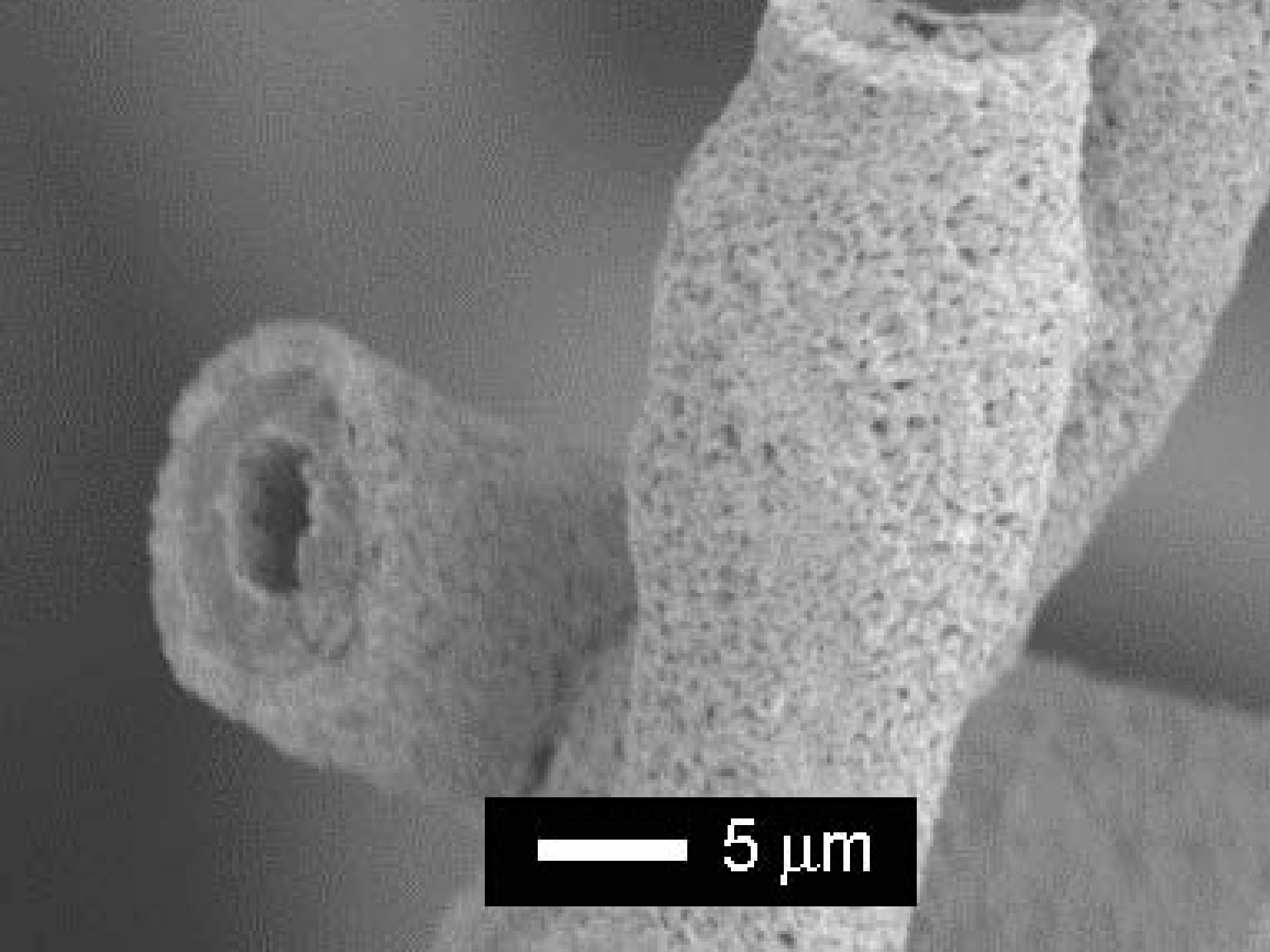


鑄型繊維を用いた極細金属あるいは
金属酸化物チューブの調製と
その電力貯蔵デバイスへの応用

山口大学大学院医学系研究科
(工学系)

堤 宏守

2012年1月23日(東京)



5 μm

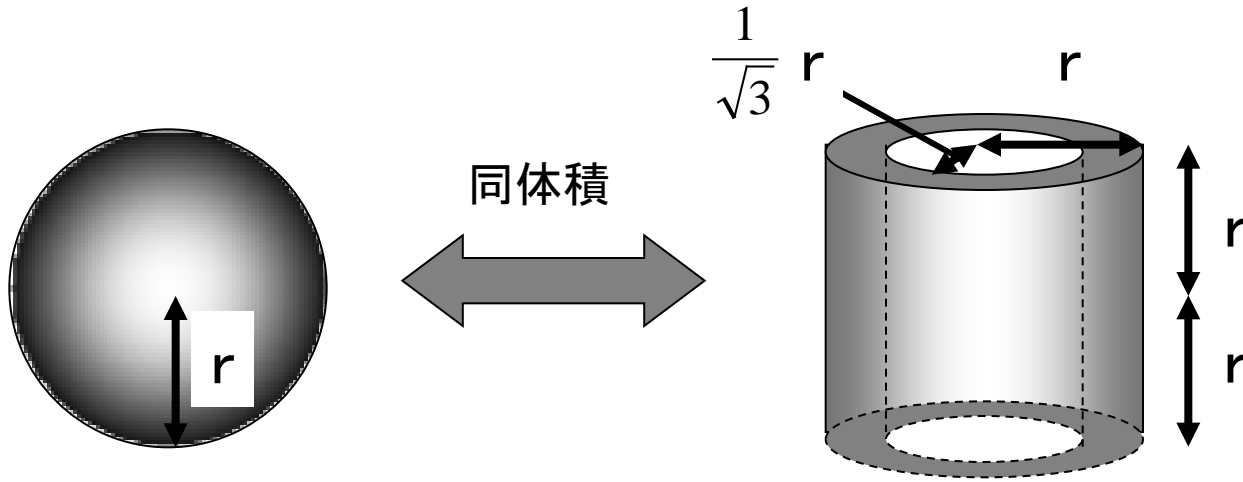
講演内容

1. 極細チューブの特徴とその調製方法
2. 極細鋳型繊維を用いた極細金属化合物チューブの調製
 - ニッケルの場合
 - 銅の場合
3. 極細酸化ニッケルチューブの応用について
 - 電力貯蔵用デバイス用電極への応用
4. まとめ

講演内容

1. 極細チューブの特徴とその調製方法
2. 極細鋳型繊維を用いた極細金属化合物チューブの調製
 - ニッケルの場合
 - 銅の場合
3. 極細酸化ニッケルチューブの応用について
 - 電力貯蔵用デバイス用電極への応用
4. まとめ

なぜ、我々はチューブ構造に注目するのか？



表面積: $4\pi r^2$

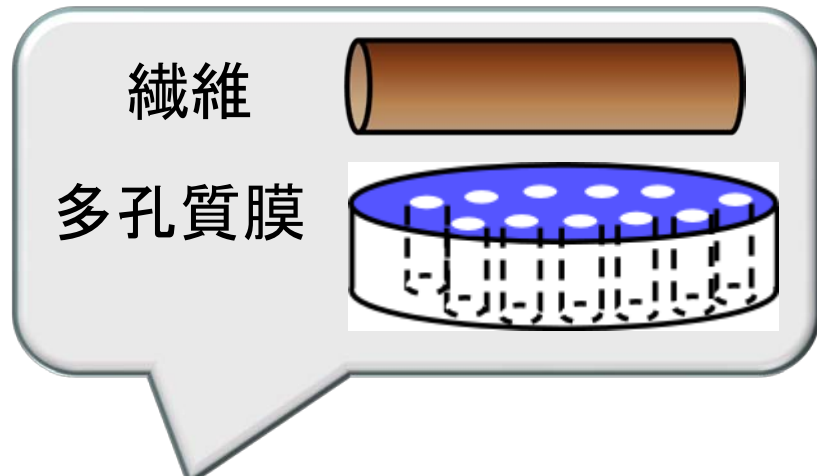
約1.9倍

表面積:

$$2\pi r \times 2r + \left(2 \times \frac{1}{\sqrt{3}}r\right) \pi \times 2r + \left\{ \pi r^2 - \pi \left(\frac{1}{\sqrt{3}}r\right)^2 \right\} \times 2$$
$$= 4\pi r^2 + \frac{4}{\sqrt{3}}\pi r^2 + \frac{4}{3}\pi r^2 \approx 7.64\pi r^2$$

