

1			1
1.1.			
1.2.			
1.3.			
2			9
2.1.			
2.2.			
2.3.			
2.4.			
2.5.			
3			
Nanofiber-SLIPS			28
3.1.			
3.2.			
3.3.		PVDF-HFP	
	Nanofiber-SLIPS		
3.4.			
4		CNF LIB	52
4.1.			
4.2.			
4.3.		CNF	
4.4.		CNF	
4.5.			

5	/	
	LIB	102
5.1.		
5.2.		
5.3.	/	
5.4.	/	
5.5.		
6	/	
	LIB	126
6.1.		
6.2.		
6.3.	/	
6.4.	/	
6.5.		
7		143
7.1.		
7.2.		
		148
		150

第1章 序論

1.1. 背景

エネルギー・環境問題は、現代において非常に大きな問題である。国際エネルギー機関 (International Energy Agency, IEA) が発表した最新の World Energy Outlook によると、世界のエネルギー需要はこれまでよりも成長スピードは鈍化するが、2040年に30%増加するシナリオを報告している^[1]。しかし、拡大する世界のエネルギー需要増加が従来と異なるのは、需要を満たすのが、石炭ではなく、天然ガス、急成長する再生可能エネルギー及びエネルギー効率化がその先頭に立っている点である。特に、再生可能エネルギーは、現在世界全体の発電所向け投資総額の3分の2を占めている。これは、多くの国々において、新規に電源を導入する際に、再生可能エネルギーが、最も廉価な電源となっているためである。このような新しい良い兆しも見えるが、大気汚染に関しては、主要な汚染物質の排出量が世界全体で減少するにもかかわらず、早期死亡者数は依然として400万人を超えるとされている。また、世界のエネルギー関連の二酸化炭素排出量は2040年まで徐々に増加とされていくと言われている。

これらの問題を解決し、持続可能な経済発展を実現するためには、低炭素エネルギー源のエネルギー比率をより高める必要がある。具体的には、再生可能エネルギーの更なる発電比率増加と運輸部門の脱炭素化が全面的に求められている。

このような要請に対して、再生可能エネルギー発電や二次電池開発を促進するような方針や規制が各国・都市から提案されている。具体的には、太陽電池発電の固定価格買取政策であるドイツの固定価格買取制度(Feed-in Tariff, FIT)法^[2]や車や排出ガスを一切出さない電気自動車や燃料電池車を一定比率以上販売することを義務付けるカリフォルニアの Zero Emission Vehicle (ZEV)^[3]、フランスの2040年までにガソリン車とディーゼル車の販売を禁止する方針などが挙げられる。これらの政策や規制が、純粋な環境政策ではないという批判はあるが、現実では、これらのシナリオや政策に対応するように、クリーンテック (Cleantech) という枠組みで環境・エネルギー関連技術の開発が盛んに行われている。

先進材料分野においては、ナノテクノロジーを用いることによって、環境・エネルギー問題に対応する技術開発が行われている。例として、我が国においては、古くは環境省の平成15年度から行われた「環境ナノテクノロジープロジェクト」や近年で言えば科学技術振興機構の「統合型材料開発プロジェクト」などの国家事業などの投資が行われている。

ナノテクノロジーとは、物質をナノレベルで制御することによってナノサイズ効果により新規機能の発現や特性を大幅に向上させる技術の総称である。本研究では、ナノ材料のひとつであるナノファイバーに着目した。

ナノファイバーは、その特徴的な高い機能性から様々な分野で応用研究が盛んに行われおり、先ほど述べた再生可能エネルギー発電や二次電池開発関連技術に関しても応用研究が盛んに行われている。ナノファイバーの三つの特徴的な機能は「超表面積効果」、「ナノサイズ効果」、「超分子配列効果」と呼ばれている^[4]。具体的には、超表面積効果とは、ナノサイズ化によって、比表面積が増加し、分子認識性や吸着性が著しく向上することである。ナノサイズ効果とは、ナノサイズ化によって、流体と接した場合の圧力損失が極めて軽減される流体力学特性と繊維径が可視光の波長よりも短いことによる光の乱反射を抑制する光学特性のことである。超分子配列効果とは、高分子が一行に配列していることから、電気的特性や力学的特性、熱的特性に優れた特性を示すことである。これらのナノファイバーの特徴を生かした研究が医療分野、フィルター分野など様々な分野で行われており、エネルギー・環境分野においては、太陽電池や二次電池への応用研究が盛んに行われている。

本研究では、ナノファイバーを作製する手法としてエレクトロスピニング法を選択した。エレクトロスピニング法は、ナノファイバーを製膜する手法として、様々な分野で選択されているプロセス技術である。エレクトロスピニング法は、ナノファイバーを作製できる数少ない手法のひとつであり、Table 1.1 で示したように他の手法と比較して(1)常温・常圧化で作成できるプロセスであり、簡便な装置で作製でき、コストが抑えられること (2) 有機物、無機物、複合材など材料選択性が非常に高いこと (3) Roll to Roll で連続製膜できること (4) 不織布を直接成膜できることなど様々な利点がある。具体的には、本研究では、エレクトロスピニングナノファイバーを太陽電池の防汚膜とリチウムイオン電池 (Lithium Ion Battery, LIB)の負極への応用を検討した。

Table 1.1. Manufacturing technology of nanofibers^[6]

分類・種類		製造方法	製造方法
フィラメント	熔融紡糸	複合紡糸（海島型複合繊維）	2種類のポリマーを分離、配列して紡糸。海成分を溶解除去。太さが均一で、異形断面も可能。最小繊維径は150 nm程度。
		混合紡糸（海島型複合繊維）	2種類のポリマーブレンド（ポリマーアロイ）を紡糸。海成分を溶解除去。太さが不均一で、繊維長が短い。最小繊維径は60 nm程度。
	超延伸	レーザー超音速延伸	炭酸ガスレーザーで熱可塑性繊維を部分溶解させ、超音速の空気流で数十万倍に延伸。最小繊維径は100 nm程度。
	易フィブリル化繊維		アクリル繊維、ポリアリレート繊維などの長繊維を短繊維にカットし、機械的圧力で解繊した繊維。直径は数十～数百 nm。
不織布	紡糸直結型 不織布	電界紡糸	ポリマー溶液に高電圧を印加し、ノズル先端からポリマー溶液を噴射したナノファイバーの不織布。ノズルレス技術もある。最小繊維径は数十 nm程度。
	メルトブロー		熔融ポリマーをノズルから押し出し、高温の高圧空気で吹き飛ばしたナノファイバーの不織布。最小繊維径は300 nm。
	フラッシュ紡糸		高温・高圧下のポリマー溶液を紡糸直前に減圧し、ポリマー溶液を液・液相分離させたナノファイバーの不織布。繊維径は0.5～10.0 μm。
	遠心紡糸		高速回転する紡糸口金から遠心力でポリマー溶液を吐き出したナノファイバーの不織布。繊維径は数百 nm。
天然系	セルロースナノファイバー		製紙用パルプなどを化学的・物理的方法で解繊、単離した微細繊維。繊維径は3～4 nm。
	キチン・キトサンナノファイバー		カニなどの殻に含まれるキチン類を精製し、酸を添加し、機械的処理で解繊した微細繊維。繊維径は10～20 nm。
	バクテリアセルロース		酢酸菌が走行するときに合成・排出するセルロースリボンから成るネットワーク構造の膜。繊維径は40～60 nm。

1.2. 本研究の目的

背景で述べた通り、本研究の目的は、今後の環境問題への解決に向けて、再生可能エネルギーの更なる発電における比率増加と更なる運輸部門の脱炭素化における重要技術である太陽電池の防汚膜と二次電池へエレクトロスピンング法を応用し、特性を改善することである。

太陽電池の防汚膜に関しては、エレクトロスピンングナノファイバーと Slippery liquid-infused porous surfaces (SLIPS)膜を組み合わせることによって、従来問題であった後方散乱を抑制し、世界で初めて太陽電池の防汚膜へのエレクトロスピンング法の適用を提案した。また、二次電池に関しては、従来の注目されていなかった各種プロセスパラメータを最適化することによって、従来の研究に対して、特性を大きく改善することができることを見出した。本研究の概略は Fig. 1.1 に示した。

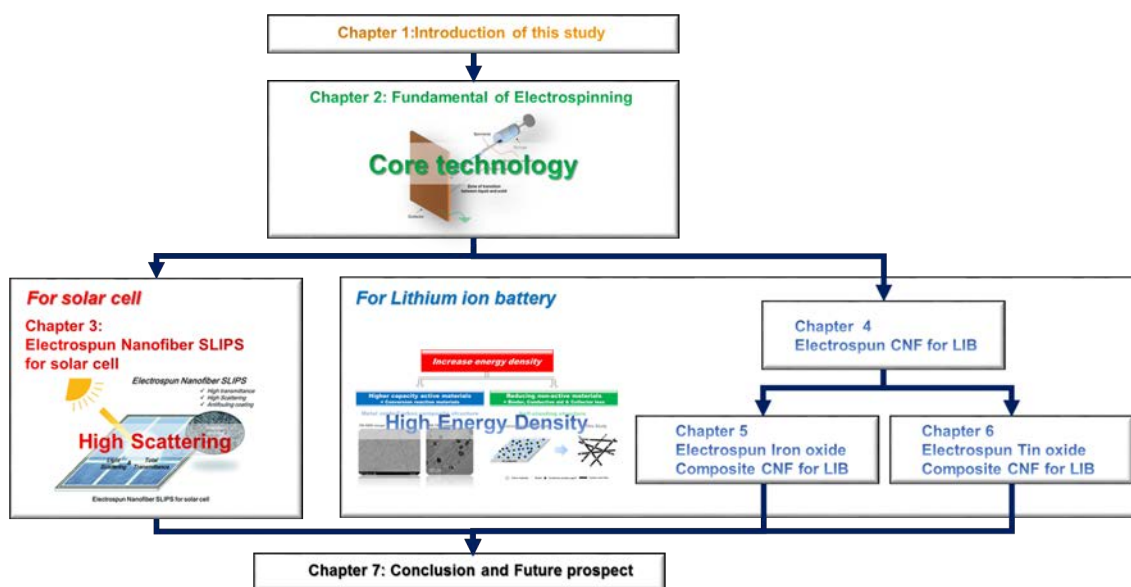


Fig 1.1. Overview of this study.

第1章では、本研究の背景と目的について記述した。

第2章では本研究でコア技術であるエレクトロスピンング法の基礎を中心に、太陽電池への防汚技術とLIBへのエレクトロスピンング法への応用研究に関して記述した。

第3章では、エレクトロスピンング法で成膜した Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP)下地層を用いた高透過性と高散乱特性を有する SLIPS 膜の太陽電池への応用研究を報告する。高い全透過率及び散乱特性を有するこの防汚コーティングは、従来の散乱特性を有さない SLIPS 膜と比較し、太陽電池の発電特性を大きく下げることなく、

防汚特性を改善出来ることを示した。

第4章では、PAN (Polyacrylonitrile)由来の CNF (Carbon Nanofiber)の LIB 負極応用を報告する。特に、先行研究で報告されている最も特性に影響があると言われているプロセスパラメータである炭化温度の影響に関して調査した。結果として、炭化温度を上げることによって、高いレート特性を示した。これは、炭化温度を上げることによって CNF の炭化が促進され、電極の電気伝導性が向上されたことが要因であることを見出した。

第5章では、第4章で評価した CNF をベースとした炭素/酸化鉄複合ナノファイバーの LIB 負極応用を報告する。酸化鉄/炭素複合ナノファイバー電極は、導電剤、バインダーなどの非活性材料を用いずに約 600 mAh/g の容量を示す。また、高容量ながら優れたサイクル特性も示した。また、本章では炭化温度とプレス処理のプロセスパラメータの影響も調査した。レート特性は、第4章の結果と同様に炭化温度を上昇すると改善されることを見出した。一方、プレス処理は、単位体積当たりの容量密度を改善するが、レート特性は低下させることを見出した。これは、プレス処理を行った場合、酸化鉄による CNF の酸化分解によって発生した細孔のファイバーへの影響度が増加するためであることを見出した。

第6章では、第5章で問題となった高温炭化時の遷移金属酸化物による CNF の酸化分解の課題に対応するために、高温炭化で電気伝導性が高い CNF を作製した後に、高容量材料である酸化スズを水熱合成で担持し、酸化スズ/炭素複合ナノファイバー電極を作製した。この手法で作製した酸化スズ/炭素複合ナノファイバー電極は、酸化鉄/炭素複合ナノファイバー電極と同様に非活性材料を用いずに、高容量かつ優れたサイクル特性を示し、電気伝導性が高い CNF を使用できることから高いレート特性も示した。

第7章では、本研究を総括し、これからの研究の展望について述べた。

1.3. 略称の表記方法に関して

本論文では以下に示した略語を用いた。

1. IEA	International Energy Agency
2. FIT	Feed in Tariff
3. ZEV	Zero emission vehicle
4. LIB	Lithium ion battery
5. PVDF-HFP	Poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)
6. SLIPS	Slippery liquid-infused porous surfaces
7. PAN	Polyacrylonitrile
8. CNF	Carbon nanofiber
9. ISO	International Organization for Standardization
10. TS	Technical Specification
11. NNI	National and Nanotechnology Initiative
12. TCD	Tip to Collector Distance
13. NMP	N-methylpyrrolidone
14. FE-SEM	Field emission scanning electron microscopy
15. PEO	Polyethylene Oxide
16. PAA	Polyacrylic acid
17. PS	Polystyrene
18. DSSCs	Dye-sensitized solar cells
19. NIPS	Non-solvent-induced phase separation
20. PFPE	Perfluoropolyether
21. DMF	N,N-dimethylformamide
22. SEM	Scanning electron microscopy
23. EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
24. UV-vis	Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy
25. T.T.	Total light transmittance
26. P.T.	Parallel transmittance
27. D.T.	Diffuse transmittance
28. JIS	Japanese Industrial Standards
29. FF	Fill factor
30. EV	Electric Vehicle
31. NEDO	New Energy and Industrial Technology Development Organization

32. DOE	Department of Energy
33. SDS	Safety data sheets
34. CNT	Carbon nanotube
35. PP	Polypropylene
36. EC	Ethylene carbonate
37. DMC	Dimethyl carbonate
38. CC	Constant current
39. CV	Constant voltage
40. SEI	Solid electrolyte interphase
41. CPE	Constant phase element
42. IUAPC	International Union of Pure and Applied Chemistry
43. TG-DTA	Thermo Gravimetry- Differential thermal analysis

参考文献

- [1] IEA Publications, World Energy Outlook 2017, 2017.
- [2] Federal Ministry for Economic Affairs and Energy, Making a success of the energy transition: on the road to a secure, clean and affordable energy supply, 2015. Retrieved 2016-06-17.
- [3] California environmental protection agency, California's ZEV regulation for 2018 and subsequent model year vehicles, 2016.
- [4] 谷岡明彦, ナノファイバー世界の動向とナノファイバー学会, 繊維学会誌. 66 (2010) P_394-P_397. doi:10.2115/fiber.66.P_394.
- [5] S. Cavaliere, S. Subianto, I. Savych, D.J. Jones, J. Rozière, Electrospinning: designed architectures for energy conversion and storage devices, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 4761. doi:10.1039/c1ee02201f.
- [6] 特許庁, 平成 27 年度特許出願技術動向調査報告書 (概要) ナノファイバー, https://www.jpo.go.jp/shiryuu/pdf/gidou-houkoku/h27/27_10.pdf (参照 2018-05-01).

第2章 エレクトロスピンニング法の基礎

2.1. エレクトロスピンニング法の概要

本章では、本研究におけるコア技術であるエレクトロスピンニング法について説明する。エレクトロスピンニング法は、ナノファイバー不織布を製膜する手法の一種である。

ナノファイバーとは、ISO/TS27687^[1]で定義される「直径が1 nm から 1000 nm 未満で長さが直径の100倍以上あるファイバー」のことである。ナノファイバーを使用する効用としては、第1章で述べた通り、(1) 高比表面積効果 (2) ナノサイズ効果 (3) 超分子配列効果の大きく分けて三つがある^[2]。本研究では、これらの優れた機能を持つナノファイバーを製作するプロセス技術としてエレクトロスピンニング法を選択した。第一章で述べた通り、エレクトロスピンニング法は、ナノファイバー不織布膜を常温・常圧で直接作製できるなど様々な利点を持っていることから様々な分野におけるナノファイバーの応用研究において、ナノファイバー製膜手法として数多く選択されている。

本章では、エレクトロスピンニング法の歴史を説明した後に、エレクトロスピンニング法のプロセスパラメータに関して説明し、最後に本研究の応用対象である太陽電池及びリチウムイオン電池関連へのエレクトロスピンニング法の応用研究事例を紹介する。

2.2. エレクトロスピンニング法の歴史

エレクトロスピンニング法の歴史は、大きく分けて四段階に分けることができる。

第一段階は、初期理論的発見の段階である。液体の静電引力に関する最初の報告は16世紀のWilliam Gilbertによって報告された^[3]。1885年、Lord Rayleighは、最初のエレクトロスピンニングの最初の理論的説明を提供した^[3]。

第二段階は、初期の特許化の段階である。エレクトロスピンニング法の特許はGooleyによって1900年に取得された。1934年にAnton Formhalsによってテキスタイル糸の製造のための特許を取得した。彼は、糸を伸ばした状態で収集するための可動糸回収装置を提案した。一方、1936年にC.L.Nortonによってエアブラストを用いてファイバー形成を助ける手法が特許出願された。これらの初期の報告書で他の人たちが取り上げられるまでには長い時間がかかった^[3]。

第三段階は、初期の工業化の段階である。1969年にSir Geoffrey Taylorがエレクトロスピンニングの理論的基礎を作り出した^[4]。電場の影響下で流体小滴によって形成される特徴的な円錐型の液滴の形状はテイラー・コーン (Taylor Cone) と呼ばれており、エレクトロスピン

ニング法を学んだことがある者であれば一度は聞いたことがあると思われるテイラーコーン法は、1. 円錐の表面は等電位面である。2. 円錐は定常平衡状態にある。の二つの仮定が成り立つときに円錐の形状を以下の式で表せることを示した。ここで、 U_c は電圧、 H はスピナレットの先端とコレクターの距離、 L はスピナレットの長さ、 R はスピナレットの先端の直径、 γ は溶液の表面張力である。

$$U_c^2 = 4 \frac{H^2}{L^2} \left(\ln \frac{2L}{R} - \frac{3}{2} \right) (0.117\pi\gamma R) \quad (1)$$

1971年には、Baumgarten はアクリルマイクロファイバーのエレクトロスピンニングについて報告し^[5]、Larrondo および Manley は、ポリマー溶融物のエレクトロスピンニングに関する一連の論文を報告した^[6]。1970年代には商業化の試みも多く行われエレクトロスピンニングに関する一連の特許を提出され、最近の取り組みにいくつかの類似点がある最初の技術的なアプリケーションが提案されている。不織布産業ではエレクトロスピンニング法の技術応用が提案され始めた。

第四段階は 1990 年代にアカデミアに注目される時代である。有名なのはアクロン大学の Reneker の研究が挙げられる^[7]。この当時の米国のナノテクノロジー政策であるナショナル・ナノテクノロジー・イニシアティブ (NNI) の推進と相まって一気に世界的な関心を集めることになった^[8]。エルゼビアが提供する世界最大級の抄録・引用文献データベースである Scopus で検索したエレクトロスピンニング法関係で出版されている論文の推移を Fig. 2.1 に示す。前述の Reneker が論文を報告して数年遅れて 2000 年度以降は、出版物が継続的に大幅に増加していることが分かる。

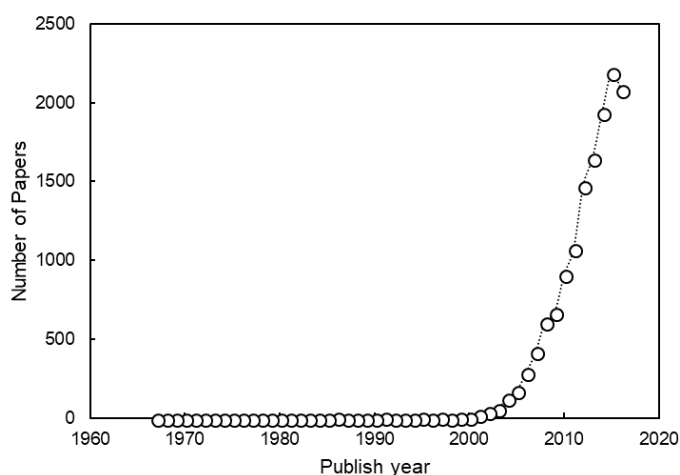


Fig. 2.1. Numbers of publications from 1960 to 2017 with the keyword of “electrospinning” (Source from Scopus).

また、同様に Scopus で検索した出版されている論文の分野比率を Fig. 2.2 に示す。これ

からも、エレクトロスピニング法は特定の分野に留まらず、様々な分野で研究が行われていることが分かる。

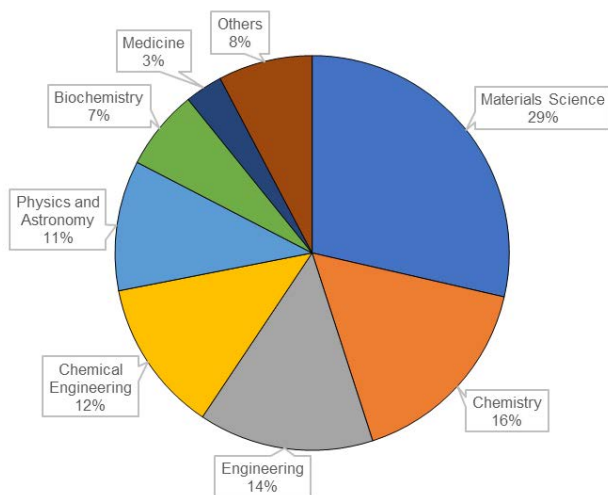


Fig. 2.2. Field ratio of publications from 1960 to 2017 with the keyword of “electrospinning” (Source from Scopus)

2.3. エレクトロスピニング装置の構成

エレクトロスピニング装置の構成要素は、高電圧電源、スピナレット及びコレクターの三つである。これらの基本的な装置構成の概略を Fig. 2.3 に示す。製膜工程としてはシリンジには、紡績したい材料の溶融物もしくは溶液を満たし、高電圧（典型的には 10~50kV）をシリンジチップとコレクターへ印加し、シリンジに充填した溶融物もしくは溶液を一定の速度でシリンジを通してスピナレットへ供給する。スピナレットから高電圧が印加された溶液が高度に帯電し、シリンジの先端にテイラーコーンが形成される。電場強度が限界値を超えて更に大きくなるとテイラーコーンの先端から対極に向かって細かな液滴ジェットの放出が始まる。実際に、ナノファイバーの紡績が、エレクトロスピニング法にて行われるのは、このタイミング以降である。スピナレット先端のテイラーコーンからコレクターへの途中で、溶媒が蒸発するまたは溶融物が冷却され、固化する。溶媒の蒸発や溶融物の冷却は、ナノファイバー化による溶液及び溶融物の比表面積が増加に伴って行われるため、非常に短い時間で進行する。これらの工程を経ることによってコレクターにナノファイバー不織布が形成される。このノズルからスプレーされた過程に関しては、前述のアクロン大学の Reneker らが、詳細に報告している^[9]。

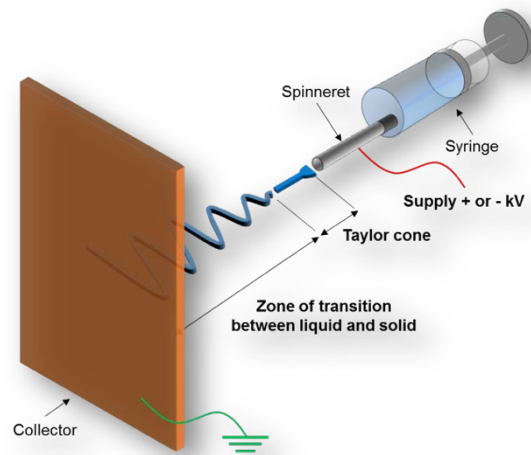


Fig. 2.3. Schematic illustration of the basic setup for electrospinning.

2.4. エレクトロスピンニング法の制御パラメータ

エレクトロスピンニング法において、スピナレットから出てきた溶液の形状が、液滴形状からファイバー形状へ変化するのは、溶液がスピナレットからコレクターに移動する際に起きる。Fig. 2.4 に示すように、この移動過程で、高電圧を印加された液滴には、大きく分けてA: 静電気力、B: 抗力、C: 重力、D: クーロン反発力、E: 表面張力及び粘弾性力の5つの力が作用している^[10]。これらの様々な力が加わることによって、形状変化が起きる。

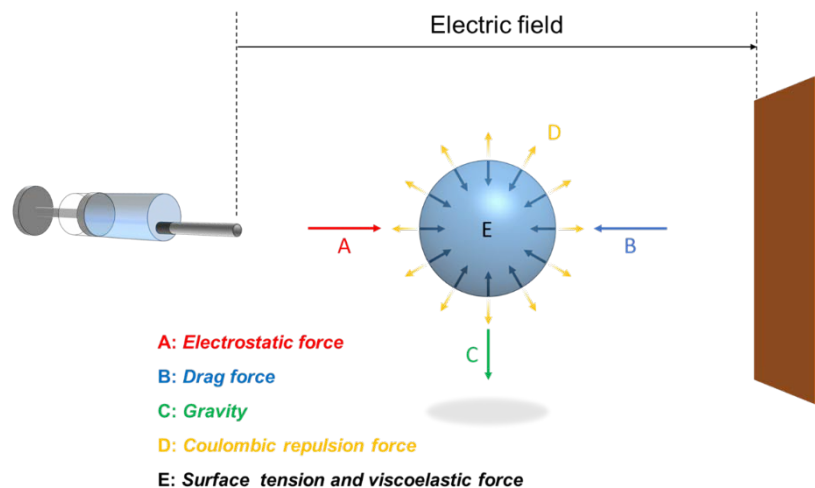


Fig. 2.4. Schematic illustration of forces acting on the charged droplet.

プロセスパラメータを変化させることによって、液滴に加わる力を制御し、ファイバー形状を制御することができる。エレクトロスピンニング法において重要な制御パラメータは、大きく分けて①溶液パラメータ②プロセスパラメータ③装置パラメータの三つに分けることができる。具体的には、溶液パラメータは、溶液の粘度、伝導率、分子量などを、プロセスパラメータは、印加電圧、先端からコレクターまでの距離 (TCD)、送液速度、湿度などを、装置パラメータは、スピナレット、コレクターなどを指す。これらのパラメータを制御することによって、ファイバー径やファイバー表面形状を制御することができる。ここでは、各パラメータがナノファイバーにどのように影響を与えるかについて説明する。

2.4.1. 溶液パラメータ

2.4.1.1. 粘度

粘度は、ファイバー径及び形状に大きな影響を与える特に重要なパラメータである。山下はこの濃度とファイバー径に関して以下のような関係式を見出している^[11]。

$$D = AB^C \quad (2)$$

D はファイバー直径、 B はベリーナンバー (Berry number) と呼ばれるポリマー固有粘度と溶液濃度の積の値^[12]、 A と C は材料毎の定数である。このことから言えるのは、ファイバー径を制御する際には、粘度は、指数関数的な影響を与える非常に重要な因子であることが分かる。高分子溶液の粘度は、分子量や濃度及びポリマー鎖の剛直性など様々なパラメータに依存する^[13]。粘度を制御するためのパラメータとしては、分子量、溶液濃度、溶媒の粘度が挙げられる。しかし、実際に粘度を調整する際に実務上使用されるのは、分子量、溶媒特性、温度などより、溶液濃度を用いることが多い。

分子量は、溶解させる合成後のポリマーの固有の値であり、これを調整するためには、所望の分子量を有するポリマーを合成もしくは試薬を購入する方法が考えられる。合成する場合は、時間・設備的な制約が多く、専門の研究室でなければ再現性に関しても不安が残る。また、購入する場合も、所望の分子量のポリマーが手に入れることが困難な場合が多い。これらの理由から、分子量はパラメータとして選択性は低い。溶媒特性に関して、溶解させるポリマーとの溶解性などの相性、毒性、沸点などの拘束条件が多いため、選択性が低い。温度は、アンドレードの粘度式などの一般的な理論式もあり、制御しやすいパラメータであるが、溶液濃度と比較して影響が小さいことと影響を増やすために温度を上昇・下降させると溶媒の沸点・凝固点の兼ね合いや装置の改修の必要が出るなどの問題がある。

一方、溶液濃度は、一般的にポリマー濃度の増加に伴って、溶液の粘度は規則的に増加するため、粘度の制御パラメータとしては扱いやすい。調整する際には、低濃度では、ファイバーの代わりにビーズが形成されやすいことや、高濃度ではスピナレットの先端に溶液が詰まりやすいことなどに注意する必要がある。形状に関しては、式(2)で示した通り、ファイバー径に関しては、粘度が上昇することによってファイバー径は増加する傾向し、逆に低粘度の場合は、ファイバー径は低下する。

参考例として、以下に当研究室で取得した PVDF-HFP ($M_w \sim 400000$, $M_n \sim 130000$) を、NMP に濃度 15 wt.% と 25 wt.% でそれぞれ溶解させた溶液をエレクトロスピンニングしたときの FE-SEM 像を Fig. 2.5 に示す。最初に記載した一般論通りに濃度が高い (= 高粘度) 場合に、ビーズが無くなっていることとファイバー径が上昇していることが確認できる。

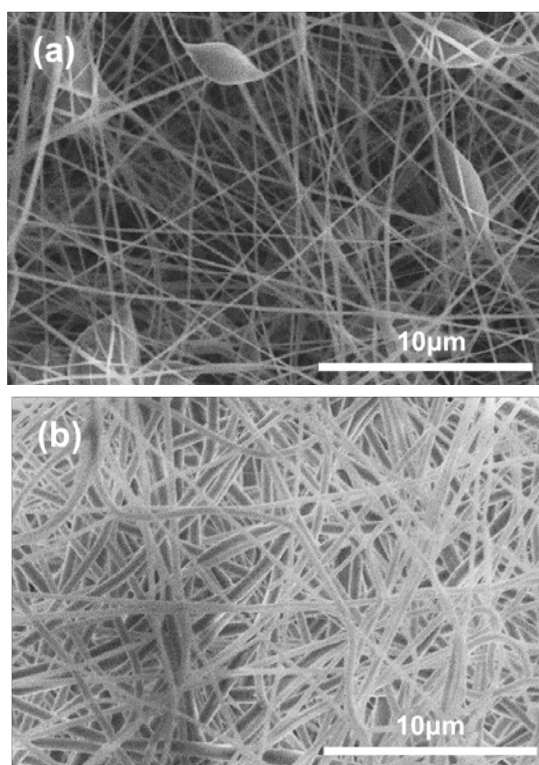


Fig. 2.5. FE-SEM images of electrospun PVDF-HFP nanofiber membrane at a concentration of (a) 15 wt.% and (b) 25 wt.%.

