

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05242

研究課題名（和文）自己形成性層状複水酸化物ゲルの構造及びイオン導電機構解明

研究課題名（英文）the structure and ionic conduction mechanism of self-organized layered double hydroxide gel

研究代表者

園山 範之（Noriyuki, Sonoyama）

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：50272696

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：層状複水酸化物ゲルは、室温かつ空气中で容易に自己形成的に作製できる。X線回折測定結果とラマン測定結果から、LDHゲルはLDH粉体と同じ結晶構造を持つ名の微粒子から構成されていることが分かった。また広域X線吸収微細構造測定から、ゲルは周囲の水を巻き込んだ層状複水酸化物微粒子同志の相互作用により形成されていることが明らかになった。

また、複水酸化物ゲルは最大で 1.37×10^{-1} S/cmの高いイオン導電性を示した。これは水酸化物イオンが水と層状複水酸化物微粒子が形成するネットワーク中を高速移動するためと思われる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

層状複水酸化物（LDH）は、非常に高い水酸化物イオン導電性を示す。そのため、LDHゲルは、リチウムイオン電池の約2倍のエネルギー密度を持つ亜鉛空気二次電池の電解質として用いることが期待される。しかし、リチウム空気二次電池の電解質への応用は現時点では困難であった。今後克服すべき課題として、LDHゲルの物理的強度の改良・界面形成の最適化・セルの構成・充放電時の条件など多くのことを調整する必要がある。

研究成果の概要（英文）：The layered double hydroxide (LDH) gel can be easily prepared in a self-forming manner at room temperature and under air. X-ray diffraction and Raman measurements showed that the LDH gel is composed of LDH particles with the same crystal structure as LDH powder. Extended X-ray absorption fine structure measurements revealed that the gel is formed by interactions between LDH particles that involve the surrounding water. LDH gel also showed high ionic conductivity of up to 1.37×10^{-1} S/cm. This is thought to be due to the high speed movement of hydroxide ions through the network formed by water and LDH particles.

研究分野：電気化学

キーワード：イオン導電体 層状複水酸化物 ゲル

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

層状複水酸化物 (LDH) は水酸化マグネシウムの様な二価の層状水酸化物の金属イオン部位に部分的に三価イオンに置き換わり、電気中性を維持するために層間に結晶水を含む炭酸イオン等の陰イオンが挿入された複層構造を有する化合物群である。粉体の LDH の水酸化物イオン導電性は、層間の陰イオン種や合成法に依存すると報告されている。報告されている導電率のバラツキも大きい最大でも $1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 程度である。一方で、LDH 単一ナノシートのバルク導電率は 0.1 Scm^{-1} と高い導電率が報告されているため、LDH 自身のバルクの導電率は高いが、LDH 間の粒界抵抗が高いため、粉体の LDH は高い導電率を示さないものと推測される。LDH には多くの合成法が報告されているが、近年になってゾルゲル法による微粒子の合成が報告された。これは原料金属イオン溶液中に中間体形成のための配位子であるアセチルアセトン (acac) とプロトン捕収剤を加え、反応させる。時間経過と共に漸次的に pH が上昇することにより LDH 微粒子が形成される。我々は反応条件を調整することで LDH、acac 及び溶媒分子がクラスターを形成して、ゲル化することを見出した。

2. 研究の目的

本研究の目的を以下に示す。

1. LDH ゲル構造の精密化と導電率との相関の解明

様々な条件で合成した層状複水酸化物の (Mg-Al LDH) の微細構造を、XAFS、NMR、ラマン分光法、X 線小角散乱法を用いて明らかにすると同時に構造と導電率の相関を明らかにする。

2. LDH ネットワーク構造とイオン導電機構の解明

LDH の濃度を変化させてゲルを合成し、精密化した構造から LDH 同士の相互作用を明らかにし、LDH ナノ粒子ネットワーク構造を解明する。更に導電性との相関から、ネットワーク間のイオン移動機構を推定する。

