

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05644

研究課題名(和文) 液相析出法による高効率な電子移動界面を有するセラミックス複合体の創製

研究課題名(英文) Fabrication of ceramics composite materials have highly efficient electron transfer interface by liquid phase deposition method

研究代表者

牧 秀志 (Maki, Hideshi)

神戸大学・環境保全推進センター・准教授

研究者番号：30283873

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：集電体と活物質間の密着性の向上による電極反応界面間の電荷移動の改善を目的として、様々な基板上に非常に緻密で高結晶性のNi-Al LDHを液相析出法(LPD法)により合成した。Ni-Al LDHの合成最適条件を検討した結果、基板の材質や形状に関わらず[F⁻] = 200 mmol L⁻¹、pH 8.2で最大のNi-Al LDH収量を得た。基材に極めて密着した活物質層が構築され、従来の圧着法に比べて最大80%の集電体-活物質間の電荷移動抵抗の低減を達成した。電荷移動の活性化エネルギーを測定した結果、20%程度の活性化エネルギーの低下が確認された。

研究成果の概要(英文)：To improve the charge transfer between the electrode reaction interface by improving the adhesion between the current collector and the active material, very dense and highly crystalline Ni - Al LDH was deposited on various substrates by the liquid phase deposition method (LPD Method). As a result of examining the synthesis optimum of Ni - Al LDH, the maximum Ni - Al LDH yield was obtained at [F⁻] = 200 mmol L⁻¹ and pH 8.2 regardless of the substrate material and shape. An active material layer closely adhered to the base material was constructed to achieve reduction of charge transfer resistance between the current collector and the active material by up to 80% as compared with the conventional crimp method. As a result of measuring the activation energy of charge transfer, a decrease in activation energy of about 20% was confirmed.

研究分野：分析化学 電気化学 界面化学

キーワード：イオン輸送 電荷移動 二次電池 内部抵抗 薄膜 活物質 固液界面

1. 研究開始当初の背景

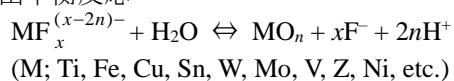
「二次電池の高速充放電と高寿命化」は、充放電容量増加と並ぶ二次電池研究開発の主要トレンドである。「高速充放電と高寿命化」という一見異なる二つの要素を同時に解決するアプローチが「電子移動の高速化による内部抵抗の低減」である。電池の内部抵抗が減ると、充放電時のジュール熱が減少する。その分大電流を用いて急速に充電することが可能になると同時に、発熱による電池材料の熱劣化も抑制される。本研究では、電池系全体の内部抵抗を80%程度低減するのが具体的な最終数値目標となるが、その実現は容易ではない。それは電池の電極材料が活物質、導電助剤、粘結剤が均一に混合され、さらに多孔質体に充填されているため、様々な電子移動が多様な相界面を介して複雑にからみあい、電子伝導の場が極めて多様であることに起因する。

特にナノ微細構造を有する機能性セラミックス複合材料における電子移動の高効率化は、二次電池の充放電特性や触媒材料の触媒活性に直結するため、極めて重要である。しかしながら現状では材料の微細化、薄層化や高面積化などの最適条件を経験的に調べることによって、電子移動の効率化を図っている。本研究は、高効率な電子移動界面を有するセラミックス複合体の創製へのベンチマークを与え、新たな電池デバイス、光化学デバイス、および触媒の創製や機能性の発現に寄与することを目的とする。

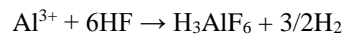
近年、金属酸化物薄膜の調製においては、スパッター法や蒸着法などの乾式法が主に用いられているが、近年溶液内平衡反応を利用した「ソフト溶液プロセス」が、環境エネルギー問題への関心の高まりとともに注目を集めるようになってきている。中でも、我々が研究開発を行ってきた液相析出法は大面積、複雑形状表面への析出が可能であるため、特徴ある成膜法として注目されている (Mizuhata, M., et. al., *Microelectron. Eng.*, 85 (2008) 355-364.)。

液相析出法は水溶液中における金属フルオロ錯体の加水分解平衡反応(下記)を利用し、金属酸化物薄膜を水溶液から基板上に直接生成させる方法である。

析出平衡反応



析出駆動反応



この液相析出法は、凝縮系である水溶液中における平均自由行程の極めて短い反応場での膜の析出反応で、また微少な自由エネルギー差を利用する金属酸化物薄膜成膜法であり、以下のような多くの利点を有する。