2.4.1.2. 伝導率

エレクトロスピンニング溶液の伝導率の制御は、溶液中に塩や酸の添加によって行われることが多い。一般的には、溶液のイオン伝導率の増加をさせた場合、ナノファイバーのファ

ファイバー径が減少することが知られている。

これらの挙動は、Chitral J. Angamma らは 5 wt.% の PEO 水溶液に NaCl を添加する量を変化させ、溶液のイオン伝導率を変化させることによってそのファイバー径が変化することを報告している^[14]。彼らは、平均ファイバー径が、溶液のイオン伝導率が増加するにつれて減少している理由を、NaCl の添加により、液滴の帯電を引き起こすポリマー溶液中のイオンの密度が増加したからであると説明している。つまり、Fig. 2.4 で示したモデルを用いて説明すると、塩を添加したことによってクーロン反発力を増加し、ファイバーをより延伸された結果としてファイバー径が減少したのである。例外として、イオン伝導率を向上させるために塩を添加した溶液の場合にファイバー径が上昇したという報告^[15]もある。これは、塩添加が溶液の粘度にも影響を与えたためである。このように、一部の条件の変更が複数の溶液特性に影響を与えることは多いため、パラメータを変更する際には、注意が必要である。

また、イオン伝導率を上昇させることによってエレクトロスピンニングしたナノファイバーの直径が著しく減少したナノウェブ構造が発現したこと例も報告されている^[16]。白鳥研究室でも、Bin Ding らが、電解質ポリマーであるポリアクリル酸 (PAA) とナイロン-6 を、組み合わせることによって、三次元(3D)のファイバーマット中に新規な極細の二次元(2D)ナノウェブを形成する例を報告している^[10]。Nasser A.M. Barakat らは、この現象に関して、形成中のファイバーに溶液が残存しており、イオンバランスが取れておらず、Fig. 2.6 で示したようにナノファイバー間に新たに継手ようにファイバーが形成されるため、ファイバーマット状に極細の二次元(2D)ナノウェブができると説明している^[16]。

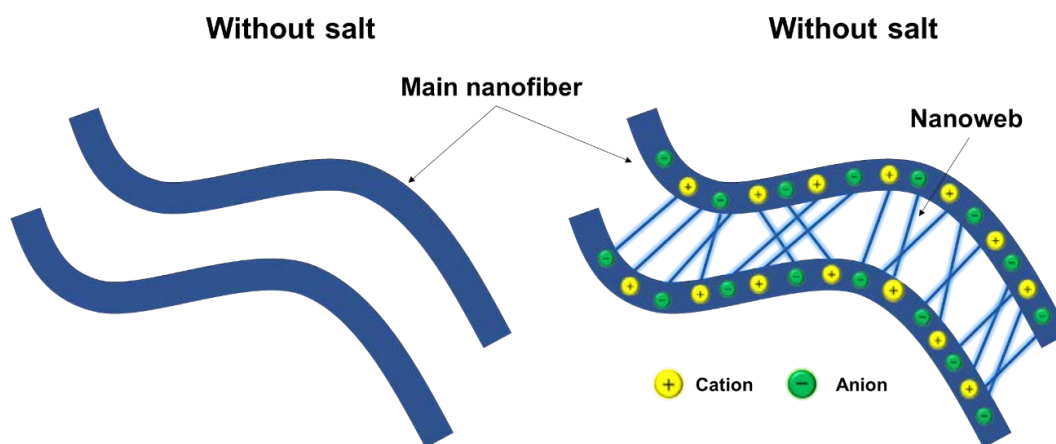


Fig. 2.6. Schematic illustration of the behavior of this solution during the electrospinning process.

2.4.1.3. 表面張力

エレクトロスピンニングでファイバー形成するためには Fig. 2.4 で示したモデルを用いて説

明すると、クーロン反発力が、少なくとも溶液の表面張力及び粘弾性力に打ち勝たなくてはならない。一般的に、水などの表面張力の高い溶媒は、噴流の不安定性および噴霧された液滴の生成のために、うまくエレクトロスピニングが出来ない場合がある。その解決方法として、表面張力を下げる界面活性剤の添加などが挙げられる。界面活性剤には、イオン性と非イオン性のものがあるが、イオン性界面活性剤を用いた場合は、イオン伝導率も同時に大きく向上させるため、非イオン性界面活性剤に比べて効果が大きい^[17]。また、一般的に界面活性剤を入れることによって、入れないものに対してビーズの発生を抑制する効果及びファイバー径の減少効果がある。

2.4.2. プロセスパラメータ

2.4.2.1. 印加電圧

エレクトロスピニング法の大きな特徴のひとつである点は、溶液に高電圧を印加し、紡糸することである。Fig. 2.4 で言えば、クーロン反発力を誘発し、高分子溶液中のクーロン反発力が溶液の表面張力及び粘弾性力を超えたときに紡糸が可能になる。一般に、5kV を超える電圧を印加すると紡績が可能である^[10]。また、安全性の観点からシリンジ側を正極にするのが一般的である。これは、高電圧を印加し、コロナ放電が発生した場合にシリンジ側を負にした場合の方が電流が流れ易く、火花放電が起きやすいためである。この差は、気体中の導電に寄与する陰イオンの移動度の値が陽イオンの4倍ほど異なるためである^[7]。スピナレット側を正負どちらにするかについての報告^[18]もあるが、少なく、またファイバー形状に大きな差も与えないため、変更しない方が良いと考えられる。また、印加電圧の高さはビーズ構造の生成およびファイバー直径の減少させる効果があると報告されている^[16]。これは、電圧が高いほど、より強い電場のために溶液の伸張がより大きくなるためだと考えられる。

2.4.2.2. TCD

スピナレット先端からコレクターまでの距離は、飛行時間と電界強度の両方に影響を与える。エレクトロスピニング法では、スピナレット先端からコレクターへの移動するファイバー形成の間に、溶液に含まれる溶媒をほぼ蒸発させなければいけないため、十分な飛行時間を与えなければならない。先端からコレクターまでの距離が短いと、移動距離が短くなり、電界強度も増加し、移動速度も上昇するために、溶媒が蒸発するのに十分な時間無くなる傾向がある。また、蒸発に要する時間は、溶媒の蒸発速度、溶液の表面張力、環境の温度や湿度など様々なパラメータの影響を受けるため、TCD は各溶液パラメータに合わせて、適時

調整しなければならない。

また、形状に関しては距離が近すぎても遠すぎても、ビーズが観察される。Buchko らは、極端に短い距離では、接合部を形成するために接触する場所でファイバーが合流し、層内および層内結合を生じることを報告している^[20]。一方、距離が長くなると、溶液が集電体上に堆積するまでに溶液が延伸されるための長い移動時間があるが、電界の減少によってファイバー径が増加する。そのため、ファイバー形成には適切なスピナレット先端からコレクターまでの適正な距離を選択する必要がある。

2.4.2.3. 送液速度

ファイバーの形成には、適切なテイラーコーン形成に重要であり、送液速度がテイラーコーンの形成に影響を与える。供給速度が高い場合は、適切なテイラーコーン形成が出来ず、対応するファイバーの直径またはビーズのサイズが増加する。Hartman らが、安定なテイラーコーンができる条件として、以下の条件を提案している^[21]。このときの、 d_d は液滴の直径であり、 Q は送液速度である。

$$d_d \sim 0.48Q \quad (3)$$

そのため、一般的に送液速度を下げた方が、均質なファイバーが作製できるが、供給速度が低いと、当然製膜速度が低下するため、適切な送液速度の設定が重要である。

2.4.2.4. 湿度

湿度は、揮発性溶媒に溶解したポリマーを用いた場合のファイバーの表面形態への影響が有名である。特に有名なのが、Casper らの PS ナノファイバーの多孔質構造形成の湿度影響に関する報告である^[22]。多孔質構造が、湿度の増加と共に大きくなることが示されている。これは、Fig. 2.7 で示したように高湿度状態では、ポリマーが移動する際に、大気中の水分がポリマーに付着した状態で飛散する。そこで、溶媒である揮発性溶媒が優先的に蒸発するため、揮発溶媒の後で蒸発する水滴の後が残るのである。また、湿度は溶媒の蒸発速度にも影響を与える。非常に湿度が高いときは、溶媒が蒸発するのに要する時間が増加するため、湿度が低いときに比べて、ビーズが出来やすいなどの問題が発生する。一方、湿度が低い場合は、蒸発するのに要する時間が低下するため、溶媒が蒸発するのに要する時間が足りなくなる可能性は削減されるが、蒸発が早すぎて針の先端が詰まりやすいなどの問題がある。

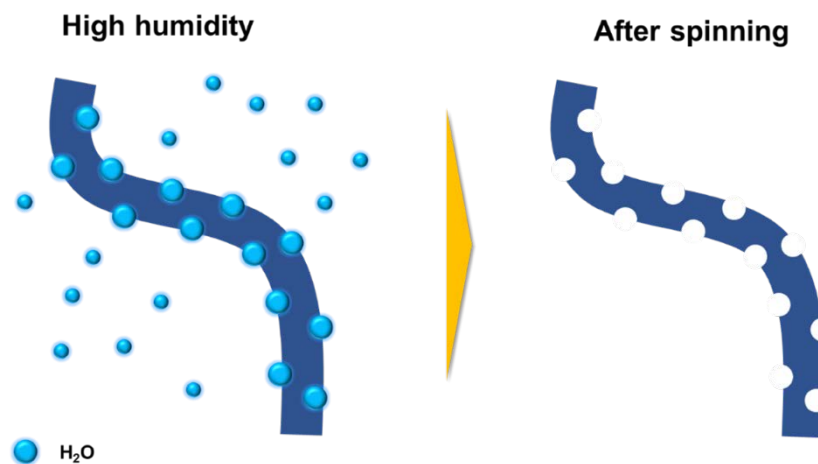


Fig. 2.7. Schematic illustration of the behavior of the solution using volatile solvent under high humidity during electrospinning process.

2.4.3. 装置パラメータ

2.4.3.1. スピナレット

ファイバーの単体構造制御においてはスピナレットが重要とされている^[23]。ノズルに同軸異径スピナレット (Coaxial spinneret) を用いることにより、Fig.2.8 に示すような「中空ナノファイバー」や「芯鞘型ナノファイバー」の紡糸が可能となる。

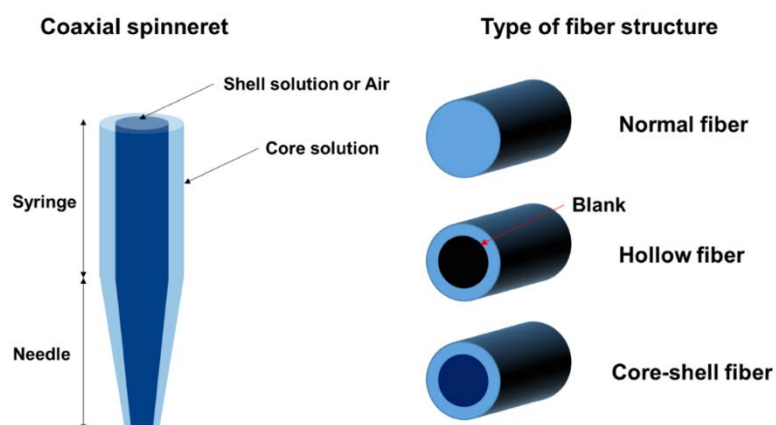


Fig. 2.8. Schematic illustration of hollow and core-shell nanofibers by coaxial spinneret.

中空化することによって、元々比表面積が高いエレクトロスピニングナノファイバーの

比表面積を更に増加させることができる。芯鞘型ナノファイバーでは、芯材や鞘材の選択により、単一材料では作製出来ない複数の機能をナノファイバーに付与することが可能となる。鞘材を母材にすることによって、芯材に単一では粘度の低さなどの物性の問題から繊維化出来ない材料を使うこともできる。また、鞘材をエッチング等により除去することにより、繊維径を更に縮小することができる。

2.4.3.2. コレクター

ファイバーの集合体制御に関しては、コレクターが重要とされている^[23]。通常の平板のコレクターで紡糸すると配向性を持たない構造をとるが、ディスクコレクター及びドラムコレクターによって、配向性を持たせることが可能としている。配向性を持たせることによって、機械的、光学的、熱的、濡れ性的な配向性を持たせることができることができる。

また、集合体制御ではないが、ドラムコレクターを使用することで Roll to Roll 方式で連続生産化可能である。また、ディスクコレクターを使用することによって、ナノファイバーを紡いで糸状にしたナノファイバーヤーンを作製が可能である。

最後に、ここまで紹介したファイバー形状へ各プロセスパラメータの影響を Table 2.1.に示した。

Table 2.1. Electrospinning parameters and their effects on fiber morphology.

プロセスパラメータ		影響
溶液	粘度	低粘度の場合は、ビーズ発生率上昇、ファイバー径は減少傾向。 高粘度の場合は、逆の傾向。
	伝導性	低伝導性の場合は、ビーズ発生率上昇、ファイバー径は増加傾向。 高伝導性の場合は、逆の傾向。
	表面張力	低表面張力は、ビーズ発生率低下、ファイバー径は低下傾向。 高表面張力の場合は、逆の傾向。
プロセス	印可電圧	低印可電圧はビーズ発生率上昇、ファイバー径は増加傾向。 高印可電圧の場合は、逆の傾向。
	TCD	距離増加は、ファイバー径は増加傾向。
	送液速度	ファイバーの形状への影響は少ない。
	湿度	高湿度では、ファイバー表面への空孔発生。(揮発性溶媒使用時)
装置	スピナレット	中空・芯鞘構造を作製可能
	コレクター	配向性を持たせることが可能 ナノファイバーヤーンを作製可能

2.5. エレクトロスピンニング法の応用事例

エレクトロスピンニング法は概要でも記載したが、様々な分野で応用されている。ここでは、本研究で研究対象としている太陽電池、防汚技術と LIB 技術に関して記述する。

2.5.1 太陽電池

第一章でも、記述したが太陽電池を含む再生可能エネルギーは、石油資源枯渇問題などのエネルギー問題を解決する手段としてだけではなく、現在では温暖化ガスや大気汚染などの環境問題を解決する手段として期待されている。従来、主に利用されているシリコン太陽電池は、かつてはそのコストが問題となっていたが、中国の大量生産による量産効果により、現在ではコストが大幅に下がってきており、最も低コストエネルギー源になっている^[24]。しかし、より廉価な発電源の需要が無くなったわけではない。

廉価な代替の太陽電池のひとつとして DSSCs が注目され、多くの研究されてきた。Fig.2.9 (a)に示した通り、DSSCs は、一般的に透明電導膜上の色素を吸着した酸化物半導体微粒子膜と触媒機能を有する対極（例、Pt）の間にアセトニトリルなどの有機溶媒にヨウ化物イオンを溶解させた電解液が存在する構造をしている。この太陽電池は比較的高い変換効率が期待出来、従来のドライプロセスで製造するシリコン系の太陽電池と異なり、塗布プロセスで作製できることや安価な酸化物半導体材料（例、TiO₂, ZnO）を使用していること、コストダウンが期待できることや比較的低温で製膜できるために PET などのフレキシブル基板が使用できることや半透明にできることなどが挙げられる。

この DSSCs が注目されたのは、Grätzel らが Nature 誌で報告^[25]した TiO₂ 微粒子を高温焼成して作製した DSSCs が変換効率 7.9%を示したからである。この数字は当時としては、シリコン太陽電池や化合物半導体系太陽電池などのドライプロセスで製膜する太陽電池以外では、非常に高い特性であった。その高い可能性に注目し、エレクトロスピンニング法の DSSCs への適用研究が、多くの研究室^[26-28]や白鳥研究室^[29,30]で行われてきた。具体的には、発電機能を司る色素を吸着する酸化物半導体膜に使用する酸化物微粒子をエレクトロスピンニング法で作製したセラミックスナノファイバーに置換することが提案されている。エレクトロスピンニングセラミックスナノファイバーを採用するメリットは、本章のエレクトロスピンニング法の概要で紹介した超分子配列効果による伝導性向上や Fig. 2.9 (b)に示すような接触抵抗の低減、不織布構造による光散乱効果などが挙げられる。

この発想は、近年報告されたペロプスカイト太陽電池においても、エレクトロスピンニング法で作製しセラミックスナノファイバーを使用する研究が行われている^[31,32]。

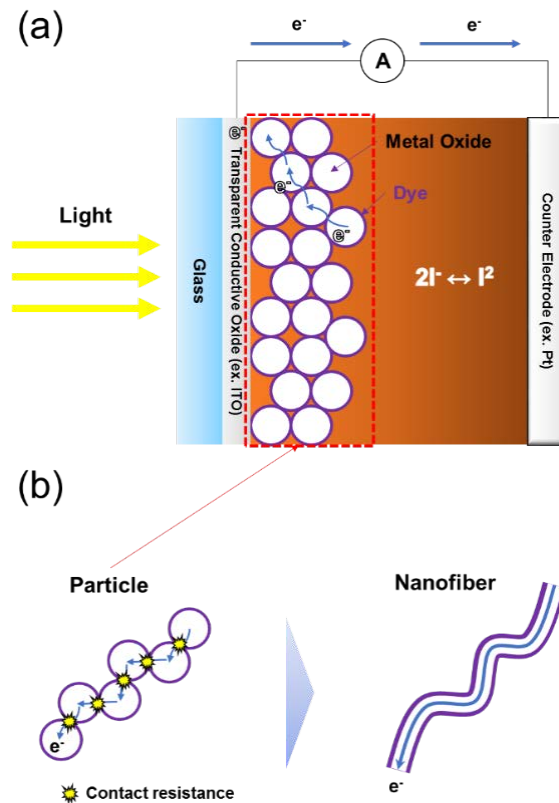


Fig. 2.9. Schematic illustration of (a) dye-sensitized solar cells and (b) reduction of contact resistance by electrospinning.

2.5.2 防汚技術

防汚技術は、汚れによるエネルギー効率の低下や機能の低下を抑制するために用いられる。泥などの汚れがこびりつかず、自然の雨を受けるだけできれいになる「自己洗浄性表面」(self-cleaning surface)は、住宅の壁面や窓ガラス、車のボディ、最近では衛星放送用アンテナや太陽光発電パネルなど様々な分野で応用されている。例えば、太陽発電パネルに自己洗浄性表面を用いた場合、砂やほこりなどの汚れの堆積による性能低下の防止を抑制することができる。

このような防汚膜には、①酸化チタンなどの光触媒を用いた親水性の自己洗浄性表面②ハスの葉構造などに代表される疎水性の自己洗浄性表面の大きく分けて二つの膜がある。雨を受けることによって、洗浄を促すことができることができるのは、二つめの疎水性表面である。ハスの葉構造による超撥水膜を作製するためには、(1) 表面自由エネルギーが低いという化学要因と (2) 表面粗さが大きいという構造要因の二つが伴った場合に行える。エレクトロスピンニング法で作製した膜はその多孔性の高さから非常に高い表面粗さを有しているため、撥水表面への応用が多く研究されている^[33-35]。

2.5.3 リチウムイオン電池への応用

リチウムイオン電池は、現在最も利用されている二次電池であり、様々な分野の研究者が盛んに研究を行っている。エレクトロスピニング法を研究している研究者も例外ではなく、リチウムイオン電池への応用研究が盛んに行っており、具体的には、正極活物質^[36-38]、負極活物質^[39-42]、セパレータ^[42]などに応用されている。

正極活物質、負極活物質に関しては、エレクトロスピニング法を採用することによって、ナノファイバー化の三つのメリットである(1)高比表面積効果(2)ナノサイズ効果(3)超分子配列効果により、高出力化及び高耐久化を達成できることが提唱されている。また、Hui Wuらは、Fig. 2.10に示したようにナノファイバー化に加えて中空化することによって高容量材料を用いたときのサイクル膨張時のSEI破壊が緩和され、耐久性が大きく向上すること^[43]や本研究でも提案しているようにカーボンと複合することによって、自立化させることによるバインダーや集電体などの非容量部分を削減し、エネルギー密度を改善することができること^[44,45]などの機能付与が更に提案されている。

セパレータに関しては、現在使用されている乾式製法や湿式製法で製造されるポリプロピレン、ポリエチレンセパレーターを、エレクトロスピニングナノファイバー不織布の変換することが提案されている。一般的に、セパレータの多孔度が向上すると、イオン伝導度が向上することが言われている^[46]。故に、エレクトロスピニングナノファイバーは、その多孔性からイオン電導度を向上させ、レート特性の向上などの高出力に繋がるが多く報告されている。また、ポリマーと無機材料を組み合わせることによって耐熱性を向上させることによって安全性と高出力の両立などの機能付与が更に提案されている^[47]。

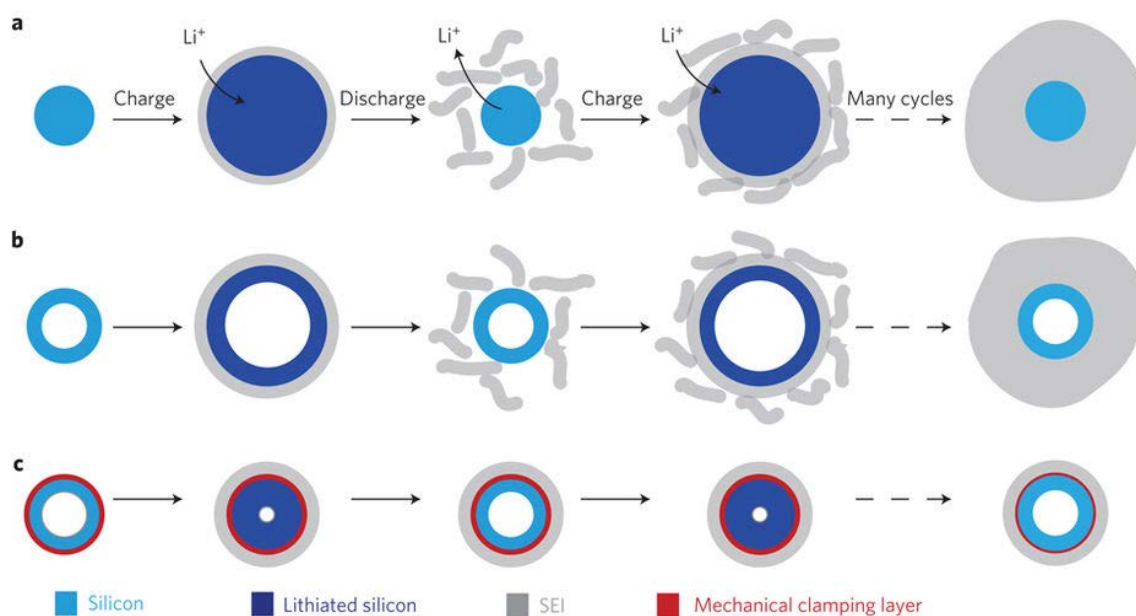


Fig. 2.10. a, A solid silicon nanowire expands upon lithiation. A thin layer of SEI forms in this lithiated and expanded state. During delithiation, the silicon structures shrink, and the SEI can break down into separate pieces, exposing fresh silicon surface to the electrolyte. In later cycles, new SEI continues to form on the newly exposed silicon surfaces, and this finally results in a very thick SEI layer on the outside of the silicon nanowires. b, Similarly, a thick SEI grows outside the silicon nanotube without a mechanical constraining layer, which also has a varying and unstable interface with the electrolyte. c, Designing a mechanical constraining layer on the hollow silicon nanotubes can prevent silicon from expanding outside towards the electrolyte during lithiation. As a result, a thin and stable SEI can be built. Reprinted with permission from ref 39. Copyright 2012 Springer Nature.

参考文献

- [1] ISO/TS 27687:2008. Nanotechnologies - Terminology and definitions for nano-objects- Nanoparticle, nanofibre and nanoplate
- [2] 谷岡明彦, ナノファイバー世界の動向とナノファイバー学会, 繊維学会誌. 66 (2010) P_394-P_397. doi:10.2115/fiber.66.P_394.
- [3] N. Tucker, J. Stanger, M. Staiger, H. Razzaq, K. Hofman, The History of the Science and Technology of Electrospinning from 1600 to 1995., J. Eng. Fiber. Fabr. 7 (2012) 63–73.
- [4] F.R.S. Sir Geoffrey Taylor, Electrically Driven Jets, Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 313 (1969) 453–475. doi:10.1098/rspa.1969.0205.
- [5] P.K. Baumgarten, Electrostatic spinning of acrylic microfibers, J. Colloid Interface Sci. 36 (1971) 71–79. doi:https://doi.org/10.1016/0021-9797(71)90241-4.
- [6] L. L., S.J.M. R., Electrostatic fiber spinning from polymer melts. I. Experimental observations on fiber formation and properties, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 19 (2018) 909–920. doi:10.1002/pol.1981.180190601.
- [7] J. Doshi, D.H. Reneker, Electrospinning process and applications of electrospun fibers, Conference Record of the 1993 IEEE Industry Applications Conference Twenty-Eighth IAS Annual Meeting. 35 (1993) 151–160. doi:10.1109/IAS.1993.299067.
- [8] 谷岡明彦, 未来を拓くエレクトロスプレー, 膜. 35 (2010) 100–104. doi:10.5360/membrane.35.100.
- [9] D.H. Reneker, A.L. Yarin, H. Fong, S. Koombhongse, Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning, Journal of Applied Physics. 87 (2000) 4531–4547. doi:10.1063/1.373532.
- [10] B. Ding, C. Li, Y. Miyauchi, O. Kuwaki, S. Shiratori, Formation of novel 2D polymer nanowebs via electrospinning, Nanotechnology. 17 (2006) 3685–3691. doi:10.1088/0957-4484/17/15/011.
- [11] Yoshihiro Yamashita, Electrospinning The Latest in Nanotechnology, Seni-sha, 206pp, (2007).
- [12] B.L. Hager, G.C. Berry, Moderately concentrated solutions of polystyrene. I. Viscosity as a function of concentration, temperature, and molecular weight, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. 20 (1982) 911–928. doi:10.1002/pol.1982.180200513.
- [13] 佐藤尚弘, 高分子溶液の粘度に関する分子理論, 高分子論文集. 69 (2012) 613–622. doi:10.1295/koron.69.613.
- [14] C.J. Angammana, S.H. Jayaram, Analysis of the Effects of Solution Conductivity on Electrospinning Process and Fiber Morphology, IEEE Transactions on Industry Applications. 47 (2011) 1109–1117. doi:10.1109/TIA.2011.2127431.