同体積の球とチューブの表面積比較

極細チューブの調製方法



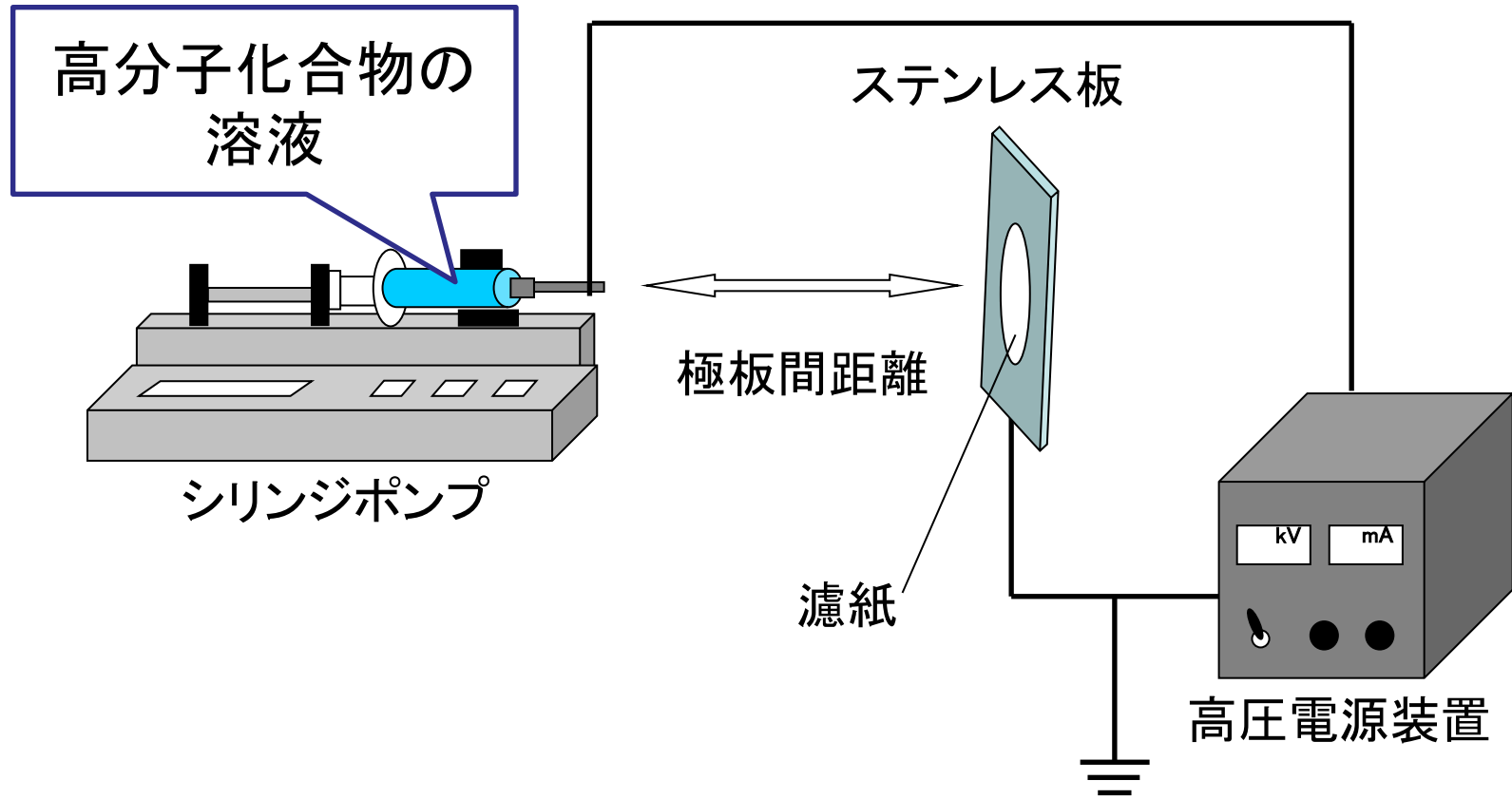
熱分解
溶媒抽出
溶解処理

$$\left(\text{鋳型} + \text{皮膜} \right) - \text{鋳型} = \text{チューブ}$$

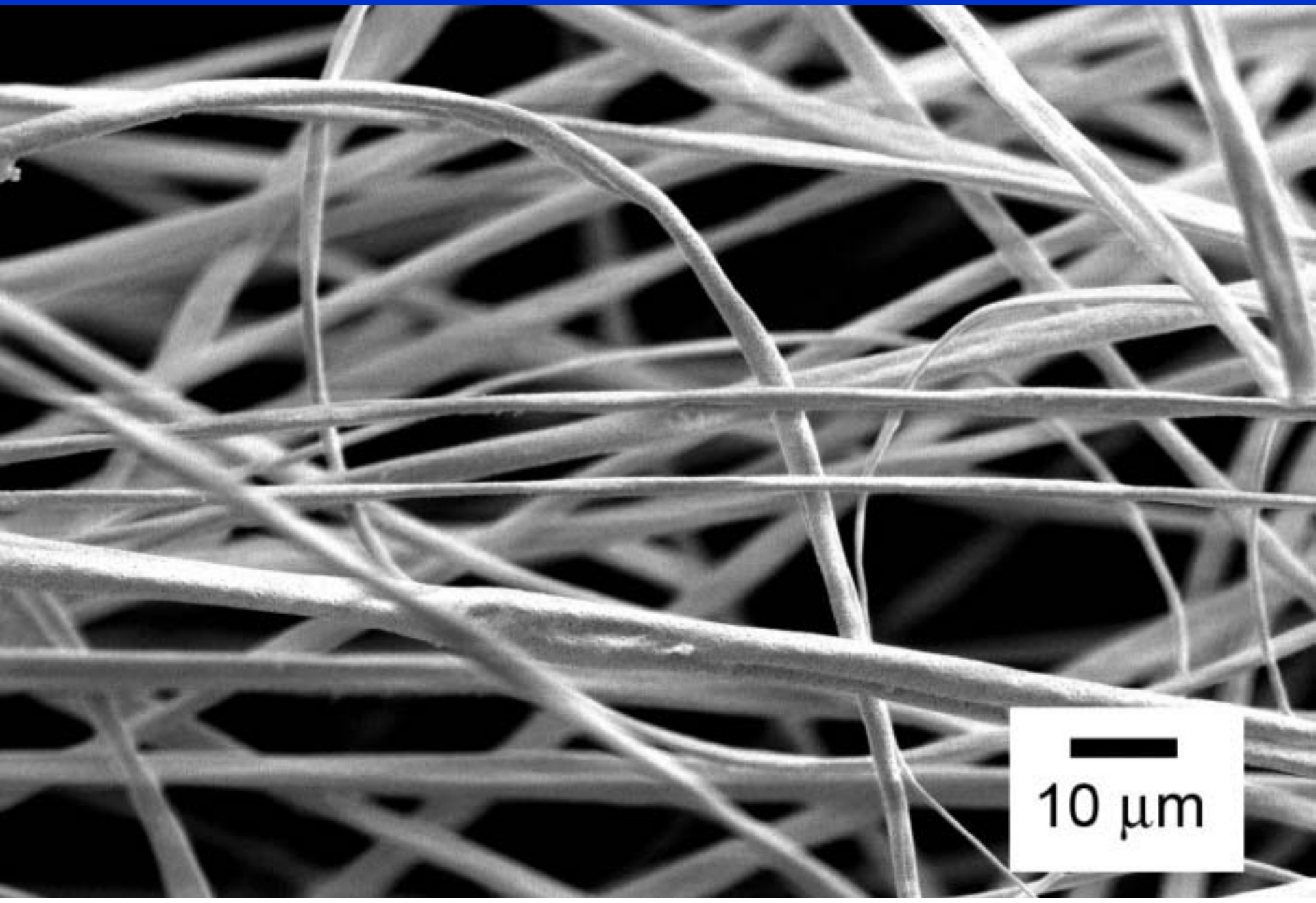
無電解めっき
電解めっき
蒸着
原子層析出法

チューブの大きさ
鋳型のサイズに依存
被膜厚さに依存

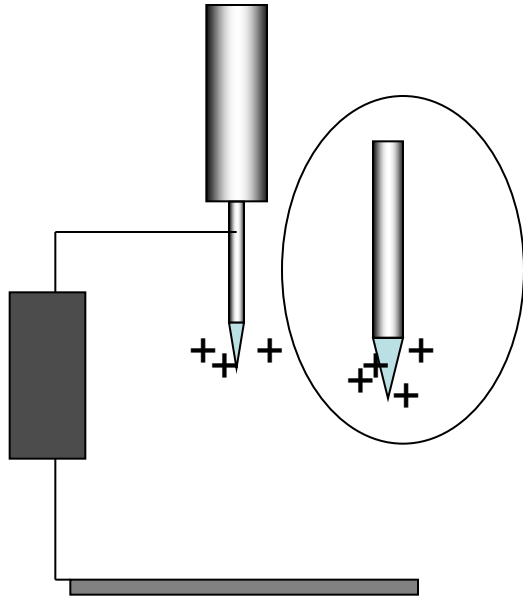
電界紡糸法



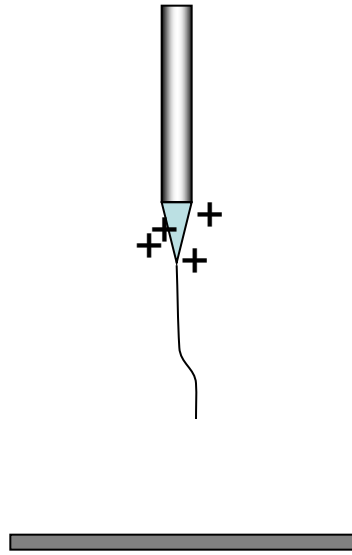
電界紡糸法により調製される極細繊維



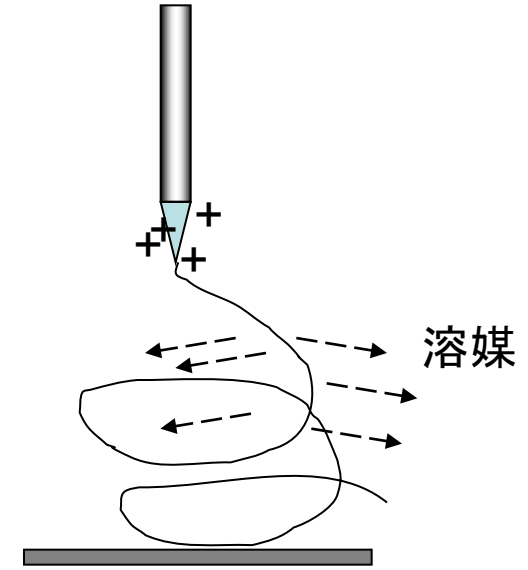
電界紡糸の機構



注射針と金属基板(ステンレス板など)の間に電圧を印加すると、液滴表面に電荷が集まり、互いに反発して、円錐状になる。



電荷の反発力が表面張力を超えると、液は先端から金属基板に向かって噴出する。

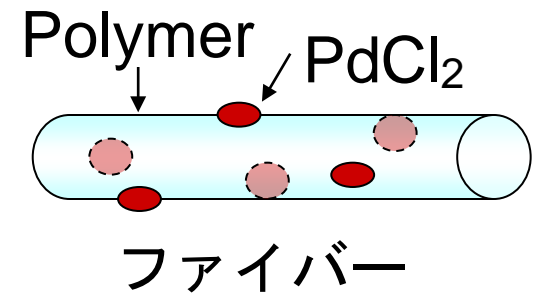


液流が細くなると表面電荷密度が大きくなり、さらに細くなり、引き伸ばされ、比表面積がますます大きくなり、溶媒が飛び出し、繊維が紡糸される。

本研究の概要

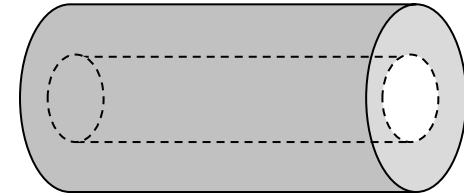
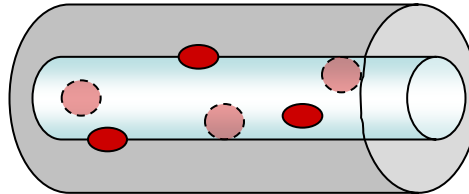
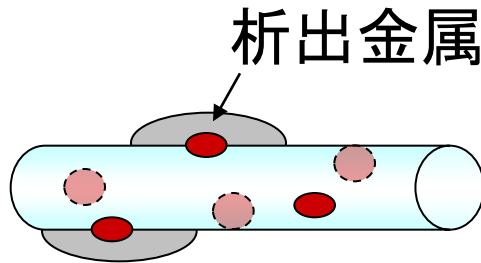
Polymer
+
塩化パラジウム
(PdCl₂)

電界紡糸



熱処理
抽出処理

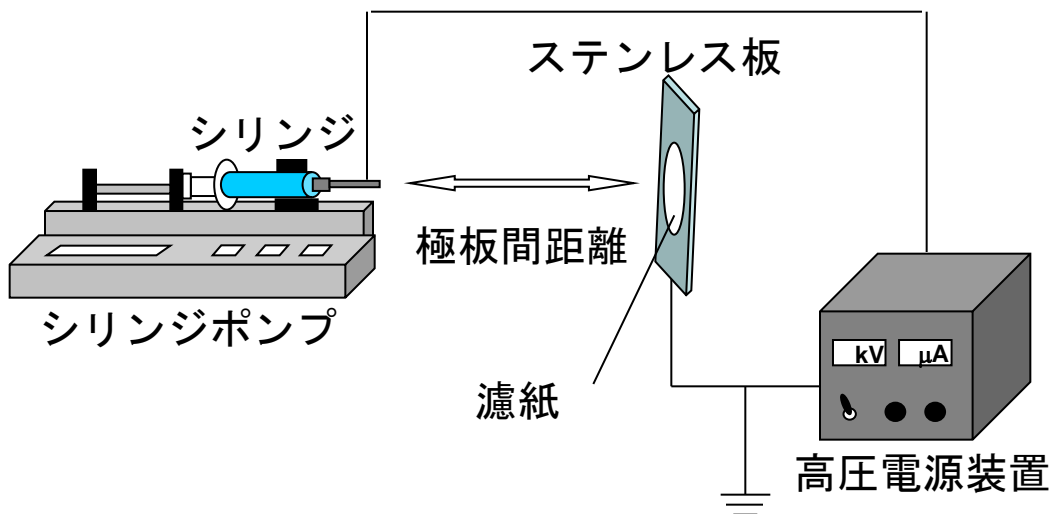
析出金属



Polymer

この方法により金属あるいは金属酸化物極細チューブ
を
作製し、その形状や特性について評価を実施

電界紡糸法による鋳型繊維の調製



PMMA^a 7 wt.%
PdCl₂ 9.4 × 10⁻⁴ wt.%
chloroform

PVDF-HFP^b 12 wt.%
PdCl₂ 1.1 × 10⁻³ wt.%
acetone/DMF^c(v/v=70/30)

印加電圧 (kV) 12.0

送液速度 (ml/ h) 1.00

極板間距離 (cm) 12

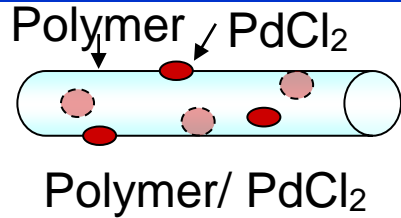
印加電圧 (kV) 12.0

送液速度 (ml/ h) 0.75

極板間距離 (cm) 12

^a Poly(methyl methacrylate), ^b poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), ^c *N,N*-dimethylformamide

無電解ニッケルめっき処理



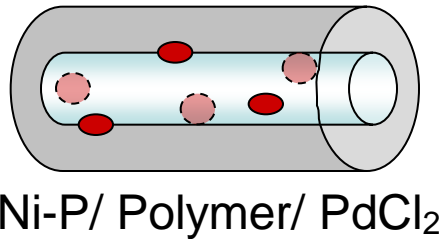
PMMA/ PdCl₂

PVDF-HFP/ PdCl₂

無電解ニッケル
めっき

30 min

10 min

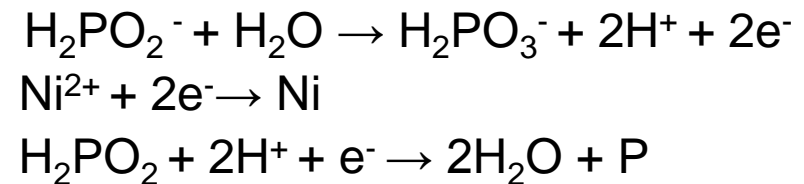


Ni-P/ PMMA/ PdCl₂

Ni-P/ PVDF-HFP/ PdCl₂

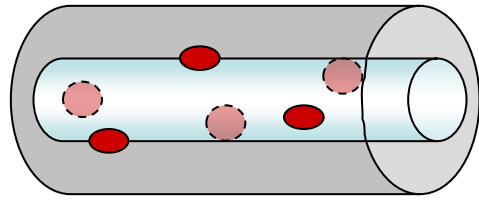
無電解ニッケルめっき浴組成

Chemicals	Concentration (mol/ l)
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.11
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	0.05
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.22
CH ₃ COONH ₄	0.32
H ₂ NCH ₂ COOH	0.13

