

整理番号	H - J -	報告者氏名	樽谷 直紀
------	---------	-------	-------

研究課題名

異種ナノコロイドを用いたヘテロ凝集構造導入によるレドックスキャパシタ材料の機能性向上

<代表研究者> 機関名： 法政大学 職名：助教 氏名：樽谷直紀

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

クリーンエネルギーの利用が進められている近年において、蓄エネルギーデバイスの一つであるハイブリッドキャパシタの性能向上が求められている。ハイブリッドキャパシタは電気二重層キャパシタの一方にバッテリー型材料を採用したデバイスであり、本研究では特に Ni を主とする層状水酸化物(Layered Nickel Hydroxide, LNH)バッテリーに着目した。LNH は、板状の異方的な粒子を形成しやすく、密に凝集するために液体・イオンの拡散が遅く、エネルギー蓄積・放出過程である電気化学反応の進行が妨げられる。また、LNH は電気伝導度が低いために、電気化学的に活性なサイトは電極近傍に限られる。これらの改善を目指した研究について、以下の2点を主として報告する。

1. メソポーラス構造の導入

メソポーラス構造とは、材料中に2-50 nm の細孔構造を指す。このサイズ領域の細孔は優れた物質輸送特性と大きな比表面積を両立することから、固液界面を利用する応用に最適な微細構造である。従来、LNH は粗大な粒子を形成するためにメソ領域の構造制御は困難であった。本研究では、微細な結晶の作製を目指し、結晶形成時の過飽和度に着目した。均一核生成反応を高い過飽和状態で誘起することで、直径5 nm 以下のLNH コロイド粒子(ナノコロイド) が得られることを明らかにした。得られたナノコロイドを構造ユニットとして、鋳型であるブロック共重合体とともに自己組織化させることで、規則的なメソ構造を得た。様々なサイズのナノコロイドを作製・自己組織化させることで、ブロック共重合体とナノコロイドのサイズ比がメソ構造の規則性に大きな影響を与えることを見出し、メソポーラス LNH 材料の作製における重要なファクターを明らかにした。

2. 異種ナノコロイドの合成およびヘテロ凝集構造の導入

LNH への異種金属元素の添加は、電気伝導度向上の有効な手法の一つとして知られるが、添加可能な元素はイオン半径や価数に制限があり、化学量論組成に縛られる。対して本研究ではナノコロイドの大きな比表面積を活用し、異種ナノコロイドの凝集構造を構築することで疑似的な金属元素添加効果の発現をめざした。1. で得られた知見を基に Co 水酸化物ナノコロイドを作製し、LNH ナノコロイドとともに混合乾燥させ、ヘテロ凝集構造を有する材料を作製した。ヘテロ凝集構造体は、従来の元素添加試料と遜色のないバッテリー性能を示した。種々のナノコロイドからなるヘテロ凝集体を作製することで、既存材料には見られない特長を持った材料の作製が期待される。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【口頭発表】

1. N. Tarutani, Y. Tokudome, M. Jobbagy, G. J. A. A. Soler-Illia, M. Takahashi, “Synthesis of ordered mesoporous layered nickel hydroxide films by nano-building block approach toward enhanced functionalities”, JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy (2017, Kyoto)
2. 樽谷直紀, 徳留靖明, Matias Jobbagy, Galo J. A. A. Soler-Illia, 高橋雅英, “規則的メソ構造を有する層状金属水酸化物材料の合成”, 第56回セラミックス基礎科学討論会 (2018, 東京)
3. 樽谷直紀, 佐藤莉緒菜, 徳留靖明, 高橋雅英, 石垣隆正, “水酸化物ナノクラスターを用いたメソ構造体の作製”, 無機マテリアル学会 第136回講演会 (2018, 東京)
4. N. Tarutani, Y. Tokudome, M. Jobbagy, G. J. A. A. Soler-Illia, M. Takahashi, T. Ishigaki, “Hydroxide-based hybrid nano-building blocks: synthesis, design, and assembly toward functional materials”, The 3rd International Conference on Nanomaterials for Health, Energy and the Environment (2018, Sunshine Coast)
5. 樽谷直紀, 徳留靖明, 高橋雅英, 石垣隆正, “微細な層状水酸化物を利用したメソ・マクロ構造体の設計”, 第62回粘土科学討論会 (2018, 東京)