- [15] P. Supaphol, C. Mit-Uppatham, M. Nithitanakul, Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: Effect of emitting electrode polarity on morphology and average fiber diameter, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 43 (2005) 3699–3712. doi:10.1002/polb.20671.
- [16] N.A.M. Barakat, M.A. Kanjwal, F.A. Sheikh, H.Y. Kim, Spider-net within the N6, PVA and PU electrospun nanofiber mats using salt addition: Novel strategy in the electrospinning process, *Polymer*. 50 (2009) 4389–4396. doi:10.1016/j.polymer.2009.07.005.
- [17] T. Lin, H. Wang, H. Wang, X. Wang, The charge effect of cationic surfactants on the elimination of fibre beads in the electrospinning of polystyrene, *Nanotechnology*. 15 (2004) 1375–1381. doi:10.1088/0957-4484/15/9/044.
- [18] H.W. Tong, M. Wang, Electrospinning of fibrous polymer scaffolds using positive voltage or negative voltage: A comparative study, *Biomedical Materials*. 5 (2010). doi:10.1088/1748-6041/5/5/054110
- [19] H. Fong, I. Chun, D.H. Reneker, Beaded nanofibers formed during electrospinning, *Polymer*. 40 (1999) 4585–4592. doi:10.1016/S0032-3861(99)00068-3.
- [20] C.J. Uchko, L.C. Chen, Y. Shen, D.C. Martina, Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films, *Polymer*. 40 (1999) 7397–7407.
- [21] R.P.A. Hartman, D.J. Brunner, D.M.A. Camelot, J.C.M. Marijnissen, B. Scarlett, Jet break-up in electrohydrodynamic atomization in the cone-jet mode, *Journal of Aerosol Science*. 31 (2000) 65–95. doi:10.1016/S0021-8502(99)00034-8.
- [22] C.L. Casper, J.S. Stephens, N.G. Tassi, D.B. Chase, J.F. Rabolt, Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: Effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process, *Macromolecules*. 37 (2004) 573–578. doi:10.1021/ma0351975.
- [23] 稲井龍二, ナノファイバー製造装置の開発に向けて, <http://www.mat.usp.ac.jp/polymer-composite/nanofiber-R/MECCinai.pdf> (参照 2018-06-09) .
- [24] 諸富 徹, ドイツ再生可能エネルギー『市場化』～ドイツ FIT 法の変遷と展望～, 京都大学再生可能エネルギー経済学講座第二回シンポジウム, 2017, http://www.econ.kyoto-u.ac.jp/renewable_energy/wp-content/uploads/2017/02/01morotomi.pdf, (参照 2018-05-01)
- [25] B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*. 353 (1991) 737. <http://dx.doi.org/10.1038/353737a0>.
- [26] M.Y.S. and D.K.K. and K.J.I. and S.M.J. and D.Y. Kim, Electrospun TiO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells, *Nanotechnology*. 15 (2004) 1861. <http://stacks.iop.org/0957-4484/15/i=12/a=030>.
- [27] B.H. Lee, M.Y. Song, S.-Y. Jang, S.M. Jo, S.-Y. Kwak, D.Y. Kim, Charge Transport Characteristics of High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells Based on Electrospun TiO₂ Nanorod Photoelectrodes, *The Journal of Physical Chemistry C*. 113 (2009) 21453–21457. doi:10.1021/jp907855x.

- [28] P. Joshi, L. Zhang, D. Davoux, Z. Zhu, D. Galipeau, H. Fong, Q. Qiao, Composite of TiO₂ nanofibers and nanoparticles for dye-sensitized solar cells with significantly improved efficiency, *Energy & Environmental Science*. 3 (2010) 1507–1510. doi:10.1039/C0EE00068J.
- [29] K. Onozuka, B. Ding, Y. Tsuge, T. Naka, M. Yamazaki, S. Sugi, S. Ohno, M. Yoshikawa, S. Shiratori, Electrospinning processed nanofibrous TiO₂ membranes for photovoltaic applications., *Nanotechnology*. 17 (2006) 1026–1031. doi:10.1088/0957-4484/17/4/030.
- [30] H. Kokubo, B. Ding, T. Naka, H. Tsuchihira, S. Shiratori, Multi-core cable-like TiO₂ nanofibrous membranes for dye-sensitized solar cells, *Nanotechnology*. 18 (2007). doi:10.1088/0957-4484/18/16/165604.
- [31] Y. Xiao, G. Han, Y. Li, M. Li, J. Wu, Electrospun lead-doped titanium dioxide nanofibers and the in situ preparation of perovskite-sensitized photoanodes for use in high performance perovskite solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*. 2 (2014) 16856–16862. doi:10.1039/C4TA03658A.
- [32] S. Dharani, H.K. Mulmudi, N. Yantara, P.T. Thu Trang, N.G. Park, M. Graetzel, S. Mhaisalkar, N. Mathews, P.P. Boix, High efficiency electrospun TiO₂ nanofiber based hybrid organic-inorganic perovskite solar cell, *Nanoscale*. 6 (2014) 1675–1679. doi:10.1039/C3NR04857H.
- [33] K.K. Gleason, G.C. Rutledge, M. Gupta, M. Ma, Y. Mao, Superhydrophobic fibers produced by electrospinning and chemical vapor deposition., *U.S. Pat. Appl. Publ.* (2007) 26pp.
- [34] Y.J. Kim, C.H. Ahn, M.O. Choi, Effect of thermal treatment on the characteristics of electrospun PVDF-silica composite nanofibrous membrane, *European Polymer Journal*. 46 (2010) 1957–1965. doi:10.1016/j.eurpolymj.2010.08.009.
- [35] V.A. Ganesh, a. S. Nair, H.K. Raut, T.T. Yuan Tan, C. He, S. Ramakrishna, J. Xu, Superhydrophobic fluorinated POSS–PVDF–HFP nanocomposite coating on glass by electrospinning, *Journal of Materials Chemistry*. 22 (2012) 18479. doi:10.1039/c2jm33088a.
- [36] L. Mai, L. Xu, C. Han, X. Xu, Y. Luo, S. Zhao, Y. Zhao, Electrospun ultralong hierarchical vanadium oxide nanowires with high performance for lithium ion batteries, *Nano Letters*. 10 (2010) 4750–4755. doi:10.1021/nl103343w.
- [37] Z. Changbao, Y. Yan, G. Lin, W. Katja, M. Joachim, Electrospinning of Highly Electroactive Carbon-Coated Single-Crystalline LiFePO₄ Nanowires, *Angewandte Chemie International Edition*. 50 (2011) 6278–6282. doi:10.1002/anie.201005428.
- [38] J. Liu, W. Liu, S. Ji, Y. Zhou, P. Hodgson, Y. Li, Electrospun Spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Hierarchical Nanofibers as 5 V Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries, *ChemPlusChem*. 78 (2013) 636–641. doi:10.1002/cplu.201300180.
- [39] L. Wang, Y. Yu, P.C. Chen, D.W. Zhang, C.H. Chen, Electrospinning synthesis of C/Fe₃O₄ composite nanofibers and their application for high performance lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 183 (2008) 717–723. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.05.079.
- [40] X. Zhang, P. Suresh Kumar, V. Aravindan, H.H. Liu, J. Sundaramurthy, S.G. Mhaisalkar, H.M.

- Duong, S. Ramakrishna, S. Madhavi, Electrospun TiO₂ –Graphene Composite Nanofibers as a Highly Durable Insertion Anode for Lithium Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 14780–14788. doi:10.1021/jp302574g.
- [41] V. Aravindan, J. Sundaramurthy, A. Jain, P.S. Kumar, W.C. Ling, S. Ramakrishna, M.P. Srinivasan, S. Madhavi, Unveiling TiNb₂O₇ as an Insertion Anode for Lithium Ion Capacitors with High Energy and Power Density, *ChemSusChem*. 7 (2014) 1858–1863. doi:10.1002/cssc.201400157.
- [42] S.S. Choi, Y.S. Lee, C.W. Joo, S.G. Lee, J.K. Park, K.S. Han, Electrospun PVDF nanofiber web as polymer electrolyte or separator, *Electrochimica Acta*. 50 (2004) 339–343. doi:10.1016/j.electacta.2004.03.057.
- [43] H. Wu, G. Chan, J.W. Choi, I. Ryu, Y. Yao, M.T. McDowell, S.W. Lee, A. Jackson, Y. Yang, L. Hu, Y. Cui, Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid–electrolyte interphase control, *Nature Nanotechnology*. 7 (2012) 310–315. doi:10.1038/nnano.2012.35.
- [44] O. Toprakci, H. a K. Toprakci, L. Ji, G. Xu, Z. Lin, X. Zhang, Carbon nanotube-loaded electrospun LiFePO₄/carbon composite nanofibers as stable and binder-free cathodes for rechargeable lithium-ion batteries, *ACS Applied Materials and Interfaces*. 4 (2012) 1273–1280. doi:10.1021/am201527r.
- [45] B.N. Joshi, S. An, H.S. Jo, K.Y. Song, H.G. Park, S. Hwang, S.S. Al-Deyab, W.Y. Yoon, S.S. Yoon, Flexible, Freestanding, and Binder-free SnO_x-ZnO/Carbon Nanofiber Composites for Lithium Ion Battery Anodes, *ACS Applied Materials and Interfaces*. 8 (2016) 9446–9453. doi:10.1021/acsami.6b01093.
- [46] J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W.A. Wall, H.A. Gasteiger, Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A1373–A1387. doi:10.1149/2.1141607jes.
- [47] H. Lee, M. Yanilmaz, O. Toprakci, K. Fu, X. Zhang, A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3857–3886. doi:10.1039/C4EE01432D.

第 3 章 高透過性と高散乱性を有したエレクトロスピンニング Nanofiber-SLIPS 膜の太陽電池への応用

3.1. 研究概要

本章では、第 1 章で述べた、IEA が提唱している発電における再生可能エネルギーの更なる比率増加のための太陽電池表面の汚れによる性能低下を抑制する防汚コーティング膜の作製を目的とする。

太陽電池は、雪、埃、ほこり及び表面を覆う他の粒子に起因する受光量の減少によって発電効率の低下を引き起こす^[1-4]。これらの発電効率の低下に対して、現状では、人間による定期清掃、自動洗浄ロボットの開発などが提案されている。しかし、これらの手法は、定期清掃を行う人員の人的費用や自動洗浄ロボットのメンテナンス費用などのランニングコストが上昇してしまい、ソーラーパネルの投資効率が下がってしまう。投資効率の観点では、基本的に維持費がかからない自己洗浄能力を有する防汚コーティングを初期に行うのが最も望ましいと考えられる。

防汚コーティングは、汚れによる性能劣化を防止するために様々な用途に使用されている。例えば、蓮の葉効果に触発された超撥水性コーティング^[5]や光触媒コーティング^[6-8]などが挙げられる。これらは、既に太陽電池も含めて様々な分野でも実用化されており、現在も多くの研究開発が行われている。

超撥水表面に関しては、現状、実用使用上における課題が大きく分けて三つある。一つ目は機械的な耐久性の低さ、二つ目は有機溶媒などの低表面張力の溶媒を弾くことができないこと、三つ目は圧力や衝撃に弱いことである。一つ目に関しては、超撥水表面は微細な凹凸構造により優れた撥水性を発現しているため、物理的な力で表面の凹凸構造が壊れると撥水性が大きく低下してしまうことに起因する。二つ目に関しては、水などの表面張力の大きな液体に対しては Fig. 3.1 (a) で示す Cassie-Baxter 状態と呼ばれる撥水表面の凹凸構造の溝が深くなり、毛管現象によって水が深い溝の底まで到達出来ず、水滴の下に空気が残る状態を維持できるが、沸騰水や有機溶剤などの低表面張力液体に対しては、その状態を維持できずに Fig. 3.1 (b) で示す Wenzel 状態と呼ばれる固体表面が凹凸表面と完全に接触する状態になってしまうためである。三つ目に関しては、二つ目と同様に、圧力や衝撃によって、Cassie-Baxter 状態から Wenzel 状態になってしまうからである。

また、防汚機能とは別であるが、超撥水表面は、表面に凹凸構造があるため、太陽電池に

対して適用する際に、後方散乱が発生してしまい太陽電池の受光量が減少してしまうといった問題がある。そのため、太陽電池へ超撥水性コーティングを適用する際は、表面の凹凸を大きくできない、非常に膜を薄く成膜しなければいけないなどの多くの制約があることから、膜の構造の選択肢が狭まっていた。

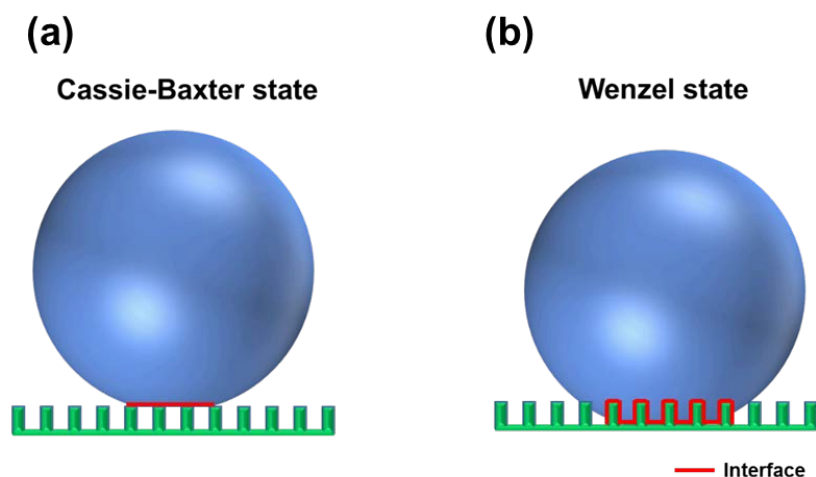


Fig. 3.1. Diagram of (a) Cassie-Baxter and (b) Wenzel state

これらの課題に対応するひとつのアイデアとして出てきたのが、SLIPS と呼ばれる防汚膜である。SLIPS は、Aizenberg グループが提案したウツボカヅラにインスパイアされたバイオミメティクス膜である^[9,10]。この膜は、Fig. 3.2 で示したような疎水性多孔質膜に潤滑液が毛細管力や疎水性相互作用で保持されている構造をとる。この SLIPS の従来の超撥水膜と比較した場合、前述した①機械的な耐久性の低さ②有機溶媒などの低表面張力の溶媒に弱い③圧力や衝撃に弱いといった超撥水表面の弱点に対して優位な点がある、一つ目は超撥水表面と異なり、疎水表面を必ずしもナノ構造で作る必要性がないこと。これはあくまで滑落の機能を潤滑油が担っているためである。二つ目は欠陥などが発生した場合でも潤滑油が液体であるためにその欠陥を直ぐ埋めに行くという自己修復性も有していること。三つ目は有機溶媒の基材への潜りこみを潤滑油が防止し、滑落の機能は潤滑油が担っているため低い接触角ヒステリシス ($< 2.5^\circ$) でも問題無く滑落することができることである。また、一般的に SLIPS 膜は、従来の超撥水表面に対して、透明性が高いことが言われている。この現象に関する考察は、後述するが、この特性があるために SLIPS を選択することによって、光学的観点から来る下地層の表面荒さや膜厚などの制約がなくなったために、ナノ構造の選択肢が非常に大きくなった。白鳥研究室では、これらの特性に注目し、多くの SLIPS 関連研究を報告している^[11-15]。それらの先行研究の中でも、本研究では、Fig. 3.3 で示した SLIPS 膜の太陽電池への適用を先行検討していた岡田らによって報告された GEL-SLIPS という名付けられた SLIPS 膜に注目した^[12]。

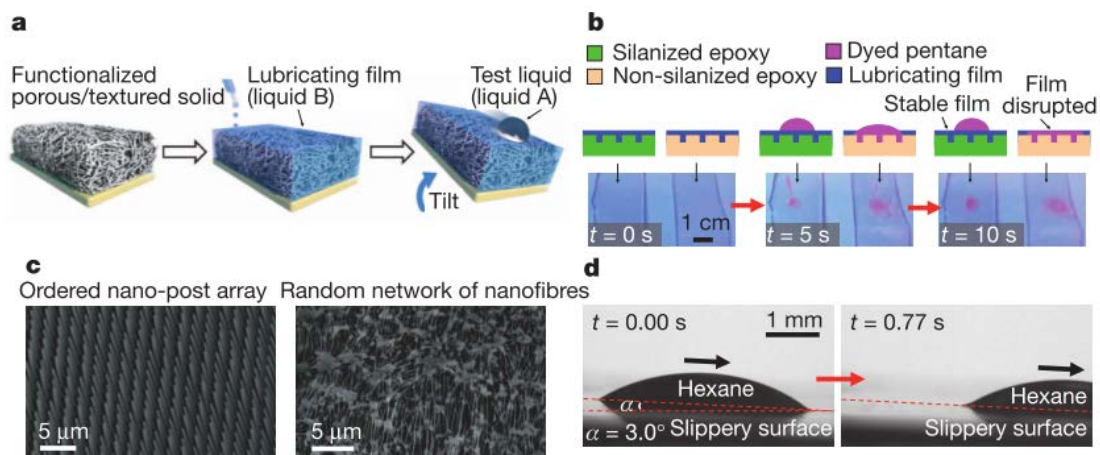


Fig. 3.2. Design of SLIPS. a, Schematics showing the fabrication of a SLIPS by infiltrating a functionalized porous/textured solid with a low-surface-energy, chemically inert liquid to form a physically smooth and chemically homogeneous lubricating film on the surface of the substrate (see Methods Summary). b, Comparison of the stability and displacement of lubricating films on silanized and non-silanized textured epoxy substrates. Top panels show schematic side views; bottom panels show time-lapse optical images of top views. Dyed pentane was used to enhance visibility. c, Scanning electron micrographs showing the morphologies of porous/textured substrate materials: an epoxy-resin-based nanofabricated post array (left) and a Teflon-based porous nanofibre network (right). d, Optical micrographs demonstrating the mobility of a low-surface-tension liquid hydrocarbon—hexane—sliding on a SLIPS at a low angle. Reprinted with permission from ref 9. Copyright 2011 Springer Nature.



Fig. 3.3. TOC of High-transparency, self-standable Gel-SLIPS fabricated by a facile nanoscale phase separation. Reprinted with permission from ref 12. Copyright 2014 American Chemical Society.

GEL-SLIPS は、SLIPS の構成要素である疎水性多孔質層に NIPS 法で作製した PVDF-HFP

膜と潤滑油に PFPE を組み合わせて使用している。GEL-SLIPS は、リチウムイオン電池の PVDF-HFP ゲル電解質が名前の由来である^[16]。この膜は、高い透過性、防汚性という SLIPS 特有の特性を有しつつ、従来の SLIPS 下地層で使用されていたドライプロセス成膜^[17, 18]などと比較して簡便な成膜手法で作製できるなどの利点がある。また、膜自体が強度を持ち、フィルムとして自立できるため、適用先にテープのように後から貼り付けるなどの従来コーティング技術とは異なる応用も期待できる。NIPS 法は、自己組織化相分離でマイクロサイズの多孔質構造を作製できる簡単な成膜技術である。NIPS は、空気や水の濾過・浄化処理^[19]や LIB 用のセパレータ^[20, 21]など様々な分野で使用されている。しかし、GEL-SLIPS に適用した場合、NIPS 法で作製した PVDF-HFP 下地層は、いくつかの成膜条件では、有機溶媒を弾くことができないという問題がある^[12]。これは、GEL-SLIPS で使用した NIPS 法で作製した PVDF-HFP 下地層が、十分な表面粗さ ($R_{\text{rms}} \leq 0.5 \mu\text{m}$) を持たないためであると考えられる。RMS は「二乗平均平方根 (root mean square)」の略語であり、 R_{rms} は、表面高さの二乗平均平方根であり、表面粗さの一般的なパラメータである。

本研究では、NIPS 法で作製した PVDF-HFP 膜より高い表面粗さを有し、既に超撥水膜^[22]などに応用されているエレクトロスピニング法による PVDF-HFP ナノファイバー下地層を成膜し、SLIPS へ適用した。エレクトロスピニング法で作製したナノファイバー膜は、高い比表面積、高い気孔率及び高い表面粗さという特徴がある。現在、SLIPS にエレクトロスピニング法を用いている研究は非常に少なく、2016 年当時は、Varanasi グループの Boor Singh Lalia らが報告していた SLIPS を応用した Fog Harvesting に関するのみであった^[23]。また、そもそも太陽電池向けの防汚膜としてエレクトロスピニング法を採用したのも本研究が初めてである。実際に、エレクトロスピニング法で成膜したナノファイバー不織布は NIPS 法で成膜した PVDF-HFP の層の 10 倍の R_{rms} を示すため、GEL-SLIPS と比較して高い防汚性を示すことが期待できる。また、同時に下地層をナノファイバー化することによって、先行研究にて報告されている光散乱層の効果による発電効率上昇が起きること^[24-26]も期待している。DSSCs やペロブスカイト太陽電池など、発電効率向上のため、100 nm 以下の酸化物微粒子を用いることが多く、半透明になってしまうことが多い。よって、多くはより長波長の光を十分に吸収することができない。よって、ある程度の光散乱および内部反射を促す比較的大きな数百 nm 粒子を添加する必要がある。実際に、光散乱する比較的大きな粒子を添加するとヘイズ率 (曇り度) の上昇に伴って発電効率が増加することが先行研究で報告されている^[27]。これは、散乱させることによって、入射光の光路長を実効的に増大させることによって、光の吸収を促すためである。

本研究では、エレクトロスピニングナノファイバーは、散乱に最適な数百 nm の繊維径を有し、多重散乱を起こす多孔質構造を有するために散乱層を作る上で最適と判断した。このような防汚性と散乱性を合わせ持つ SLIPS を、本研究では「Nanofiber-SLIPS」として提案する。本章の内容は、2016 年「Electrospun nanofiber SLIPS exhibiting high total transparency and Scattering」で報告した^[28]。

3.2. 実験方法

3.2.1 材料

エレクトロスピンニング溶液の溶質である PVDF-HFP ペレット (平均分子量 : $M_w \sim 400,000$, 平均重合度 : $M_n \sim 130,000$) を Sigma-Aldrich、溶媒である DMF を東京化成からそれぞれ購入した。エレクトロスピンニングを行う基材として用いる光学ガラス (S1226, refractive index 1.52) を松浪硝子工業から購入した。また、SLIPS の潤滑油として用いる PFPE はデュポンから購入した。この潤滑油は、約 17 mN/m の低い表面張力、 -60°C の低流動点、 1.92 g/ml (0°C) の密度、 $82 \text{ mm}^2/\text{s}$ (20°C) の粘度を有する。また、光学特性の潤滑油の屈折率の比較用としてシリコンオイルを信越シリコンから購入した。エレクトロスピンニングに使用するプラスチックシリンジと針 (21G 1/2) は、共にテルモから購入した。

3.2.2 成膜方法

Nanofiber-SLIPS は、Fig. 3.4 に示すように、①PVDF-HFP 下地層をエレクトロスピンニング法でガラス基板上に成膜する工程②下地層に潤滑油を注入する工程の大きく分けて二つの工程がある。

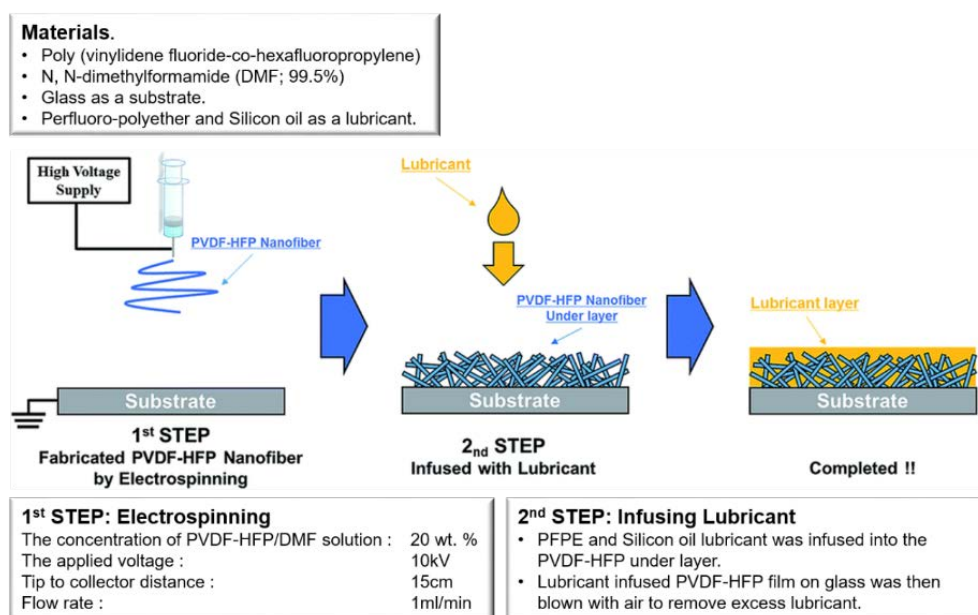


Fig. 3.4. Scheme diagram of Nanofiber-SLIPS.

PVDF-HFP を DMF に溶解させ、20 wt.%溶液を室温で 24 時間攪拌して作製した。この時、ポリマーの溶け残りなどがある場合は、溶け残りが無くなるまで攪拌を継続した。次いで、この溶液を、ニードルチップを装着したプラスチックシリンジに充填し、ニードルチップと金属コレクターとの間の距離が 15 cm になるように調整した。金属コレクターに、導電性カーボンテープで基材であるスライドガラスを金属コレクター上に取り付けた。導電性カーボンテープで貼り付けるのは、絶縁性のガラス基板に静電気が貯まり、成膜が抑制されないようにするためである。準備したシリンジをシリンジポンプへセットし、流量を 1 mL/h、印加電圧を 10 kV に設定し、成膜を行った。また、成膜環境の湿度は 50%以下になるように乾燥機を用いて維持を行った。成膜後、潤滑油をスポイトで PVDF-HFP 下地層上に滴下した。最後に、エアブローを用いて、滴下後の PVDF-HFP 下地層に残っている余分な PFPE を除去した。

3.2.3 分析方法

エレクトロスピンニング法で成膜した PVDF-HFP 下地層の構造及び Nanofiber-SLIPS に関しては、表面形態および粗さは、FE-SEM (S-4700、日立製作所) 及びレーザー顕微鏡 (VK-9700 Generation II、KEYENCE) を用いて測定した。接触角は、接触角計 (CA-DT、Kyowa) を用いて測定した。潤滑油を注入した前後の構造は、SEM (TM3030、日立製作所) 及び EDX、(Quantax70、Bruker nano GmbH) を用いて測定した。

エレクトロスピンニング法で成膜した PVDF-HFP 下地層及び Nanofiber-SLIPS の光学特性に関しては、UV-vis (UV-mini 1240、島津製作所) を用いて透過率を測定した。フィルムの T.T.、P.T.、D.T.および HAZE を、ヘイズメーター (NDH-5000、日本電色工業) を用いて測定した。アモルファスシリコン太陽電池 (Artec) の I-V 曲線を 2.8 cm² のマスク領域に対して 100 mWcm⁻² の AM1.5 ソーラーシミュレーター (UXL-500SX、ウシオ電機) で照射して測定した。光源には、500 W の Xe ランプを用いた。

3.3. エレクトロスピンニング法で成膜した PVDF-HFP 下地層及び Nanofiber-SLIPS の単体評価

SLIPS は、低表面エネルギーの潤滑油と低表面エネルギーの下地層から構成される。SLIPS が成立する条件は、(1) 固体を覆う液体 (=低表面エネルギーの潤滑油) は、固体 (低表面エネルギーの下地層) に完全に接触しなければならない。(2) 潤滑油層の厚さは、毛細管力

の影響を打ち消すために十分でなければならない。(3) 表面粗さの分布は膜中に欠陥がないこと (4) 液体 A と B は混和していなければならないことの大きく分けて 4 つがある。

ここで、Fig. 3.5 で示すような三つの構成を考える。それぞれの状態の全界面・表面エネルギーを E_A (液滴及び下地層の表面エネルギーとの合計)、 E_1 (液滴、潤滑油及び下地層の表面エネルギーの和)、 E_2 (潤滑油と下地層の表面エネルギーの和) とする。これらの中で最も避けたいのは、潤滑油上 (Fig. 3.5 の液体 B) ではなく、撥液 (Fig. 3.5 の液体 A) が下地層に残っている構成 A である。これを避けるためには、構成 A は、Fig. 3.5 の構成 1 および 2 に比べて不安定でなければならない。つまり、構成 A の全自由エネルギーは構成 1 および 2 のそれよりも大きくななければならない。

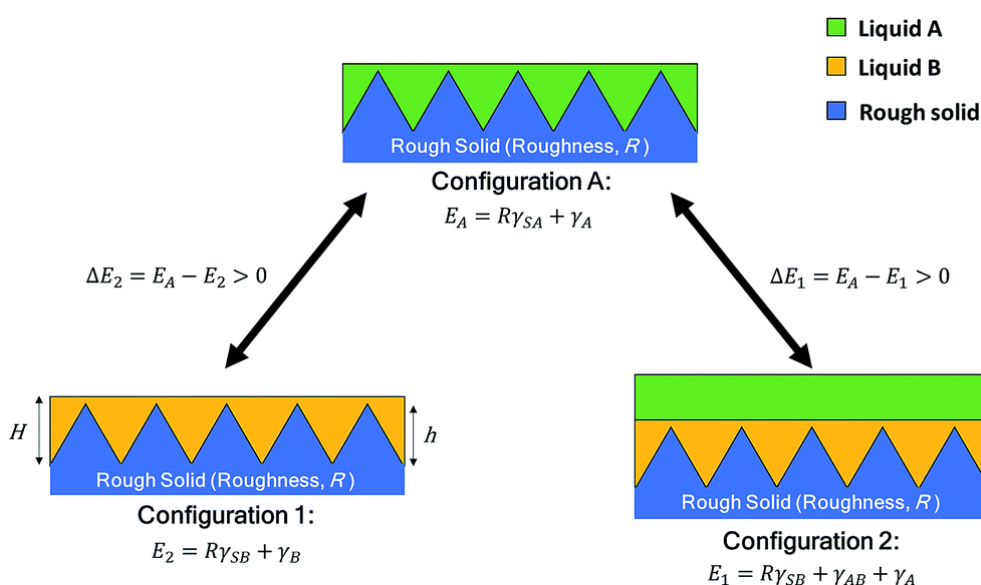


Fig. 3.5. Conditions required to achieve stable SLIPS. E_1 , E_2 , E_A are the total free energy of configuration 1, 2, A, respectively. R is the roughness of rough surface. γ_A (γ_B) is the vapor/liquid A (B) interfacial tension. γ_{SA} (γ_{SB}) is the solid/liquid A (B) interfacial tension. Reproduced with permission from ref 28. Copyright 2016 The Royal Society of Chemistry.