1) 反応化学種の平均自由行程が極めて短く、基板追従性が良い。大面積化も容易であり、サブミクロンオーダーの複雑な微細パターンをもつ基板や細孔への薄膜創製が容易である(下図)。

2) 基板材質やその形状に制限されず、薄膜の創製が可能である。ガラス、セラミックス、金属、プラスチック、天然素材などの表面に均一に成膜することが可能である。

3) 素材表面を出発点とし、常に固液界面を反応場とする析出反応であるため、高純度、高結晶性、とりわけ基板との接着性が極めて高い薄膜を形成可能である。

2. 研究の目的

本研究の大局的な目的は、セラミックス複合体内部の固相界面における電子移動の高効率化であり、そのために必須な、界面での電子移動特性とナノ構造パラメータとの相関関係や化学種の濃度や温度をはじめとする液相析出反応条件の最適化への指針を与えることである。水溶液中における金属フルオロ錯体の加水分解平衡反応を利用した成膜法である液相析出(Liquid Phase Deposition; LPD)法を用いて、ポーラスシリカや発泡金属体をはじめとする様々な多孔質基板上に金属酸化物薄膜を形成させ、合成されたセラミックス複合体固有の物性、とりわけ電子移動特性についての検討を行い、新たな電池デバイス、光化学デバイス、および触媒の創製や機能性の発現に関する設計指針を与えることにある。

電池・燃料電池等のエネルギー変換材料における研究はこれまで単体の活物質や固体電解質の開発や特性改善に集中していたが、高効率な電子移動場の構造・特性制御という観点から電極材料として直接利用可能な新しいセラミックスの複合材料を創製するという点において、十分な独創性が認められる。そのため、この研究を通じて材料開発指針を提供することにより、エネルギー関連産業に対する効果が十分に期待される。さらに、固相界面での電子移動効率の飛躍的な改善により、電気化学反応以外の広範な化学反応の

反応活性の向上が期待される。とりわけ多孔性材料を利用したセラミックス複合体においては、巨大な細孔表面積と高効率な電子移動界面の複合効果により、ナノポーラス材料の新たな反応場としての応用展開が期待できる。新たな触媒材料や光学材料の開発など周辺分野への新たな要素技術を提供することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

固相界面での電子移動特性は、異なる組成や結晶構造を有する異相界面のナノ構造や固相の表面状態と結晶性、さらには密着性や組織安定性に大きく依存する。本研究はこれらの解明を目的として、以下のサブテーマに基づいて研究を実施するものである。

- ①高効率な異相界面間電子移動を実現する液相析出反応条件の最適化
- ②異相界面間の電子移動に及ぼす界面のナノ構造や密着性及び固相の諸物性の影響の解明

①初年度においてはまず、液相析出法に関して、平衡論的な立場から機能性金属酸化物薄膜の析出機構を定量的に明らかにした。これらの知見によって、様々な形状を有する各種基材への金属酸化物薄膜の製膜、異相界面の密着性やナノ構造制御に必要な液相析出反応条件の探索を理論的かつ実験的に展開することが可能となった。さらに初年度～次年度において、金属平板などの比較的単純な構造の導電性基板上に種々の金属酸化物薄膜を析出させ、液相析出反応条件と薄膜の組成、結晶性、基板表面との密着性と電子移動効率との関連性について、交流インピーダンス法を用いて明らかにした。

②初年度から次年度前半に得られた知見を基に、様々な三次元ナノ構造を有する導電性基材と二次電池用活物質のセラミックス複合体を合成し、活物質薄膜厚みや細孔表面構造と基材－金属酸化物薄膜間の電子移動との関連性を明らかにした。ナノ構造を有する導電性基材としては、具体的には以下の通りである。

- ・金属発泡材料…極めて優れた導電材料である金属を多孔質体としたもので、数 μm ～1mmといった幅広い細孔径、また Ti, Cu, Ni など様々な材質のものが市販されており、導電性モデル多孔質体として簡便に利用可能である。
- ・反転オパール構造体…周期配列したコロイ