3. LDH ナノ粒子を用いた新規固体電解質の開発

得られた LDH ナノ粒子間イオン導電機構を利用した LDH ナノ粒子固体イオン導電体を設計する。LDH 単粒子は 0.1 Sm^{-1} という高い導電率を持つと報告されている。親水性ポリマー等の媒体に LDH ナノ粒子を分散させ、自己形成したネットワークを用いて粒界抵抗を低減することにより、優れた新規水酸化物イオン導電体を開発する。

3. 研究の方法

LDH ゲルの作成は既報の方法に従って行った。一価陽イオンとして Li を、二価陽イオンとして Mg、Zn、Ni を、三価イオンに Al を用いて、一価-三価または二価-三価イオンを含む LDH ゲルを合成した。一価、二価イオン塩化物と三価イオン塩化物を秤量し、acac を加えた超純水とエタノールの混合溶媒に溶解させた。この溶液を攪拌し、プロピレンオキドを加え 1 分間攪拌した後、室温で放置することで、LDH ゲルを作製した。

ゲル中に含まれる LDH の同定は、ゲルを乾燥させて得た粉体の XRD 測定により行った。LDH ゲルの構造評価は、多核 NMR、XAFS、ラマン分光法を用いて行い、粒子サイズは動的光散乱法、透過電子顕微鏡により行った。LDH ゲルの粘度は応力制御式レオメーターを用いて行った。

LDH ゲルの導電率は、ゲルをガイドに充填後、金板で挟んで測定を行った。

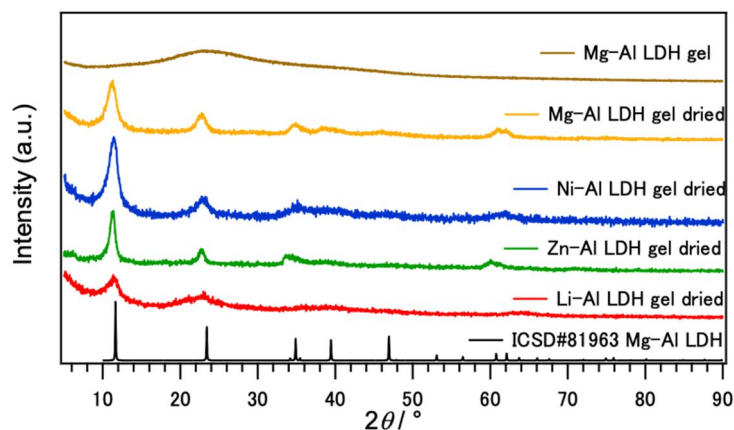


Fig. 1 XRD patterns for Mg-Al LDH gel and various dried LDH gels.

4. 研究成果

Mg-Al LDH ゲル及び乾燥後の各 LDH ゲルの XRD パターンを Fig. 1 に示す。ゲル状態では明確な

ピークが見られなかったのに対し、乾燥後はブロードな LDH 特有の回折ピークが観測されたことから、ゲルは LDH 微粒子で構成されていることが確認できる。動的な光散乱法で見積もった粒径は、Mg-Al, Ni-Al, Zn-Al LDH においてそれぞれ 9.7, 19.7, 260 nm と構成金属イオンにより粒子サイズが異なっており、この結果は TEM による観察結果と一致した。

AC-インピーダンス評価により、各種 LDH ゲルの導電率の測定を行った。イオン導電性のアレニウスプロットを Fig. 2 に示す。ゲルの導電率は LDH の種類に依存し、LDH 粒子の小さいものほど導電率が高い傾向を示した。ゲルの粘性が非常に高いことを考慮すると、水酸化物イオンはクラスター形成した LDH ナノ粒子間を移動していると推測される。