この構成 A のエネルギーが構成 1, 2 のエネルギーよりも大きいという条件を以下式 (1)、(2) に示す。

$$E_A - E_1 > 0 \quad (1)$$

$$E_A - E_2 > 0 \quad (2)$$

また、 γ_{SA} は撥液と下地層の界面エネルギー、 γ_{SB} は潤滑油と下地層の界面エネルギー、 γ_{AB} は撥液と潤滑油の界面エネルギー、 γ_A は滑液の表面エネルギー、 γ_B は潤滑油の表面エネルギー

一、 R は下地層の表面粗さとすると、 E_A を $R\gamma_{SA} + \gamma_A$ 、 E_1 を $R\gamma_{SB} + \gamma_{AB} + \gamma_A$ 、 E_2 を $R\gamma_{SB} + \gamma_B$ と定義できる。これらを式 (1)、(2) に代入すると以下のように展開出来る

$$R(\gamma_{SA} - \gamma_{SB}) - \gamma_{AB} > 0 \quad (3)$$

$$R(\gamma_{SA} - \gamma_{SB}) + \gamma_A - \gamma_B > 0 \quad (4)$$

更にヤングの式を用いて展開すると以下のように展開出来る。ここで、 θ_A と θ_B は A,B それぞれの平坦面の基板上での接触角を表している。

$$R(\gamma_B \cos\theta_B - \gamma_A \cos\theta_A) - \gamma_{AB} > 0 \quad (5)$$

$$R(\gamma_B \cos\theta_B - \gamma_A \cos\theta_A) + \gamma_A - \gamma_B > 0 \quad (6)$$

式 (1) または (2) を満たさない場合、液滴は潤滑油中に浸透してしまう。方程式 (5) および (6) より、SLIPS の下地層が低い表面エネルギーと表面粗さが必要であることが分かる。したがって、本研究では、PVDF-HFP の低表面エネルギー材料をエレクトロスピンング法で作製することによって、低表面エネルギーかつ高い表面粗さを持つ下地層を作製することを狙った。

最初に、エレクトロスピンング法によって、どの程度の表面粗さを作製出来るかを確認するために、PVDF-HFP ナノファイバー下地層の表面構造のエレクトロスピンング時間の増加に伴う変化を測定したレーザー顕微鏡画像を Fig. 3.6 に示す。

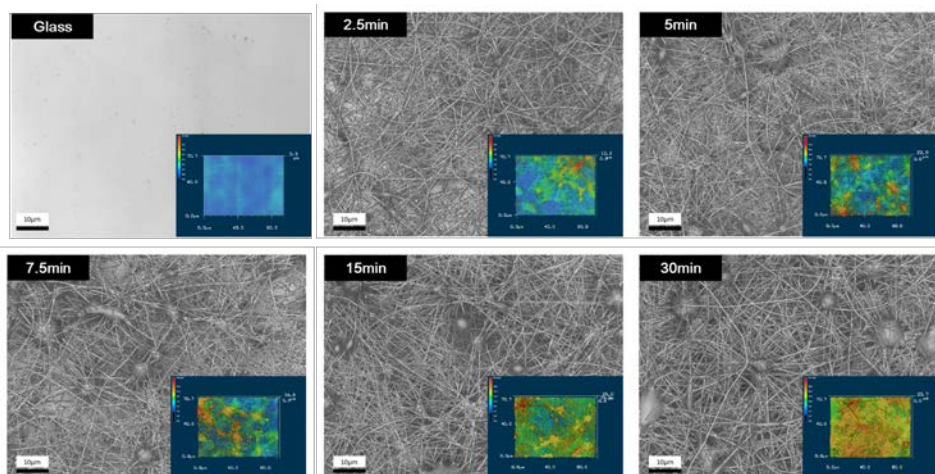


Fig. 3.6. Laser microscope images of PVDF-HFP nanofiber underlayers after electrospinning times of 0, 2.5, 5, 7.5, 15 and 30 min. Adapted with permission from ref 28. Copyright 2016 The Royal Society of Chemistry.

エレクトロスピンニング時間の増加は、レーザー顕微鏡の 3D 画像における青色の部分の減少によって示されるように、ガラス基板の露出を減少させる。PVDF-HFP ナノファイバーは、スピナレットから吐出された帯電した PVDF-HFP ポリマーと既に成膜された帯電した PVDF-HFP ナノファイバー下地層は、同じ極性を持つので、極性の異なるガラス基板上に優先的に付着する。

次に、各エレクトロスピンニング時間における PVDF ナノファイバー下地層表面の R_{rms} を Fig. 3.7 に示す。

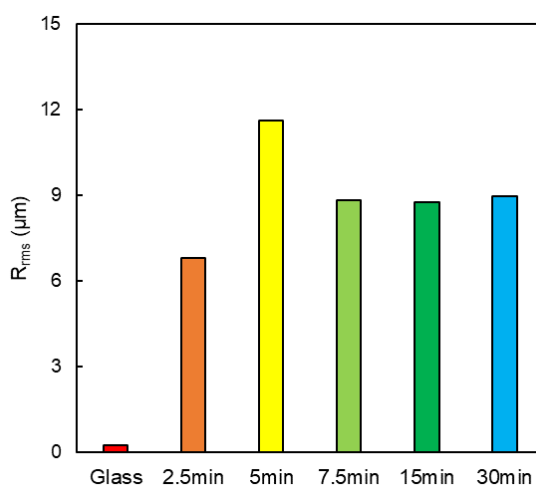


Fig. 3.7. R_{rms} values of PVDF-HFP nanofiber underlayers after electrospinning times of 0, 2.5, 5, 7.5, 15 and 30 min. Adapted with permission from ref 28. Copyright 2016 The Royal Society of Chemistry.

ここで使用する R_{rms} は以下のように定義する。ここでは、 Z_i は測定点での高さの値、 \bar{Z} は平均高さの値、 N は測定点数を表す。

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum(Z_i - \bar{Z})^2}{N}} \quad (7)$$

PVDF-HFP ナノファイバー下地層は、ガラス基板と比較して表面粗さを大きく増加させた。 R_{rms} は、エレクトロスピンニング時間が 5 分後に最大値を示し、その後、一度 7.5 分後に表面粗さは減少するが、その後は一定となる。5 分後が最大値を示したのは、この時点では、ガラス基板が、まだ露出しており、堆積した PVDF-HFP ナノファイバーとガラス基板の間の大きな高低差が存在しているからであると考えられる。7.5 分後に表面粗さは減少するのは、露出したガラス基板部分が減少し、PVDF-HFP ナノファイバーとガラス基板の間の大きな高低差が減少したためであると考えられる。また、ここで示した PVDF-HFP ナノファイ

パー下地層の 6~11 μm という範囲の R_{rms} 値は、GEL-SLIPS における NIPS 法で成膜した下地層が示した 0.2~0.5 μm という値に対して、10 倍以上大きい。

次に、各エレクトロスピンニング時間における PVDF-HFP ナノファイバー下地層表面の水に対する接触角を Fig. 3.8 に示す。

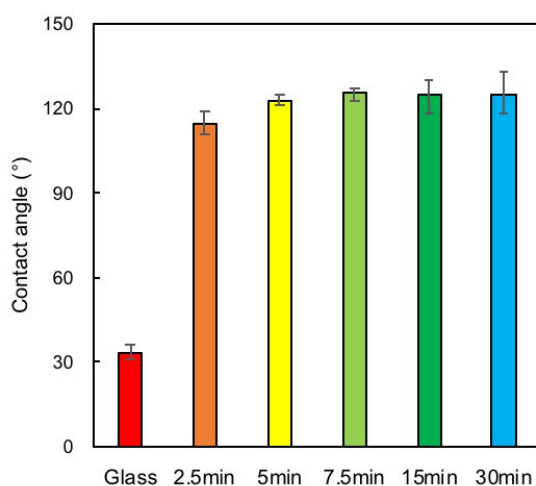


Fig. 3.8. Water contact angles of PVDF-HFP nanofiber underlayers after electrospinning times of 0, 2.5, 5, 7.5, 15 and 30 min. Adapted with permission from ref 28. Copyright 2016 The Royal Society of Chemistry.

PVDF-HFP ナノファイバー下地層をコーティングすることによって、表面は疎水性になり、接触角は増大した。接触角は、エレクトロスピンニング時間とともに増加し、7.5 分後に一定になった。一般的に、表面粗さと R_{rms} は相関があると言われている^[29]が、今回の R_{rms} が 5 分後に最大であることに対して、接触角は最大にならなかった。これは、Fig. 3.7 でも議論したように、エレクトロスピンニング時間が 5 分の時点では、親水性であるガラス表面が露出しているため、5 分後の接触角は、7.5 分後以降に対して低くなったと考えられる。

各エレクトロスピンニング時間における潤滑油を注入する前後の PVDF-HFP ナノファイバー下地層の写真画像を Fig. 3.9 に示す。潤滑油注入前の PVDF-HFP ナノファイバー下地層の表面は、その高い表面粗さ及び内部の多重散乱に起因する後方散乱反射のため、乳白色に見える。一方、潤滑油注入後、PVDF-HFP ナノファイバー下地層の表面が乳白色から透明に変化した。

潤滑油を注入する前後の PVDF-HFP ナノファイバー下地層の SEM 画像及び EDX マップを Fig. 3.10 に示す。潤滑油が、ナノファイバー繊維間の空間を充填されていることが分かる。

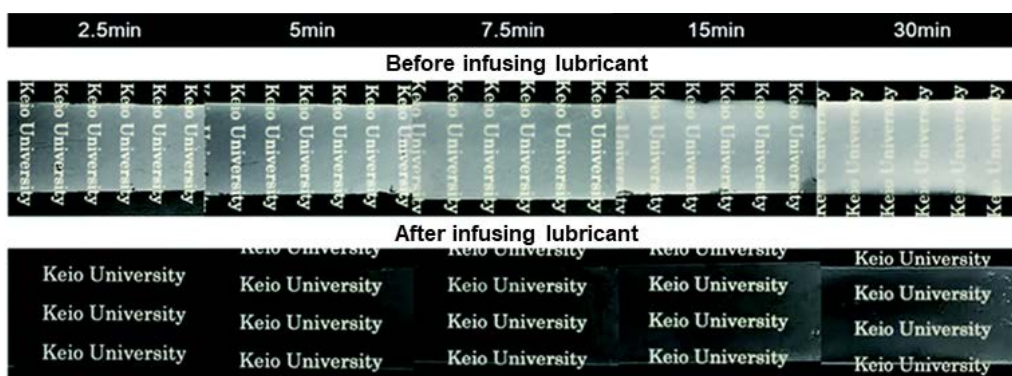


Fig. 3.9. Photographs of the PVDF-HFP nanofiber underlayers before and after infusing lubricant, for various electrospinning times. Adapted with permission from ref 28. Copyright 2016 The Royal Society of Chemistry.

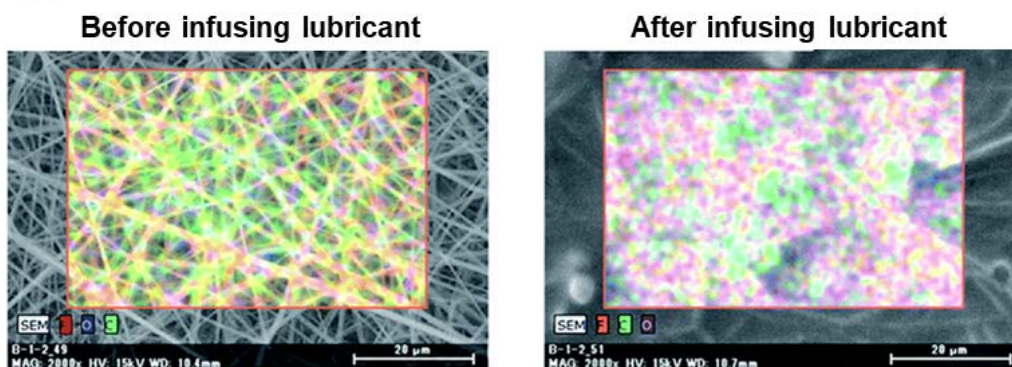


Fig. 3.10. SEM images and EDX maps of PVDF-HFP nanofiber underlayers before and after infusing lubricant for an electrospinning time of 30 min. Adapted with permission from ref 28. Copyright 2016 The Royal Society of Chemistry.

各エレクトロスピンニング時間における潤滑油注入前後の PVDF-HFP ナノファイバー下地層の UV-vis スペクトルを Fig. 3.11 (a)と Fig. 3.11 (b)に示す。潤滑油注入前の PVDF-HFP ナノファイバー下地層の透過率は、エレクトロスピンニング時間の増加と共にすべての波長領域で減少した。これは、エレクトロスピンニング時間の増加によって、膜厚が上昇したことによって、光が透過するまでの、光とファイバーの衝突回数が増加したからであると考えられる。一方、潤滑油注入後の PVDF-HFP ナノファイバー下地層の透過率は、潤滑油注入前の透過率と比較して、全ての波長領域で増加した。また、透過率の波長依存性も大きく低減した。この透過率の増加は、潤滑油の注入によって、前方散乱,後方散乱もしくは反射が抑制されたためであると考えられる。

なぜ、潤滑油を注入することによって、散乱が抑制されたかを議論するために、まず本研究で議論すべき散乱の種類を議論するために Fig.3.12 に散乱現象の種類をまとめた。

本研究で作成した PVDF-HFP ナノファイバー下地層の平均ファイバー径は、Fig. 3.13 に示すように 10~560 nm のファイバー径分布をもっている。Fig. 3.12 の分類の中で、本研究で起きている散乱は、基本的にレイリー散乱とミー散乱が共に発生していると考えられる。レイリー散乱とは、光の波長が、衝突する粒子径に対して、小さい場合の散乱のことであり、ミー散乱とは、光の波長が、衝突する粒子径に対して、大きい場合の散乱のことであり。である。

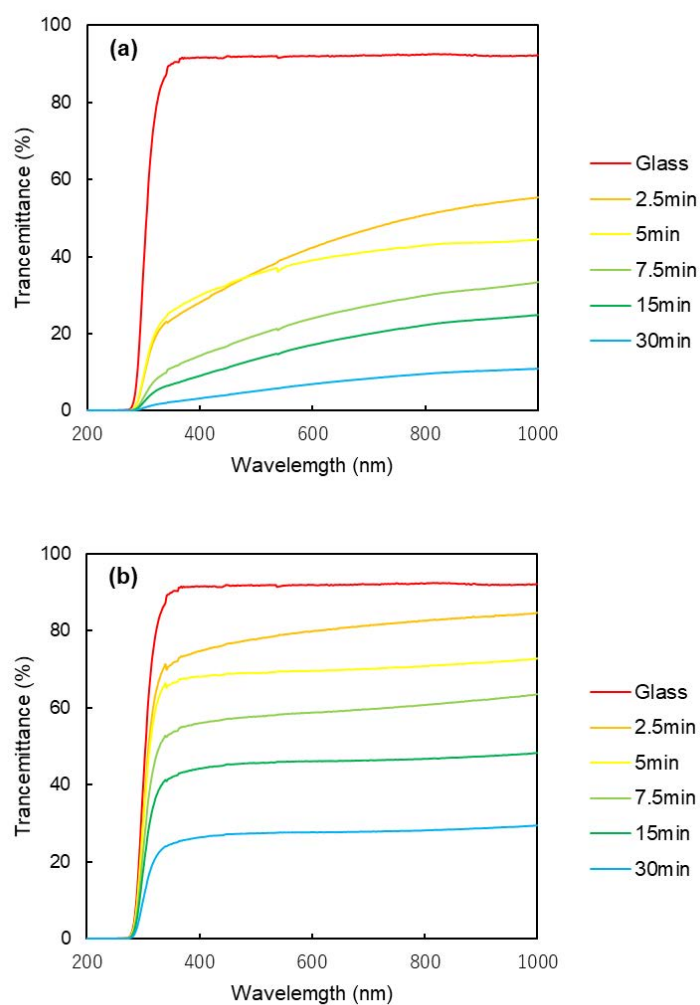


Fig. 3.11. UV-vis absorption spectra of PVDF-HFP nanofiber underlayers (a) before and (b) after infusing lubricant, for various electrospinning times. Adapted with permission from ref 28. Copyright 2016 The Royal Society of Chemistry.

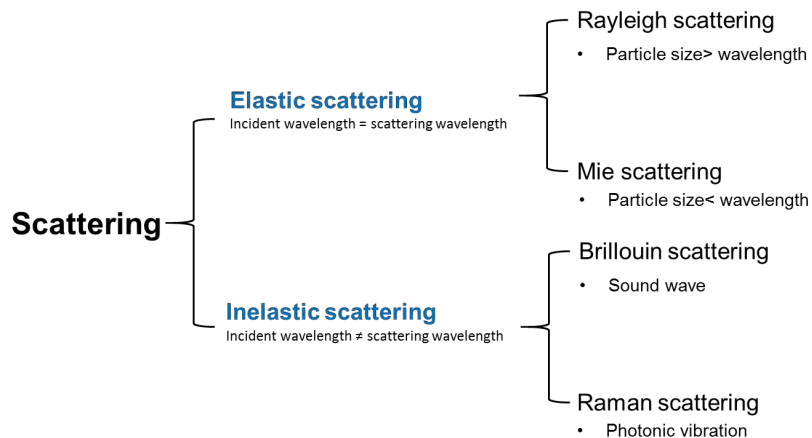


Fig. 3.12. Types of scattering.

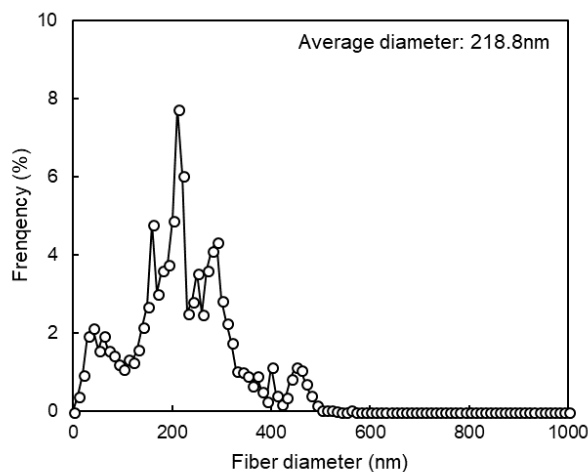


Fig. 3.13. Histogram of the diameter of PVDF-HFP nanofiber underlayers before infusing lubricant.

また、ヘイズ計で計測した潤滑油注入前後の PVDF-HFP ナノファイバー下地層の光学特性を Fig. 3.14 に示した。T.T.は試料を透過した全ての透過率を表しており、入射光から後方に反射もしくは散乱した光量は含まれない。P.T.は、UV-vis と同様に試料を透過して直進した光の透過率を表している。Haze は、曇度を表し、DIF は、散乱率を表わす。また、ここで使用する T.T., P.T., Haze , DIF は以下の関係性がある。

$$T.T. = P.T. + DIF \quad (8)$$

$$Haze. = \frac{DIF}{T.T.} \quad (9)$$

潤滑油注入前の PVDF-HFP ナノファイバー下地層の T.T.及び P.T.は、エレクトロスピンング時間に増加によって減少する。これは、UV-vis のところでも議論したように、膜厚が上昇

したことによって、光が透過するまでの、光とファイバーの衝突回数が増加することによって、後方散乱が増加したからであると考えられる。

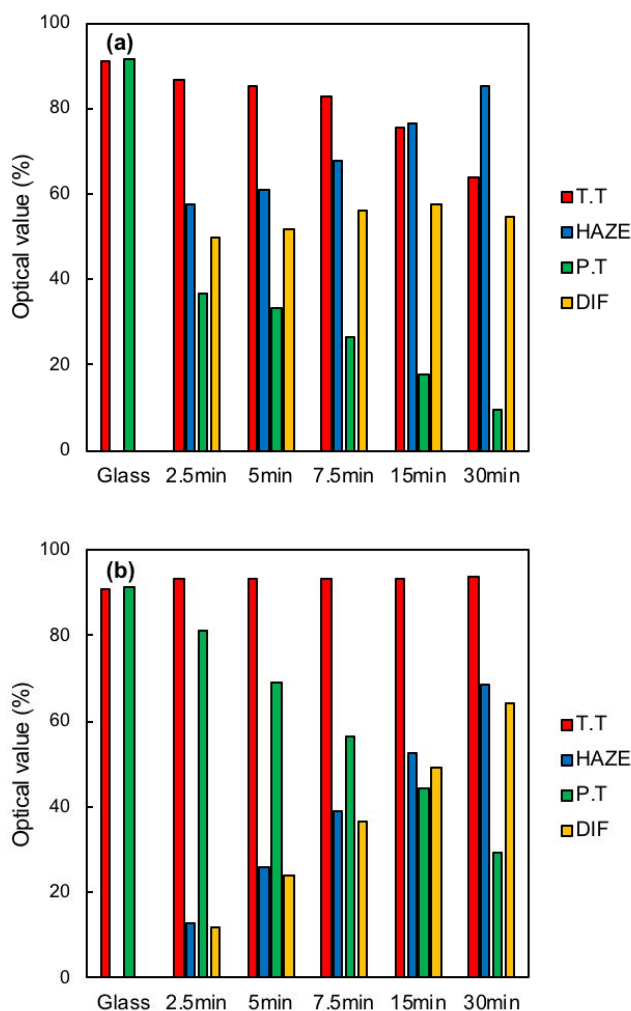


Fig. 3.14. Optical properties of PVDF-HFP nanofiber underlayers (a) before and (b) after infusing lubricant, for various electrospinning times. Adapted with permission from ref 28. Copyright 2016 The Royal Society of Chemistry.

一方、潤滑油注入後のPVDF-HFPナノファイバー下地層のT.T.は、ガラスのみ場合よりもT.T.が上昇し、エレクトロスピンニング時間によって影響を受けない。P.T.に関しては、潤滑油注入前と同様にエレクトロスピンニング時間に増加によって減少する。これらの結果に関して、まず、ガラスのみ場合よりもT.T.が上昇した理由に関して議論する。これは、反射が抑制されたからであると考えられる。本研究で使用しているガラスの屈折率が1.52、ガラスに対して、潤滑油の屈折率が1.29である。垂直入射時の反射の低減は、以下の式(10)で示した単純なフレネルの式から予想される。ここでの R は反射率、 n_a は媒質の屈折率、 n_b は反射す

る面の屈折率とする。

$$R = \frac{(n_a - n_b)^2}{(n_a + n_b)^2} \quad (10)$$

媒質である大気の屈折率が約 1.0 なので、屈折率の差が少ない潤滑油の方が、反射が抑制されることが分かる。つまり、潤滑油が一種の低屈折率層として作用したことによって、反射が抑制されたと考えられる。

一方、T.T.が上昇し、エレクトロスピンング時間によって影響を受けないように変化したのは、全てのエレクトロスピンング時間において同様に後方散乱がなくなったからであると考えられる。これは、潤滑油注入によって、表面が一様に平滑になったこととファイバー間に大気より屈折率が高い媒質で満たされたからであると考えられる。

この議論を深めるために Fig. 3.15 に、潤滑油注入後の PVDF-HFP ナノファイバー下地層における後方散乱要因に関する模式図を示した。

潤滑油注入後の PVDF-HFP ナノファイバー下地層における後方散乱要因は、Fig. 3.15 (a) に示されている①空気層と潤滑油の界面における鏡面反射と Fig. 3.15 (b)に示されている②潤滑油とファイバーの間の多重散乱の二つがあげられる。①に関しては、SLIPS の表面は、潤滑油に覆われているので完全に表面がフラットな場合は、Fig. 3.15 (a)に示すように鏡面反射になる。表面荒さに関して、この多重散乱による後方散乱が起こる領域と鏡面反射になる領域に関する判断基準として、半定量的ではあるがレイリー基準というものがある。レイリー基準は以下の式で与えられる。 Δh は R_{rms} 、 λ は波長、 θ は入射角を表している。

$$\Delta h < \frac{\lambda}{8 \cos \theta} \quad (9)$$

この式で表しているのは、入射波長に対して、 $\cos \theta$ が 0 より大きく 1 以下であるため、表面荒さが入射波長に対して 1/8 であれば十分に表面がフラットであると言えるという意味である。今回使用した Haze 計が、各種工業規格のプラスチック製品試験方法 (JIS K 7136・JIS K 7361・ASTM D 1003) に準拠し、積分球を用いて、波長 380~780 nm における各特性を評価しているため、少なくとも、表面荒さが 47.5 nm 以下であれば、散乱は全く起きないはずである。SLIPS の安定化条件を満たしていれば、表面は全て潤滑油で覆われるため、この基準値を下回することは十分考えられる。また、後方散乱が起きないことの証明がこの 380nm 以上であることに関して、ほぼ全ての太陽電池の分光感度がその領域以上であるため^[30]に問題がないと考えている。

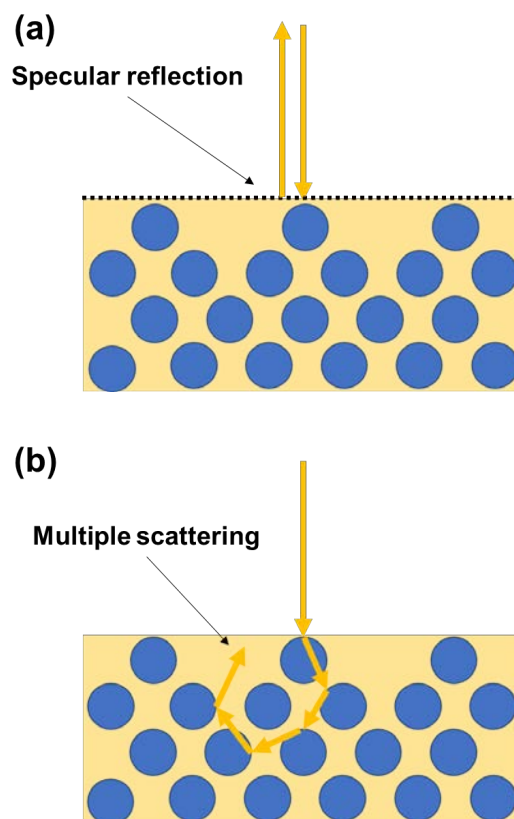


Fig. 3.15. Models of (a) specular reflection and (b) multiple scattering of PVDF-HFP nanofiber underlayers after infusing lubricant.

次に、②潤滑油とファイバーの間の多重散乱について議論する。従来のSLIPSの議論では、相対屈折率に基づいて議論がされていた。具体的には、フレネルの法則から、ナノファイバーと屈折率が近い潤滑油が注入されることによって、反射が抑制されることによって後方散乱が抑制されたという議論である。この議論を確認するために、Fig 3.16 に注入する潤滑油の屈折率を変えた場合のヘイズ計で計測した潤滑油注入前後のPVDF-HFP ナノファイバ下地層の光学特性を示す。ここで、興味深いのは、潤滑油の種類によりT.T.が同様に大きく影響を受けないことである。この結果から先ほどの、「フレネルの法則から、ナノファイバーと屈折率が近い潤滑油が注入されることによって、反射が抑制され後方散乱が抑制された」という従来の仮説は限定的であると考えられる。一方、DIFに関しては、潤滑油の種類により大きく影響されている。

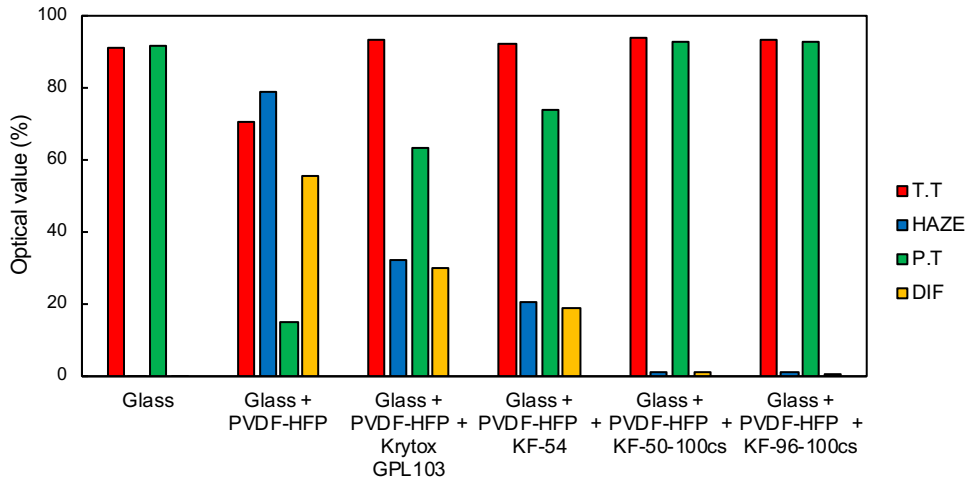


Fig. 3.16. Optical properties of PVDF-HFP nanofiber underlayers before (a) and (b) after infusing various lubricant. for an electrospinning time of 15 min.