ド結晶を鋳型に作製された反転オパール構造などの周期構造体は空隙による体積変化の緩和、またナノ領域特有のコンバージョン反応による二次電池の高容量化が期待できる。

さらに最終年度においては、層状構造を有する活物質の層間距離をアニオン交換により変化させることで電極反応における反応抵抗の低減効果を検討した。

4. 研究成果

Ni(NO₃)₂ 水溶液に NH₃ 水を加えて沈殿させた β -Ni(OH)₂ を HF により溶解させ、反応母液を得た。母液に所定量の HF 及び NH₃ 水を添加し、溶液中の F-イオン濃度及び pH を調整した。この溶液 (CNi = 12 mmol·L⁻¹) に LDH への Al ドープ剤かつフッ素捕捉剤として所定量の Al(NO₃)₃ 水溶液と表面親水化処理したカーボンブラック (CB) 粉体または発泡ニッケルを基材として添加し、LPD 反応を行った。

LPD 法は金属フルオロ錯体の加水分解反応とフッ素捕捉反応の競争によって進行するため、反応溶液条件が顕著に生成物の収量に影響する。そこで Ni-Al LDH の合成最適条件を検討した結果、[F⁻] = 200 mmol L⁻¹、pH 8.2 で最大の Ni-Al LDH 収量を得た。この合成最適条件は、材質や形状の異なる CB 粉体基材および発泡ニッケル基材の場合で同一であり、溶液内錯平衡を駆動力とする LPD 法の特徴を示している。また Ni-Al LDH 膜厚は反応時間に概ね比例して増加した後、150 時間後に 950 nm で一定となった。図 1 に電極作成時の圧着後の発泡ニッケル基材の Ni-Al LDH の断面 SEM 像を示す。120MPa での 1 時間の圧着にもかかわらず、発泡ニッケル表面に Ni-Al LDH が密着しており、剥離は全く発生していない。LPD 法の反応場は固液界面であるため、基材に極めて密着した活物質層が構築されたことが分かる。異なる膜厚で Ni-Al LDH を表面修飾した発泡ニッケル上に CB 基材の Ni-Al LDH を塗布した電極と未塗布の電極の二種類を作成し、電極反応における電荷移動抵抗と発泡ニッケル上の Ni-Al LDH 膜厚との関連を調べた(図 2)。その結果、膜厚が極めて薄い(150nm 以下)領域においても未塗布の電極の電荷移動抵抗が低下していることが見出された。これは LPD 法により活物質の緻密性と集電体－活物質間の密着性が共に向上したことで、三次元的な導電パスが形成されたためと考えられる。電子伝導度の温度依存性より、電極反応における電荷

移動の活性化エネルギーを測定した結果、20%程度の活性化エネルギーの低下が確認された。

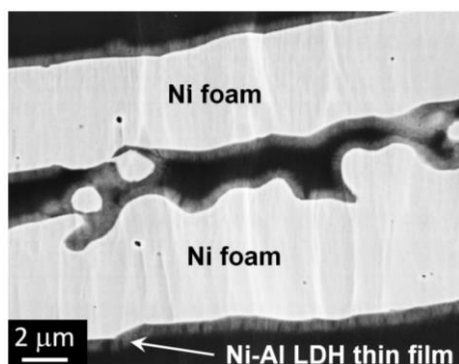


図1 発泡ニッケル基材表面に析出した Ni-Al LDH の断面 SEM 像。数百 nm の膜厚の活物質が基材表面に析出している。

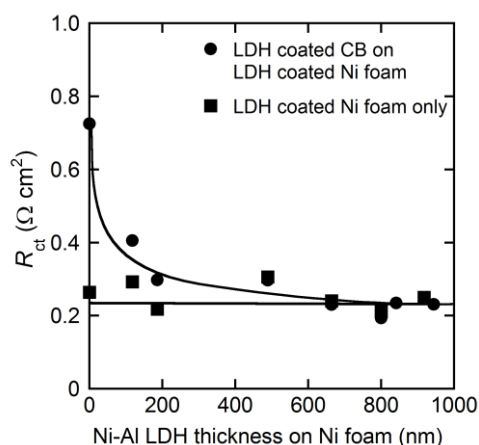


図2 電荷移動抵抗の Ni-Al LDH 膜厚依存性。膜厚が極めて薄い(150nm 以下)領域でも十分な電荷移動抵抗の低減効果が得られた。

さらに LDH のアニオン交換特性を利用し種々のアニオン径を有するアニオンを LDH 層間へと取り込み層間隔を変化させた LDH 試料を電極として用いることで、Ni-Al LDH の層間距離による電極の内部抵抗への影響の検討を行った。

