

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05286

研究課題名(和文) ナノ酸化物材料のマイクロ波コーティング技術

研究課題名(英文) Microwave Coating Technology for Nano Oxide Materials

研究代表者

木嶋 倫人 (KIJIMA, Norihito)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：50356870

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：透明導電材料、電池材料、サーモクロミック材料への応用が可能な、分散性に優れ、粒度分布が小さい均一な酸化物ナノ結晶の液相合成プロセスを確立した。得られたナノ結晶を高分散させたコーティング溶液を調製し、この溶液を樹脂フィルム基板上に塗布することで、フレキシブル薄膜を作製することに成功した。酸化物ナノ結晶の液相合成にマイクロ波加熱を用いると、短い反応時間で均一なナノ結晶を合成できるだけでなく、副生成物である水酸化物の生成が抑制されることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液相マイクロ波合成された酸化物ナノ結晶は、微細で均一なことから、コーティング溶液に含有するナノ材料として優れており、低融点基板へのコーティング材料として様々な応用展開が期待できる。一方、学術的には、酸化物ナノ結晶の液相合成にマイクロ波加熱を用いると、短時間で均一なナノ結晶を合成できるだけでなく、副生成物である水酸化物の生成が抑制されることを見出した。マイクロ波加熱を用いると、これまでとは異なる合成経路で酸化物ナノ結晶が合成可能であり、無機材料の液相合成分野での進展が期待される。

研究成果の概要(英文)：We established a liquid-phase synthesis process of uniform oxide nanocrystals with excellent dispersion and small particle size distribution, which can be applied to transparent conductor materials, battery materials, and thermochromic materials. Coating solutions with high dispersion of the obtained nanocrystals were prepared. By coating this solution on a plastic film substrate, we succeeded in fabricating a flexible thin film. We found that the use of microwave heating for the liquid-phase synthesis of oxide nanocrystals not only enabled the synthesis of uniform nanocrystals in a short reaction time, but also suppressed the formation of hydroxide as a byproduct.

研究分野：無機材料化学

キーワード：マイクロ波合成 酸化物ナノ結晶 ナノ粒子 コーティング

1. 研究開始当初の背景

これまで多くの酸化物で様々な電気、磁気、光学、電気化学的機能性が見出され、電子デバイス材料、エネルギー材料、環境材料等への応用がなされてきた。応用上、多くの材料が薄膜の形態をとるため、これら酸化物材料の製膜手法も数多く研究されてきた。物理・化学蒸着法などの気相法、ゾル・ゲル法や塗布熱分解法 (MOD 法: Metal Organic Decomposition (金属有機化合物分解法)) などの化学溶液法などが開発されている。化学溶液法は細かな膜厚の制御や緻密さでは気相法に劣るが、簡便さや、大面積化が可能なこと、コストの安さから応用上の期待は大きい。しかし、化学溶液法にも課題がある。通常の製膜プロセスでは最後に酸化物薄膜を熱反応によって結晶化させるが、高温に弱い基板とのマッチングによっては適用が不可能となることである。

そこで我々は化学溶液法の弱点を克服するため、マイクロ波の急速加熱効果を利用して均一なナノ結晶を合成し、このナノ結晶を含有した低温コーティング溶液を調製すること、さらには、従来の加熱プロセスの代わりにマイクロ波照射を行うことによって酸化物材料を薄膜化させることに着目した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、マイクロ波を利用して、プラスチック等の低融点基板にダメージを与えずに酸化物層をコーティングする技術を確立し、様々なエネルギー・環境材料、電子デバイス材料開発に応用することである。研究期間の前半では、マイクロ波による急速加熱効果を利用した酸化物ナノ結晶の液相合成研究を行い、後半では、得られたナノ結晶を含有するコーティング溶液を調製し、フレキシブル基板上へのコーティング実験を行うとともに、マイクロ波の選択加熱効果を利用した直接コーティング技術についても検討する計画であった。酸化物ナノ結晶の液相合成では、目的とするナノ結晶の単相試料の合成を目指すとともに、通常加熱とマイクロ波加熱を比較検討しながら研究を推進し、マイクロ波加熱の優位性と特徴を明らかにすることを目的とした。コーティング溶液の調製では、ナノ分散技術のノウハウの蓄積を行い、マイクロ波による薄膜加熱については、主に装置等の技術的課題を抽出すること注力した。