【ポスター発表】

1. 樽谷直紀, 徳留靖明, 高橋雅英, 石垣隆正, “エアロゾル法による結晶性水酸化物メソポーラス球の作製”, 日本ゾルゲル学会第16回討論会 (2018, 大阪)

【学術誌】

1. N. Tarutani, Y. Tokudome, M. Jobbágy, G. J. A. A. Soler-Illia, M. Takahashi, “Mesoporous Microspheres of Nickel-Based Layered Hydroxides by Aerosol-Assisted Self-Assembly Using Crystalline Nano-Building Blocks”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2018, DOI: 10.1007/s10971-018-4810-z
2. N. Tarutani, Y. Tokudome, M. Jobbágy, G. J. A. A. Soler-Illia, Q. Tang, M. Mueller, M. Takahashi, “Highly Ordered Mesoporous Hydroxide Thin Films through Self-Assembly of Size-Tailored Nano-Building Blocks: A Theoretical-Experimental Approach”, *Chem. Mater.*, 2018, DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b03082

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

【目的】

再利用可能な蓄エネルギーデバイスの一つである電気二重層キャパシタは、優れたサイクル特性と高いパワー密度 (W/kg) が特長であり、ポータブル機器から電気自動車、送電網まで広く応用が検討されている。一方で、利用可能な電位窓が狭いために、エネルギー密度 (Wh/kg) が低い問題があった。近年、バッテリー型材料を、電気二重層キャパシタの一方の電極として採用したハイブリッドキャパシタが開発された(図 1)。異種の材料を組み合わせることで、利用可能な電位窓を広げ、高いパワー密度を保持したままにエネルギー密度を高めることが可能である。

種々のバッテリー型材料の中でも、Ni を主とする層状金属水酸化物(Layered Nickel Hydroxide, LNH)は高い理論容量、安定性、低コスト、環境低負荷といった性質から利用が進められており、優れたハイブリッドキャパシタの開発に向けた LNH バッテリーの性能向上が図られている。LNH バッテリーの課題は電気化学的に活性なサイトが電極近傍付近に限られることであり、1. 材料内部へのイオン・液体拡散が遅いこと、2. LNH 自体の電気伝導性が低いことが要因である。

本研究ではシングル nm スケールのコロイド粒子 (ナノコロイド) を研究対象とし、その大きさや化学組成、界面、凝集形態を制御することで、優れた物質拡散と高い電気伝導性を同時に獲得した LNH 材料の開発を目指す。

【経過・結果・考察】

1-1. LNH ナノコロイドの作製

材料中に 2-50 nm の細孔構造を有するメソポーラス材料は、優れた物質輸送特性と大きな比表面積を両立することから、固液界面を利用する電気化学応用に最適な微細構造のひとつである。メソポーラス構造作製のためには、10 nm を下回る微細な結晶が必要

である。しかし、LNH は一般にマイクロメートルスケールの粗大な結晶を形成するため、メソポーラス構造の構築は困難であった。本研究では微細結晶作製をめざし、溶液アルカリ化剤として典型的に用いられてきた水酸化ナトリウムや尿素に代わって、エポキシドを用いた。図 2 に示した反応により溶液のアルカリ化が進行するが、反応の均一性、迅速性から高い過飽和状態を誘起することができ、微細な結晶形成が期待される。実際に、エポキシドを用いて作製した LNH 粒子は 1 次粒子径が 5 nm 程度であった(図 3)。一方で、凝集が顕著であり、数十 nm を超える粗大な 2 次粒子を形成した。一般に微細な粒子は高い表面エネルギーのために、非常に凝集しやすい。続く研究においては、粒子表面の保護による凝集抑制を試みた。