製膜直後の As-dep.LDH 及び ZnSO₄, K₄[Fe(CN)₆], ドデシル硫酸ナトリウム (SDS), ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (DBS) 溶液によりそれぞれアニオン交換を行った LDH の XRD 測定結果より、アニオン径が増加するに従い、Ni-Al LDH の層間距離 (d₀₀₃) が増加することが確認された。また、[Fe(CN)₆]⁴⁻ は八面体構造の立体障害を有しているため層間に取り込む際には As-dep.LDH からの直接的な取り込みはできず、予めある程度の大きさを有する SO₄²⁻ を取り込み層間を増加させた後に取り込みが可能となることが確認された。

さらに、層間距離が増加するにつれ R_{ct} の値が減少していることが確認された (図 3)。これは、層間が拡張されることで層間のイオン拡散が起りやすくなり、電極反応性が向上したことで R_{ct} が減少していくことが示唆された。一方で同様に CB 基材上の Ni-Al LDH の層間アニオン交換を行った電極を用いた場合の各 R_{ct} 値には変化がほとんど現れなかった。これは、CB 上の LDH の総量が Ni foam 上のものと比較して少量であるために抵抗値に与える影響が少ないためであると考えられる。

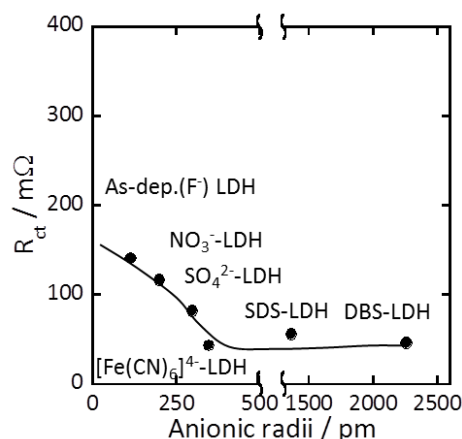


図3 電荷移動抵抗の LDH 層間距離依存性。大きなイオンサイズの LDH 層間へのインターカレートにより拡張した LDH 層間距離に伴って電荷移動抵抗が大幅に減少した。

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 5 件)

1. Hideshi Maki, Masayoshi Inoue, Minoru Mizuhata, "Charge Transfer Resistance Reduction by the Interlayer Distance Expansion of Ni-Al Layered Double Hydroxide for Nickel-metal Hydride Battery Anode", *Electrochim. Acta*, 270, 2018, pp. 395-401. 査読有

DOI: 10.1016/j.electacta.2018.03.033

2. Hideshi Maki, Masayoshi Inoue, Minoru Mizuhata, "Dependence of Interlayer Distance on the Charge Transfer Reaction of Ni-Al Layered Double Hydroxides", *ECS Trans.*, 75(19), 2017, pp. 11-20. 査読有

DOI: 10.1149/07519.0011ecst

3. Minoru Mizuhata, Yuki Mineyama, Hideshi Maki, "Fabrication of ZnS/Porous Silicon Composite and Its Enhancement of Photoluminescence", *Electrochim. Acta*, 201,

2016, pp. 86-95. 査読有

DOI: 10.1016/j.electacta.2016.03.179

4. Masashi Takigawa, Hideshi Maki, Minoru Mizuhata, “Coating Current Collector Surface with Ni–Al Layered Double Hydroxide by Liquid Phase Deposition to Reduce Charge-Transfer Resistance”, *Electrochemistry*, 83(10), 2015, pp. 803-806. 査読有

DOI: 10.5796/electrochemistry.83.803

5. Hideshi Maki, Masashi Takigawa, Minoru Mizuhata, “Nickel-Aluminum Layered Double Hydroxide Coating on the Surface of Conductive Substrates by Liquid Phase Deposition”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(31), 2015, pp. 17188-17198. 査読有

DOI: 10.1021/acsami.5b04038

[学会発表] (計 30 件)

(I) 国際学会発表

①口頭発表

1. M. Mizuhata, S. Seto, H. Maki, M. Matsui, Ionic Conduction of Non-Aqueous Lithium Electrolyte Solution through Surface Modified Anodized Alumina Membrane Prepared By LPD Process Using Aqueous-Organic Mixed Solvent, 8232nd ECS Meeting, Greater Washington DC area, USA, 2017/10/2.