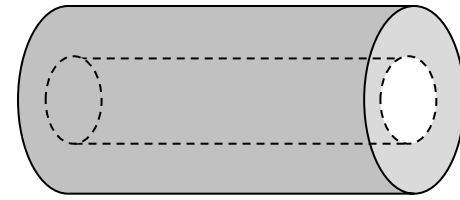


pH 6, Bath temperature 60 °C

加熱処理により鋳型繊維の除去



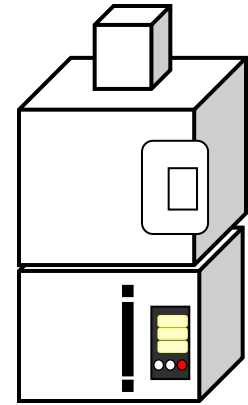
Ni-P修飾



NiOチューブ

Ni-P/ PMMA/ PdCl₂

Ni-P/ PVDF-HFP/ PdCl₂



マッフル炉

NiO/ PMMA/ PdCl₂

NiO/ PVDF-HFP/ PdCl₂



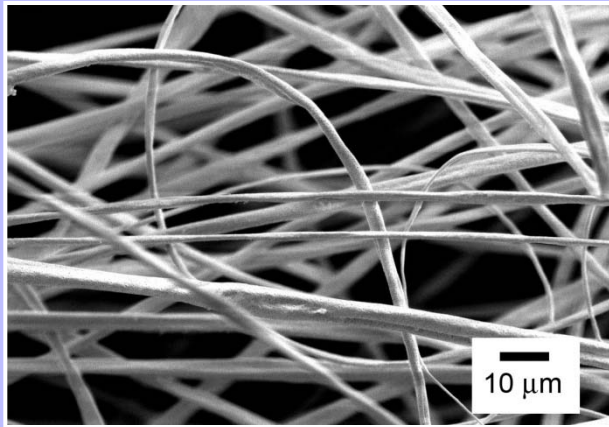
400°C 2 h

昇温速度

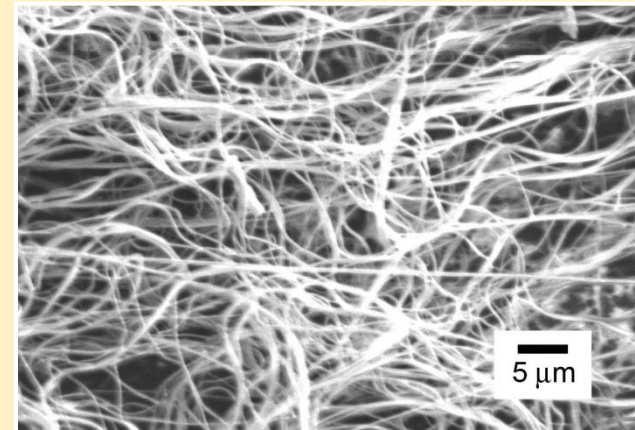
10°C/min



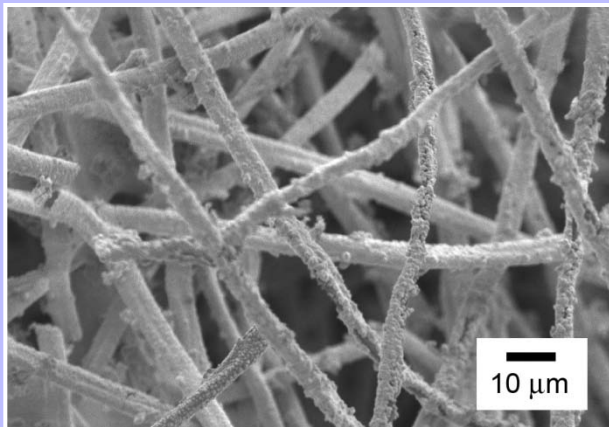
鑄型纖維・めっき処理鑄型纖維



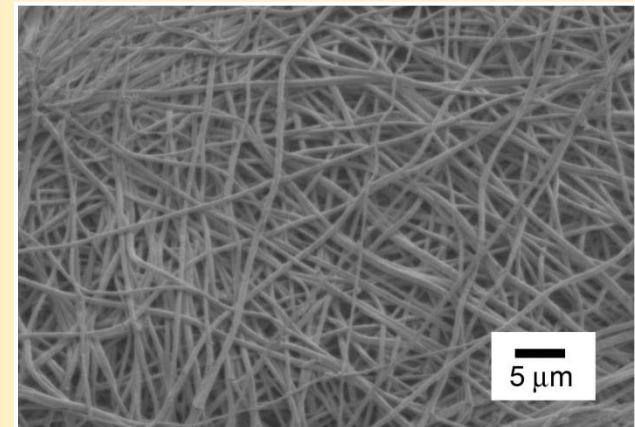
PMMA/ PdCl₂
平均直径 1.7 μm



PVDF-HFP/ PdCl₂
平均直径 0.3 μm

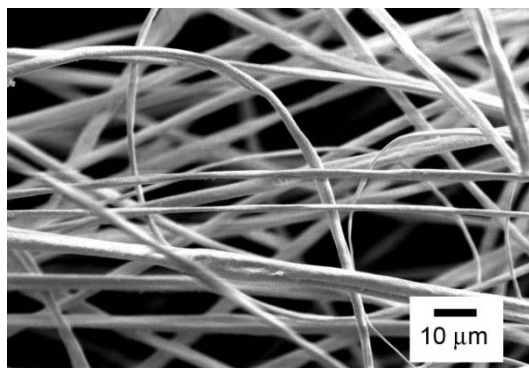


Ni-P/ PMMA/ PdCl₂
平均直径 4.9 μm



Ni-P/ PVDF-HFP/ PdCl₂
平均直径 0.4 μm

無電解めっきを可能にしているプロセス

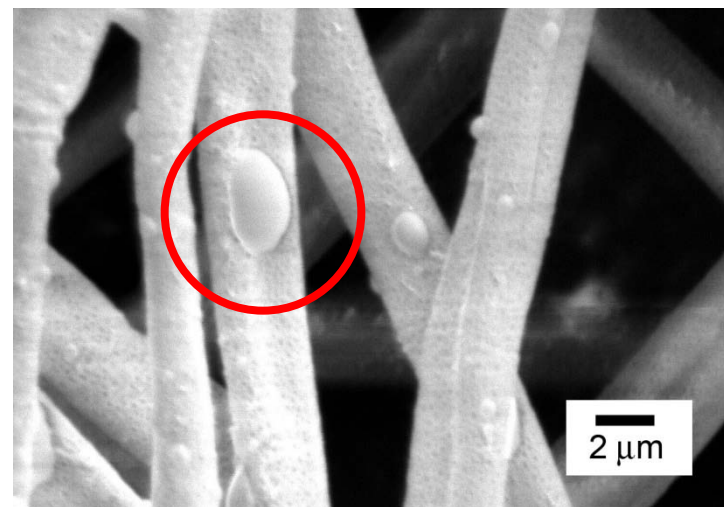
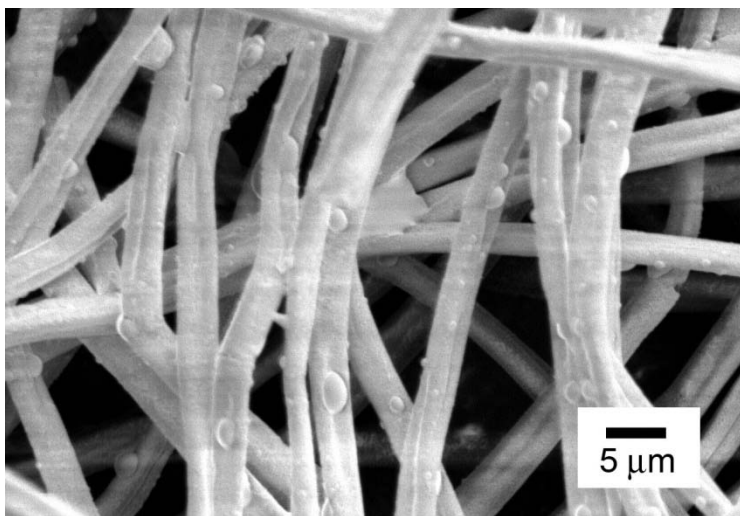


PMMA/ PdCl₂
平均直径 1.7 μm

還元処理



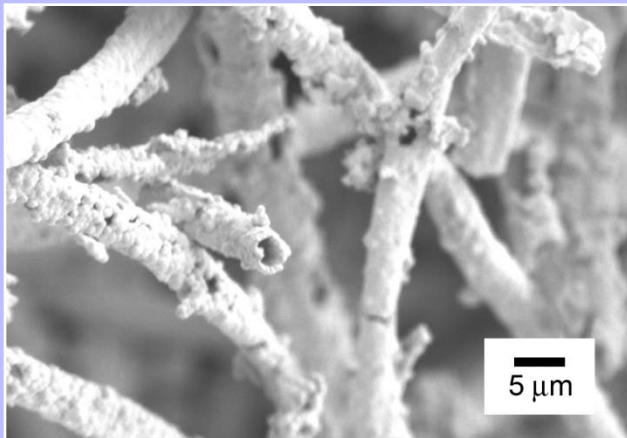
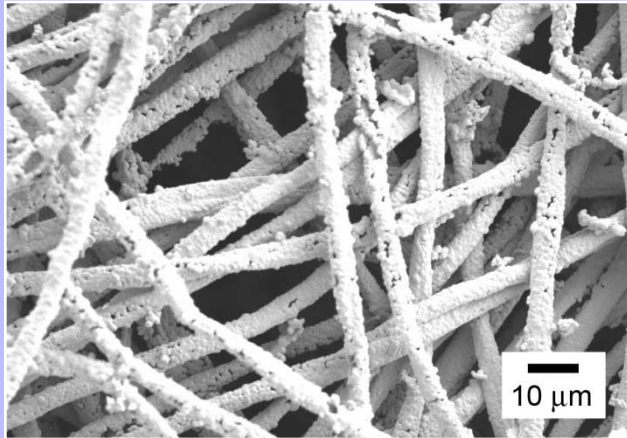
0.2 M ホスフィン酸ナトリウム水溶液
60°C, 5 min



ファイバー表面にPd粒子が生成することを確認

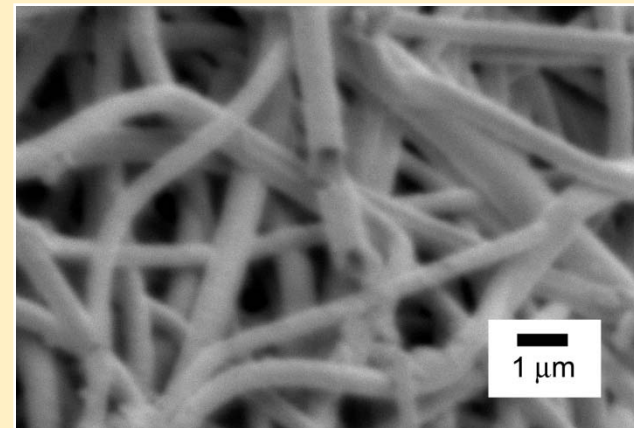
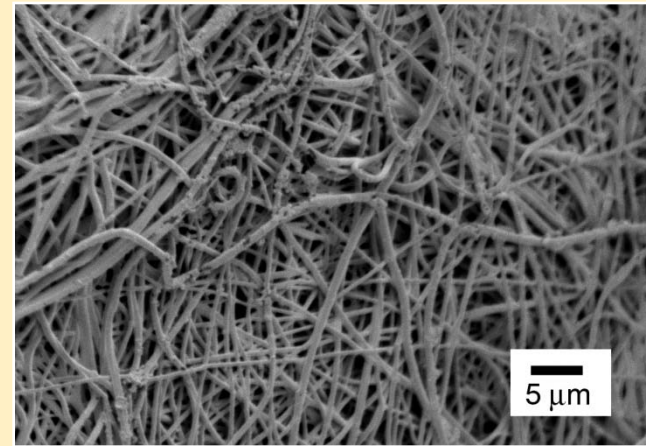
熱処理後の試料

NiO/ PMMA/ PdCl₂



平均直径 4.7 μm (内径 2.5 μm)

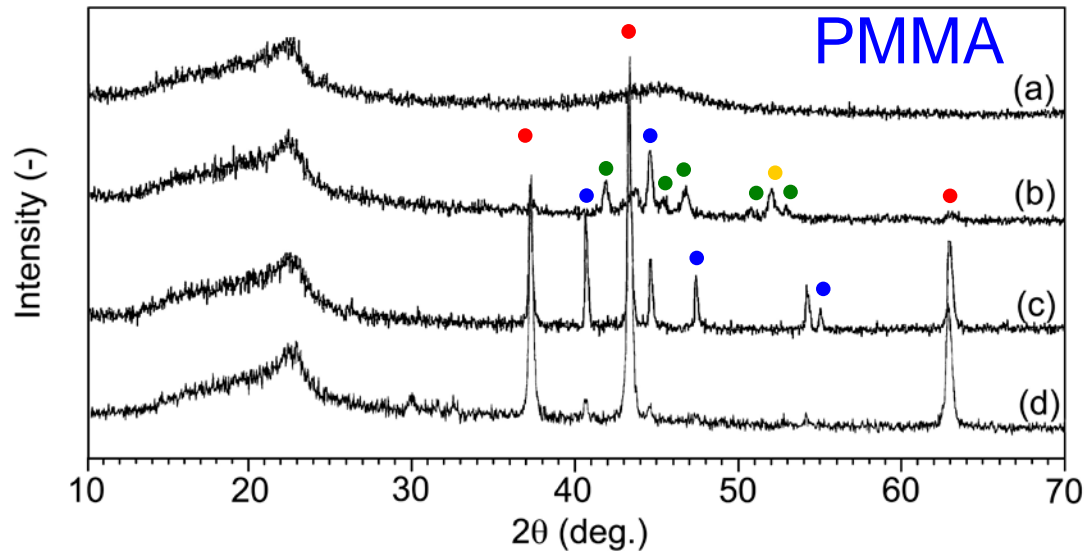
NiO/ PVDF-HFP/ PdCl₂



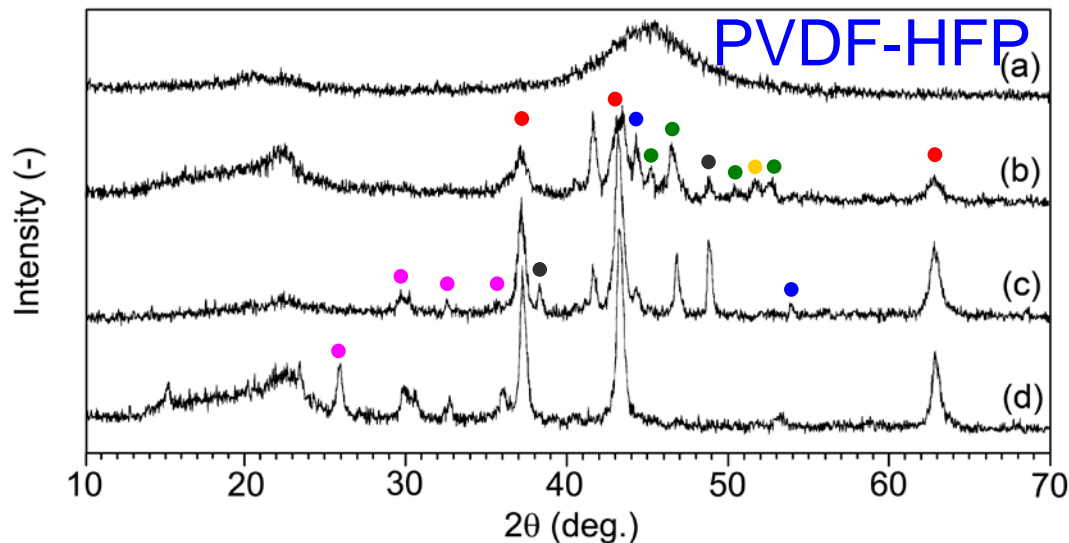
平均直径 0.6 μm (内径 0.3 μm)

各試料のXRD測定結果

- NiO
- Ni₂P
- Ni₃P
- Ni
- Ni₁₂P₅
- Ni₃(PO₄)₂



(a) Ni-P/ PMMA/ PdCl₂, (b) heat treatment at 400°C for 2 h, (c) 550°C, 2 h, (d) 650°C, 4 h.



(a) Ni-P/ PVDF-HFP/ PdCl₂, (b) heat treatment at 400°C for 2 h, (c) 550°C, 2 h, (d) 650°C, 4 h.

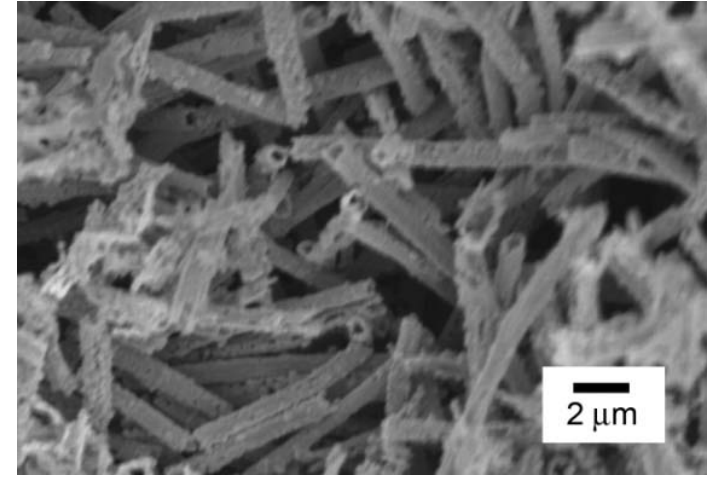
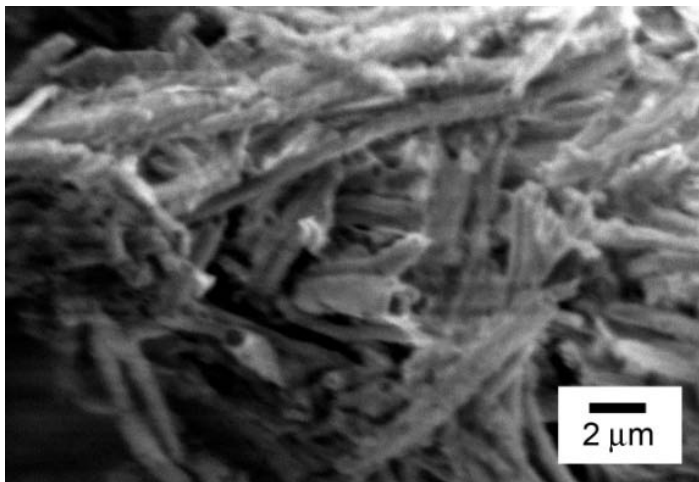
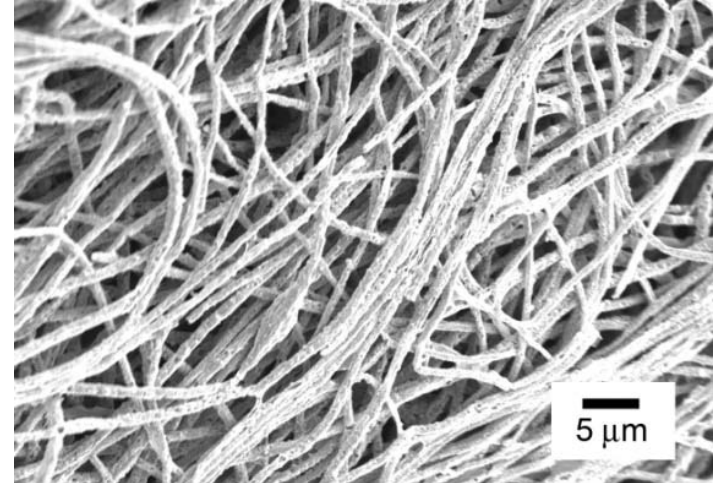
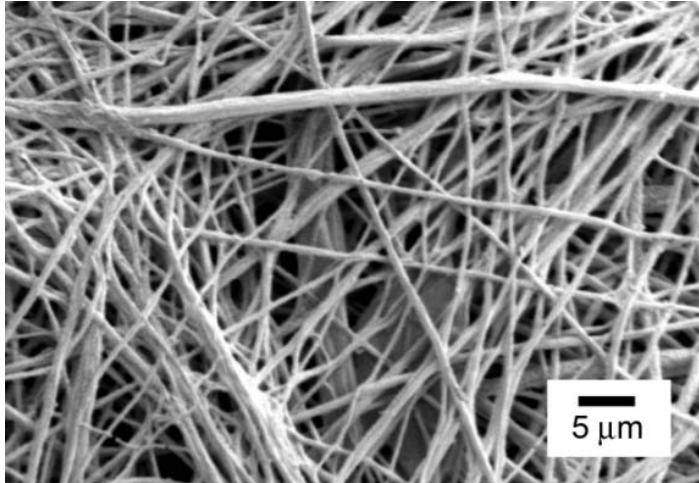
結晶性が向上