添加するアクリル酸の量と形成された粒子の大きさの関係を図 4(a)に示した。ここで粒子径(D_{NBB})は反応溶液の小角 X 線散乱(SAXS)パターンより推定しており、溶液中で分散している粒子の大きさである。アクリル酸を添加することで D_{NBB} が 30 nm 程度から 2 nm 程度まで小さくなることが明らかとなった。より詳細な検討から、合成した試料の 1 次粒子径はアクリル酸添加量によらずほとんど

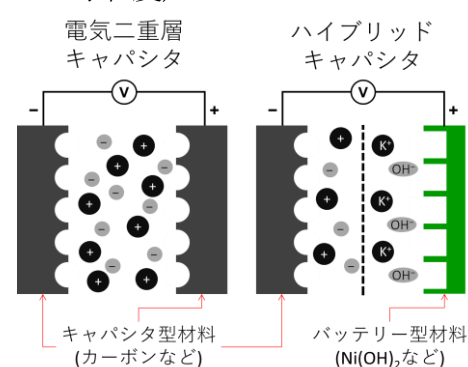


図1 電気二重層キャパシタおよびハイブリッドキャパシタの模式図

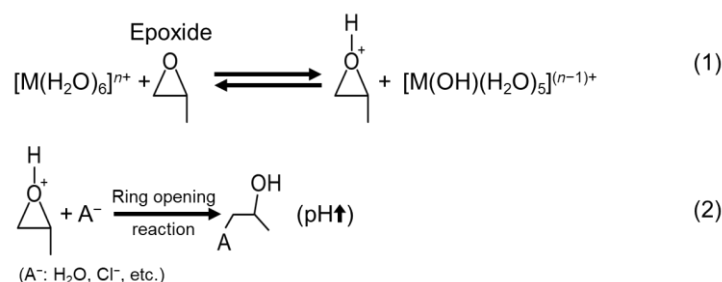


図2 エポキシドによる溶液アルカリ化反応過程

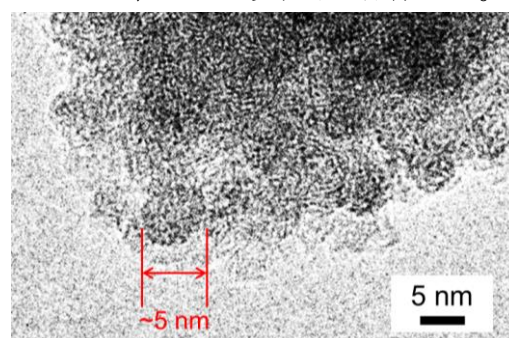


図3 エポキシドを用いて合成したLNHの透過電子顕微鏡(TEM)像

一定であり、凝集状態が変化することで D_{NBB} に違いが生じることが判明した。すなわち、微細粒子の形成はエポキシドを用いた合成法によるものであり、アクリル酸は形成後の微細粒子の凝集を支配する。アクリル酸を一定以上添加すると凝集することなく粒子が得られた。図 4(b) に示したように、LNH 粒子の形成・成長は 30 分程度の間でゆるやかに進行しており、反応時間を調整することで任意のサイズの粒子が得られる。粒子は乾燥後にも分散状態を維持しており(図 4(c))、アクリル酸の凝集抑制作用は大きいと推察する。

1-2. 自己組織化を利用した規則的メソ構造体形成

LNH コロイドを用いてメソ構造体の作製を試みた。メソポーラス構造の作製には鋳型を用いる手法が一般的であり、中でもブロック共重合体はナノ相分離により規則的な構造を形成することから、鋳型として広く用いられている。本研究においてはポリエチレン-ポリプロピレン-ポリエチレンのトリブロック共重合体(F127)を用いた。出発溶液に F127 を添加して LNH コロイドを合成し、得られた溶液を基板上に塗布した。溶媒の蒸発による濃縮によって F127 はミセルを形成