潤滑油の屈折率と散乱特性の関係性についてより詳細に議論するために、各潤滑油の屈折率、PVDF-HFP と潤滑油の反射率及び Haze を Table 3.1 にまとめた。また、PVDF-HFP と潤滑油の反射率及び Haze の関係性に関して Fig. 3.17 に示した。これらの結果から分かるのは、散乱特性は、潤滑油の屈折率に大きく影響を受けることである。PVDF-HFP の屈折率である 1.4 に近い屈折率を持つ KF-50 と KF-96 を注入したに関しては、前方散乱はほぼ起きない。これらの結果については、「フレネルの法則から、ナノファイバーと屈折率が近い潤滑油が注入されることによって、反射が抑制され後方散乱が抑制された」という仮説のみで後方散乱の抑制について説明可能である。しかし、PVDF-HFP の屈折率である 1.4 と異なる屈折率を持つ Krytox GPL103 と KF-54 は、反射率は抑制されているが、それによって完全に散乱が抑制されているわけではないため、後方散乱が抑制された理由をフレネルの法則のみで議論することはできないと考えられる。

Table 3.1. Refractive index of various lubricant, reflectance of the interface between PVDF-HFP and various lubricant and haze of PVDF-HFP nanofiber underlayers infusing them.

Lubricant	Refractive Index	Reflectance of the interface	Haze
Krytox GPL103	1.296	1.488E-03	31.92
KF-54	1.505	1.306E-03	20.17
KF-50	1.427	9.122E-05	0.94
KF-96	1.403	1.146E-06	0.69

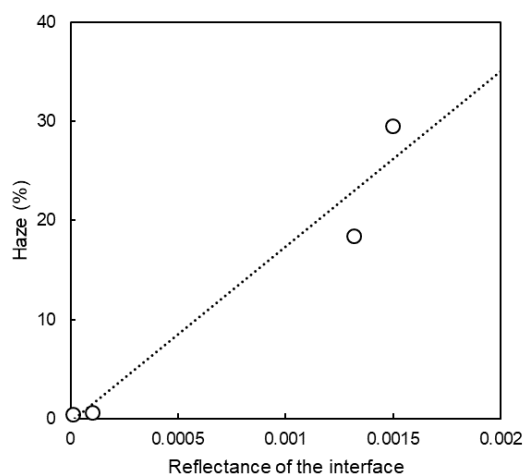


Fig. 3.17. Relationships between reflectance index of various lubricant and haze of PVDF-HFP nanofiber underlayers infusing them.

次に、各潤滑油の屈折率から垂直入射時の鏡面反射した場合を試算した反射率と、実験値から求めた後方散乱及び反射率 (=100-T.T.%) を Table 3.2 にまとめた。これらの結果は、鏡面反射をした場合の計算値と後方散乱及び反射率がほぼ一致していることが分かる。このことから、全ての潤滑油を用いた表面においては、鏡面反射が支配的に起きていることが分かる。

Table 3.2. Refractive index of various lubricant, calculated reflectance and experimental reflectance of the interface between PVDF-HFP and various lubricant.

Lubricant	Refractive Index	Calculated reflectance (%)	Experimental reflectance (%)	Difference (%)
Glass	1.52	8.52	8.89	-0.37
Krytox GPL103	1.30	5.92	6.33	-1.07
KF-54	1.51	8.32	8.93	0.55
KF-50	1.43	7.35	7.32	0.77
KF-96	1.40	7.07	6.29	0.12

この理由は、潤滑油を注入することによってレイリー散乱とミー散乱にシフトしたからであると考えられる。ミー散乱は、レイリー散乱と比較して、後方散乱の比率が少ない。厳密な式に関しては、関連書類^[31]にゆずるとして、その傾向はサイズパラメーター α が大きくなるほど大きくなると言われている。サイズパラメーター α は、以下の式(10)で表すことができる。ここでの、 r は粒子の半径、 n_m は媒質の屈折率、 λ_0 は真空中での波長である。

$$\alpha = \frac{2\pi n_m r}{\lambda_0} \quad (10)$$

つまり、潤滑油を入れることによって、サイズパラメーターが潤滑油の屈折率分上昇することによって多くの散乱がミー散乱に切り替わったことが予想できる。

ここまでの議論をまとめると、SLIPS が潤滑油を注入することによって、後方散乱が減少する理由は、①最表面が平滑なため、最表面における散乱は鏡面反射であること②ファイバーと媒質界面の相対屈折率が低下することによって、散乱が抑制されること③媒質の屈折率が上昇することによって、サイズパラメーター α が大きくなり、後方散乱が抑制されることの三つの要素が重なりあうことによって、引き起こされたと考えられる。

次に、防汚性に関して議論するために、Nanofiber-SLIPS の水及びヘキサデカンに対する転落角を Fig. 3.13 に示す。全てのサンプルにおいて水およびヘキサデカンに対して、低い転落角 ($\leq 10^\circ$) が観察された。ヘキサデカンは、大部分の有機溶媒よりもはるかに低い表面張力 (27 mN/m) を有しており、これは先行研究の GEL-SLIPS が、オレイン酸 (35 mN/m) を一部条件で転落角出来なかった結果と比較すると、高い滑液特性であることが分かる。

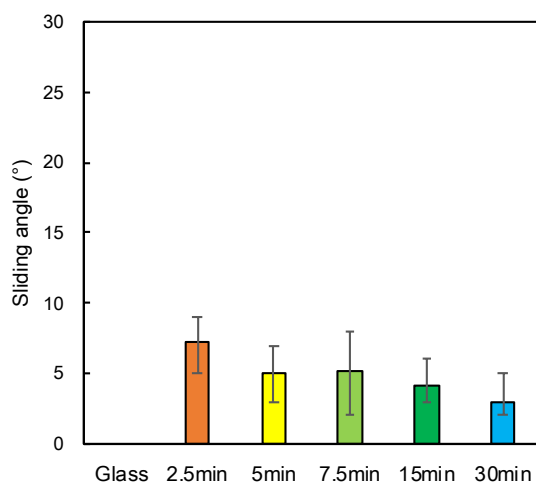


Fig. 3.17. Sliding angles of 20 μL water droplets on Nanofiber-SLIPS. Adapted with permission from ref 28. Copyright 2016 The Royal Society of Chemistry.

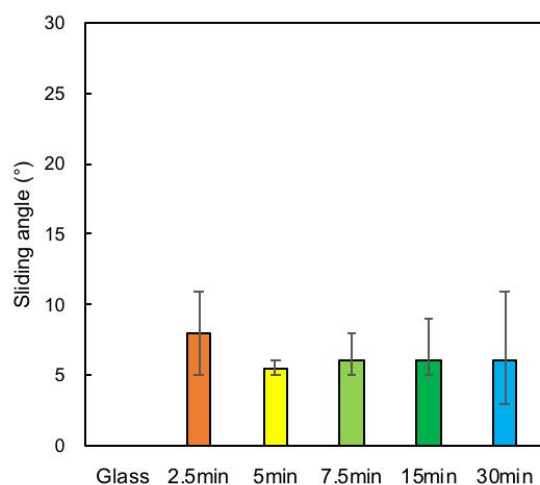


Fig. 3.18. Sliding angles of 20 μL hexadecane droplets on Nanofiber-SLIPS. Adapted with permission from ref 28. Copyright 2016 The Royal Society of Chemistry.

最後に、Nanofiber-SILPS を太陽電池に適用し、そのセルの発電特性を Table 3.3 に I-V 曲線を Fig. 3.19 に示す。発電効率に関しては以下の式(10)で導出した。 η は変換効率、 J_{sc} は短絡電流密度 (short-circuit current density)、 V_{oc} は開放電圧 (open-circuit voltage)、 FF は曲線因子 (Fill Factor, FF) である。

$$\eta = J_{sc} \times V_{oc} \times FF \quad (11)$$

Nanofiber-SLIPS を適用したセルの発電効率は、コーティングを行わなかったセルと比較して 96%維持した。この値は、従来の GEL-SLIPS の 94%維持よりも高い値であった。これは、GEL-SLIPS が本研究と同じ潤滑油を使用しているので T.T に関して、Nanofiber-SILPS との差がないと考えるために、純粋に散乱特性の有無のみの差であると考えられる。つまり、当初想定していた散乱特性の付与によって発電効率の増加が確認出来た。

したがって、Nanofiber-SILPS は、防汚性及び発電特性において GEL-SLIPS を超える特性を示した。この効率低下は汚れによるものよりも低いため、太陽電池の防汚膜としての初期特性として問題がないと考えられる。

Table 3.3. Photovoltaic performances of solar cells^[28]. Copyright 2016 Royal Society of Chemistry.

	V_{oc} [V]	J_{sc} [mAcm^{-2}]	FF	Efficiency [%]
Glass	3.96	2.13	0.721	6.10
Nanofiber-SLIPS	3.92	2.09	0.719	5.88

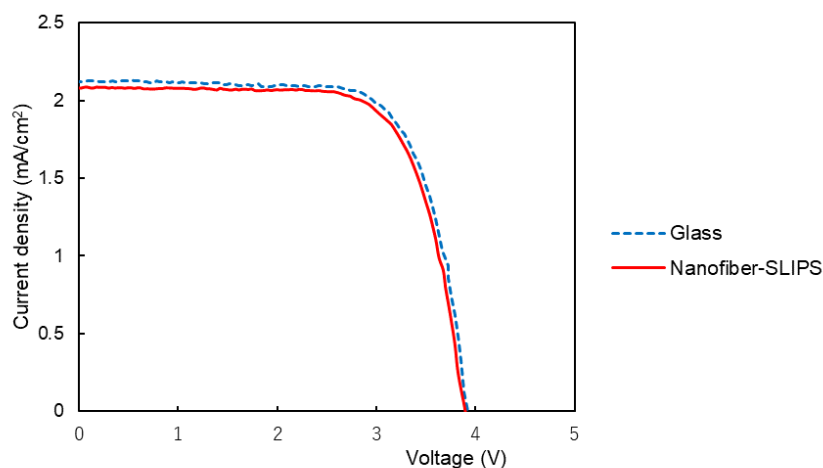


Fig. 3.19. Photocurrent density (J_{SC}) versus voltage (V_{OC}) of a bare solar cell covered with a glass and Nanofiber-SLIPS [28]. Copyright 2016 Royal Society of Chemistry.

3.4. まとめ

本章では、Nanofiber-SLIPS を、エレクトロスピンニング法で成膜した PVDF-HFP 下地層を用いて作製した。エレクトロスピンニング法で成膜した PVDF-HFP 下地層は従来の NIPS 法で成膜した下地層と比較して約 10 倍大きな表面荒さを示した。この構造故に従来の GEL-SLIPS では、出来なかった 10° 以下のヘキサデカン転落角を達成した。また、PVDF-HFP 下地層のみでは、後方散乱が発生し、太陽電池用の防汚膜として使用出来なかったが、潤滑油を注入することによって表面が平滑になったためだと考察した。その結果、Nanofiber-SLIPS は SLIPS 特有の高い T.T. (93.2%) を有しつつ、高い散乱特性を達成するという従来型の撥水膜ではできない光学特性を発揮した。これら特性は、SLIPS の成立条件の (1) 固体を覆う液体は、固体に完全に接触しなければならない。(2) 潤滑油層の厚さは、毛細管力の影響を打ち消すために十分でなければならない。(3) 表面粗さの分布は膜中に欠陥がないことのこれらの条件を満たしたからである。

また、これらの成立条件を満たしている SLIPS は、全て後方散乱を抑制できると可能性がある。このように SLIPS は、従来の撥水防汚コーティングではできないような低後方散乱特性と高散乱特性を併せ持つ光学設計を可能するという観点から、膜設計の幅を広げてくれる。このような SLIPS の光学特性に注目した防汚膜研究は現在まで、ほぼ行われていないため、可能性がある領域であると考えている。

参考文献

- [1] T. Sarver, A. Al-Qaraghuli, L.L. Kazmerski, A comprehensive review of the impact of dust on the use of solar energy: History, investigations, results, literature, and mitigation approaches, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 22 (2013) 698–733. doi:10.1016/j.rser.2012.12.065.
- [2] A. Sayyah, M.N. Horenstein, M.K. Mazumder, Energy yield loss caused by dust deposition on photovoltaic panels, *Sol. Energy.* 107 (2014) 576–604. doi:10.1016/j.solener.2014.05.030.
- [3] A. a. Kazem, M.T. Chaichan, H. a. Kazem, Dust effect on photovoltaic utilization in Iraq: Review article, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 37 (2014) 734–749. doi:10.1016/j.rser.2014.05.073.
- [4] S. a M. Said, H.M. Walwil, Fundamental studies on dust fouling effects on PV module performance, *Sol. Energy.* 107 (2014) 328–337. doi:10.1016/j.solener.2014.05.048.
- [5] W. Barthlott, C. Neinhuis, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta.* 202 (1997) 1–8. doi:10.1007/s004250050096.
- [6] K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, A. Fujishima, Bactericidal and Detoxification Effects of TiO₂ Thin Film Photocatalysts Bactericidal and Detoxification Effects of TiO₂ Thin Film Photocatalysts, *Environmental Science & Technology.* 32 (1998) 726–728. doi:10.1021/es970860o.
- [7] J.C. Yu, W. Ho, J. Yu, H. Yip, K.W. Po, J. Zhao, Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania, *Environmental Science and Technology.* 39 (2005) 1175–1179. doi:10.1021/es035374h.
- [8] Akhavan, O.; Ghaderi, E. Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide Nanosheets on TiO₂ Thin Film for Photoinactivation of Bacteria in Solar Light Irradiation. 2009, No. 50 mL, 20214–20220.
- [9] T.-S. Wong, S.H. Kang, S.K.Y. Tang, E.J. Smythe, B.D. Hatton, A. Grinthal, J. Aizenberg, Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity, *Nature.* 477 (2011) 443–447. doi:10.1038/nature10447.
- [10] a. K. Epstein, T.-S. Wong, R. a. Belisle, E.M. Boggs, J. Aizenberg, Liquid-infused structured surfaces with exceptional anti-biofouling performance, *Proceedings of the National Academy of Sciences.* 109 (2012) 13182–13187. doi:10.1073/pnas.1201973109.
- [11] S. Nishioka, M. Tenjimbayashi, K. Manabe, T. Matsubayashi, K. Suwabe, K. Tsukada, S. Shiratori, Facile design of plant-oil-infused fine surface asperity for transparent blood-repelling endoscope lens, *RSC Adv.* 6 (2016) 47579–47587. doi:10.1039/C6RA08390K.
- [12] I. Okada, S. Shiratori, High-transparency, self-standable Gel-SLIPS fabricated by a facile nanoscale phase separation, *ACS Applied Materials and Interfaces.* 6 (2014) 1502–1508. doi:10.1021/am404077h.
- [13] K. Manabe, S. Nishizawa, K.H. Kyung, S. Shiratori, Optical phenomena and antifrosting property

- on biomimetics slippery fluid-infused antireflective films via layer-by-layer comparison with superhydrophobic and antireflective films, *ACS Applied Materials and Interfaces*. 6 (2014) 13985–13993. doi:10.1021/am503352x.
- [15] K. Manabe, K.H. Kyung, S. Shiratori, Biocompatible slippery fluid-infused films composed of chitosan and alginate via layer-by-layer self-assembly and their antithrombogenicity, *ACS Applied Materials and Interfaces*. 7 (2015) 4763–4771. doi:10.1021/am508393n.
- [16] K. Manabe, T. Matsubayashi, M. Tenjimbayashi, T. Moriya, Y. Tsuge, K.H. Kyung, S. Shiratori, Controllable Broadband Optical Transparency and Wettability Switching of Temperature-Activated Solid/Liquid-Infused Nanofibrous Membranes, *ACS Nano*. 10 (2016) 9387–9396. doi:10.1021/acsnano.6b04333.
- [17] a. M. Stephan, Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries, *European Polymer Journal*. 42 (2006) 21–42. doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.09.017.
- [18] S. Anand, A.T. Paxson, R. Dhiman, J.D. Smith, K.K. Varanasi, Enhanced Condensation on Lubricant-Impregnated Nanotextured Surfaces, *ACS Nano*. 6 (2012) 10122–10129. doi:10.1021/nn303867y.
- [19] K. Rykaczewski, S. Anand, S.B. Subramanyam, K.K. Varanasi, Mechanism of Frost Formation on Lubricant-Impregnated Surfaces, *Langmuir*. 29 (2013) 5230–5238. doi:10.1021/la400801s.
- [20] H. Susanto, M. Ulbricht, Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives, *Journal of Membrane Science*. 327 (2009) 125–135.
- [21] D. Djian, F. Alloin, S. Martinet, H. Lignier, Macroporous poly(vinylidene fluoride) membrane as a separator for lithium-ion batteries with high charge rate capacity, *Journal of Power Sources*. 187 (2009) 575–580.
- [22] Z.H. Li, H.P. Zhang, P. Zhang, G.C. Li, Y.P. Wu, X.D. Zhou, Effects of the porous structure on conductivity of nanocomposite polymer electrolyte for lithium ion batteries, 322 (2008) 416–422. doi:10.1016/j.memsci.2008.05.074.
- [23] V.A. Ganesh, a. S. Nair, H.K. Raut, T.T. Yuan Tan, C. He, S. Ramakrishna, J. Xu, Superhydrophobic fluorinated POSS–PVDF–HFP nanocomposite coating on glass by electrospinning, *Journal of Materials Chemistry*. 22 (2012) 18479. doi:10.1039/c2jm33088a.
- [24] B.S. Lalia, S. Anand, K.K. Varanasi, R. Hashaikeh, Fog-harvesting potential of lubricant-impregnated electrospun nanomats, *Langmuir*. 29 (2013) 13081–13088. doi:10.1021/la403021q.
- [25] Y.L. Chen, Y.H. Chang, J.L. Huang, I. Chen, C. Kuo, Light scattering and enhanced photoactivities of electrospun titania nanofibers, *Journal of Physical Chemistry C*. 116 (2012) 3857–3865. doi:10.1021/jp2117246.
- [26] S. Hore, C. Vetter, R. Kern, H. Smit, A. Hinsch, Influence of scattering layers on efficiency of dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 90 (2006) 1176–1188.

doi:10.1016/j.solmat.2005.07.002.

- [27] K. Jäger, M. Fischer, R.A.C.M.M. van Swaij, M. Zeman, A scattering model for nano-textured interfaces and its application in opto-electrical simulations of thin-film silicon solar cells, *Journal of Applied Physics*. 111 (2012) 83108. doi:10.1063/1.4704372.
- [28] Y.C. and A.I. and Y.W. and R.K. and N.K. and L. Han, Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%, *Japanese Journal of Applied Physics*. 45 (2006) L638. <http://stacks.iop.org/1347-4065/45/i=7L/a=L638>.
- [29] J. Abe, M. Tenjimbayashi, S. Shiratori, Electrospun nanofiber SLIPS exhibiting high total transparency and Scattering, *RSC Adv.* (2016). doi:10.1039/C6RA00276E.
- [30] 中島章, 撥水性固体表面の科学と技術, *表面技術*. 60 (2009) 2. doi:10.4139/sfj.60.2.
- [31] H. Field, Solar cell spectral response measurement errors related to spectral band width and chopped light waveform, in: *Conf. Rec. Twenty Sixth IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (1997) pp. 471–474. doi:10.1109/PVSC.1997.654130.
- [32] 小池 康博, 多加谷 明広, *フォトリソグラフィ*, 共立出版, 110pp, (2004).

第 4 章 自立型エレクトロスピンニング CNF の LIB 負極への応用

4.1. 研究概要

ここでは、最初にリチウムイオン電池の研究に関して説明する。リチウムイオン電池は、現在最も利用されている二次電池である。これは、リチウムイオン電池が、鉛蓄電池やニッケル・水素電池などの従来の二次電池と比較して、高いエネルギー密度、高い電圧及びサイクル特性を有しているからである^[1]。リチウムイオン電池は、1990年代に SONY が、ビデオカメラ向けに実用化したのが最初である。2010年代からは、リチウムイオン電池の応用領域は、初期のエレクトロニクス領域からモビリティ領域へ拡大し始めた。2009年に三菱自動車工業から i-MiEV がリチウムイオン二次電池を用いた世界初の EV が量産され、続いて2010年に日産から Leaf、2011年には HONDA から Civic Hybrid などリチウムイオンを採用した量産車が発売され始めた。現在でも、利用範囲は拡大しており、第一章で述べた通り、持続可能な社会を実現するために、航続距離を拡大した EV や太陽電池の出力変動抑制のための定置型蓄電池などの需要が予想される^[2]。

このような状況の中で、NEDO や DOE などの公共機関や IBM や TOYOTA など企業が次世代蓄電池の開発に関するロードマップを公開している。Fig. 4.2 に NEDO のロードマップ^[3-5] を再編集したロードマップを示す。このロードマップには、二つの方向性が示されている。ひとつは、現在のリチウムイオン電池を正常進化させるという方向性である。NEDO のロードマップでは、2010年から2025年まで5年ごとにリチウムイオン電池のエネルギー密度を 50 Wh/kg ずつ向上させていくことが示されている。もうひとつは、2030年以降は、リチウムイオン電池以外の革新電池を開発し、大幅にエネルギー密度を向上させるという方向性である。このときに革新電池として、金属空気電池や金属負極電池などが挙げられている。本研究では、2030年でも前者のリチウムイオン電池の正常進化のロードマップが2030年まで継続した場合を想定し、300 Wh/kg を最終目標値として、設定した。後述するが、金属負極を用いることは、デンドライトの発生など単純な技術改良では、解決困難な様々な問題^[6]が挙げられるために2030年でも、リチウムイオン電池の進化が望まれている可能性が高いと考えているからである。

なぜ、このような進化に考えたかについて記述する前に、リチウムイオン電池の歴史と現在について議論する。最初期に開発された SONY のリチウムイオン電池に使用されている正極活物質であるコバルト酸リチウムの報告は、それ以前の1980年頃オックスフォード大学のグッドイナフ研究室に在籍していた水島公一氏の報告^[7]であり、現在一般的に使用され

ている負極材料である黒鉛の可逆ナリチウムイオン脱挿入は更にそれ以前に報告されている。では、まず始めになぜこのような既に報告されている材料を使用しているリチウムイオン電池の実用化が、1991年となっているかについて説明する。

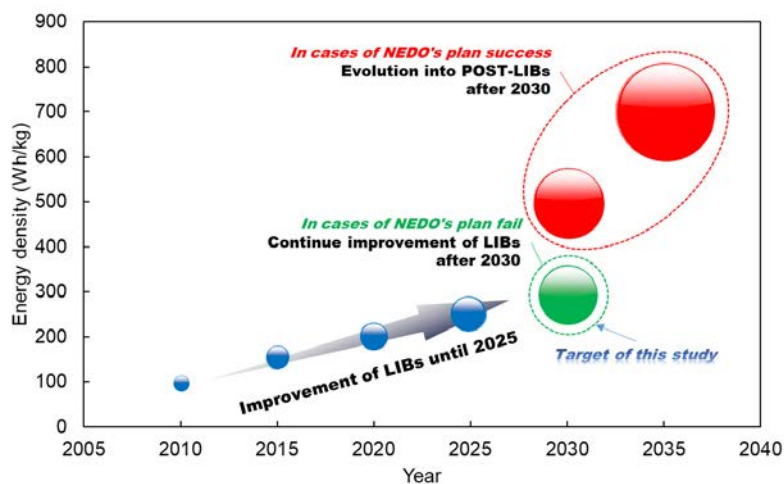


Fig. 4.1. Development roadmap of secondary batteries

現在、一般的に使用されているリチウムイオン電池は、基本的には、Fig. 4.2 に示すようなコバルト酸リチウムに代表される正極に遷移金属酸化物と負極にグラファイトに代表されるカーボン系負極が使用されている。

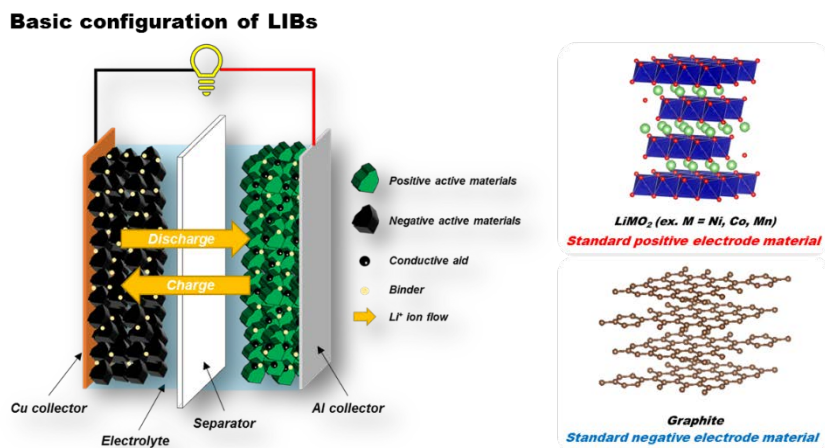


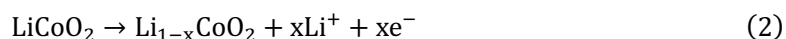
Fig. 4.2. Basic configuration of LIBs

つまり、現在、組み立て時には、リチウムイオン電池は、正極にリチウムが存在し、負極には存在しない放電状態であることを意味する。この状態から充電すると、電解液からグラ

ファイト層間にリチウムがインサージョンする。その際にイオン状態では Li^+ であったリチウムがグラファイトと以下の式で示すような反応を示す。



一方、負極で反応した分の電荷を補償するために、正極は層状化合物であるコバルト酸リチウムの層間からリチウムが引き抜かれ、以下のような反応を示す。



上記のように、リチウムのようなイオンを層状物質（ホスト）から出し入れするような反応をホスト・ゲスト反応と呼ばれる。これらを組み合わせると電池全体では以下のような反応になる。



このような層状化合物間をリチウムイオンが往復しながら充放電が行われる電池を、“ロッキングチェア電池”と呼ぶ。前述した通り、水島氏のコバルト酸リチウムに代表されるホスト・ゲスト反応は、リチウムイオン電池の開発以前から発見されていたが、このロッキングチェア電池になるような構成にしたことこそが、リチウムイオン電池の実用化における SONY の発明であったと言える。

では、なぜこのような構成にする必要があるのか？それを説明するために、最初にリチウム金属の利点と課題について説明する。最初に、利点について説明する。ひとつ目は高い作動電圧である。リチウム金属は最も卑な標準電極電位を持っている元素である。単純に、この事実からだけでも、この元素を使う事が出来れば、非常に高作動電圧な電池が作成出来ることが予想される。実際に、Fig. 4.3 で示すようにアルカリマンガン電池、ニッケル・水素電池、鉛蓄電池などの他の電池と比較してリチウムイオン電池が非常に高い作動電圧を有している事が分かる。この電圧が高いことは、実用上でも非常に重要であり、リチウムイオン二次電池の発明者の一人である吉野 彰氏もリチウムイオン電池の普及の決定のひとつとして第二世代携帯電話（デジタル化）の IC 駆動電圧 3 V をニッケル水素電池が 3 本必要なところリチウムイオン電池は 1 本で動作可能であったことが決定打であったと報告している^[8]。この理由は、本章では、制御の話になってしまうので深入りはしないが、一般的に二次電池を多直列化すると、製造バラツキや劣化バラツキのために、安全観点からセルバランスや性能抑制などをしなければならず、制御上の難易度が大幅に増加するために、多直列化は好まれないために、1 本で動作可能なリチウムイオン電池が選ばれたのである。

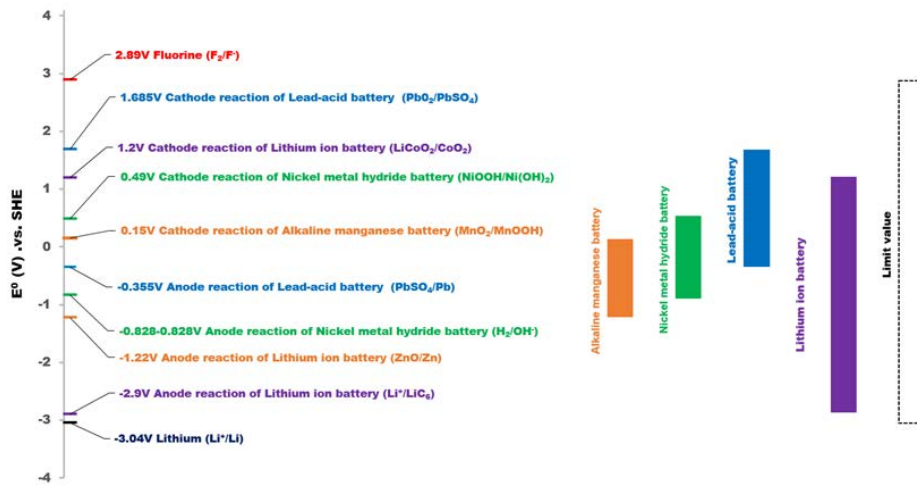


Fig. 4.3 Potential map of various batteries

二つ目の利点は、金属の中では最も軽い原子量のため、金属の中で最も大きな重量当たりの容量を持っていることである。この最も卑な標準電極電位持ち、最も軽量な金属を用いれば、エネルギー密度の定義が、式(4)で示せることから非常に高エネルギー密度電池が作成出来る事は自明である。

$$\text{Gravimetric energy density} \left(\frac{\text{Wh}}{\text{kg}} \right) = \frac{\text{Nominal Voltage (V)} \times \text{Typical Capacity (mAh)}}{\text{Approx. Weight (g)}} \quad (4)$$

Fig.4.4 に電池研究で良く用いられている金属の体積エネルギー密度と重量エネルギー密度の散布図を示した。

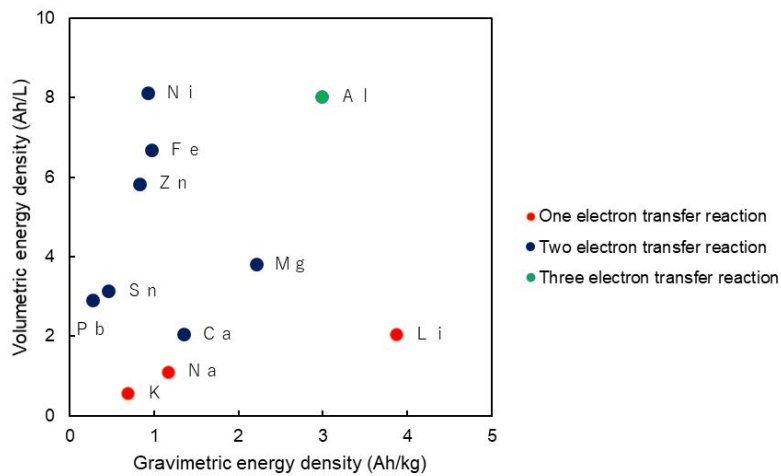


Fig.4.4. Volumetric and gravimetric energy density of various metals.