2. M. Mizuhata, M. Inoue, and H. Maki, Anion exchanging and interlayer distance control of layered double hydroxide synthesized by liquid phase deposition, PACIFICHEM2015, Hawaii, USA, 2015/12/20

3. M. Mizuhata, Y. Shibata, and H. Maki, Electrochemical Properties of SnO₂ Electrode Fabricated By Liquid Phase Deposition Method, 228th ECS Meeting, Phoenix, Arizona, USA, 2015/10/15

4. M. Mizuhata, Y. Mineyama, and H. Maki, Fabrication of ZnS/Porous Silicon composite and Its Enhancement of Photoluminescence, 13th International Fischer Symposium, Lübeck, Germany, 2015/6/8

5. M. Mizuhata, M. Takigawa, and H. Maki, Improvement of Charge Transfer Resistence of Cathode in Ni-MH Batteries Using Ni/Al-LDH Prepared By Liquid Phase Deposition Method, 227th ECS Meeting, Chicago, USA, 2015/5/25

②ポスター発表

6. Y. Takiguchi, H. Maki, M. Mizuhata, Dependence of Double Layer Capacitance on Pore Diameter of Carbon Coated Porous Si, 232nd ECS Meeting, Greater Washington DC area, USA, 2017/10/3.

7. Y. Shibata, H. Maki, and M. Mizuhata, Reaction and transport of alkalimetal ion on SnO₂ thin film fabricated by liquid phase deposition method, PACIFICHEM2015, Hawaii, USA, 2015/12/17

(II) 国内学会発表

①招待講演

8. 牧 秀志, 水畑 穰, 環境と材料創成のための多核 NMR 分析, 日本分析化学会近畿支部平成 28 年度第 2 回支部講演会, 大阪科学技術センター, 2016/12/9

9. 牧 秀志, 核磁気共鳴法による金属フッ化物溶液内錯平衡の解明と無機機能性材料創製への応用展開, 第 5 回フッ素化学若手の会, 雄琴温泉雄山荘, 2015/8/17

10. 牧 秀志, 液相析出法による高効率電子移動界面を有する Ni-Al 系層状複水酸化物複合材料の創製, 日本セラミックス協会 第 28 回秋季シンポジウム, 富山大学五福キャンパス, 2015/9/17

②口頭発表

11. 水畑 穰, 井上 将慶, 牧 秀志, 松井 雅樹, 複水層状ニッケル水酸化物正極における電荷移動反応に対する層間距離の影響, 2017 年電気化学秋季大会, 長崎大学文教地区キャンパス, 2017/9/10.

12. 牧 秀志, 水畑 穰, 定量 ¹⁹F NMR 法による無機酸化物薄膜の成膜反応解析, 日本分析化学会 第 66 年会, 東京理科大学葛飾キャンパス, 2017/9/11.

13. 牧 秀志, 岡本将尚, 水畑 穰, 多核 NMR 法を用いた液相析出法によるジルコニア薄膜生成の反応解析, 日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム, 神戸大学, 2017/9/21

14. 水畑 穰, 牧 秀志, 多孔質固相と共存する電解質溶液に関する動的挙動, 第 68 回コロイドおよび界面化学討論会, 神戸大学, 2017/9/6

15. 牧 秀志, 瀬戸翔平, 水畑 穰, 多孔質アルミナ細孔内のイオン伝導に対する液相析出法による酸化物表面修飾の影響, 電気化学会第 84 回大会, 首都大学東京, 2017/3/25

16. 井上将慶, 牧 秀志, 水畑 穰, Ni-Al 層状複水酸化物の電荷移動反応における層間距離依存性, 電気化学会第 83 回大会, 大阪大学, 2016/3/29

17. 瀬戸翔平, 牧 秀志, 水畑 穰, 低温度での液相析出法による陽極酸化ポーラスアルミナ-酸化チタン薄膜ナノ複合体の創製, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学, 2016/3/26