組成が変化

NiOの生成

異なる鋳型繊維による極細チューブ作製

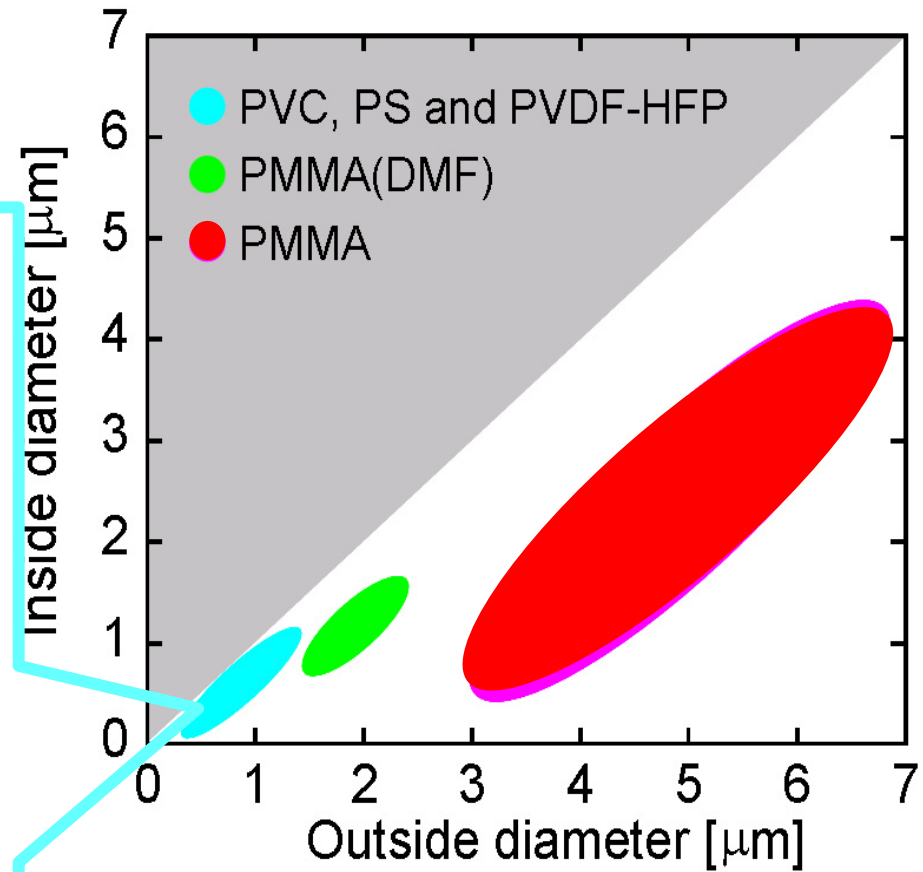
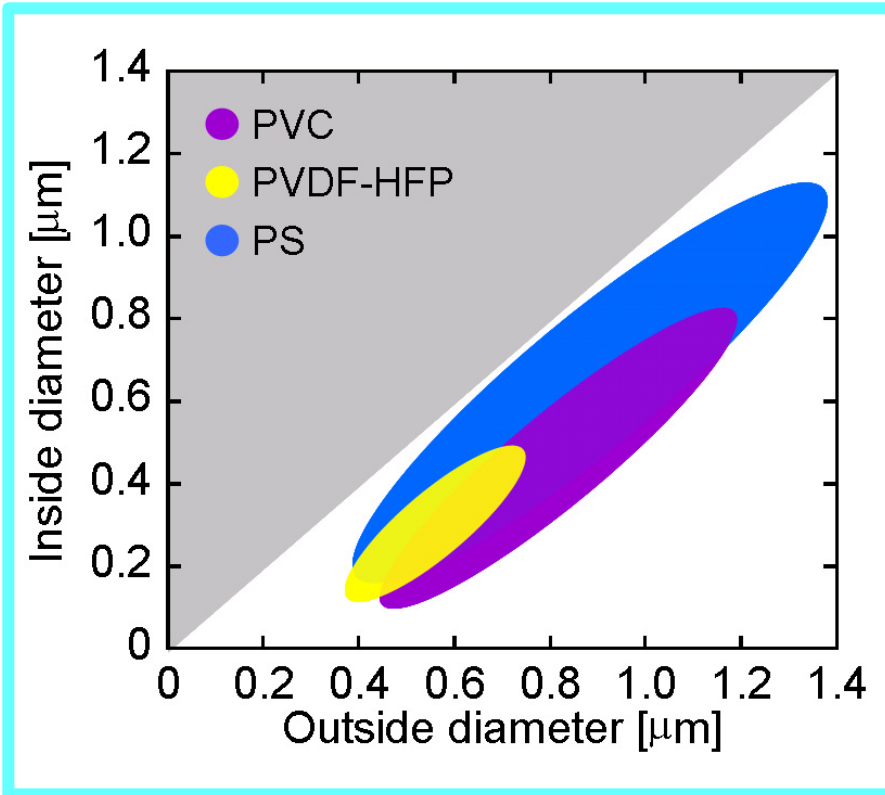
ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリスチレン(PS)を用いて鋳型ファイバー調製し、チューブの作製を試みた。



PVC

PS

金属チューブの内径・外径制御



様々なサイズ(内径, 外径)を有する極細チューブを
同一手法で調製可能

加熱処理によるニッケルめっき層の変化

Plating time [min]	60				
Heat treatment temperature [°C]	0	400		550	
Heating time [h]	0	2	4	2	4
C [wt.%]	13.0	15.2	7.5	6.4	3.7
O [wt.%]	7.2	11.9	17.4	32.7	18.7
P [wt.%]	4.6	3.9	5.1	1.0	—
Ni [wt.%]	75.2	69.0	70.0	59.9	77.6

加熱処理

Oの割合が増加



Niの酸化

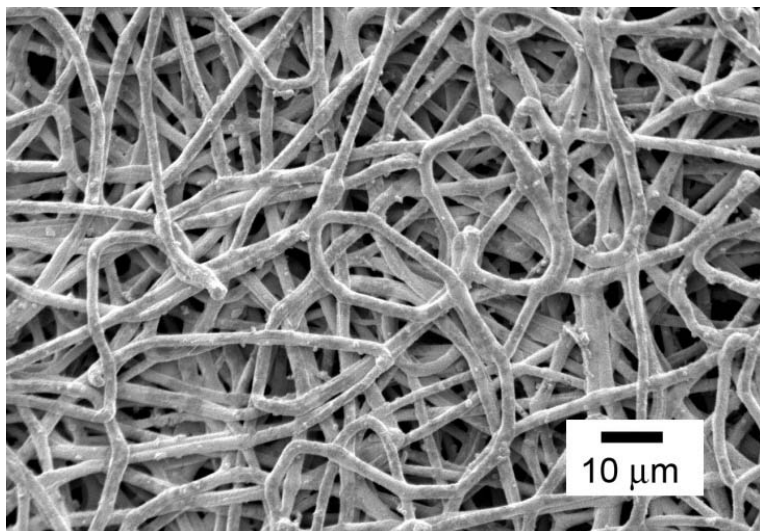
Pの割合が減少



高温処理でPの除去

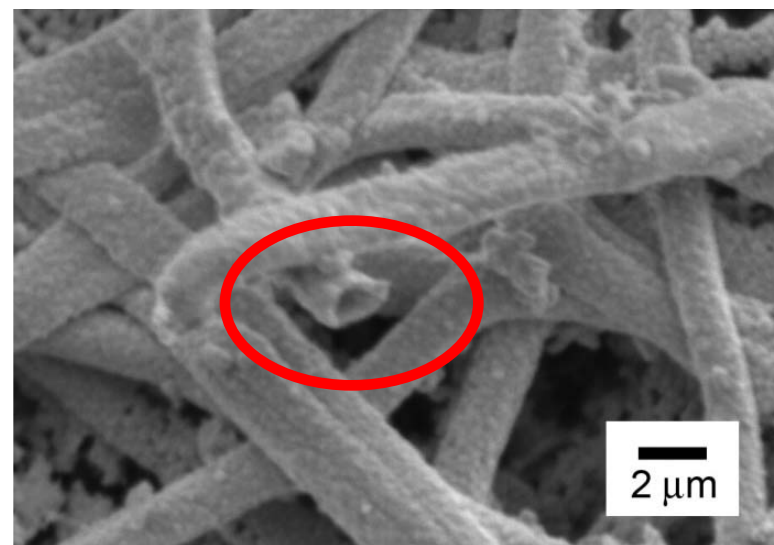
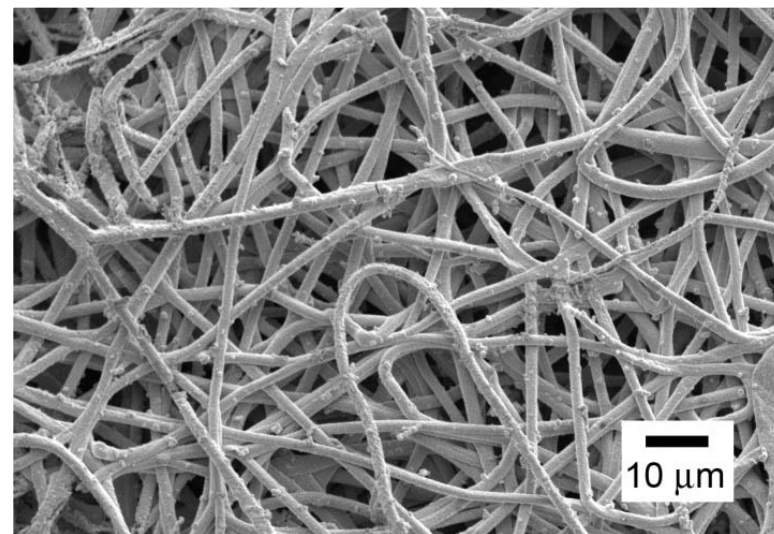
抽出処理による鋳型繊維の除去

鋳型繊維の良溶媒への浸漬



アセトン

▶ ▶
10 min × 2



Ni-P/ PMMA/ PdCl₂ (DMF)

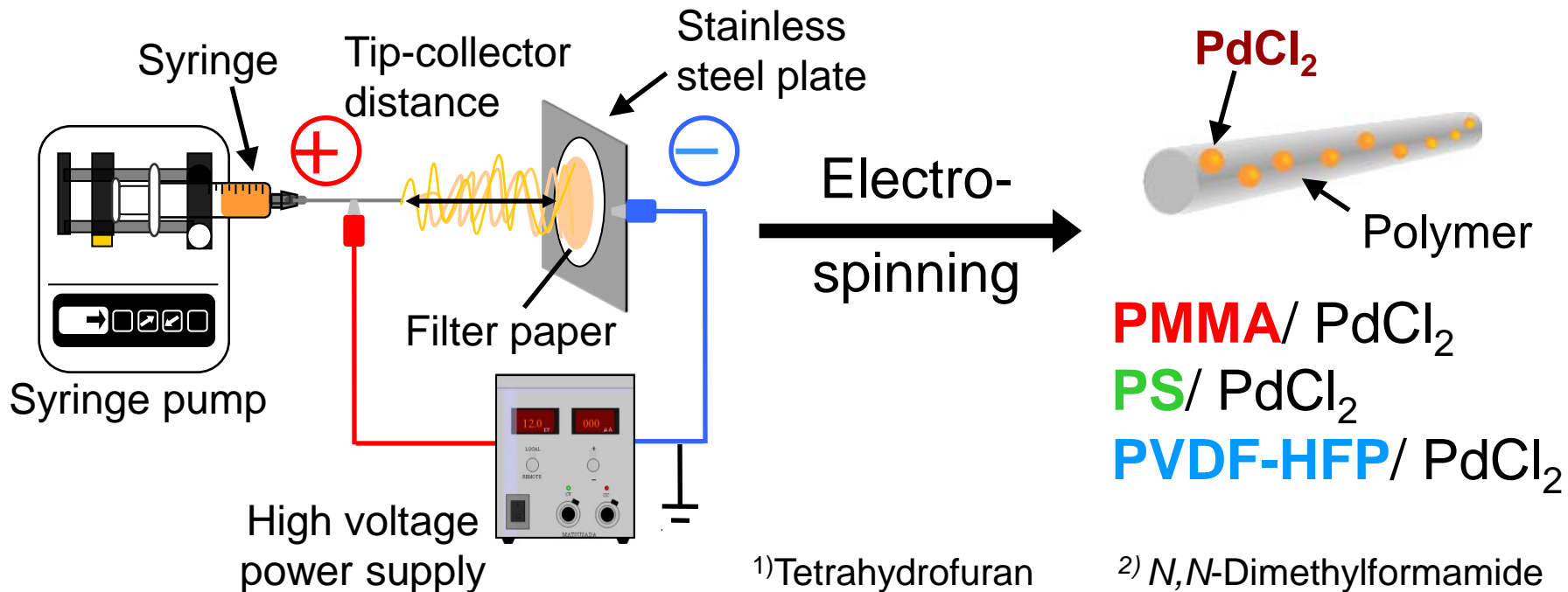
講演内容

1. 極細チューブの特徴とその調製方法
2. 極細鋳型繊維を用いた極細金属化合物チューブの調製
 - ニッケルの場合
 - 銅の場合
3. 極細酸化ニッケルチューブの応用について
 - 電力貯蔵用デバイス用電極への応用
4. まとめ