1 電子反応系の原子の中でリチウムは、体積エネルギー密度と重量エネルギー密度共に最も優れている。また、多価イオンと比較しても、重量エネルギー密度は最高である。実際に、その特性を生かし、リチウム金属（もしくはリチウム合金）を使用している一次電池が、既に多く実用化され、市販されている。一方、現在、二次電池においては、リチウム金属（もしくはリチウム合金）を負極に使用して市販されている電池はほぼ皆無である。しかし、1970年代には、二次電池の負極材料としてリチウム金属を、正極材料には TiS_2 や MoS_2 などに代表される層状硫化物を組み合わせた電池が市販されている。具体的には、カナダの Moli Energy 社が正極に MoS_2 、負極にリチウム金属の構成で量産している。これらは、ニッケル・水素電池などの他の種類の電池と比較して作動電圧が高く、エネルギー密度が高かったので NTT の携帯電話に採用されていた。しかし、1989年に電池が発火し、事態は急変した。これは、充電時に負極表面に出来るデンドライトが、セパレータを通り抜け、正極に達成し、短絡したことが原因である。これは、溶解析出反応が起きる電池において共通した問題である。例えば、アルカリマンガン乾電池が、二次電池化出来ないのは、放電生成物の Zn(OH)_4^{2-} が電解液へ溶けるために、析出時にデンドライトが発生する事が一因である。一方、負極に Cd を使用しているニッケルカドミウム電池においては、放電生成物が電解液に溶解しない。故にデンドライトが生成しづらく、二次電池化が可能である。金属負極の溶解析出反応の析出反応は、めっき反応と変わらず、一定の条件内でない限り、均一な表面にはならないため、改善はかなり困難である。従来小型の一次電池では問題にならなかったリチウム金属の使用が、二次電池化に伴い顕在化したのである。二次電池化に際して、これらのデンドライト問題を解決するために、ロッキングチェア型反応を用いて活性の高い金属リチウムを用いず、常時イオン状態でリチウムを用いる必要があったのである。しかし、リチウムを含有する正極剤の誕生は、前述した層状遷移酸化物であるコバルト酸リチウムの報告を持たなければならなかった。当然、正極活物質であるコバルト酸リチウムと負極活物質であるグラファイトを採用すれば、実用化に関する課題が全て解決されたわけではないが、実用化に向けた転換点であったと考える。

ここまで、金属負極の実用化の困難さを議論してきた。次に、どのようにリチウムイオン電池のエネルギー密度を向上させるかについて説明する。本研究でベンチマークにするのは、 300 Wh/kg の目標達成に対して、どの程度活物質のエネルギー密度を向上させるかを議論するために、現行の高エネルギー密度の電池である Panasonic の NCR18650BD を選択した。この電池は、TESLA 社の一部の車種に搭載されていると言われていることから EV 用に搭載される電池のベンチマークとして選択した。NCR18650BD の基本特性を Table 4.1 に示す。これらの数値は、Panasonic の仕様書^[9]を元に作成した。また、この電池は、平均電圧が、 3.6 V と相対的に低いことからニッケル酸リチウム系正極材を用いていることが予想される。また、同社が出している安全データシート (SDS) ^[10]より負極には、グラファイト系利用していることが分かる。これらのデータをベースに材料のエネルギー密度の向上に活

物質に容量をどの程度増加させなければいけないかを試算する。

Table 4.1. Specification of NCR18650BD^[9]

Item	Performance characteristics
Nominal Voltage (V)	3.6
Typical Capacity (mAh)	3180
Charge Voltage (V)	4.2
Diameter (nm)	18.25
Max Height (mm)	65.1
Approx. Weight (g)	49.5
Gravimetric energy density (Wh/kg)	231

まず、目標である 300 Wh/kg を達成するためには、この NCR18650BD のエネルギー密度が 231 Wh/kg なので、エネルギー密度を 30%程度上げなければいけないことが分かる。

本研究では、Fig. 4.5 で示す通り、エネルギー密度向上のために大きく分けて二つのコンセプトを提示する。

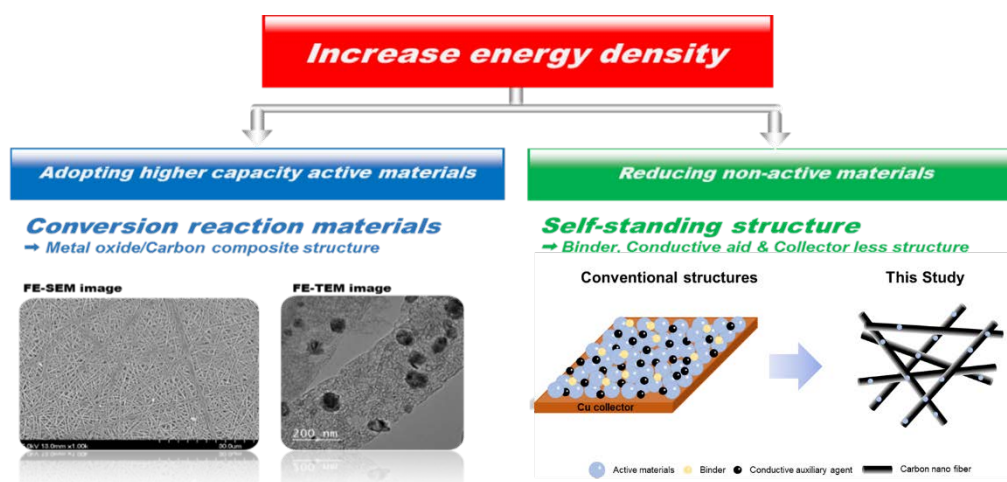


Fig.4.5. The concept of this study.

一つ目は、前述の NEDO のロードマップでも提案されている高容量活物質を採用するという方向性である。本研究では、高容量負極材料として、酸化鉄と酸化スズを選定した。二つ目は、非容量部分の削減である。これは、現在の EV に搭載されている高エネルギー密度の電池でさえ、半分程度は集電体、助剤、バインダー、セパレータ、ケースなどの非容量部分であるため、これらを削減することによって、エネルギー密度を向上させるという方向性である。実際に、NCR18650BD の材料の理論的なエネルギー密度は、ニッケル酸リチウム

とグラファイトそれぞれの比容量である 200 mAh/g 及び 372 mAh/g^[11]の逆数を足し合わせた 130 Ah/g に、電圧を 3.6V をかけた 468 Wh/kg となる。つまり、材料的には 468 Wh/kg のエネルギー密度を持つ状態から、集電体、助剤、バインダー、セパレータ、ケースなどの非容量部分の重量が加わることによって 231 Wh/kg までエネルギー密度が下がってしまうのである。単純な計算になってしまうが、全体重量×（セルエネルギー密度 / 材料理論エネルギー密度）で計算すると、NCR18650BD の重量の約半分が非容量部分であることが分かる。

この前提条件から、次にエネルギー密度を 30%増加させるためには、どうするかを考える。本研究では、集電体とバインダーを削減するためにエレクトロスピンニング法を用いて自立型 CNF 電極を作製した。

まず、高容量活物質を採用する方向性のみでエネルギー密度を改善した場合、どの程度のエネルギー密度が必要かを試算する。本来は、正極と負極共に高容量化していかなければいけないのであるが、本研究は、負極の高容量化に関して検討したので、正極に関しては、NEDO の正負極の技術マップ^[5]を参照しながら議論を行う。まず、正極に関しては、現在研究が盛んに行われている固溶体系正極^[12]の使用を前提とした。これより、正極の比容量が 250mAh/g と決まる。また、負極に関しては本研究では、高容量材料として酸化物及び合金系を選択したために、負極平均電圧が 0.5V に変化したと考える（グラファイトは 0.1 V と仮定する。）セルの重量が変化せずにエネルギー密度を向上させるには、正負極のみのエネルギー密度を 130 Ah/g から 185 Ah/g まで上げなければいけない。正負極のみのエネルギー密度を 185 Ah/g 以上にするためには、固溶体正極の容量を 250mAh/g とすると、負極は 750mAh/g 以上の容量が必要であることが分かる。

次に、自立型 CNF 電極を採用した場合に、どの程度負極の要求容量が減少するかを試算する。集電体が不要になった場合に、どの程度減少効果があるかを試算した。Fig.4.6 に計算の前提条件と試算結果のグラフを示す。

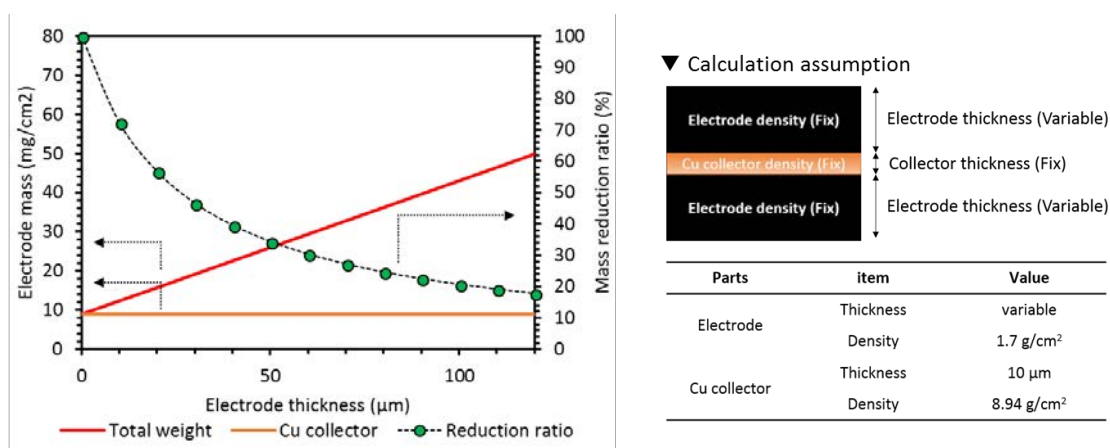



Fig. 4.6. Reduction of Cu collector amount self-standing concept.

この結果から膜厚が厚く、集電体重量の比率が少なかった場合は相対的に削減効果も少なくなるが、最低でも 18%程度の削減効果があると考えられる。つまり、非容量部分（集電体）の削減がなかった場合、750 mAh/g 必要だったのが、18%減の 600 mAh/g まで減少する。つまり、本研究では、自立型 CNF 電極を導入することによって、600 mAh/g 以上のエネルギー密度を目指すことを目標とした。また、サイクル特性に関しては、NEDO のロードマップより 1000 サイクル容量維持率 80%以上を目標とした。

これらの目標を達成する上で、本研究では具体的な達成手法として、エレクトロスピンニング法で作製した自立型エレクトロスピンニング CNF 電極をベースとした自立型酸化物/炭素複合ナノファイバーで達成しようと考えている。第二章で記載した通り、エレクトロスピンニング法で作製したエレクトロスピンニング CNF は、①自身が活物質として容量を持つ②自身が高い機械的強度及び電気伝導性を持つことから、通常のリチウムイオン電池の電極とは異なり、バインダー、導電助剤や集電体などの機械的強度や電子伝導性を補助する部材を使うことなく、それ単体で電池として動作することが出来る^[13,14]。この特性により、非容量部分を削減することで、エネルギー密度を上げることが出来る。これが、自立型エレクトロスピンニング CNF 電極を採用するひとつの利点である。

また、エレクトロスピンニング法以外の自立型不織布電極を製膜する手法に対するエレクトロスピンニング法の優位性を示すために Fig. 4.7 に比較表を示した。



	Electrospinning	Vacuum filter	Vapor deposition
Process type	Wet Room temperature, atmospheric pressure	Wet Room temperature, atmospheric pressure	Dry High temperature, vapor
Direct forming possibilities	Possible	Possible	Impossible Substrate required
Raw material selectivity	A wide variety Ex. Polymers, inorganic particle etc.	Only fiber shape Ex. CNT, CNF etc.	Only Gasification Ex. Ethanol, TEOS etc.
Equipment price ※Exclude post-process	Inexpensive	Inexpensive	Expensive
Equipment size	Small	Large	Large
Production method	Roll to Roll	Batch	Batch
Running cost	Inexpensive	Expensive	Very expensive

Fig. 4.7. Comparison of manufacturing method of carbon nanofiber nonwoven fabric.

現在、主な電池向けのエレクトロスピンニング法以外の自立型不織布電極を製膜する手法

は、主に、CNT, CNF などの炭素繊維もしくはファイバー状の活物質を溶液に分散させ、フィルター上に製膜する真空濾過法^[15]や不織布構造の下地層を作り、その上に真空蒸着^[16]を行う手法などが挙げられる。これらの手法は、エレクトロスピンニング法と比較して、いくつかの観点から劣っている点がある。材料選択性の低さである。真空濾過法や真空蒸着法などでは、ファイバー形状の材料やガス化出来る材料のみしか選択出来ないことなど材料の選択肢が大きく制限される。これは、構造や材料を制御することが出来る範囲を狭めてしまう。また、装置的な観点からも、真空や低圧状態を作らなければいけない事から連続生産出来ず、バッチ生産しか出来ないことや装置の価格が高いなどの問題点がある。これらの観点から、エレクトロスピンニング法が最も優れていると判断し、本研究の製膜手法として選択した。また、自立型エレクトロスピンニング CNF 電極と高容量材料と組み合わせることによって、高容量材料の弱点である耐久性や出力特性を向上させることが報告されている^[17]。

本章では、この研究のベースとなる自立型エレクトロスピンニング CNF に関して、先行研究にて、最も特性に影響があると報告されている炭化温度の影響^[18]がどのように電気化学特性に影響を与えるかを調査した。

4.2. 実験方法

4.2.1. 材料

エレクトロスピンニング前駆体溶液の材料として、PAN (平均分子量: $M_w \sim 150,000$) を Sigma-Aldrich から、DMF を東京化成工業からそれぞれ購入した。また、エレクトロスピンニング法の部材として、プラスチックシリンジと針 (21G 1/2) はテルモから購入した。リチウムイオン電池用の評価用には、PP セパレータ (Celgard 2500) を宝泉から購入した。EC/DMC (1 : 1 v/v%) に LiPF_6 が 1 mol/L になるように調整した電解液をキシダ化学から購入した。

4.2.2. エレクトロスピンニング工程

PAN を DMF に 10 wt.% に成るように混合し、60 °C で少なくとも 48 時間攪拌しながら溶解させた。混合溶液を、室温に戻した後にプラスチックシリンジに充填し、Al 箔を銅コレクターに取り付けた。印加電圧は 10 kV、TCD は 20 cm、溶液流量は、1.0 mL/min に調整した。湿度は、シリカゲルと乾燥機を併用し環境湿度を 30~40% に維持した。この状態で、エレクトロスピンニングを 8 時間程度行った。エレクトロスピンニングで作製した PAN ナノファイバー不織布膜を Al 箔から剥がし、3 cm × 3 cm で切り取った。

4.2.3. 焼成工程

前工程で切り出した PAN ナノファイバー不織布膜をセラミックスポート上に置き、大気雰囲気下で Fig. 4.8 で示したように昇温速度 5 °C/min で昇温し、目標温度 280 °C で 1 時間保持し、その後、室温に戻るまで放置する。この工程は不炭化工程と呼ばれており、この処理をすることによって PAN ナノファイバーは Fig. 4.9 で示すような外観の変化と共に構造変化を起こし、次に行う本焼成における収率が改善される^[19]。

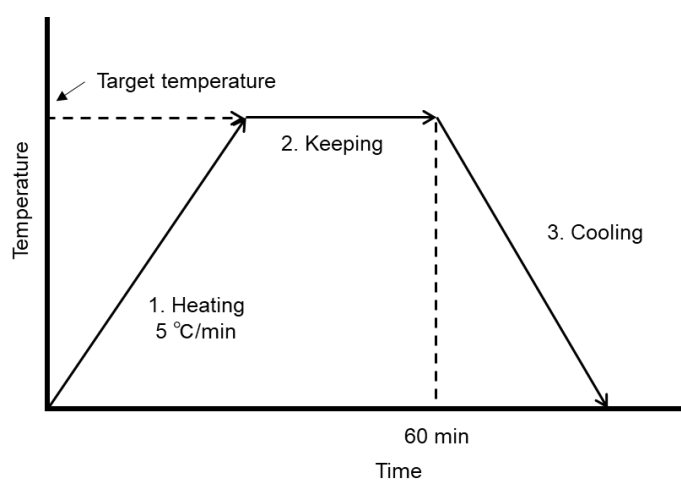


Fig. 4.8. Schematic illustration of heating protocol.

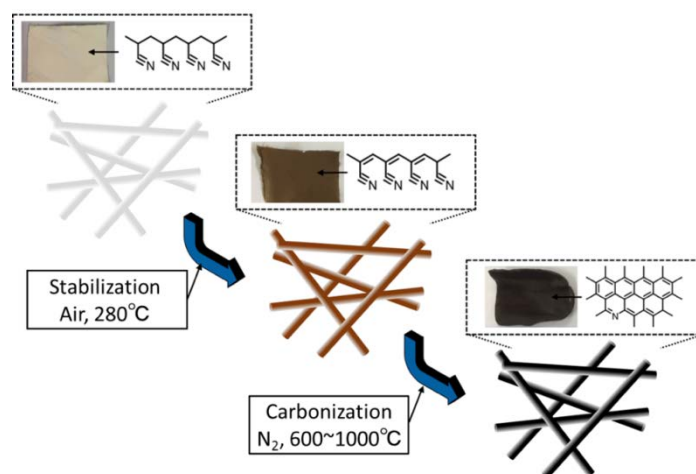


Fig. 4.9. Schematic illustration of the electrospinning CNF fabrication process.

次いで、N₂不活性雰囲気下で同様に、目標温度 600, 800, 1000 °C にまで昇温速度 5 °C/min で昇温し、目標温度で 1 時間保持する。この工程を経る事によって PAN ナノファイバーが

CNFへ変化する。その後、室温まで不活性 N_2 雰囲気の状態に放置し、室温まで管状炉の温度が下がったら、管状炉内の雰囲気を大気に戻し、サンプルを回収する。

4.2.4. 材料評価手法

作製した試料の表面構造を、FE-SEMで評価を行った。また、共焦点ラマン顕微鏡 (InVia、Renishaw、Gloucestershire) を用いて、炭素微細構造を測定し、炭化による構造変化を確認した。表面状態に関しては、XPS (JPS-9010 TR, JEOL) で、分子構造に関しては、FT-IR (ALPHA, Bruker optics) で評価を行った。また、電子伝導性に関しては、四端子計 (Loresta-GP, Mitsubishi chemical analytech) で評価を行った。

4.2.4. セル作製

電気化学特性は、2032 コインセルに負極としてリチウム金属箔、正極として作製したエレクトロスピンニング CNF を使用したハーフセルで評価を行った。コインセルの構成図を、Fig. 4.10 に示す。また、評価を行う際に、一般的にリチウムイオン電池材料評価で使用されているバインダー、導電助剤、集電体などの非容量部材を正極には使用していない。

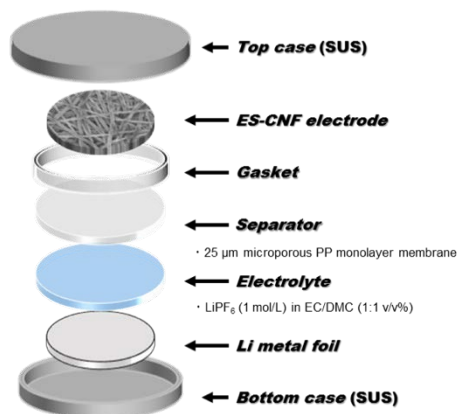


Fig. 4.10. Schematic illustration of cell assembly process.

組み立ては、コインセル構成図の上部から下部へ向けて行う。また、全ての作業は絶縁性のトレイ上で絶縁性の工具を用いて行った。最初に、コインセルのトップケースをトレイに置き、作製したエレクトロスピンニング CNF 不織布をφ14 mm に打ち抜いたものを置く。更にφ16 mm に打ち抜いた PP セパレータをその上に置いた後にガスケットを置いた。その上からマイクロピペットを用いて、100 μl の電解液を注液した。この際、電解液が染み渡った

事をセパレータの色の変色から確認する。次に、 $\phi 15 \text{ mm}$ に打ち抜いたリチウム金属箔置き、最後に空間を埋めるために $t = 0.5 \text{ mm}$ スペースを二枚とスプリングワッシャーを置き、最後にボトムケースを置いた。ボトムケースを押しつけ、電解液がコインセルから溢れ出ることを確認する。もし、溢れ出ない場合は、電解液の注液が適切に行われていないことが分かる。最後にカシメを行うことによってセルが完成する。

4.2.5. 電気化学評価

作製したコインセルを用いて以下の電気化学評価を行った。また、この評価で使用した電流値は、全て電極重量を用いて計算を行った。

最初に、放電レート特性を取得する。充電条件として、CV 電圧を 3.0 V 、充電電流レート 100 mA/g 、終了条件 CV 時間 10 分で CC-CV 充電を行い、放電条件として、放電カットオフ電圧 0.0 V 、放電電流レート $50, 100, 250, 500, 1000, 2000, 3000, 4000 \text{ mA/g}$ で CC 放電を行った。各放電レートで 3 サイクルずつ試験を行った。その後、充電レート特性を同じセルを用いて取得する。充電条件として、カットオフ電圧を 3.0 V 、各充電電流レート $50, 100, 250, 500, 1000, 2000, 3000, 4000 \text{ mA/g}$ で CC 充電を行った。放電条件として、カットオフ電圧 0.0 V 、放電電流 100 mA/g で CC 放電を行った。各充放電レートに関して各 3 サイクルずつ試験を行った。これらの試験結果のうち、初期 3 サイクルから不可逆容量を求め、各レート試験結果からはレート維持率を求めた。その後、カットオフ電圧を 3.0 V 、充電電流レート 100 mA/g 、放電カットオフ電圧 0.0 V 、CC 放電 100 mA/g で容量確認を行い、その容量の半分まで電流レート 100 mA/g で充電した。その状態にて、交流インピーダンス法を用いて、環境温度： $-10, 0, 5, 10, 25, 30, 45 \text{ }^\circ\text{C}$ の交流インピーダンスを周波数範囲： $100 \text{ kHz} \sim 1 \text{ Hz}$ 、電圧掃引： 10 mV で計測を行った。この結果を後述する等価回路モデルで解析し、各抵抗成分を求め、アレニウスプロットを用いて活性化エネルギーと頻度因子求めた。

その後、サイクル試験を行った。最初に、充電条件として、カットオフ電圧を 3.0 V 、充電電流レート 100 mA/g で充電を行い、放電カットオフ電圧 0.0 V 、放電電流 100 mA/g で放電を行い、容量確認を行った。その後、充電条件として、カットオフ電圧を 3.0 V 、充電電流レート 1000 mA/g で充電を行い、放電カットオフ電圧 0.0 V 、放電電流 1000 mA/g で放電を行い、サイクルを行った。サイクル中は、最初と同じ容量確認条件で 100 サイクル毎に容量を確認した。1000 サイクル終了後に、サイクル前と同じ条件で環境温度： $25 \text{ }^\circ\text{C}$ の交流インピーダンスを測定し、サイクル試験前後の抵抗変化を確認した。

4.3. エレクトロスピンニング CNF 単体の物性評価

各炭化温度におけるエレクトロスピンニング CNF の表面形態の FE-SEM 画像を Fig. 4.11 に示した。また、それらの画像を解析し求めた各炭化温度におけるエレクトロスピンニング CNF のファイバー径のヒストグラムを Fig. 4.12 に示した。

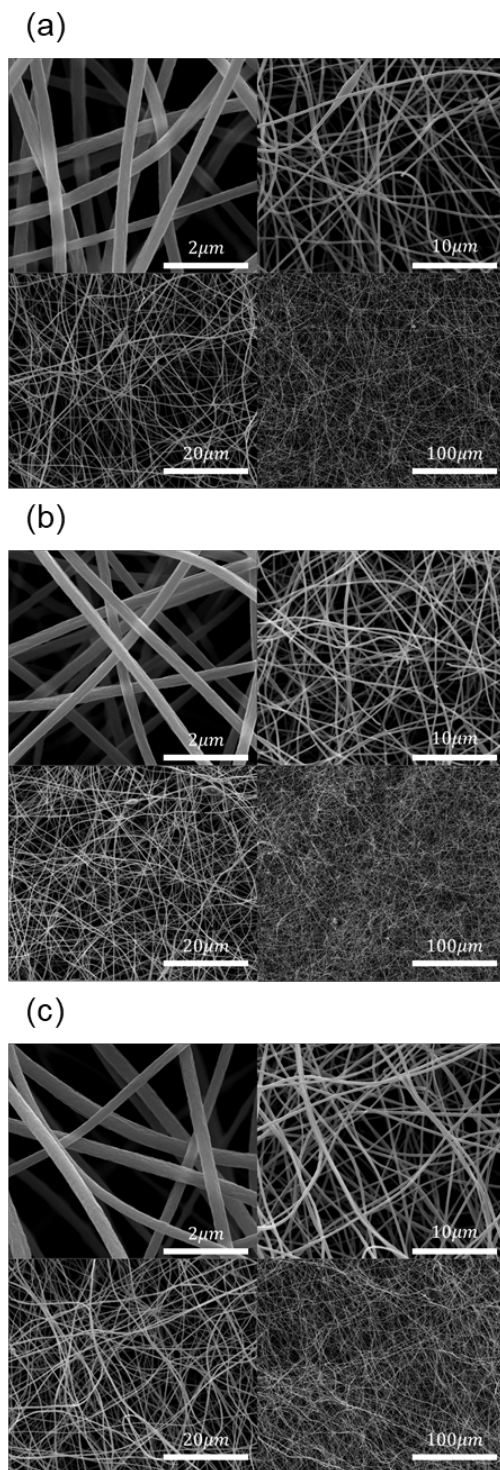


Fig. 4.11. FE-SEM image of electrospinning CNF: (a) carbonization at 600 °C, (b) carbonization at 800 °C, (c) carbonization at 1000 °C.