し、LNH は F127 のミセル間に配置されてコンポジット薄膜が得られる。図 5(a) は、1-1. で得られた様々なサイズの LNH コロイドを用いて作製した薄膜試料の SAXS パターンである。 $D_{\text{NBB}} < 2.1 \text{ nm}$ のナノコロイドを用いた場合、薄膜試料は複数のピークを示しており、材料中に規則的なメソ構造が導入されていると示唆された。熱処理による鋳型除去後の試料には規則的な細孔が導入されており(図 5(b))、他の測定結果とあわせて検討すると 6.5 nm の細孔が 14 nm の周期で体心立方構造に規則配列していることが明らかとなった。一方で、用いるナノコロイドの径が大きくなるにしたがって SAXS パターン中のピークの幅は広がっていき、次第に消失した。これは、ミセルに対して大きすぎるナノコロイドは規則的なメソ構造の形成を阻害することを示している。

LNH 粒子とブロック共重合体の自己組織化過程を、粗視化モデルによりシミュレートした結果を図 5(c) に示した。様々な径の粒子においても同様の

シミュレーションを行い、 $D_{\text{NBB}} = 0.74 \text{ nm}$ の粒子を用いて作製した薄膜試料の TEM 像、シミュレーション像(赤: LNH 粒子、青: ブロック共重合体、緑: 界面)

る F127 ミセルの直径の 4 分の 1 を超えて大きくなると、メソスケールの規則性が著しく損なわれることが明らかとなった。この「サイズ」と「メソ構造の規則性」についての結果は過去の研究報告例を含めても矛盾がなく、本研究で見出した粒子径とミセル径の相関性は、高い一般性があると結論する。

2-1. 異種ナノコロイドの合成とメソポーラス構造の導入

出発溶液中の Ni^{2+} の一部を Co^{2+} で置換し、1-1. と同様の手順でナノコロイドの作製を試みた。反応溶液中で形成された粒子の大きさの経時変化を図 6 に示した。Co の置換比率に関わらず、2 nm

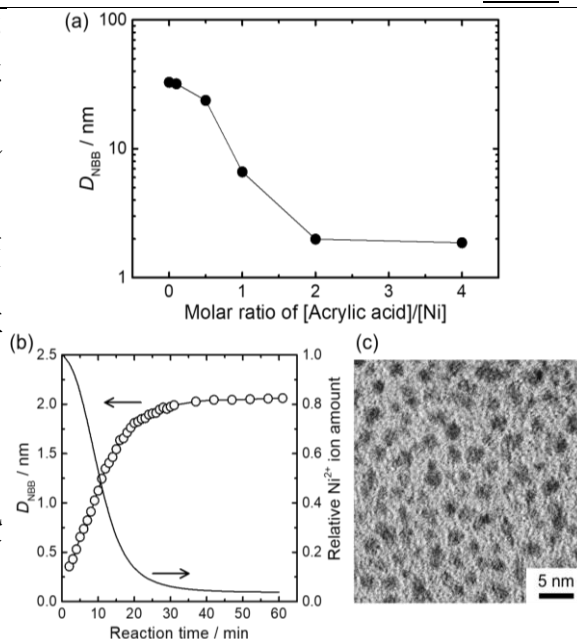


図 4 (a) アクリル酸の添加量を変化させて合成した粒子の直径 (D_{NBB}) (反応時間 30 min), (b) アクリル酸 $\text{Ni} = 2.0$ の溶液中における形成粒子径および Ni イオン量の経時変化, (c) アクリル酸 $\text{Ni} = 2.0$ の溶液中で形成した LNH コロイドの TEM 像 (反応時間 60 min)