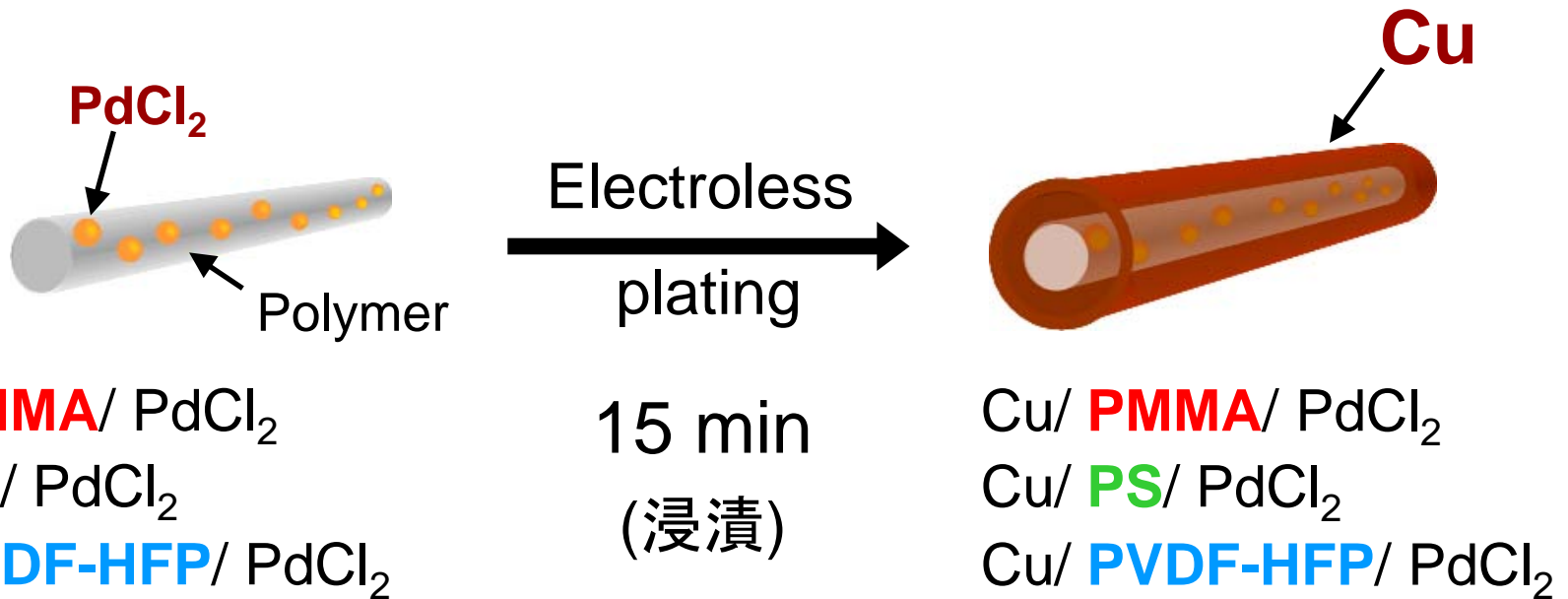
鑄型繊維の調製方法

● Polymer solution

Polymer	PdCl ₂ 10 ⁻³ [g/L]	Solvent
Poly(methyl methacrylate) (PMMA)	1.25	Chloroform
Poly(styrene) (PS)	1.25	THF ¹⁾ / DMF ²⁾ (v/ v = 7/ 3)
Poly(vinylidene fluoride-co- hexafluoropropylene) (PVDF-HFP)	1.25	Acetone/ DMF (v/ v = 7/ 3)



鑄型纖維への無電解銅めっき処理

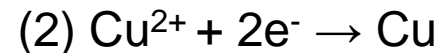
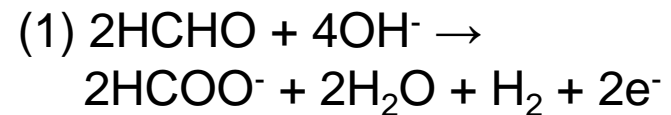


● 無電解銅めっき浴組成

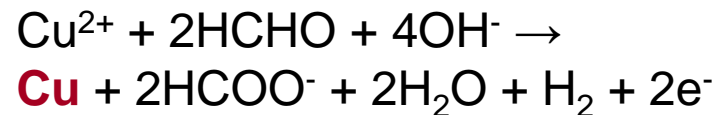
Chemicals	Concentration	
CuSO ₄ (無水)	0.05	(mol/L)
C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	0.01	(mol/L)
HCHO	10.00	(mL/L)
NaOH	0.50	(mol/L)

pH11~12, Bath temperature 65~68 °C

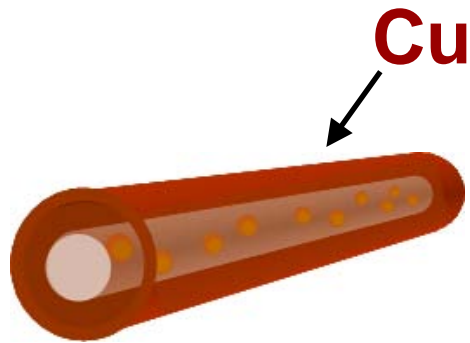
● 銅の析出機構



(1) + (2)



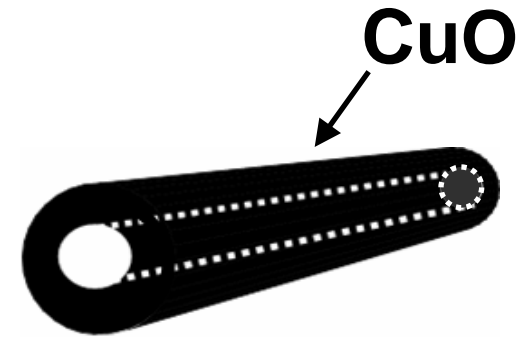
鑄型繊維の熱処理による除去



Cu/ **PMMA**/ PdCl₂
Cu/ **PS**/ PdCl₂
Cu/ **PVDF-HFP**/ PdCl₂

Heat
→
treatment

鑄型繊維を
熱分解により除去



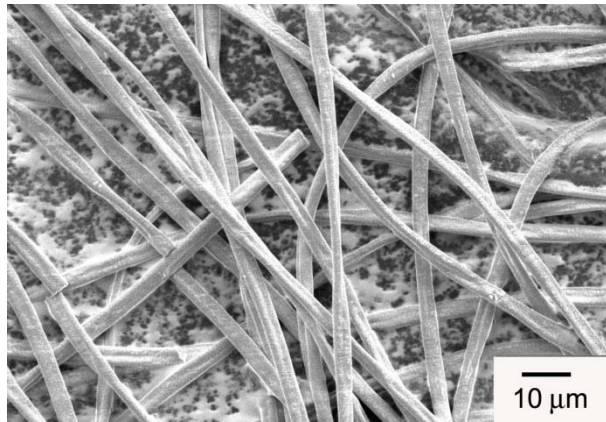
CuO/ **PMMA**/ PdCl₂
CuO/ **PS**/ PdCl₂
CuO/ **PVDF-HFP**/ PdCl₂
(酸化銅中空繊維)

- 熱処理 (昇温速度 10 °C/min, 保持時間 2h)

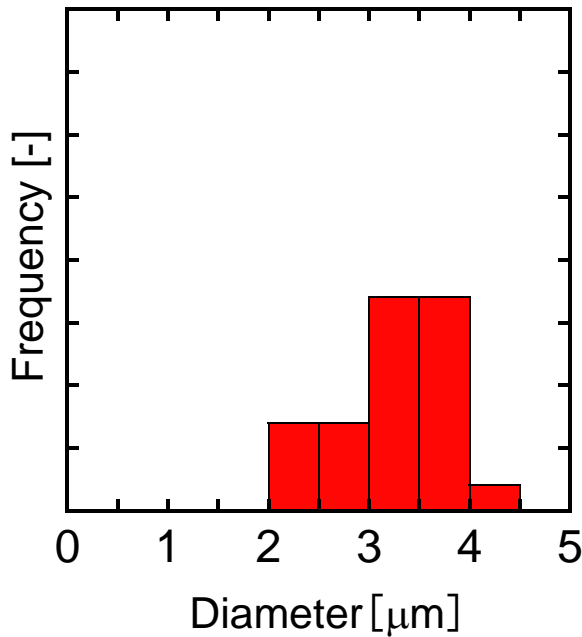
試料	熱処理温度 [°C]
Cu/ PMMA / PdCl ₂	400
Cu/ PS / PdCl ₂	450
Cu/ PVDF-HFP / PdCl ₂	550