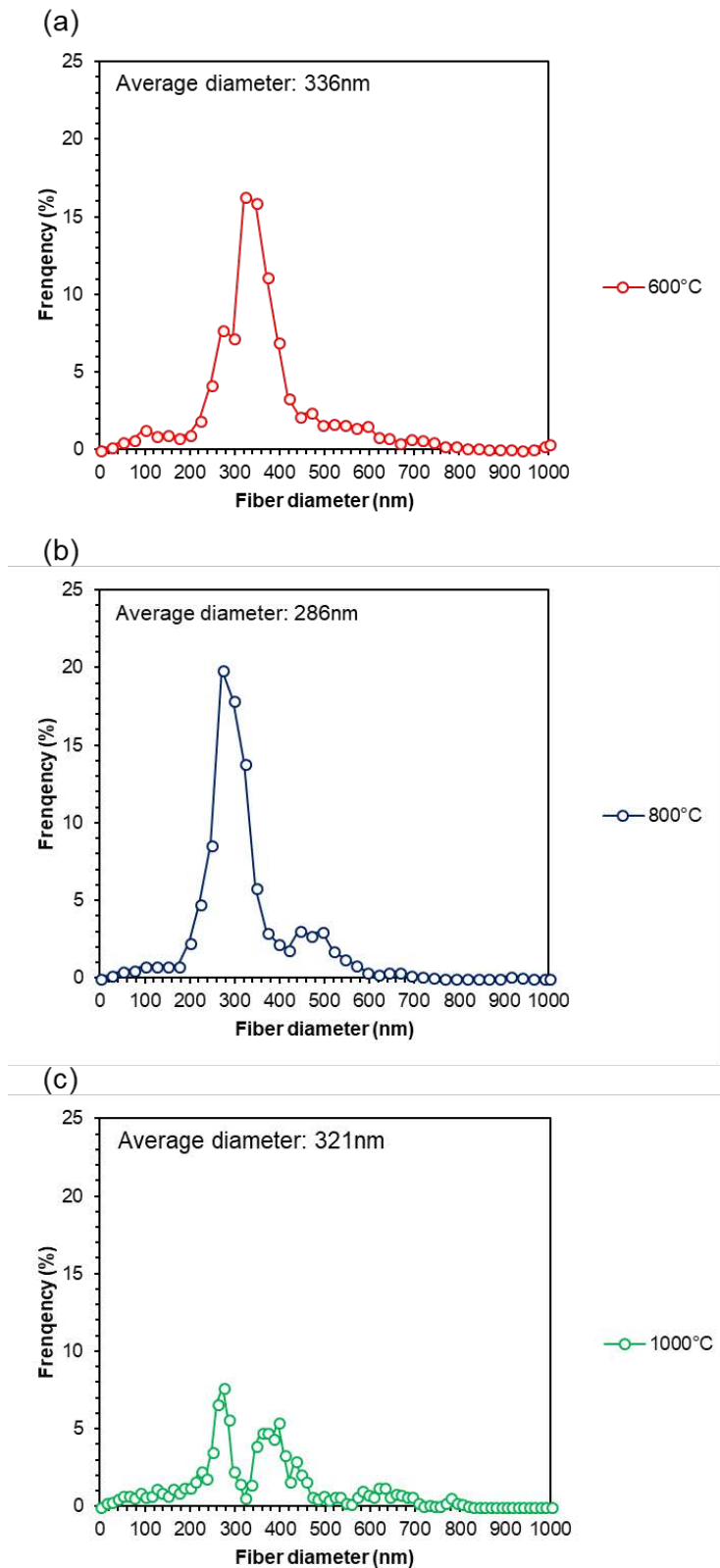


Fig. 4.12. Histogram of electrospinning CNF: (a) carbonization at 600 °C, (b) carbonization at 800 °C, (c) carbonization at 1000 °C.

これらの結果より、Fig. 4.11 から炭化温度の上昇によって、ファイバーの表面形態及び不織布構造に大きな変化がないことを確認した。また、ファイバー径に関しては、Fig. 4.12 から 600 °C から 800 °C へ炭化温度が変化する際に、一度平均ファイバー径は減少するが、800 °C から 1000 °C へ炭化温度が変化する際に、平均ファイバー径は増加する。これは、ファイバー径分布から考察すると、800 °C から 1000 °C へ炭化温度が変化する際に細いファイバー径のピーク部分が消失していることから、炭化によってファイバー径が細い CNF が優先的に焼失したために、平均ファイバー径が上昇したと考えられる。

続いて、これらのエレクトロスピンニング CNF 単体のシート抵抗を Fig.4.13 に示した。

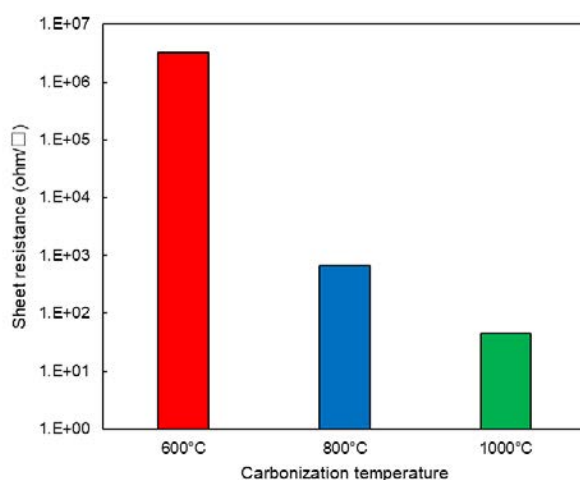


Fig. 4.13. Sheet resistance of electrospinning CNF: carbonization at 600 °C, 800 °C, and 1000 °C.

この結果より、炭化温度は、ファイバーの電子伝導性に対して、非常に大きな影響を与えており、炭化温度を上昇させることによって、大幅に電子伝導性が向上できることが分かった。一般的に、電極の電子伝導性は出力に非常に大きな影響を与えるということが言われている^[20-22]。Fig. 4.11 から表面形態、不織布構造に変化がないので、電子伝導性は、同じ材料であれば、ファイバーの断面積に依存するはずである。しかし、炭化温度の違いによる平均ファイバー径の変化量は、大きいても約 1.17 倍であり、これほど大きな電子伝導性の差異の主な要因にはならないと考える。つまり、これらの電子伝導性の差異は、ファイバー構造に起因するわけではなく、化学的差異に起因すると考えられる。

化学的な差異を確認するために、黒鉛化度の指標として Fig. 4.14 に I_D と I_G のラマンスペクトル比を示す。一般的に、CNF の黒鉛化度は、欠陥由来の D-band (1250 cm^{-1} と 1450 cm^{-1}) とグラファイト構造に由来の G-band (1550 cm^{-1} と 1660 cm^{-1}) の強度の比で議論する。前者は sp^3 結合に起因し、後者は sp^2 結合に起因するスペクトルである。

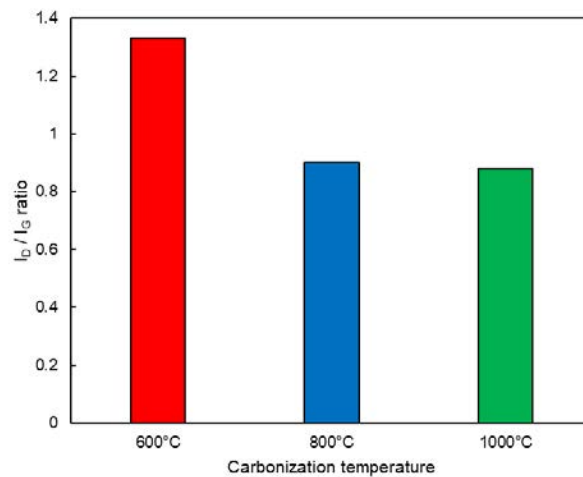


Fig. 4.14. The ratio of the I_D and I_G of raman spectra of electrospinning CNF: carbonization at 600 °C, 800 °C, and 1000 °C.

炭化温度が 600 °C から 800 °C に上昇することによって、ピーク比が大きく減少していることが分かる。これは、欠陥由来の D-band の相対的に減少していることを示している。グラファイト結晶の方が、電子伝導性が高いため、グラファイト結晶の比率が上昇したことにより、大幅に電子伝導性が向上したと予想できる。しかし、炭化温度が 800 °C から 1000 °C に上昇したときのピーク比に関しては、ほぼ変化がないことが分かる。つまり、黒鉛化度のみでは、800 °C から 1000 °C に上昇したときの大幅な電子伝導性の向上は説明出来ない。

次に、各炭化温度で炭化後のエレクトロスピンニング CNF を FT-IR を反射法で測定した結果を Fig.4.15 に示す。

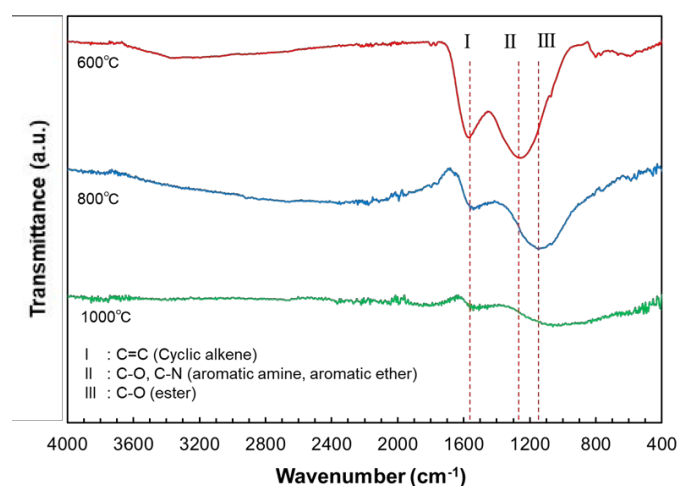


Fig. 4.15. FT-IR spectra of electrospinning CNF: carbonization at 600 °C, 800 °C, and 1000 °C.

炭化温度を上昇させると、各波長の吸収が小さくなっていることが分かる。これは、エレクトロスピンニング CNF が炭化されることによって黒色化したことがひとつの要因であると考えられる。黒色の材料は、赤外光を吸収してしまうため、FT-IR でのピークが減少する。一方、600 °C の焼成では、エレクトロスピンニング CNF 内に芳香族アミンや芳香族エステルが存在しているが、炭化温度を上げ、800 °C まであがることによって、ピークが消失する。また、更に炭化温度を 800 °C から 1000 °C にあげる過程でエステルの C-O ピークが大きく減少していることが分かる。つまり、ラマンで示したファイバー内の炭素構造比とは別に、内部の有機物による残存量の違いにより Fig. 4.13 で示したような電子伝導性の差が発生したと考えられる。

次に、Fig.4.16 に各炭化温度で炭化後のエレクトロスピンニング CNF の XPS の結果を示す。Fig.4.16 (a)の C-C と C-O の存在比率に注目すると、炭化温度を 600 °C から 800 °C へ上昇させると C-O のピークが増加する。これは、エレクトロスピンニング CNF が焼成することによって表面がより酸化されたことが分かる。更に、炭化温度を 1000 °C まで上昇させると C-C の結合の比率が上昇する。これは、炭化が進行することによって、エレクトロスピンニング CNF 残存する有機物が減少し、ファイバー内の電子伝導性を有する炭素の比率が上昇したからであると考えられる。一方、Fig.4.16 (b)の N のスペクトルに関しても、600 °C と 800 °C で比較して、N-C のピークが減少し、1000 °C まで上昇すると N-C は完全に消失する。同様に、Fig.4.16 (c)の O のスペクトルに関しても、600 °C と 800 °C で比較して、O=C のピークが減少し、1000 °C まで上昇すると O=C は完全に消失する。これら N と O に関する結果も、ファイバー表面の炭素以外の有機不純物の炭化温度減少を示唆している。そして、これらの XPS の結果は、さきほど示した FT-IR の炭化温度が上昇することによって、有機物が減少するという考察と一致する。

ここまでの結果をまとめると、エレクトロスピンニング CNF の電子伝導性は、炭化温度の上昇と共に大きく上昇する。この電子伝導性向上の要因は、大きく二つあると考えられる。一つ目は、ラマンスペクトル比で議論した炭化温度上昇による黒鉛化の進行、二つ目は、FT-IR と XPS の炭化温度上昇による残存有機物の除去である。リチウムイオン電池において、反応に寄与しない残存有機物は非容量部分となり、エネルギー密度の低減及び副反応の要因となるため、1000 °C 以上の炭化が望ましいと予想される。

最後に、各炭化温度の上昇による電極の質量残存量率を Fig.4.17 に示す。不炭化後のナノファイバーの質量を 100%と定義し、各炭化温度での炭化後のナノファイバー重量から残存維持率を算出した。実際に炭化温度の上昇により質量が大きく減少していることから上記の残存有機物除去されているという仮説を示す根拠となる。

次に電気化学評価を行い、上記のような導電率の違いが特性にどのような影響があるかを議論する。

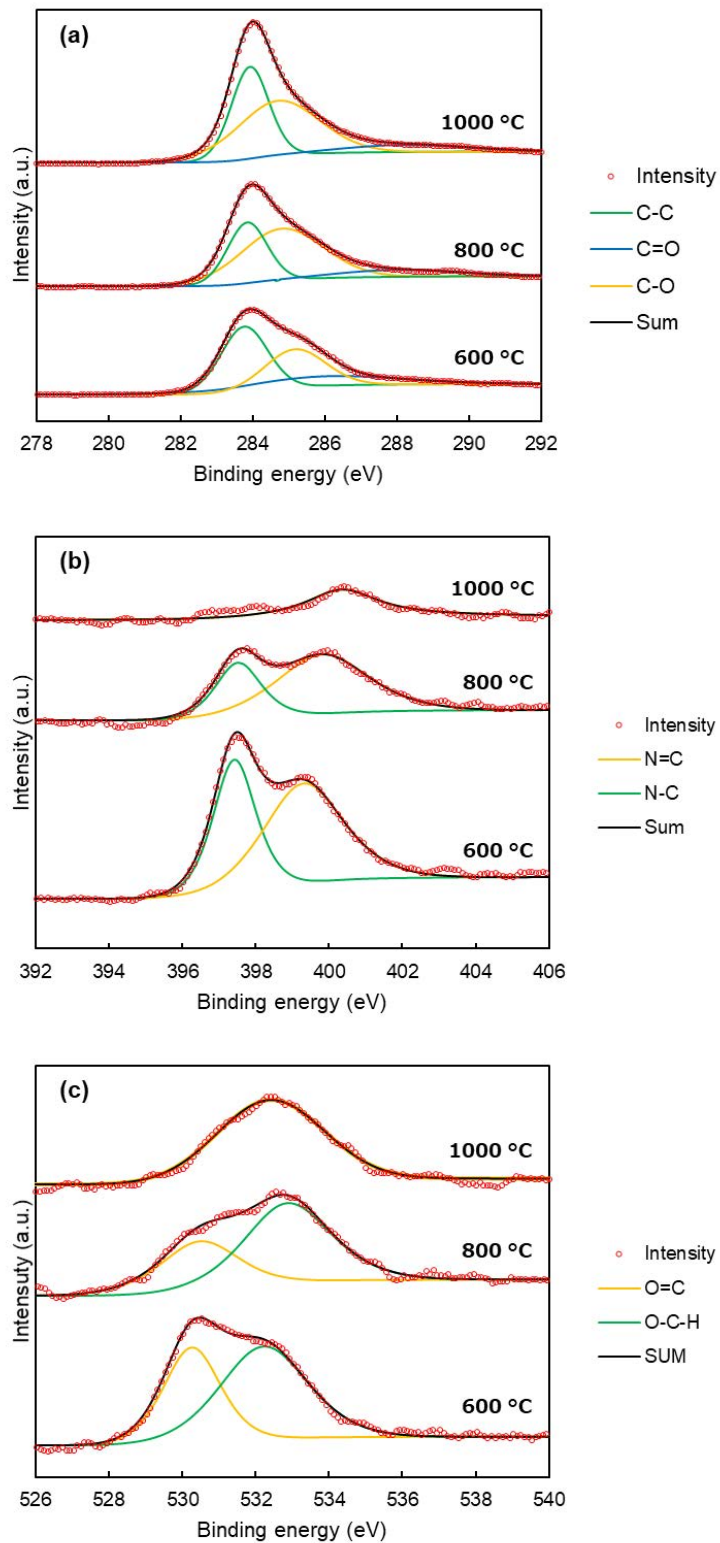


Fig. 4.16. (a) C 1s, (b) N 1s and (c) O 1s XPS spectra of electrospinning CNF: carbonization at 600 °C, 800 °C, and 1000 °C.

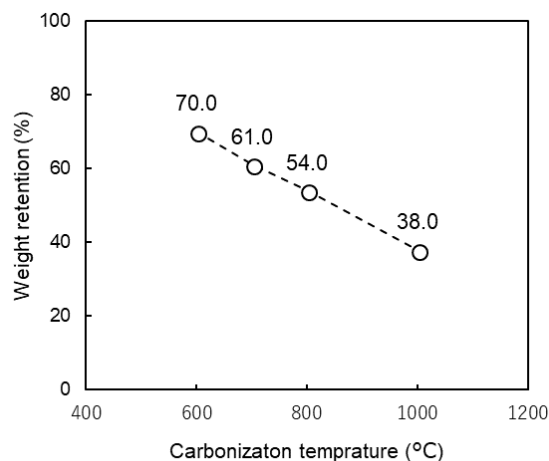


Fig. 4.17. Weight retention of electrospinning CNF: carbonization at 600 °C, 700 °C, 800 °C, and 1000 °C.

4.4. エレクトロスピング CNF の電気化学評価

最初に、Fig. 4.18 に初期 3 サイクルの各炭化条件の充放電曲線を示す。これらの比容量は CNF 電極重量を用いて算出した。これらの全てのサンプルは 1 サイクル目に最も大きな放電容量を示した。2 サイクル目以降が類似の形状を示した。2 サイクル以降の充放電曲線は、グラファイトのように 0.1V 付近でプラトーが発生するわけではなく、結晶学的なサイトがなく、サイトエネルギーの分布のため 1 V 付近から電位の低下と共にリチウムの挿入が発生する^[23]。これは、典型的なソフトカーボンの充放電曲線である。ソフトカーボンとは、炭化温度 3000 °C 付近で黒鉛構造をとる炭素のことである^[24]。本研究で、エレクトロスピング CNF の材料として使用した PAN は、典型的なソフトカーボン材料である。一方、炭化温度を上昇させても、黒鉛構造をとらないようなカーボンをハードカーボンと呼ぶ。

初期 3 サイクルの各炭化条件のエレクトロスピング CNF の放電容量の結果を Fig. 4.19 と Table 4.2 にまとめた。初期の不可逆容量は、炭化温度が低い方が大きかった。これは、一般的に言われている初期の表面の SEI 生成のみではなく、炭素の欠陥にリチウムがトラップされたためであると考えられる。実際に、Fig. 4.20 に示すように、炭素の欠陥量と相関のある I_D/I_G ラマンスペクトル比と不可逆容量には、高い相関性が確認された。

また、2 サイクルの放電容量は、炭化温度が上昇するにつれて小さくなる。これは先行研究において報告されているカーボン構造の差による反応量の違いによるものである^[25-27]。一般的に、炭化温度を上昇することによって、炭素の比容量が減少することが言われる。これは、炭化することによって、黒鉛化が進み、反応するサイトのスペースが減ったためであると考えられる^[24]。

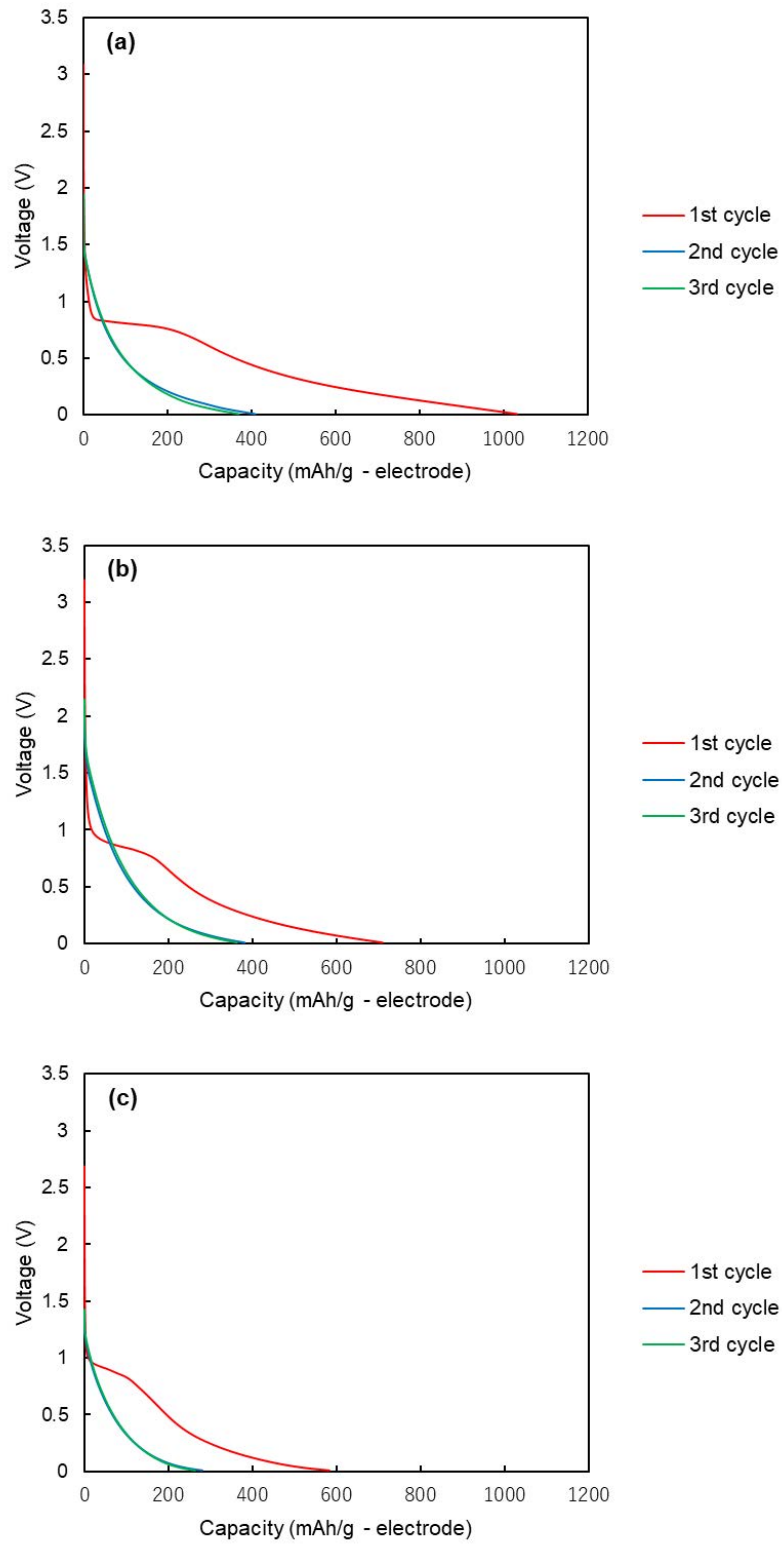


Fig. 4.18. Discharge curve of initial 3 cycles of electrospinning CNF: Carbonization temperature at (a) 600, (b) 800 and (c) 1000 °C.

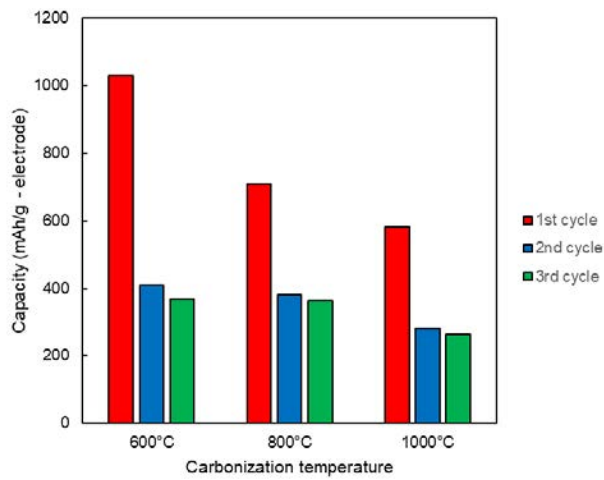


Fig. 4.19. Capacity of initial 3 cycles of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 600, 800, and 1000 °C.

Table 4.2. Discharge and irreversible capacity values of initial 3 cycles of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 600, 800 and 1000 °C.

Carbonization temperature	Discharge Capacity (mAh/g - electrode)			Irreversible capacity (mAh/g - electrode)
	1 st cycle	2 nd cycle	3 rd cycle	1 st cycle Cap. - 3 rd cycle Cap.
600 °C	1031.2	408.1	369.1	662.1
800 °C	709.2	381.0	363.0	346.2
1000 °C	582.2	280.4	263.0	319.2

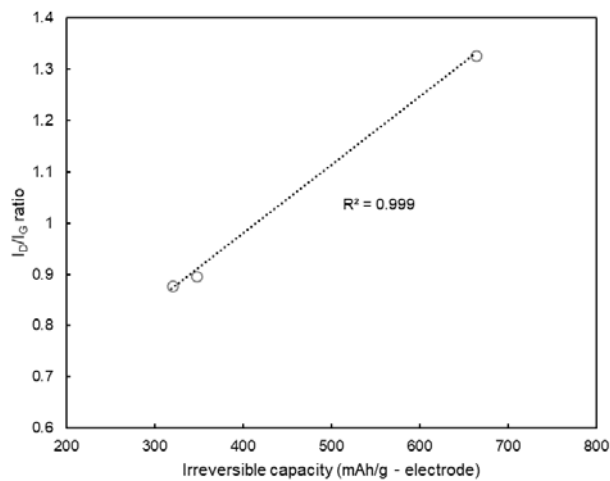


Fig. 4.20. Relationships between irreversible capacity and I_D/I_G ratio of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 600, 800 and 1000 °C.

次に、各炭化条件で作製したエレクトロスピンニング CNF の充放電レート特性結果を Fig. 4.21 に、各電流密度の時の放電曲線を Fig. 4.22 に、充電曲線を Fig. 4.23 に示す。

充放電レート容量維持率に関しては、炭化温度が上昇することによって向上することが分かる。この要因は、Fig. 4.22 の放電曲線及び Fig. 4.23 の充電曲線から抵抗に違いによるものであることが分かる。どちらも、電流を流したときの分極が、高温で炭化するほど小さいことが分かる。この抵抗差の要因のひとつとして、Fig. 4.12. で示したエレクトロスピンニング CNF の電子伝導性の差が挙げられる。レート特性としては、炭化温度の高いエレクトロスピンニング CNF の電子伝導性が高い試料が高い容量維持率を示している。また、充電レート特性の方が、放電レート特性と比較して、高い容量維持率を示すのは、カットオフ電圧が反応電圧範囲に対して、余裕があるためと考えられる。今回作製した全てのサンプルが、反応電位 1.5~0V の範囲で反応するために、放電レートの場合、放電カットオフ電圧と反応電圧範囲の間に余裕はないが、充電電位の関しては、反応電位から 1.5V の分極に猶予があるために放電に比べて、充電のレート特性が優れていると考えられる。

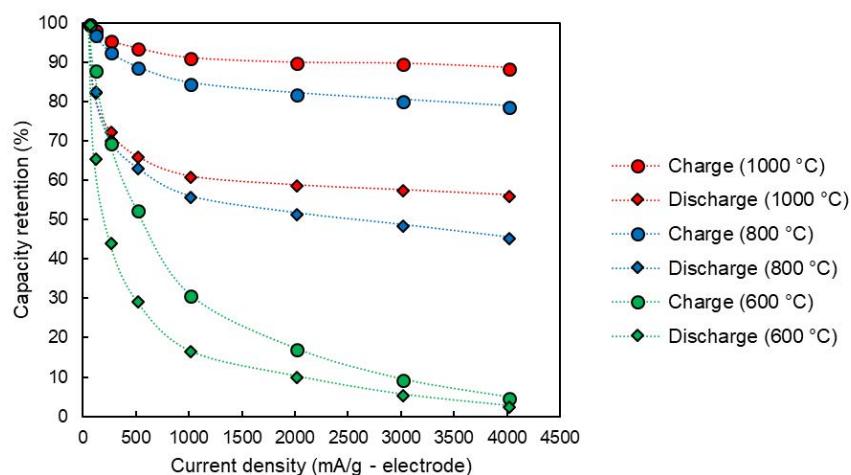


Fig. 4.21. Capacity retention of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 600, 800, and 1000 °C at various discharge and charge current loads.