3. 研究の方法

マイクロ波加熱の実験は、2.45 GHz、1.5 kW のマグネトロン発振器を備えた特注のマイクロ波照射装置と 2.45 GHz、850 W の市販のマイクロ波合成装置を用いて行った。温度は、光蛍光式光ファイバー温度計あるいはルビー温度計で計測し、マイクロ波の出力を制御することにより、温度を制御した。個別の具体的な実験方法については、研究成果のところで説明する。

分析手法としては、主として X 線回折 (XRD: X-ray Diffraction)、走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope)、走査透過電子顕微鏡 (STEM: Scanning Transmission Electron Microscope)、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)、動的光散乱 (DSL: Dynamic Light Scattering)、紫外可視近赤外分光 (UV-VIS-NIR: Ultra Violet-Visible-Near InfraRed Spectroscopy) を用いた。

4. 研究成果

透明導電体材料である ITO (Tin-doped In_2O_3)、電池材料としての $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、サーモクロミック材料であるルチル型 $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ について、分散性に優れ、粒度分布の少ない均一なナノ結晶の液相合成方法を確立した。合成メカニズムの検討では、マイクロ波合成では短時間で酸化物ナノ結晶が生成され、副生成物である水酸化物の生成が抑制されることが明らかになった。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ結晶を電極中に高分散させることにより、優れた電池特性を示すことを明らかにした。さらには、 $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ の構造相転移温度を室温付近に制御することに成功し、転移温度が、W 置換量だけでなく、粒子サイズおよび結晶性にも影響されることを明らかにした。

コーティング実験については、主として ITO ナノ結晶の薄膜化の検討を行った。溶媒 (水系および溶剤系) と分散剤との組み合わせを複数検討し、メカニカルなナノ分散技術も取り入れ、ITO コーティング溶液を調製した。これを PET (ポリエチレンテレフタレート) 基板上にスピコートすることにより薄膜化し、光学特性を明らかにした。さらには、マイクロ波加熱により液相中で酸化物ナノ粒子を基板上に直接析出させるために、温度と圧力を制御した状態でシングルモードのマイクロ波照射が可能な合成装置を構築し、マイクロ波コーティングの実験を可能にした。

ここでは、得られた成果の中で、インジウムスズ酸化物ナノ結晶のマイクロ波合成と薄膜化、酸化鉄ナノ結晶のマイクロ波合成と電池電極材料への応用について詳述する。

(1) インジウムスズ酸化物ナノ結晶のマイクロ波合成と薄膜化

$\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ および水酸化テトラメチルアンモニウムをジエチレングリコール (沸点 244.3°C) 中に、In : Sn モル比が 10 : 1 になるように溶解した。これに 2.45 GHz のマイクロ波を還流条件下で所定の温度を保持するよう照射した。得られた析出物は、遠心分離・洗浄を数回繰り返した後、DSL 法による粒子サイズ評価と STEM 観察を行った。残りの析出物は凍結乾

燥法により粉体化した後、XRD、SEM-EDX 等の分析に用いた。コーティング溶液は、合成された ITO ナノ結晶を溶媒と分散剤とともに周速 40 m/s (21,200 rpm)で攪拌することにより調製した。得られたコーティング溶液を PET フィルムおよび石英ガラス基板上にスピンコートし、加熱後、紫外線から近赤外線領域までの透過率を評価した。

原料溶液にマイクロ波を照射すると急激に温度が上昇し、目標温度の 200 °C に約 2 分で到達した。その後、反応が進むにつれて溶液の色が薄青色に変化し、導電性のナノ粒子が析出していることが示唆された。DSL 法による粒子サイズ評価結果 (Fig.1) と STEM 観察結果 (Fig.2) は良い一致を示し、一次粒子径は約 10 ~ 30 nm であった。得られたナノ粒子を粉体化し XRD で評価したところ、単相の ITO が合成されていることが明らかになった (Fig.3a)。EDX 分析によると、ナノ結晶の中に In と Sn が存在することが確認された。反応温度を 180°C に下げて実験を行ったところ、回折強度は低下するものの ITO が合成されることが確認された (Fig.3b)。一方、ホットスターラーを用いた通常加熱法により 168°C で反応実験を行った場合には、InOOH に由来するピークが観測され、単相試料を合成するには至らなかった (Fig.3c)。マイクロ波による急速加熱により、副生成物の生成が抑制されることが明らかになった。Fig.4 に ITO コーティング溶液を 3 層積層させた薄膜の透過率を示す。PET フィルムおよび石英ガラス基板のいずれもほぼ同様の光学特性を示した。可視光領域では透過性を示し、近赤外領域では透過率が減少し、遮熱特性があることが明らかになった。可視光領域での透過性をさらに上げるためには、Sn のドーパ量等を制御する必要があると推察される。

