎を伴わないメカノケミカル反応モデルとして粒子表面の水酸基に注目した。酸化物の表面は水の化学吸着によって、安定な水酸基で終端されている。メカノケミカル的作用によって、この表面間で水酸基の脱水縮合反応が進行すれば、固相接合は生じるものと推察される。現在、本ナノ接合機構の詳細についてさらに検討を進めている。

図 3 に示すように、本方法で得られた NiO-YSZ 多孔質膜に興味深い焼結挙動が観察された。100nm 程度のクラスター、すなわち密度が高い領域にまず焼結が進み、その後クラスター間に広がり、気孔径の比較的大きな多孔質膜が得られた。この多孔質膜(1200 焼成)を用いて SOFC のアノード特性を評価した結果、アノード分極は 70mV (at 0.5A/m², 700)であり、良好な電極特性が確認された。これらの結果から、クラスターの積層集積による自己組織的な気孔の構造化は、SOFC 等のガス拡散電極を作製する上で有用な方法であると考えられる。

(2) ナノ粒子の被覆型粒子複合化による気中分散と静電成膜

Li イオン二次電池(LIB)の代表的な正極材料ある LiCoO₂(~1μm)の市販粉体を用いて、溶媒フリーな静電成膜実験を行った。機械的粒子複合法を用いて、LiCoO₂ を核粒子として、導電性助剤であるナノカーボンとバインダー助剤である PMMA ナノ粒子を被覆した複合粒子を作製した。市販の LiCoO₂ は主に van der Waal 力によって凝集していたために、その流動性は低かった。一方、複合粒子では、凝集性が低下して流動性も改善された。流動性の指標の一つである安息角を測定した結果、LiCoO₂ 単体では約 70° と高い値を示したのに対し、LiCoO₂/カーボン/PMMA の複合粒子では約 40° となった。この効果に

より、複合ナノ粒子の気中分散性が高まることを確認した。

この LiCoO₂/カーボン/PMMA に、PTFE 製の摩擦ガンを用いて、摩擦帯電量を調べた。ファラデーゲージによる測定では、約 3μC/g の帯電量となった。この値は、複合粒子の気中分散、および静電成膜を実施する上で、十分なものであった。このような比較的大きな帯電量となった理由は、PMMA と PTFE の帯電序列が離れていることに起因すると考えられる。

本研究の静電成膜システムを図 4(a)に示す。対向した二つの摩擦ガンによって、被覆型複合粒子のクラウドを形成し、その直下で、アルミ基板上に複合粒子を静電気力によって成膜した。高い成膜レートを達成するとともに、大面積の基板の上にほぼ均質な複合粒子の多孔質膜を得ることに成功した(図 4(c)参照)。本方法で得られた成膜体を用いてコインセルを作製した結果、良好な充放電カーブが得られた(図 4(b))。一般に LIB の製造には N-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の有機溶媒が使われる。本研究成果は LIB 正極の成膜におけるドライプロセスの可能性を示すものである。

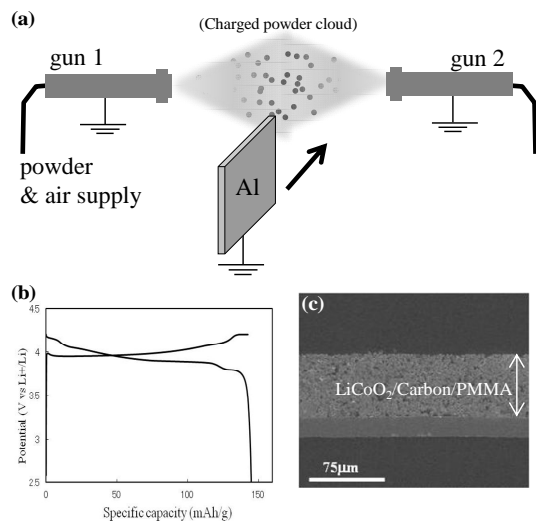


図 4 (a)成膜実験の構成、(b)充放電曲線、(c) ロールプレス後の成膜体の SEM 像

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

- (1) H.Abe, M.Kato and K.Sato, Mechanically Assisted Deposition of Nickel Oxide-Yttria Stabilized Zirconia Nanocomposite Film and its Microstructural Evolution for Solid Oxide Fuel Cells Anode Application, International Journal of Applied Ceramic Technology, Vol.9, 2012, pp. 928-935, 査読有, DOI: 10.1111/j.1744-7402.2012.02780.x

- (2) M.Elnouby, K.Kuruma, E.Nakamura, H.Abe, Y.Suzuki and M.Naito, Synthesis of $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ Nanoneedles by Hydrothermal Treatment of Ion-Exchanged Precursor, Journal of Flux Growth, Vol.8, 2013, pp.62-65, 査読有,
<http://www.kankyo.shinshu-u.ac.jp/~oishilab/Flux%20Growth%20Society%20of%20Japan/index.html>
- (3) S.Yamanaka, H.Abe and M.Naito, Two-step surface modification of iron particle for magnetorheological fluid, Transaction of JWRI, Vol.42, 2013, pp.29-31, http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/research_result/trnsc1st.jsp

〔学会発表〕(計 9件)

- (1) H.Abe, Z.Tan, A.Kondo and M.Naito, Direct Transferring Aligned CNTs Patterns using CNT Biological Gels, International Conference on Nanojoining and Microjoining, December 4, 2012, Beijing, China
- (2) R.Harada, E.Nakamura, A.Kondo, H.Abe, M.Naito, Synthesis of NiO-YSZ Nanocomposite Particles and Their Porous Assembly for High-performance of SOFC Anode, The Fourth International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI 2012), September 4, 2012, Kurashiki, Japan
- (3) 原田 諒, 近藤 光, 来間和男, 阿部浩也, 内藤牧男, 共沈法による NiO-YSZ 複合粒子の合成と SOFC 燃料極の微構造制御, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2012年9月20日, 名古屋大学
- (4) M.Elnouby, K.Kuruma, H.Abe, M.Naito, Effect of Precursor pH on Microstructure and Electrochromic Properties of Tungsten Oxide Thin Films, The Fourth International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI 2012), September 4, 2012, Kurashiki, Japan
- (5) H.Abe, Z.Tan, A.Kondo, M.Naito, Stretchable Carbon Nanotube Hydrogel for Assembly of Aligned Nanostructures, The Fourth International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI 2012), September 3, Kurashiki, Japan
- (6) H.Abe, A.Kondo, M.Naito, T.Wakimoto, M.Yamaguchi, Electrostatic Dry Coating of Porous Composites for Li Ion

Battery, The 10 th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM10), June 5, 2013, San Diego, USA

- (7) H.Abe, X.Xi, A.Kondo, M.Naito, Build-up route to synthesize nanocomposites for enlarging TPB in SOFC anode electrodes, ISETS 2013 and AMDI-4, December 14, 2013, Nagoya, Japan
- (8) H.Abe, A.Kondo, M.Naito, T.Wakimoto, M.Yamaguchi, Dry Electrostatic Assembly of Composite Particles for Li Ion Battery, The 7th Conference on Science and Technology of Advanced Ceramics (STAC7), June 20, 2013, Yokohama, Japan (招待講演)
- (9) H.Abe, A.Kondo, M.Naito, T.Wakimoto, M.Yamaguchi, Electrostatic dry powder coating for functional composite films, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC'2013), December 5, 2013, Las Vegas, USA (招待講演)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)
取得状況(計 0件)

〔その他〕

<http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/index.jsp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿部 浩也 (ABE Hiroya)
大阪大学・接合科学研究所・准教授
研究者番号: 50346136

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し