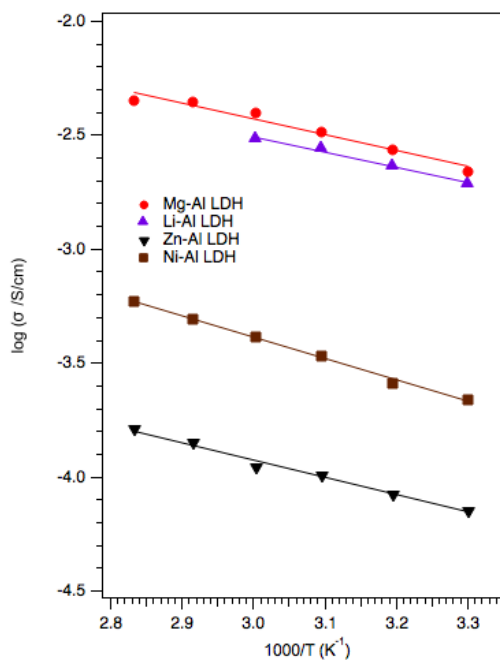


Fig. 2 Ionic conductivity for various LDH gels.

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 0件）

1. 著者名 Dedetemo Kimilita Patrick, Akira Karasawa, Noriyuki Sonoyama	4. 巻 169
2. 論文標題 Sodium Polyacrylate Hydrogel Electrolyte Hybridized with Layered Double Hydroxide for Solid-State NiCo/Zinc Battery	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 40559
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/1945-7111/ ac65b4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Patrick Dedetemo Kimilita, Yu Yoshimi, Noriyuki Sonoyama	4. 巻 169
2. 論文標題 Electrochemical Property of Solid-State MnO ₂ -Zn Battery with the Combination of Improved Cathode and Solid Electrolyte	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 80527
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/1945-7111/ ac89b7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Noriyuki Sonoyama, Shizuka Yamada, Tomoki Ota, Haruna Inagaki, Patrick K. Dedetemo and Satoshi Yoshida	4. 巻 56
2. 論文標題 Preparation of layered double hydroxide films using an electrodeposition and subsequent crystal growth method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Clay minerals	6. 最初と最後の頁 284-291
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1180/clm.2022.8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 N. Sonoyama, K. Ogata, G. Yamaguchi, K. Yamamoto
2. 発表標題 Structure and Ionic Conductivity for Layered Double Hydroxide Gel, July 28, 2022.
3. 学会等名 International Clay Conference 2022 (Istanbul, hybrid) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 N. Sonoyama , K. Ogata , G. Yamaguchi , K. Yamamoto,
2. 発表標題 Structure and Ionic Conductivity for Gel Material Containing Nano Size Layered Double Hydroxide
3. 学会等名 17th Asian Conference on Solid State Ionics (Nagoya, hybrid) September 13, 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 P. K. Dedetemo, Y. Yoshimi, N. Sonoyama
2. 発表標題 Electrochemical Property of Solid-State Manganese Oxide-Zinc Battery Using Fluoride-Ion-Doped MnO ₂ and Polyacrylamide Hybridized with Layered Double Hydroxide
3. 学会等名 17th Asian Conference on Solid State Ionics (Nagoya, hybrid) September 13, 2022. (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 園山範之, 緒方康平, 山本勝宏
2. 発表標題 層状複水酸化物を含むゲルの構造とイオン導電性
3. 学会等名 第65回 粘土科学討論会 (島根) 2022年9月7日
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 園山 範之、山口 弦希、糟谷啓仁
2. 発表標題 遷移金属添加に起因する層状複水酸化物のイオン導電率変化
3. 学会等名 第48回固体イオニクス討論会 (仙台), 2022年12月6日
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 園山 範之、Patrick K. Dedetemo
2. 発表標題 正極と電解質の特性改善を施した二酸化マンガン-亜鉛準固体電池の電池特性評価
3. 学会等名 第63回 電池討論会 (福岡) 2022年11月9日
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉見悠・緒方康平・Dedetemo Kimilita Patrick・園山範之
2. 発表標題 構造安定性の向上を目指したMg-Al系層状複水酸化物ゲルの合成と電気化学特性評価
3. 学会等名 第52回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2021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
研究 分 担 者	山本 勝宏 (Katsuhiko Yamamoto) (30314082)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授 (13903)	

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
---------	---------