18. 牧 秀志, 井上将慶, 瀧川雅史, 水畑 穰, Ni-Al 層状複水酸化物の集電体表面修飾による高効率電子移動特性を有する Ni-MH 電池正極微細構造の探索, 第 56 回電池討論会, 愛知県産業労働センター, 2015/11/12
19. 柴田祐也, 牧 秀志, 水畑 穰, 液相析出法により調製した SnO₂ に対するアルカリ金属イオンの電極反応, 日本セラミック協会第 28 回秋季シンポジウム, 富山大学五福キャンパス, 2015/9/17
20. 水畑 穰, 井上将慶, 牧 秀志, 液相析出法により調製した層状複水酸化物の層間距離制御, 日本セラミック協会第 28 回秋季シンポジウム, 富山大学五福キャンパス, 2015/9/17
21. 水畑 穰, 峯山裕貴, 片山陽仁, 牧 秀志, HF エッチングを利用した微細構造体の作製と機能化, フッ素化学第 155 委員会第 100 回研究会, 東京農工大小金井キャンパス, 2015/4/16
- ③ポスター発表
22. 滝口 大, 松井 雅樹, 牧 秀志, 水畑 穰, カーボン被覆多孔質シリコンの細孔分布と電気化学特性, 電気化学会第 85 回大会, 東京理科大学葛飾キャンパス, 2018/3/9.
23. 滝口 大, 松井 雅樹, 牧 秀志, 水畑 穰, 多孔質電極の電気二重層静電容量に対する細孔分布の影響, 2017 年度第 3 回関西電気化学研究会, 大阪大学 吹田キャンパス, 2017/12/2
24. 瀬戸翔平, 牧 秀志, 水畑 穰, 陽極酸化多孔質アルミナ膜の液相析出法による酸化チタン薄膜の表面修飾とイオン輸送, 2016 年度第 3 回関西電気化学研究会, 大阪府立大学, 2016/12/10
25. 瀬戸翔平, 牧 秀志, 水畑 穰, 陽極酸化多孔質アルミナ膜中での液相析出法による表面修飾とイオン輸送, 第 39 回フッ素化学討論会, アバンセ (佐賀県佐賀市), 2016/9/29
26. 瀬戸翔平, 牧 秀志, 水畑 穰, 液相析出法による陽極酸化ポーラスアルミナ細孔内壁への酸化チタン薄膜の調製, 第 5 回 JACIGSC シンポジウム, ANA クラウンプラザホテル神戸, 2016/6/3
27. S. Seto, H. Maki, and M. Mizuhata, Fabrication of Anodic Oxidation Porous Alumina Titanium Oxide Thin Film Nano-composite and Application to Model Electrode for Lithium ion Battery, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学, 2016/3/24
28. 瀬戸翔平, 牧 秀志, 水畑 穰, 液相析出法による陽極酸化ポーラスアルミナ細孔内

壁への酸化チタン薄膜の創製, 2015 年度第 3 回関西電気化学研究会, 同志社大学, 2015/12/12

29. 井上将慶, 牧 秀志, 水畑 穰, アニオン交換による Ni-Al 系層状複水酸化物正極材料の内部抵抗低減, 2015 年度第 3 回関西電気化学研究会, 同志社大学, 2015/12/12

30. H. Maki, S. Seto, and M. Mizuhata, Nanostructured Titanium Oxide Prepared on Anodic Aluminum Oxide by LPD Process, 13th International Fischer Symposium, Lübeck, Germany, 2015/6/8

[図書] (計 1 件)

1. 牧 秀志(分担)、「リンの事典」, 朝倉書店、2017. ISBN 978-4-254-14104-7

[産業財産権]

該当無し

[その他]

ホームページ等

1. 「第 76 回分析化学討論会 展望とトピックス研究」に選定

<https://www.jsac.jp/sites/default/files/topics/76touronkai/p9.pdf>

2. 神戸大学プレスリリース (本研究にも関連する定量 NMR 分析法の開発について)

http://www.kobe-u.ac.jp/NEWS/research/2016_06_01_01.html

3. 国際的な学術出版社の WILEY 社のサイト「spectroscopyNOW.com」で紹介 (本研究にも関連する定量 NMR 分析法の開発について)

<http://www.spectroscopynow.com/nmr/details/ezi ne/15582b366b1/Quadrupolar-study-Aluminium-in-water.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

牧 秀志 (MAKI Hideshi)

神戸大学・環境保全推進センター・准教授
研究者番号: 3 0 2 8 3 8 7 3

(2)研究分担者

無し

(3)連携研究者

無し

(4)研究協力者

無し