調製した鋳型繊維

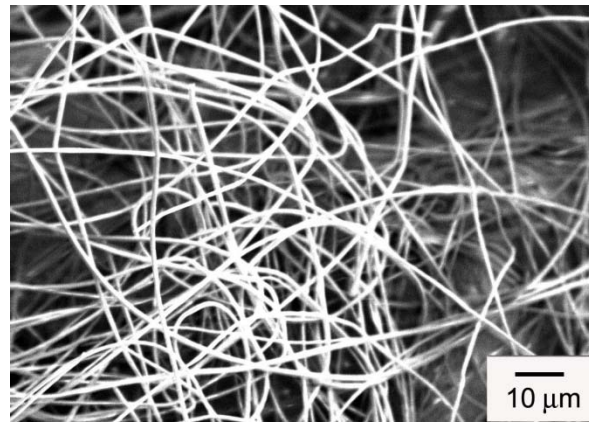
PMMA/ PdCl₂



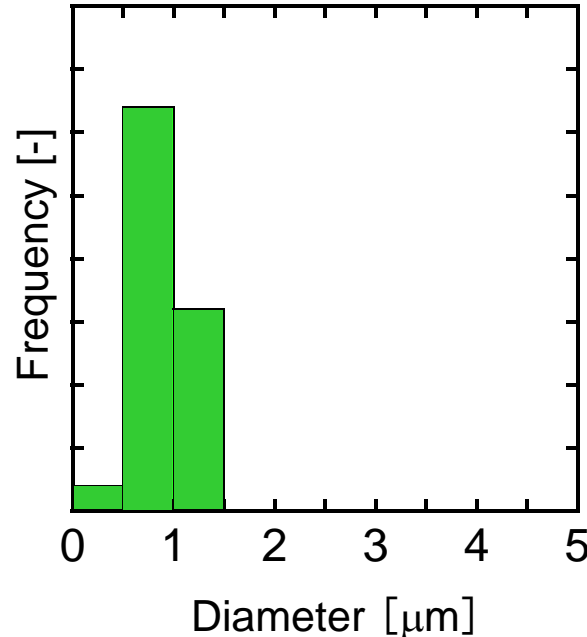
平均直径 3.22 μm



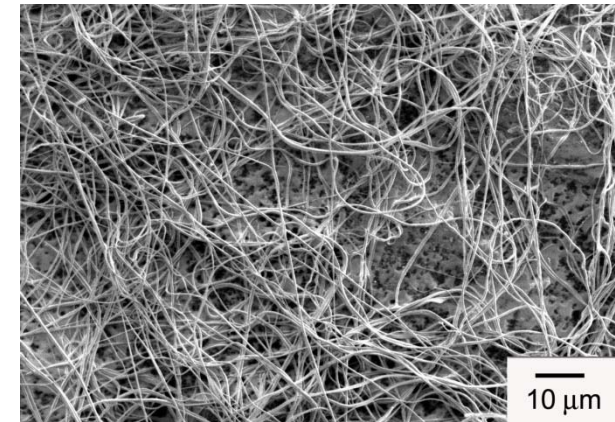
PS/ PdCl₂



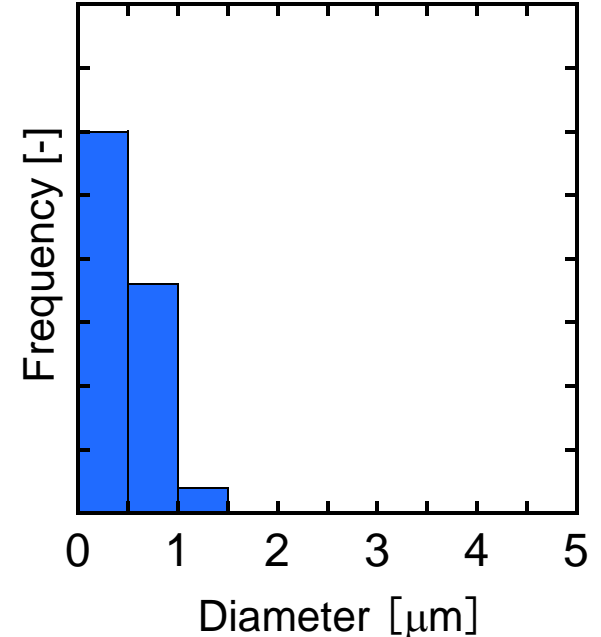
平均直径 0.84 μm



PVDF-HFP/ PdCl₂

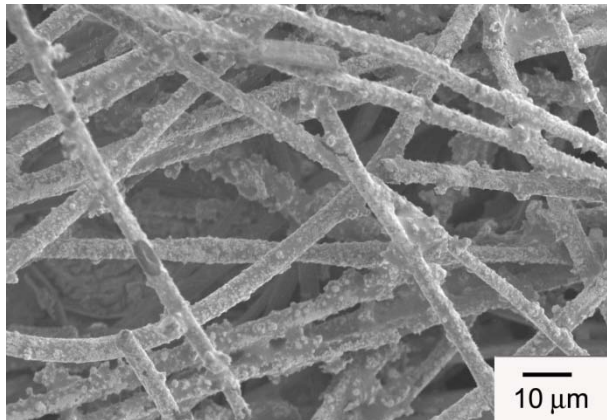


平均直径 0.53 μm

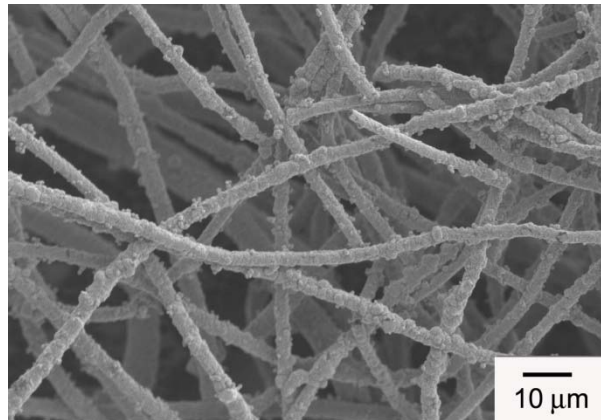


無電解銅メッキ後の鋳型繊維

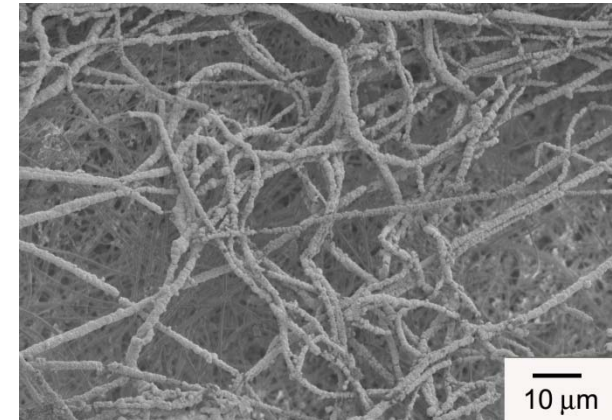
PMMA/ PdCl₂



PS/ PdCl₂



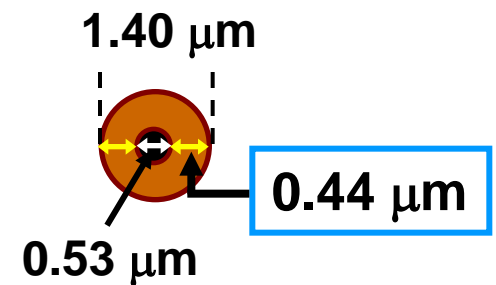
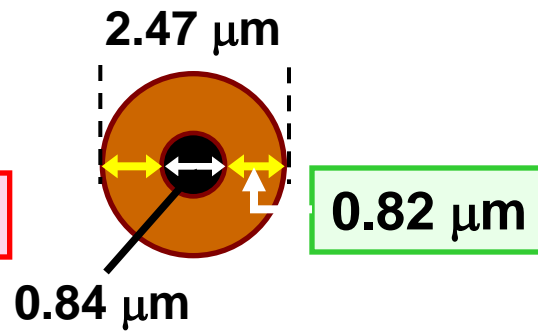
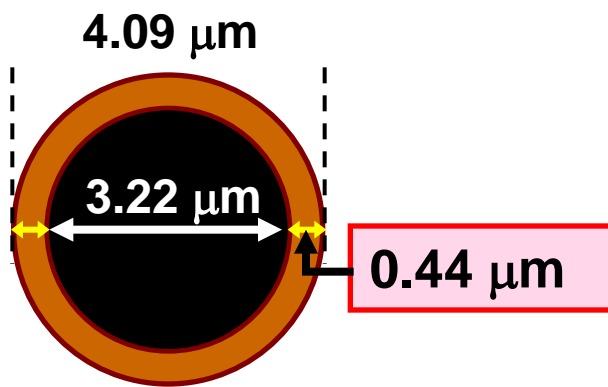
PVDF-HFP/ PdCl₂



めっき後 : 4.09 μm

めっき後 : 2.47 μm

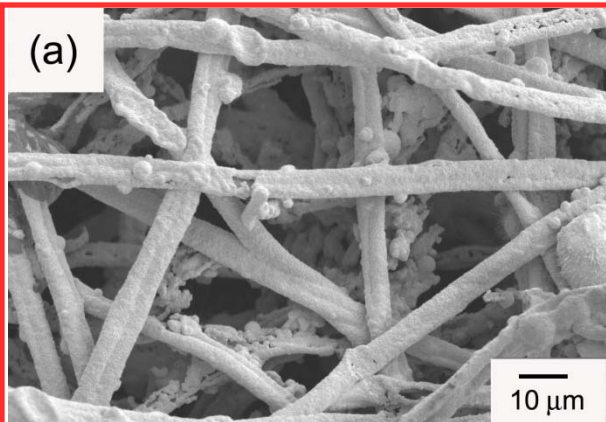
めっき後 : 1.40 μm



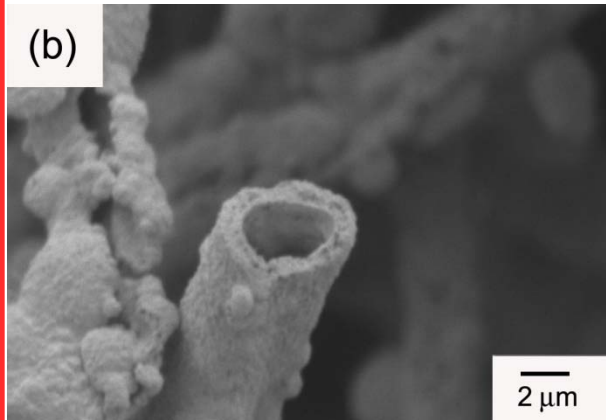
繊維表面上の析出物が銅であることをXRD測定結果より確認

極細酸化銅チューブ

PMMA

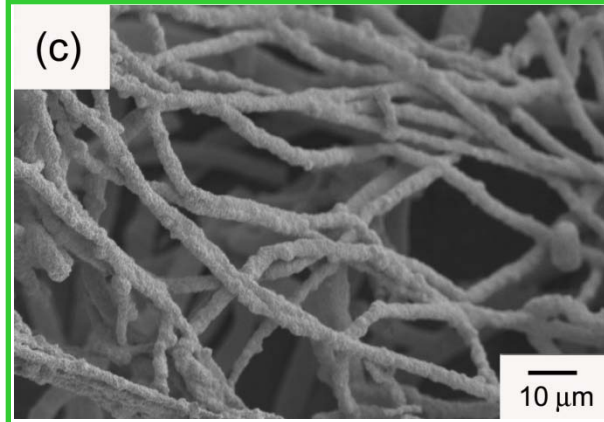


平均直径 5.19 μm

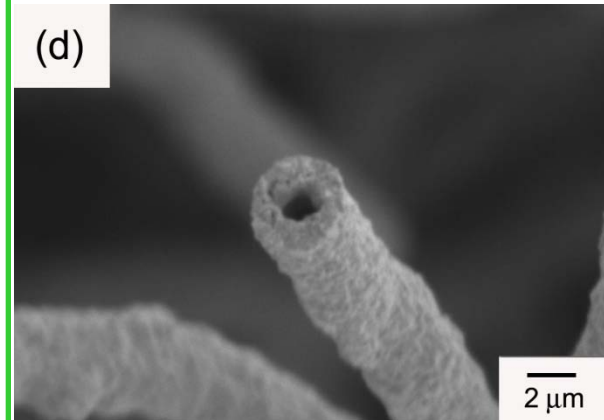


内径 3.14 μm

PS

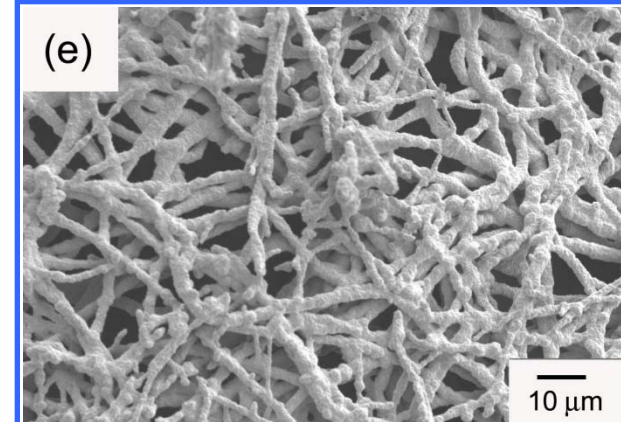


平均直径 2.81 μm

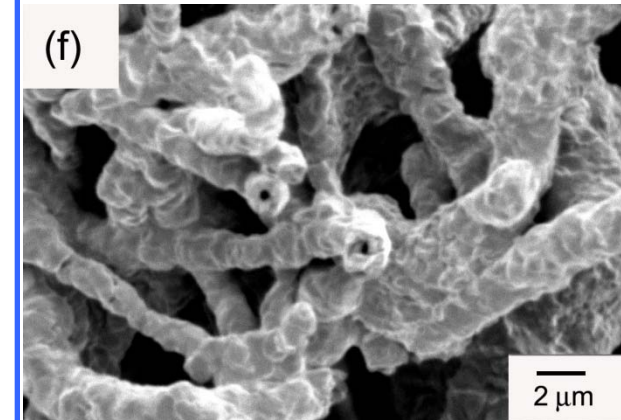


内径 1.78 μm

PVDF-HFP



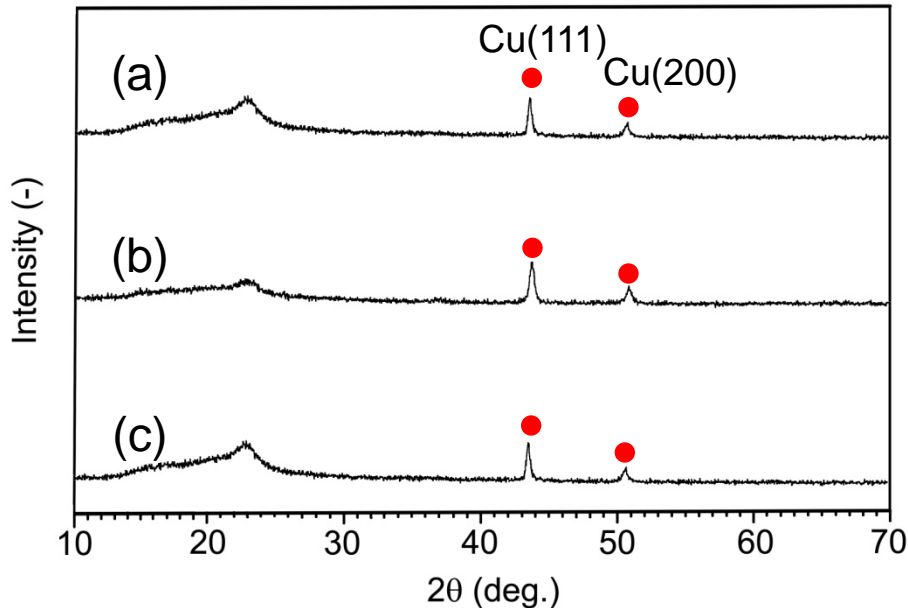
平均直径 1.80 μm



内径 0.35 μm

XRD測定結果

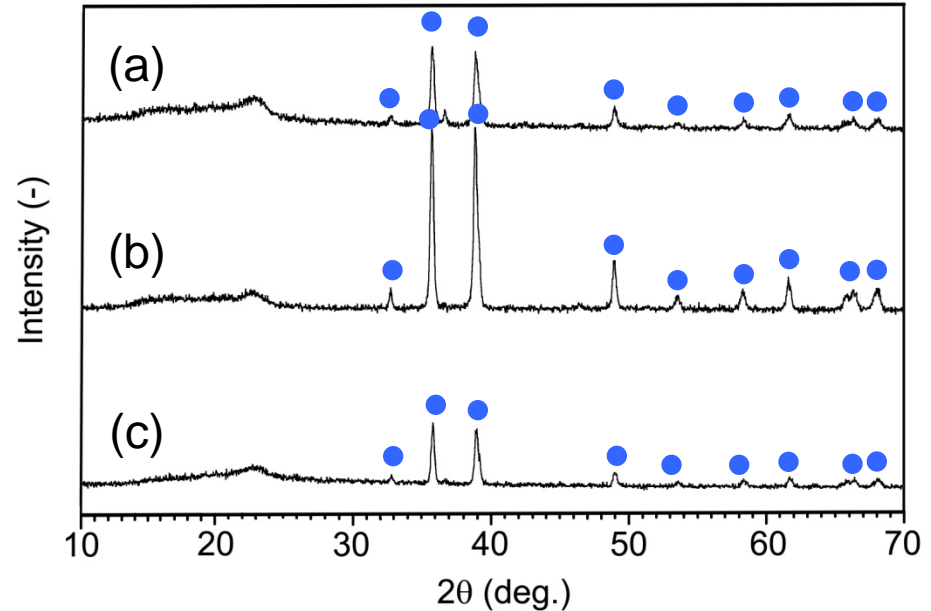
無電解銅めっき後



(a) Cu/ **PMMA**/ PdCl₂, (b) Cu/ **PS**/ PdCl₂,
(c) Cu/ **PVDF-HFP**/ PdCl₂

● Cu

熱処理後

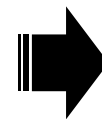


(a) CuO/ **PMMA**/ PdCl₂, (b) CuO/ **PS**/ PdCl₂,
(c) CuO/ **PVDF-HFP**/ PdCl₂

● CuO

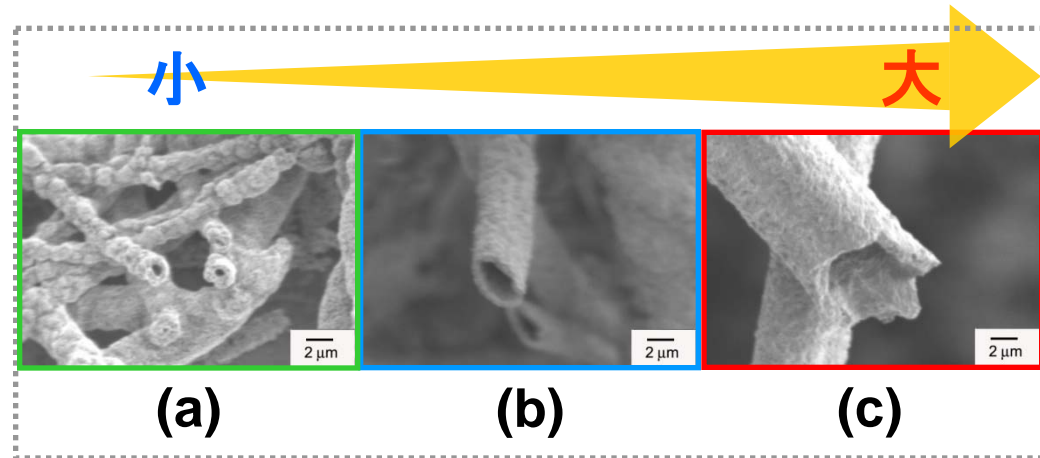
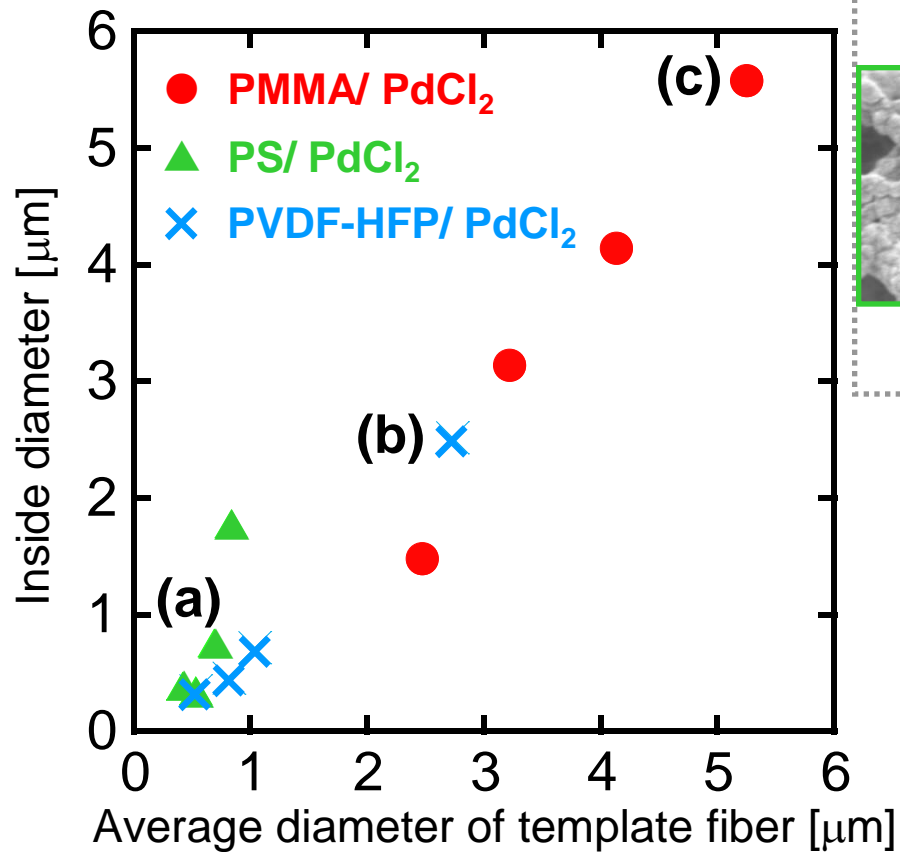
析出したCuめっき被膜