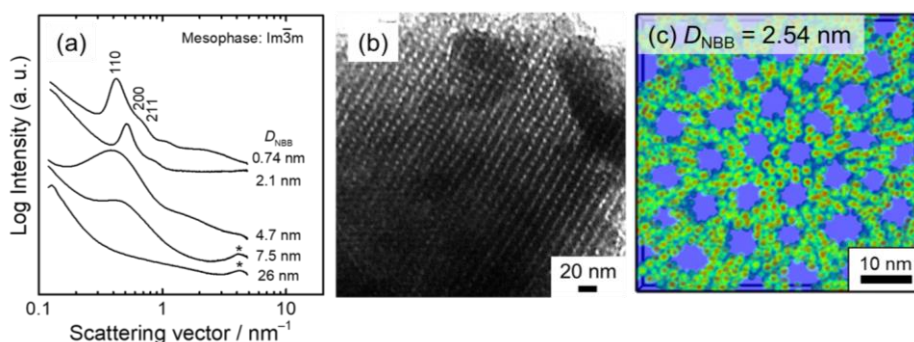


図 5 (a) 様々なサイズの LNH 粒子を用いて作製した薄膜試料の SAXS パターン, (b) $D_{\text{NBB}} = 0.74 \text{ nm}$ の粒子を用いて作製した薄膜試料の TEM 像, (c) 粗視化モデルによるシミュレーション像(赤: LNH 粒子、青: ブロック共重合体、緑: 界面)

程度の微細な結晶が得られ、合成後も安定に分散していた。この結果より、エポキシドを用いた水酸化物合成は組成汎用性の高い手法であることが示された。得られた各種ナノコロイドをブロック共重合体とともに基板に塗布し乾燥させた後、鋳型を取り除いた。図7は薄膜試料のSEM像である。いずれの試料にもメソ細孔が観察された一方で、Coの比率が大きくなるにしたがって、メソ細孔は乱れている。X線回折測定の結果、Coの比率が大きくなると最終生成物は酸化物がリッチになることが明らかとなった。試料作製中の熱処理工程において水酸化コバルトが酸化され収縮したために、多数のクラックが生じメソ構造が大きく変化すると推察される。

2-2. ヘテロ凝集構造の構築と電気化学特性の調査

2-1. より、メソポーラス構造を導入する際の熱処理過程が、

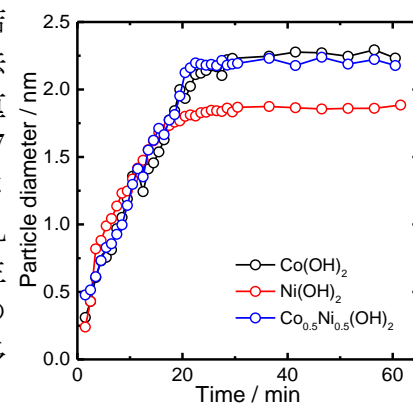


図6 アクリル酸/金属イオン=2.0の溶液中における形成粒子径の経時変化 (黒: Co, 赤: Ni, 青: Co:Ni=1:1)