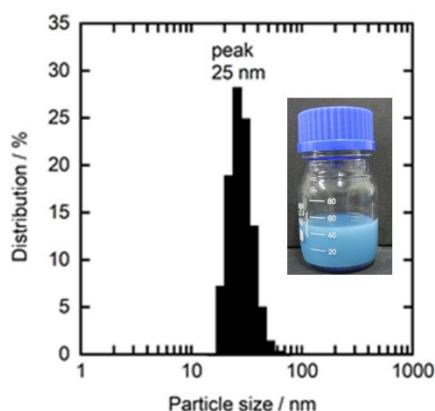


Fig.1 Size distribution histogram of the number of ITO nanoparticles, which was obtained by the dynamic light scattering method.

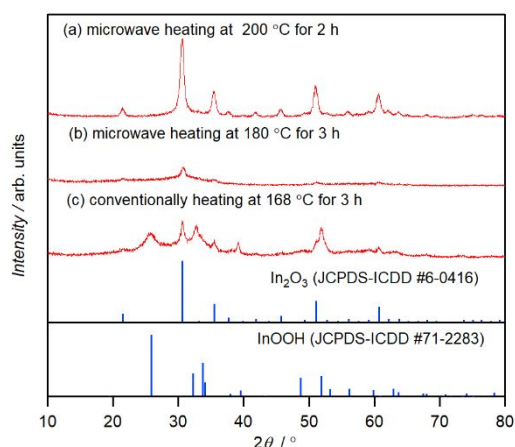


Fig.3 XRD patterns of the product and reference data. (a) Microwave heating at 200 °C for 2 h, (b) microwave heating at 180 °C for 3 h, and (c) conventionally heating at 168 for 3 h.

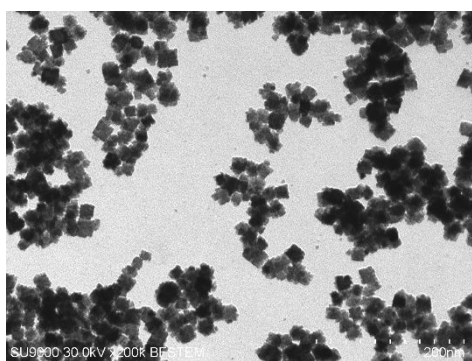


Fig.2 STEM image of the ITO nanoparticles on the microgrid. Time of microwave irradiation: 6 h; reaction temperature: 200 °C

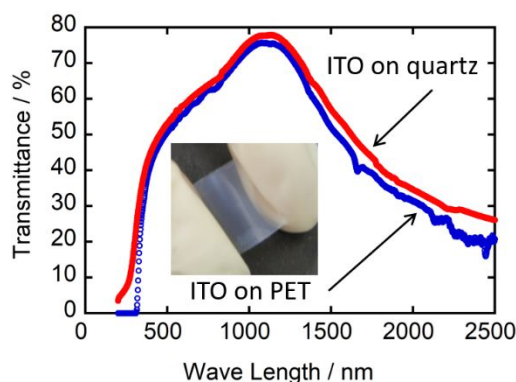


Fig.4 Transmittance of ITO nanoparticles coated on quartz glass and on PET film.

(2) 酸化鉄ナノ結晶のマイクロ波合成と電池電極材料への応用

α - Fe_2O_3 ナノ粒子は、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に、100 °C の還流条件下で、1.5 kW、2.45 GHz のマイクロ波を照射することにより合成した。粒子サイズは、マイクロ波照射時間を変化させることにより制御した。比較のため、ホットスターラーを用いた通常加熱で同様の合成実験を行った。充放電試験は、電圧範囲 0.01 ~ 3 V、電流密度 0.4 mA/cm^2 の条件で、25 °C の恒温槽内で行った。作用極は、合成試料、導電材 (アセチレンブラック)、結着材 (PVDF) を 6:3:1 の重量比で混合