↳ 熱処理時に**空気中の酸素**と反応



CuOに
構造が変化

鋳型繊維径とチューブ内径の関係

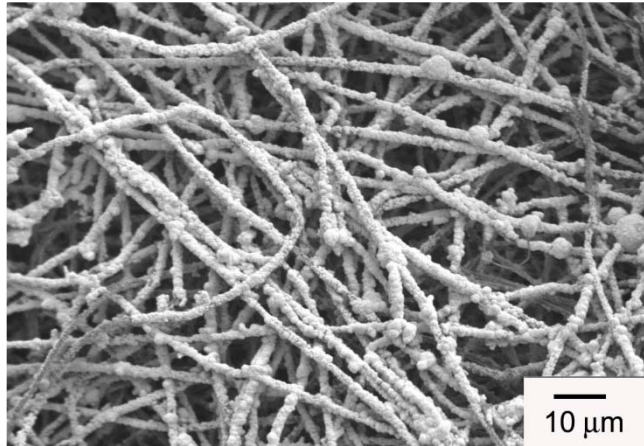


鋳型繊維径を調整



最小 $0.35 \mu\text{m}$ ~ 最大 $5.58 \mu\text{m}$
の内径を有する酸化銅中空繊維を
作製可能

抽出による鋳型繊維の除去

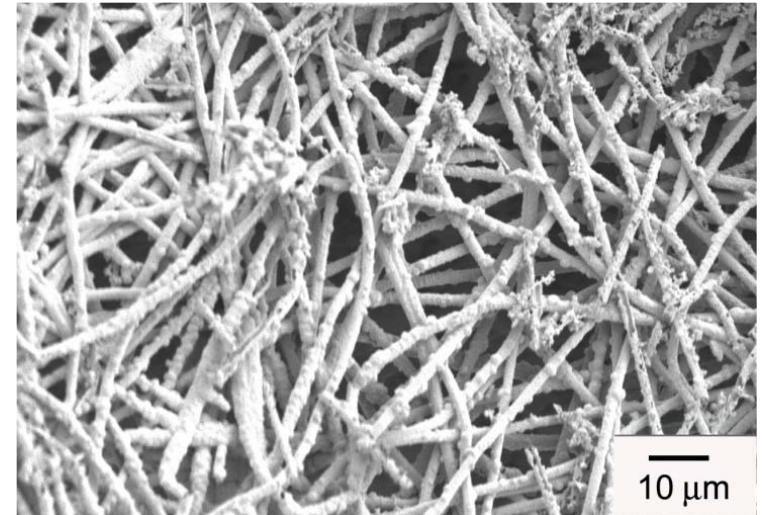


Cu/ PS/ PdCl₂

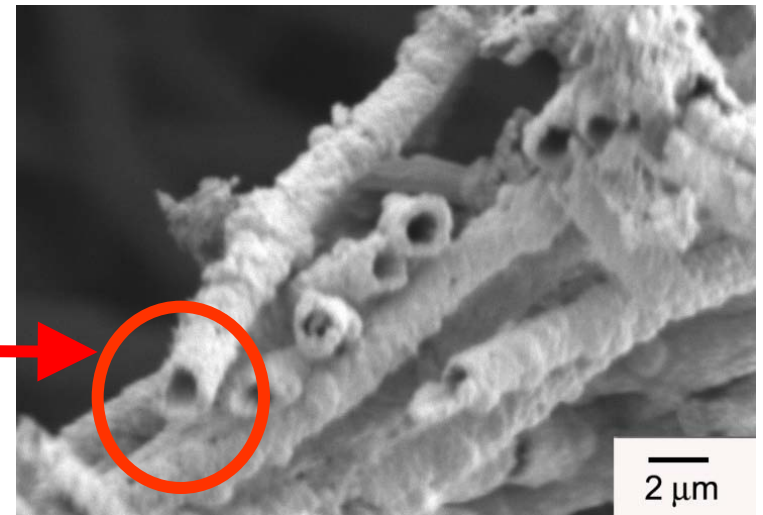
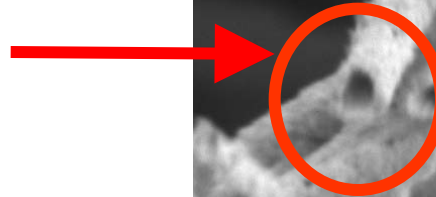
トルエン



20 min



内径 1.14 μm



講演内容

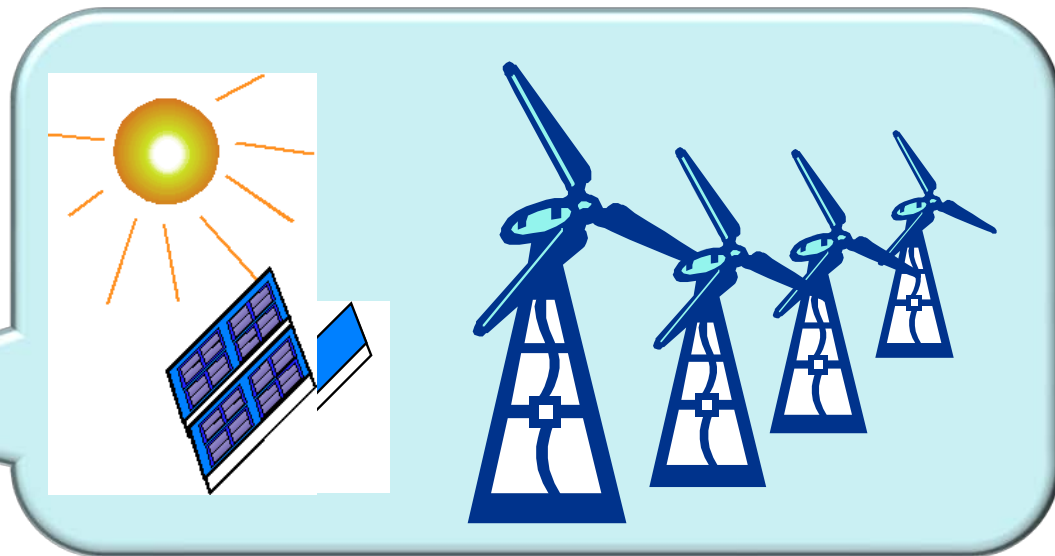
1. 極細チューブの特徴とその調製方法
2. 極細鋳型繊維を用いた極細金属化合物チューブの調製
 - ニッケルの場合
 - 銅の場合
3. 極細酸化ニッケルチューブの応用について
 - 電力貯蔵用デバイス用電極への応用
4. まとめ



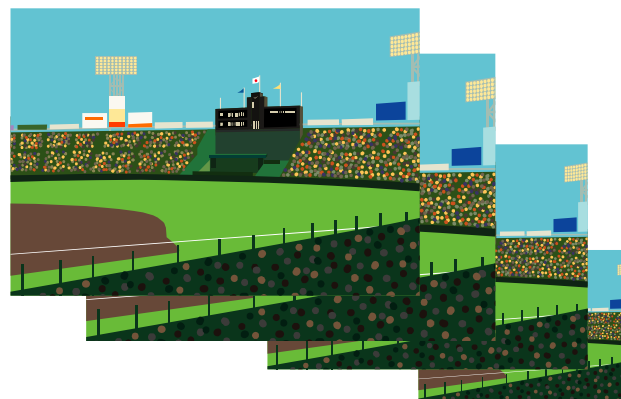
太陽光
風力

不安定

蓄電デバイスの
重要性



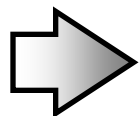
現在の大型電池で
安定化すると



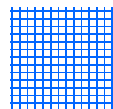
× 35

極細酸化ニッケルチューブ電極の作製

NiO

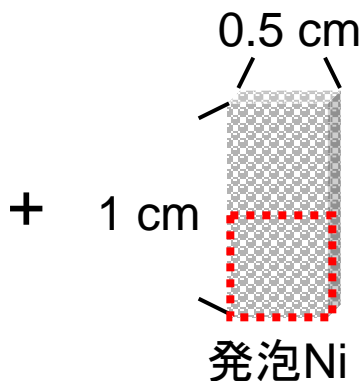


キャパシタ、ニッケル水素充電電池への応用可能



PMMA 8 wt.%
PdCl₂ 1.3 × 10⁻³ wt.%
DMF

PMMA/PdCl₂ (DMF) ファイバー
(0.5 × 0.5 cm²)



(片面、半分)

圧着
固定化

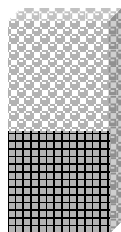


めっき前処理

0.2 M NaH₂PO₂
60°C, 30 min

無電解ニッケルめっき

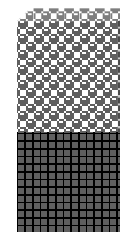
10 min



Ni-Pで修飾

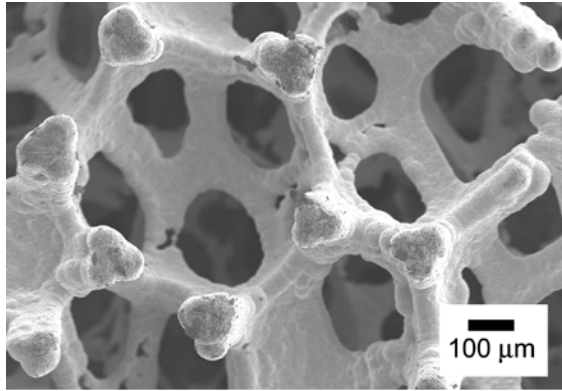
熱処理

550°C, 2 h

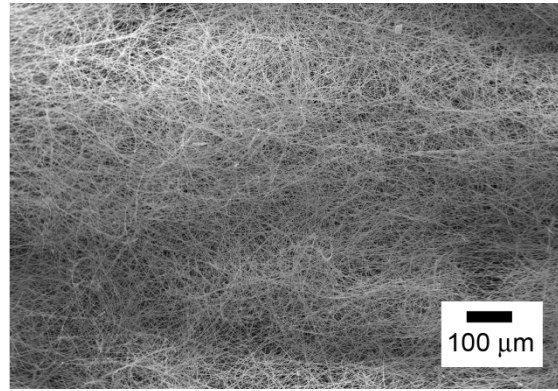


NiOチューブ電極

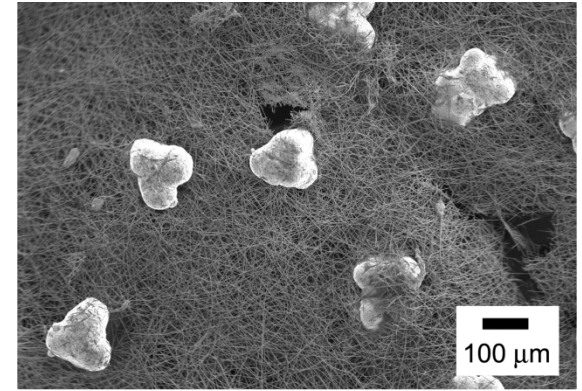
作製した電極



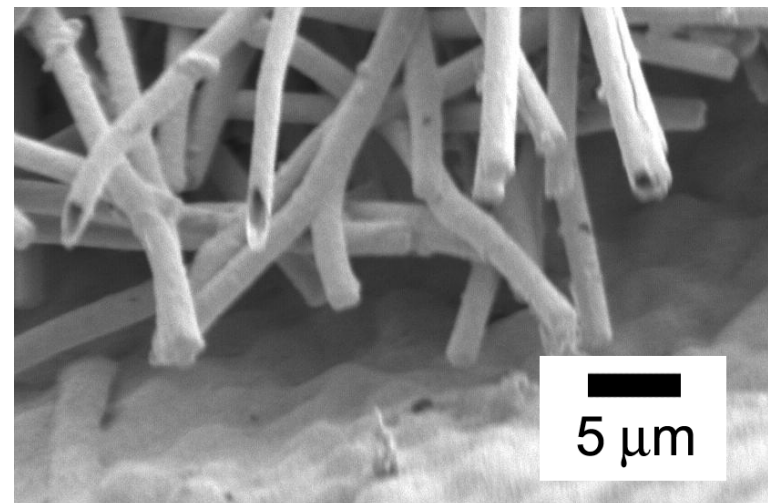
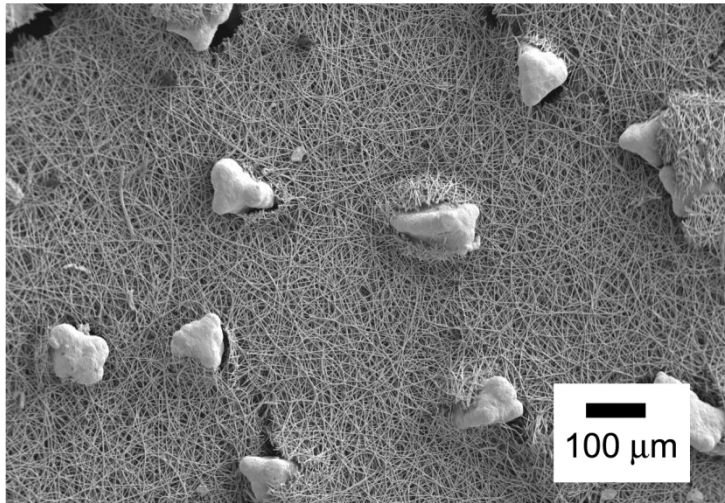
発泡Ni