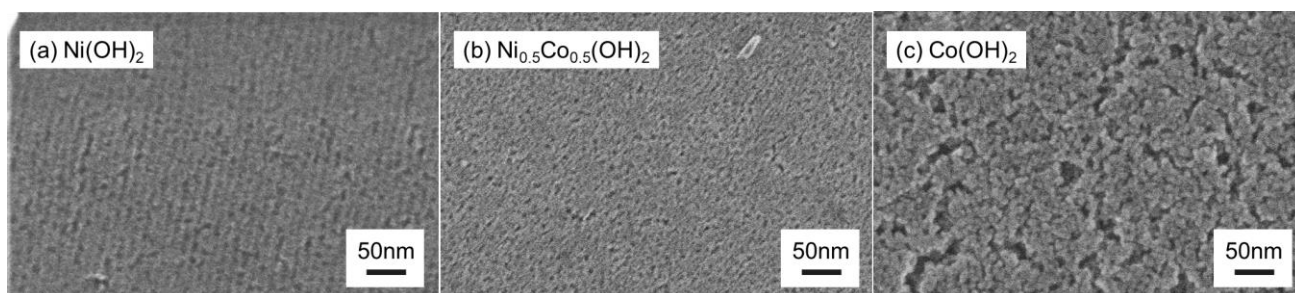
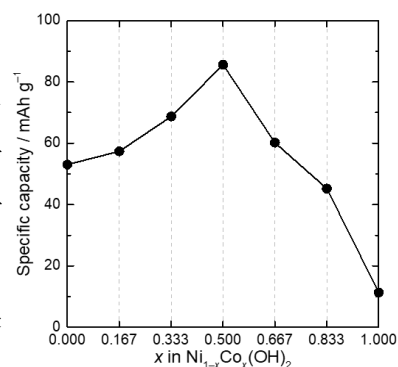
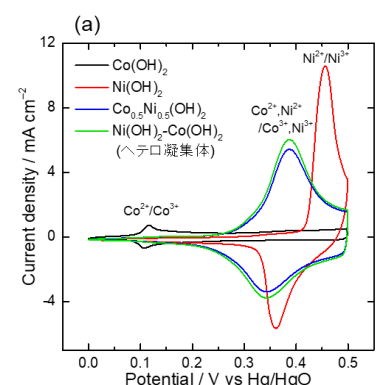


図7 (a)Ni(OH)₂, (b)Ni_{0.5}Co_{0.5}(OH)₂, (c)Co(OH)₂ 薄膜の走査型電子顕微鏡(SEM)鏡

試料間のメソ構造に大きな差異を生じさせる。メソ構造の変化は物質拡散に大きな影響を与えると想定されることから、本段階においてはメソポーラス構造を導入しない試料を評価した。2-1. の手法にしたがい、Ni(OH)₂、Co(OH)₂をそれぞれ作製し、混合乾燥させてヘテロ凝集構造を導入した(試料名: Ni(OH)₂-Co(OH)₂)。比較として典型的なCo添加LNH材料であるNi_{0.5}Co_{0.5}(OH)₂ナノコロイドを調整した。図8(a)は各試料のサイクリックボルタモグラムである。Ni(OH)₂、Co(OH)₂はそれぞれに特徴的な酸化還元ピークを示した。Ni_{0.5}Co_{0.5}(OH)₂は酸化還元ピークが両者の間に位置しており、またピーク幅は広い。この傾向は既に報告されており、電気化学反応中にNiとCoからなる複合相を形成していることを示唆している。ヘテロ凝集構造を導入したNi(OH)₂-Co(OH)₂はNi_{0.5}Co_{0.5}(OH)₂と類似した曲線を示し、ナノコロイド同士を混合することで元素添加と同等の効果が得られることが明らかとなった。また混合比率を変化させた場合、バッテリー容量が顕著に増減し、NiとCoの比率が1:1となる組成において最も高いバッテリー容量を示した(図8(b))。



以上のように、本研究ではLNH形成時の過飽和度に着目した作製手法を展開し、オリゴマースケールから30 nm程度まで種々のサイズのLNH粒子を合成するに至った。メソポーラス構造の導入においては、鋳型ミセルに対するナノコロイドの大きさの重要性を実験的・計算的に導き、ナノコロイドを用いたメソポーラス材料作製の一般的な指針を与えた。異種ナノコロイドのヘテロ凝集構造導入は、バッテリー性能を顕著に左右することを明らかにした。現在は最適な混合組成を有するメソポーラス材料の作製手法確立に取り組んでおり、より高い性能のバッテリー作製をめざしている。

図8 ヘテロ凝集体の(a)サイクリックボルタモグラム曲線、および(b)バッテリー容量の組成依存性