したインクを銅箔上に塗工し、乾燥、加熱プレスを行うことにより作製した。対極には金属 Li 箔を、電解液には 1 mol/dm^3 の $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}(1:1)$ を用いた。

原料溶液にマイクロ波照射すると急激に温度が上昇し、目標温度の $100 \text{ }^\circ\text{C}$ に 5 分以内に到達した。溶液の色は $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 到達するとワインレッドに変化し、その後、反応が進むにつれて赤褐色に変化した。Fig.5 に示すように、マイクロ波加熱では単相の Hematite 型の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が得られたのに対し、通常加熱では、異相として goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)相と Ferrihydrite 相が含まれていた。マイクロ波による急速加熱により、副生成物の生成が抑制されることが明らかになった。Fig.6 に粒子径が約 20 nm の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の充放電特性を示す。初期容量は 1502 mAh/g であった。大きな初期不可逆容量を示すが、サイクルが安定した 10 サイクル目以降では顕著な容量の変化は見られず、50 サイクル目の充放電容量は 1024 mAh/g であった。これまで報告されてきた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のリチウム電池特性に比べ、マイクロ波合成された $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子は、微細な粒子サイズと均一性から優れた電池特性を示すことが明らかになった。

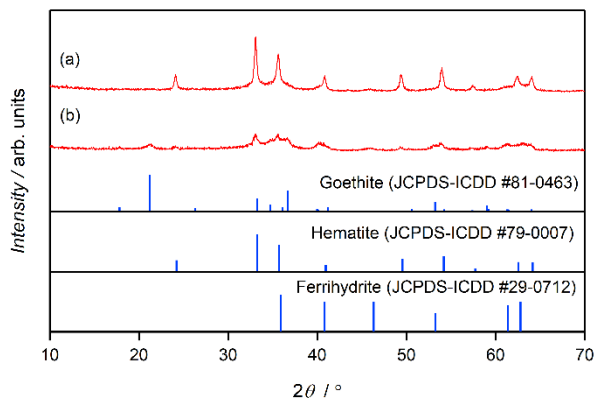


Fig.5 XRD patterns of the product synthesized from the $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ solution maintained at $100 \text{ }^\circ\text{C}$ by (a) microwave heating and (b) conventional heating for 60 min.

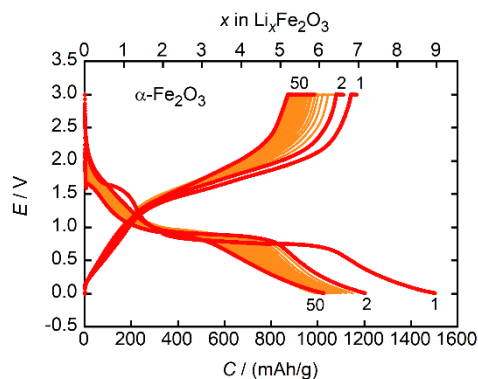


Fig.6 Charge-discharge curves of the nanometric $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (about 20 nm) products over the first 50 cycles.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kijima Norihito, Sakao Mitsumasa, Manabe Takaaki, Akimoto Junji	4. 巻 166
2. 論文標題 Electrochemical Properties of Titanium Oxides with Disordered Layer Stacking through Flocculation of Exfoliated Titania Nanosheets	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 A5301 ~ A5307
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/2.0451903jes	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4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 木嶋倫人、真部高明、土屋哲男
2. 発表標題 透明導電体酸化ナノクリスタルのマイクロ波合成
3. 学会等名 第13回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木嶋倫人、真部高明、土屋哲男
2. 発表標題 インジウムスズ酸化物ナノ結晶のマイクロ波合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木嶋倫人、真部高明、秋本順二
2. 発表標題 リチウムイオン電池電極材料のためのFe ₂ O ₃ ナノ粒子、SnO ₂ ナノ粒子、Fe ₂ O ₃ /SnO ₂ ナノ複合体のマイクロ波合成
3. 学会等名 日本電磁波エネルギー応用学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kijima Norihito、Sakao Mitsumasa、Manabe Takaaki、Akimoto Junji
2. 発表標題 Electrochemical Properties of Titanium Oxides with Disordered Layer Stacking through Flocculation of Exfoliated Titania Nanosheets
3. 学会等名 The 19th International Meeting on Lithium Batteries (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関