PMMA/PdCl₂(DMF)
ファイバー

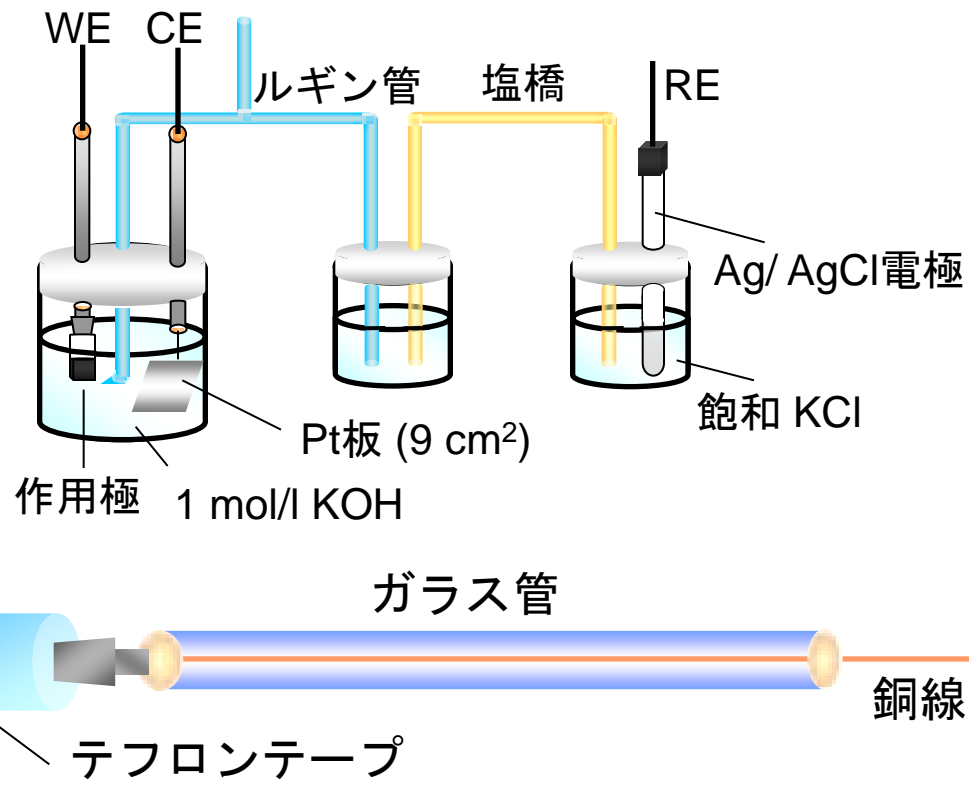
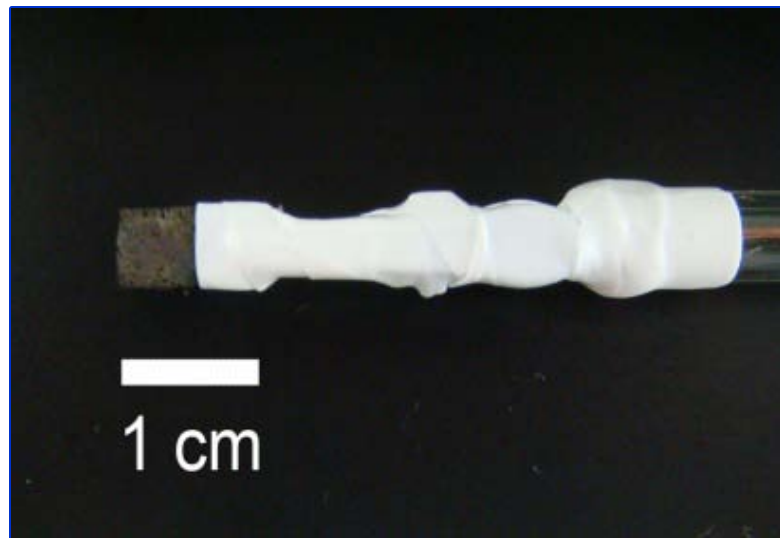


ファイバー圧着後の
発泡Ni電極



NiOチューブ電極

電気化学測定

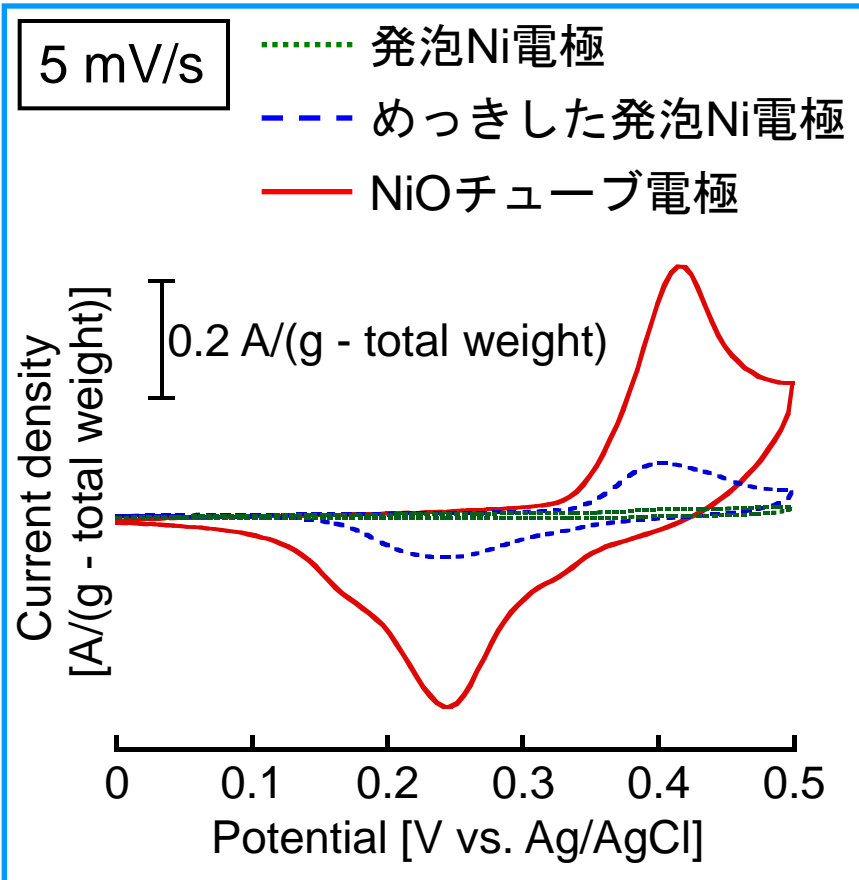


NiOチューブ固定化部分(0.5 × 0.5 cm²)を電解液へ浸漬

電極容量

- 電解液に浸漬した電極の単位重量 (g – total weight)
- 電極表面に析出しためっき層の単位重量 (g – plated Ni)

電極の電気化学的応答



見かけの静電容量

- 電解液に浸漬した電極の単位重量

発泡Ni電極 1.4 F/(g - total weight)

めっき発泡Ni電極 15 F/(g - total weight)

NiOチューブ電極 33 F/(g - total weight)

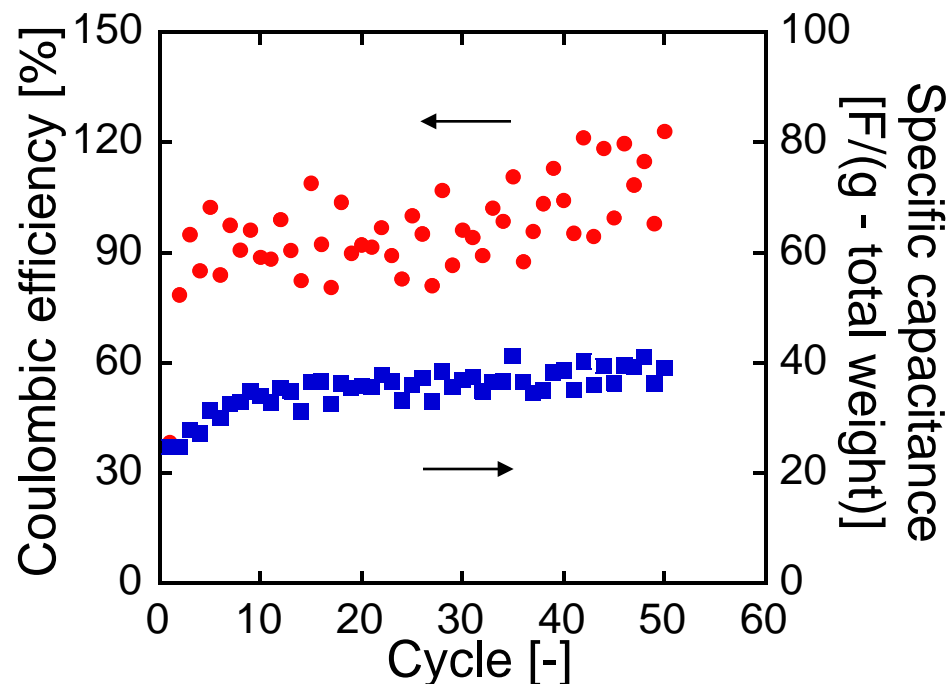
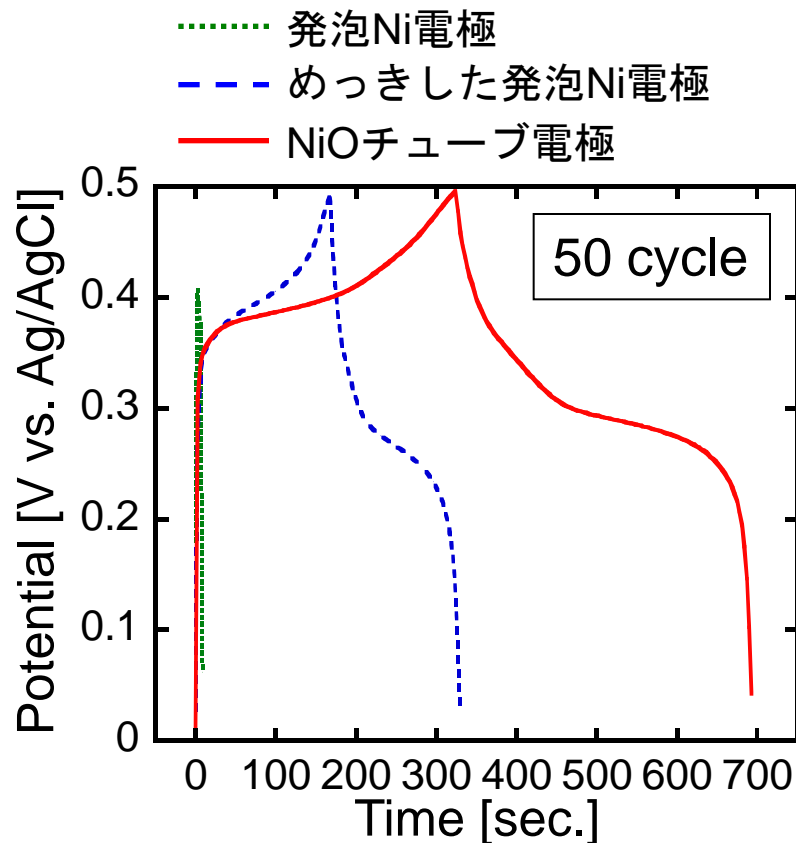


- 電極表面に析出しためっき層の単位重量

NiOチューブ電極 298 F/(g - plated Ni)

NiOの電気化学反応に伴うピークを確認した。

作製した電極を用いた試作セルの充放電特性

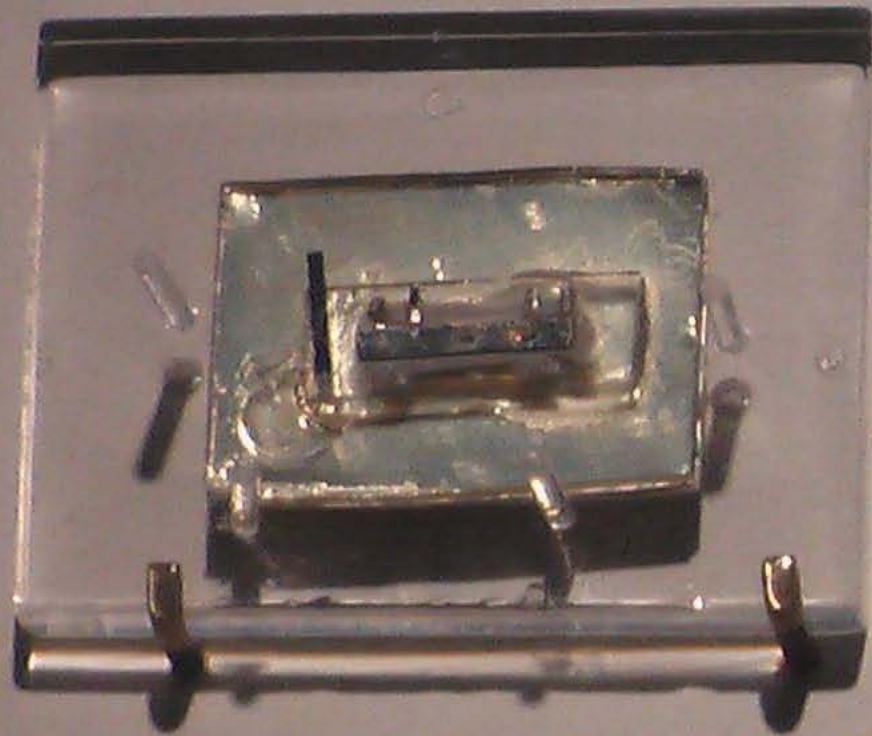


NiOチューブ電極静電容量 (50 cycle)

48 mA/(g - total weight) : 39 F/(g - total weight) クーロン効率

455 mA/(g - plated Ni) : 370 F/(g - plated Ni) ほぼ100%

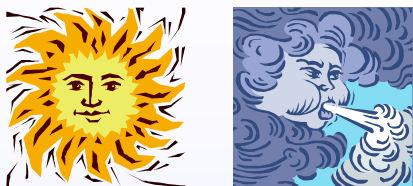
NiOチューブを用いた高容量電極への可能性



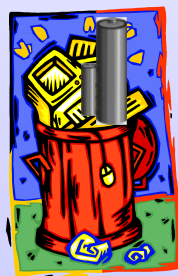
***Integrated circuit, by Jack
Kilby, September 1958.***

Gift of Texas Instruments

“土に還る” 電池を目指して

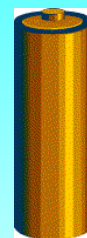
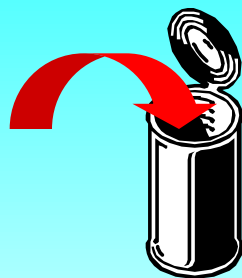


太陽や風のエネルギーを利用しても



使用済み電池のゴミの山では...

太陽や風のエネルギーを
電気に変換して充電



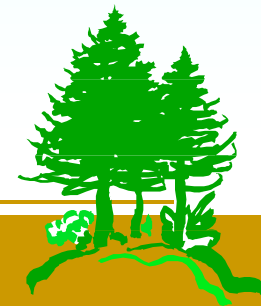
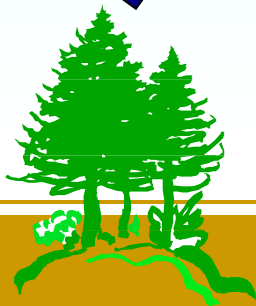
使用済み電池回収



リサイクル
可能な部分は利用

植物などから
電池材料を
合成

“土に還る”



謝辞

- 本研究の一部は，以下の助成を受けて行われた。
 - (公財)日本板硝子材料工学助成会

ご静聴有り難うございました