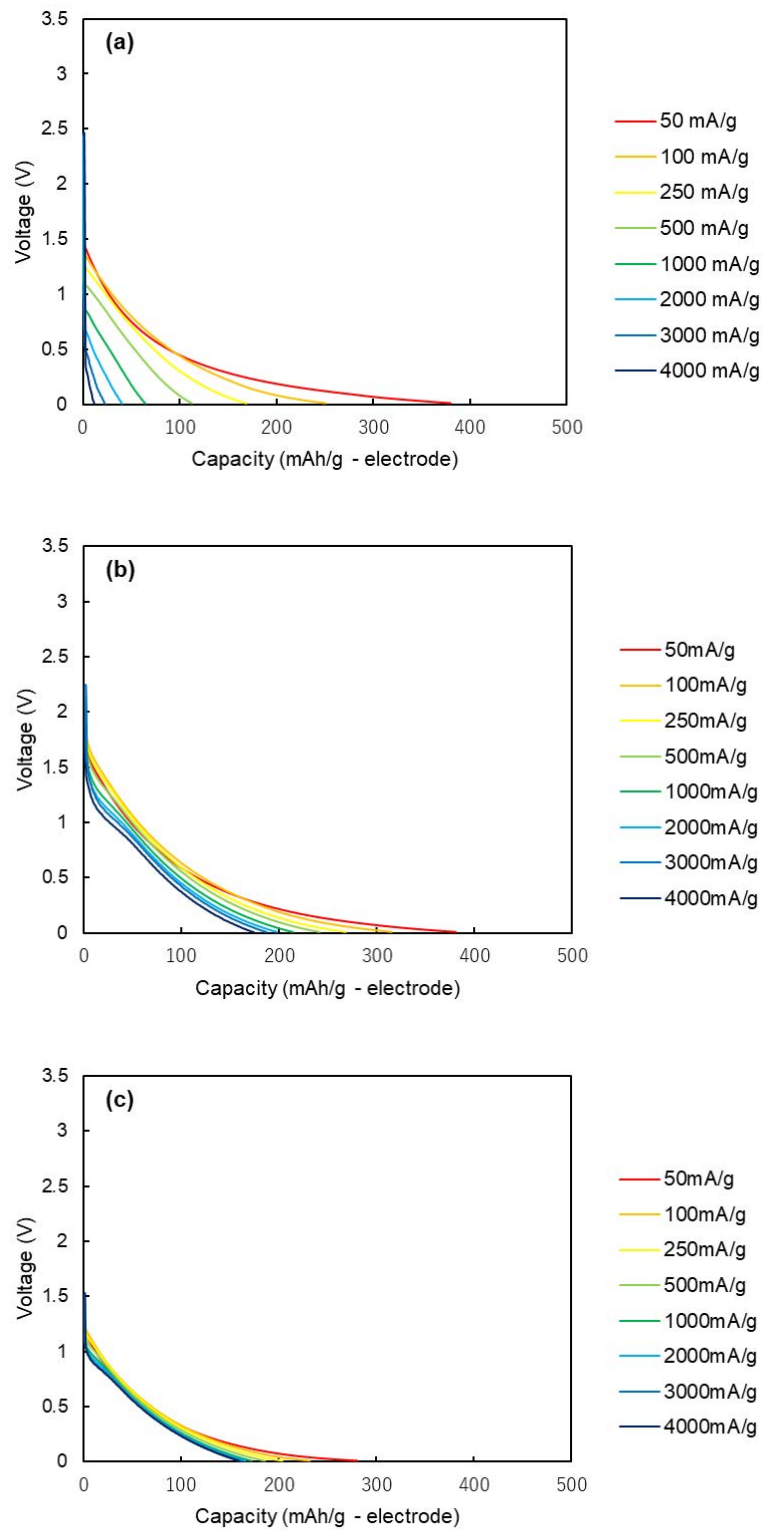


Fig. 4.22. Discharge curve of electrospinning CNF: Carbonization temperature: (a) 600, (b) 800, and (c) 1000 °C at various discharge and charge current loads.

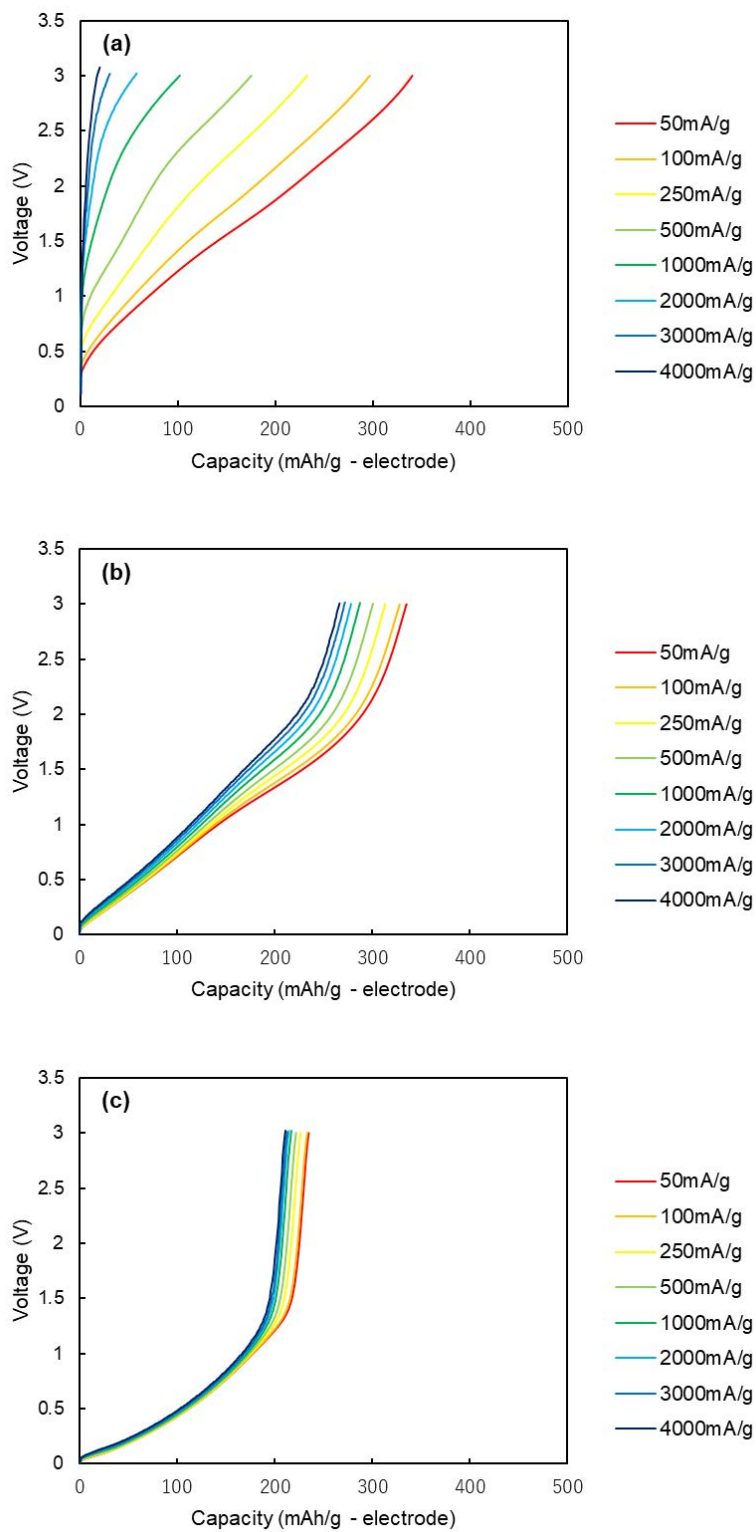


Fig. 4.23. Charge curve of electrospinning CNF: Carbonization temperature: (a) 600, (b) 800 and (c) 1000 °C at various discharge and charge current loads.

次に、25 °C における交流インピーダンスの結果を Fig. 4.24 に示す。先ほどレート特性の差異は、分極の差異だと議論したが、実際に交流インピーダンスにて評価した結果でも、桁違いに抵抗が違うことが分かった。

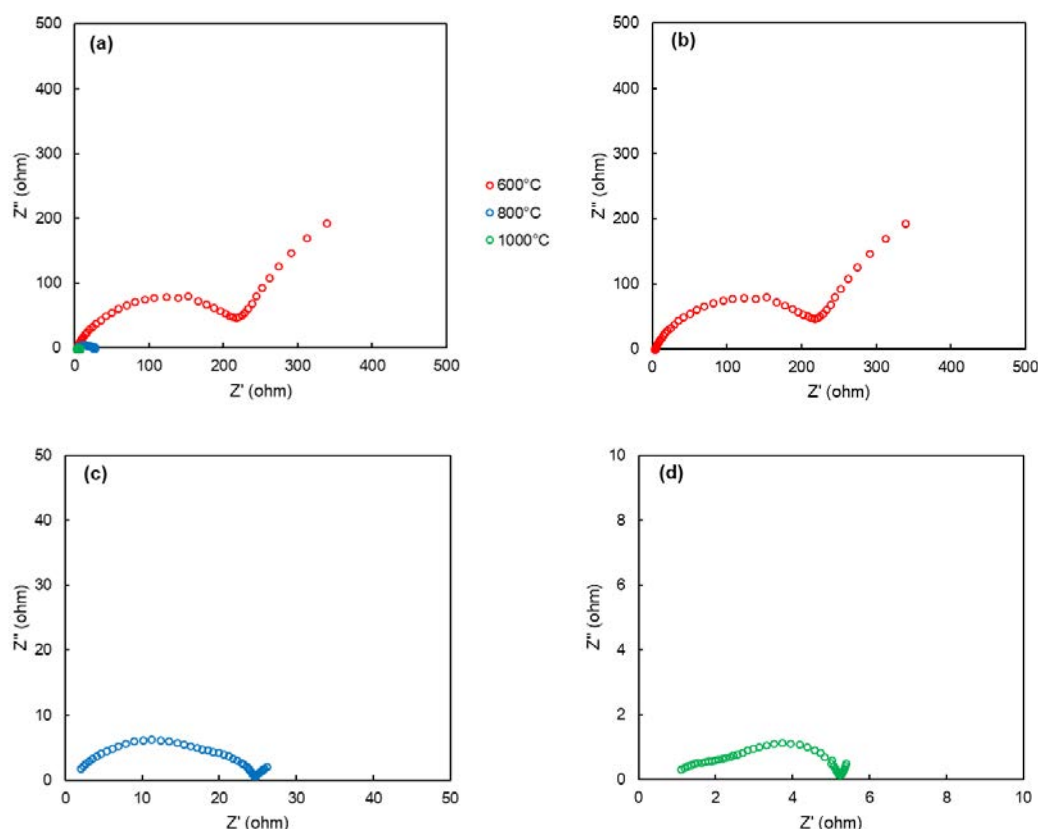


Fig. 4.24. Cole-Cole plots of electrospinning CNF: Carbonization temperature: (a) 600, 800, and 1000 °C, (b) 600 °C, (c) 800 °C and (d) 1000 °C at 25 °C before cycle test.

より抵抗に関する議論を詳細に行うために、これらの交流インピーダンスの抵抗成分を分離するために、Fig.4.25 に示す等価回路^[28,29]を用いて、Fitting を行った。この等価回路は、L は、集電体および電池ケースのインダクタンス、R1 は集電体の抵抗、R2 は電解質の抵抗、R3 はアノードの電荷移動抵抗、CPE1 は、アノードの電気二重層容量、R4 はカソードの電荷移動抵抗、CPE2 はカソードの電気二重層容量、CPEW は、正極内のリチウム拡散を表す。ここで、CPE は、一般的なコンデンサーではモデルの Fitting がうまくいかない導入する成分である。以下の式(5)で表せられる。A はほぼコンデンサーのキャパシタンスの値に対応し、 α が RC 回路における円弧の潰れ具合を意味する。CPE を導入する意味は、(1) 電極の表面粗さによって発生する電気力線の変化によるもの(2)一つの円弧の中に、緩和時間が異なる二つ以上の抵抗成分が存在していることなどがあげられる。また、CPEWは低周波側に現れるワールブルグ・インピーダンスを CPE の式で代用したものである^[28]。

$$Z_{CPE} = A(j\omega)^{-\alpha} \quad (5)$$

また、Fitting から求めた各抵抗成分に関して、Table 4.3.にまとめた。また、各炭化温度に関する交流インピーダンスの Fitting 結果を Fig. 4.26 から Fig. 4.28 に示した。これらの結果をから分かるのは、炭化温度を上昇させることによって R4 が示すカソードの電荷移動抵抗は、大幅に減少するということである。

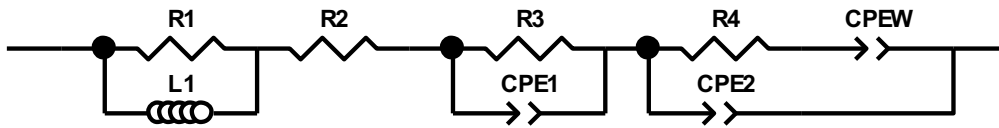


Fig. 4.25. Equivalent circuit to fit impedance spectra of electrospinning CNF after carbonization at 600, 800 and 1000 °C.

Table 4.3. Charge transfer resistance of cathode per weight of electrode of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 600, 800 and 1000 °C at 25 °C before cycle test.

Carbonization temperature	Charge transfer resistance of cathode per weight of electrode	
	R4 (ohm·mg)	
600 °C	1804.67	
800 °C	54.7	
1000 °C	6.72	

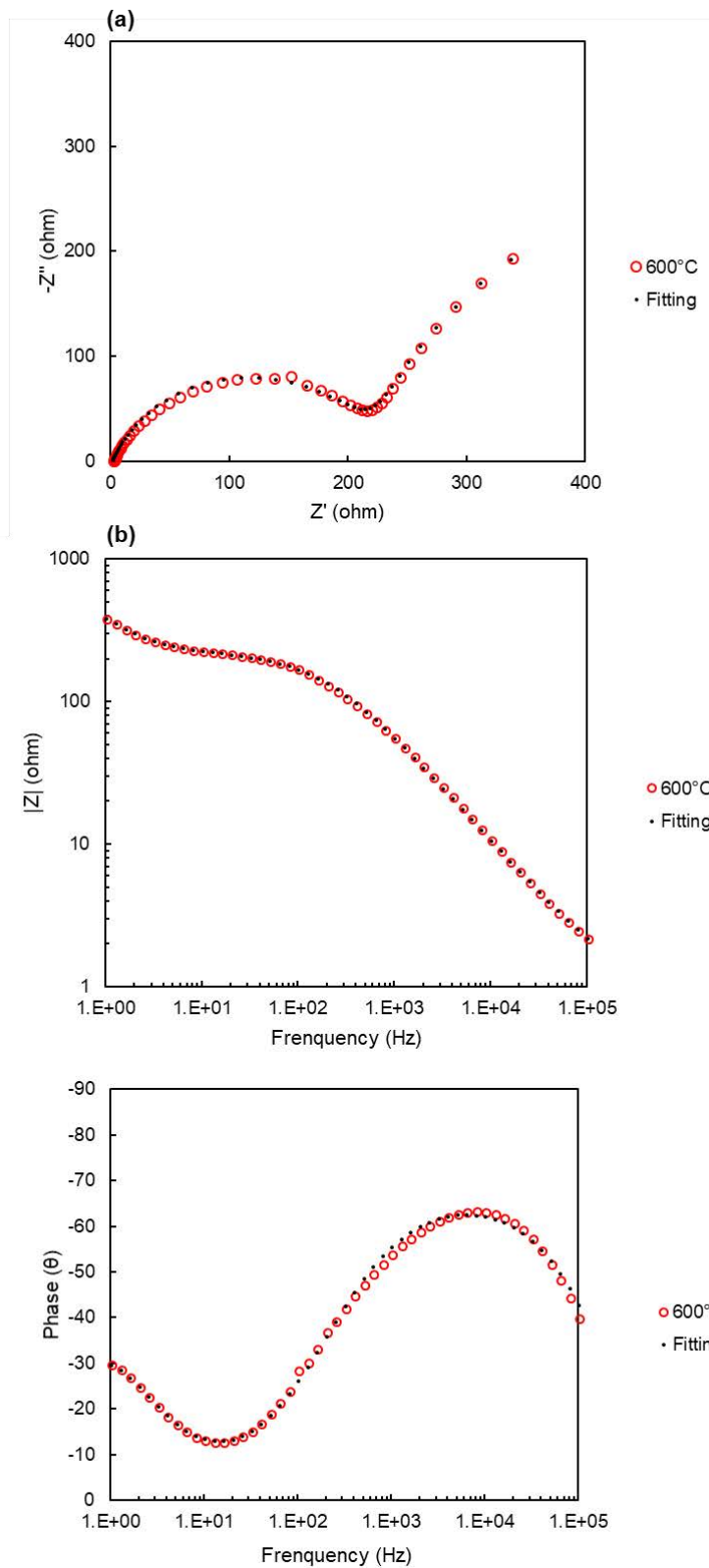


Fig. 4.26. Experimental and fitting (a) Cole-Cole and (b) Bode plot of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 600 °C before cycle test at 25 °C.

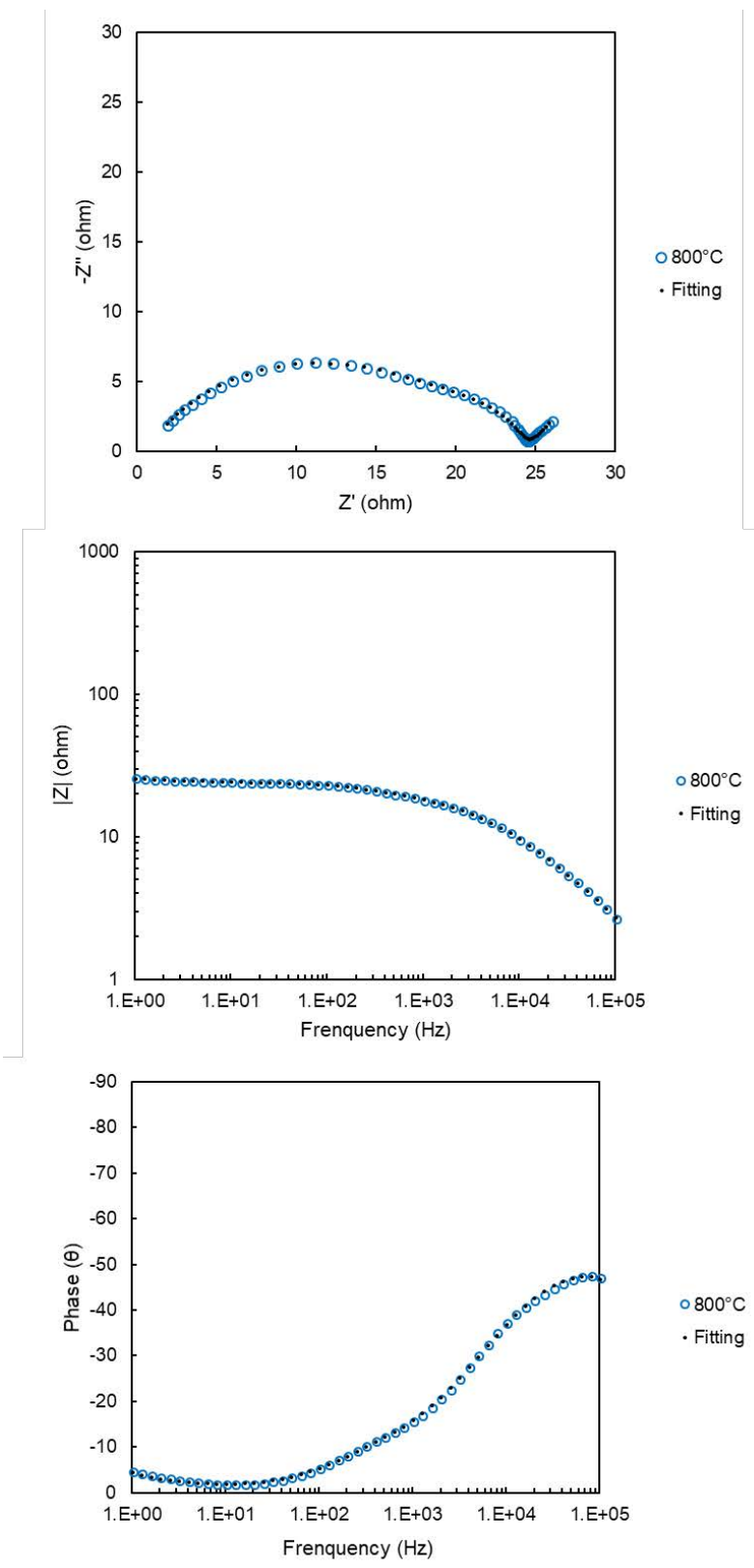


Fig. 4.27. Experimental and fitting (a) Cole-Cole and (b) Bode plot of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 800 °C before cycle test at 25 °C.

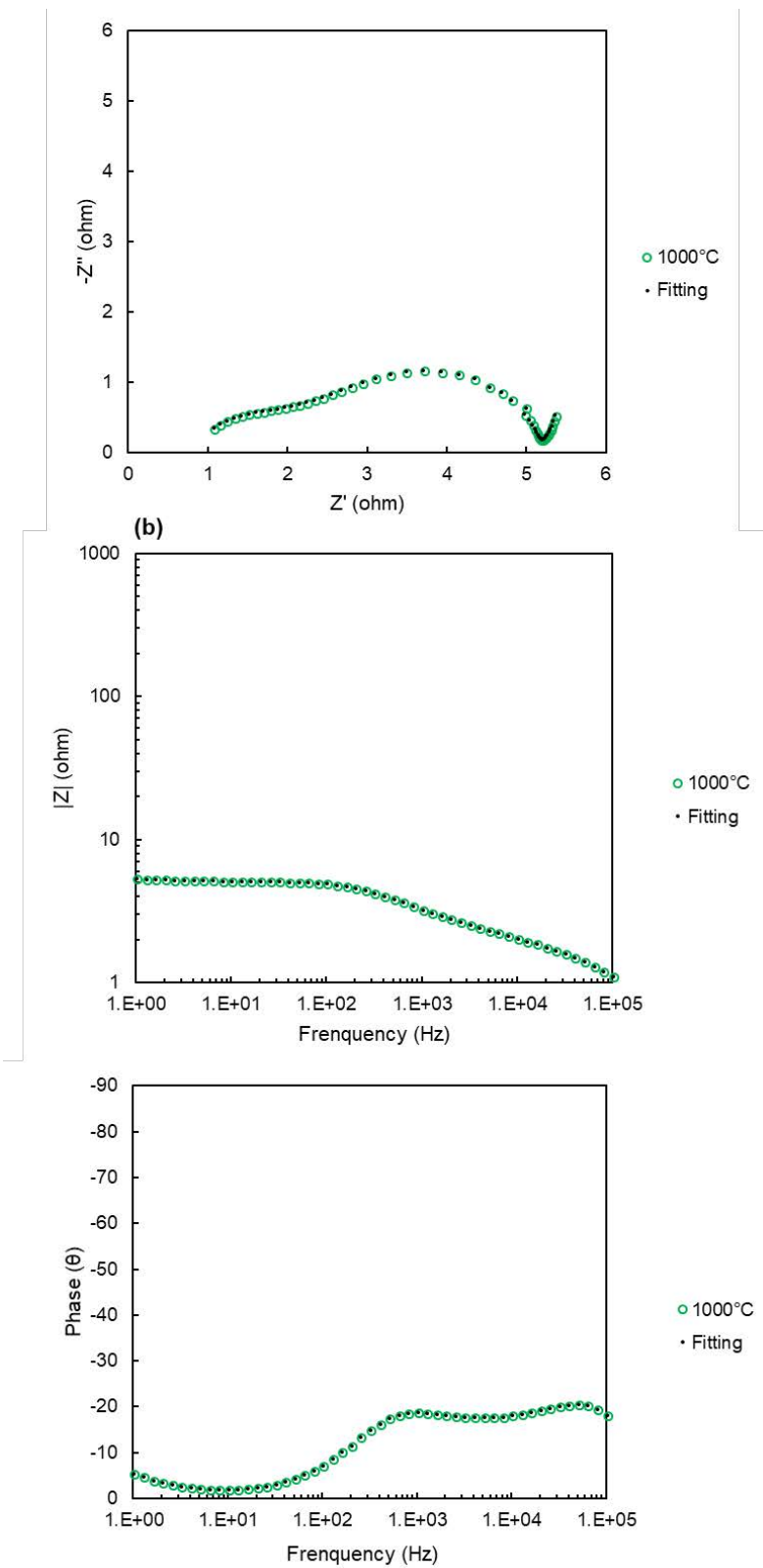


Fig. 4.28. Experimental and fitting (a) Cole-Cole and (b) Bode plot of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 1000 °C before cycle test at 25 °C.

次に、エレクトロスピンニング CNF の電荷移動抵抗の差異を議論するためにアレニウス形式で R4 の逆数を自然対数プロットし、得られた直線の傾きから活性化エネルギーと頻度因子を算出した。その結果を、また、各炭化温度における R4 を導出するために行った交流インピーダンスの Fitting 結果を Fig.4.32 から Fig.4.40 に示した。この結果から分かるのは、炭化温度 600 °C から炭化温度 800 °C に変わるときに大きく活性化エネルギーが変化している。つまり、反応機構そのものが違うことを表している。炭化温度 800 °C から炭化温度 1000 °C に関しては、ほぼ活性化エネルギーは等しく、同様の反応系が起きていることが分かる。つまり、電荷移動抵抗の差は、頻度因子の差で起きていることが分かった。これは、エレクトロスピンニング CNF 電極の実効反応面積の変化によるものだと考えられる。

Table 4.4. Activation energy and frequency factor of charge transfer resistance of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 600, 800 and 1000 °C before cycle test.

Carbonization temperature	Activation energy (kJ/mol)	Frequency factor
600 °C	34.44	1890.02
800 °C	11.05	31.09
1000 °C	15.77	242.51

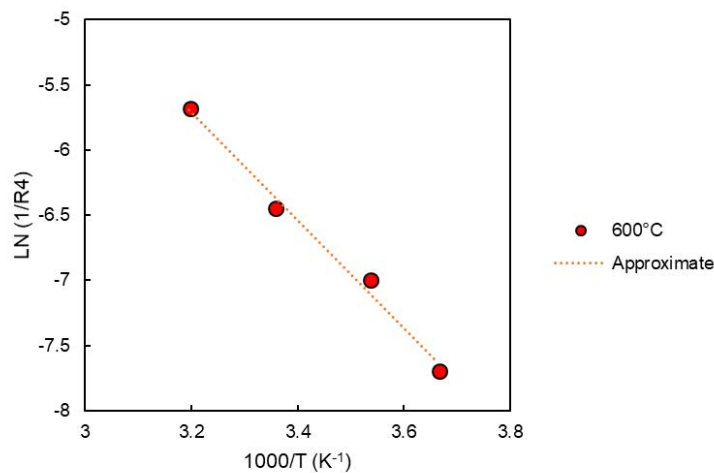


Fig. 4.29. Plots of charge transfer resistance of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 600 °C as a function of temperature in the form of Arrhenius manner before cycle test.

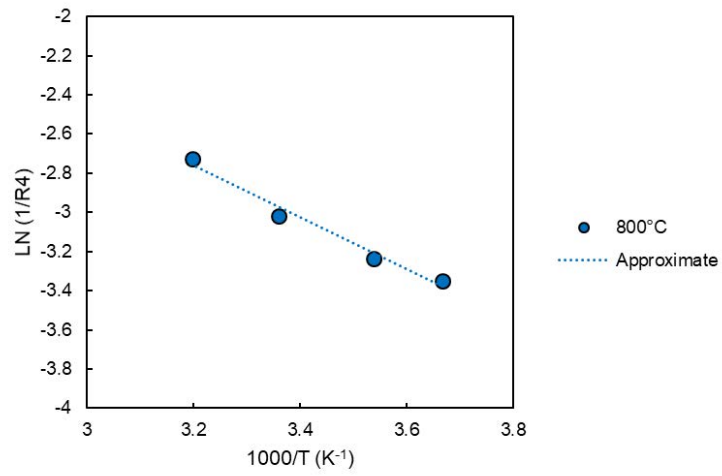


Fig. 4.30. Plots of charge transfer resistance of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 800 °C as a function of temperature in the form of Arrhenius manner before cycle test.

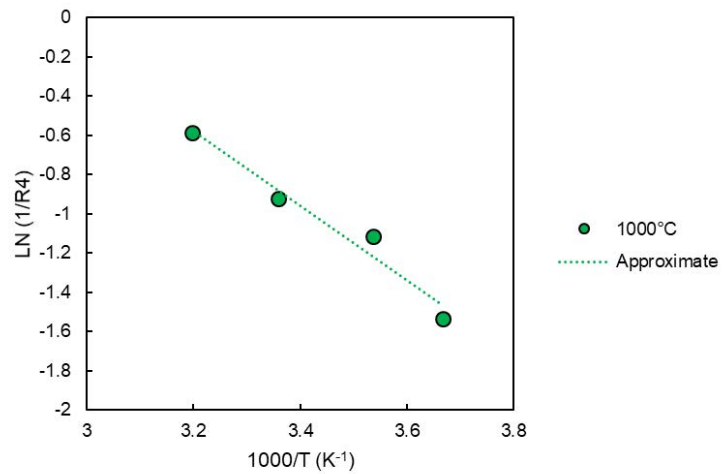


Fig. 4.31. Plots of charge transfer resistance of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 1000 °C as a function of temperature in the form of Arrhenius manner before cycle test.

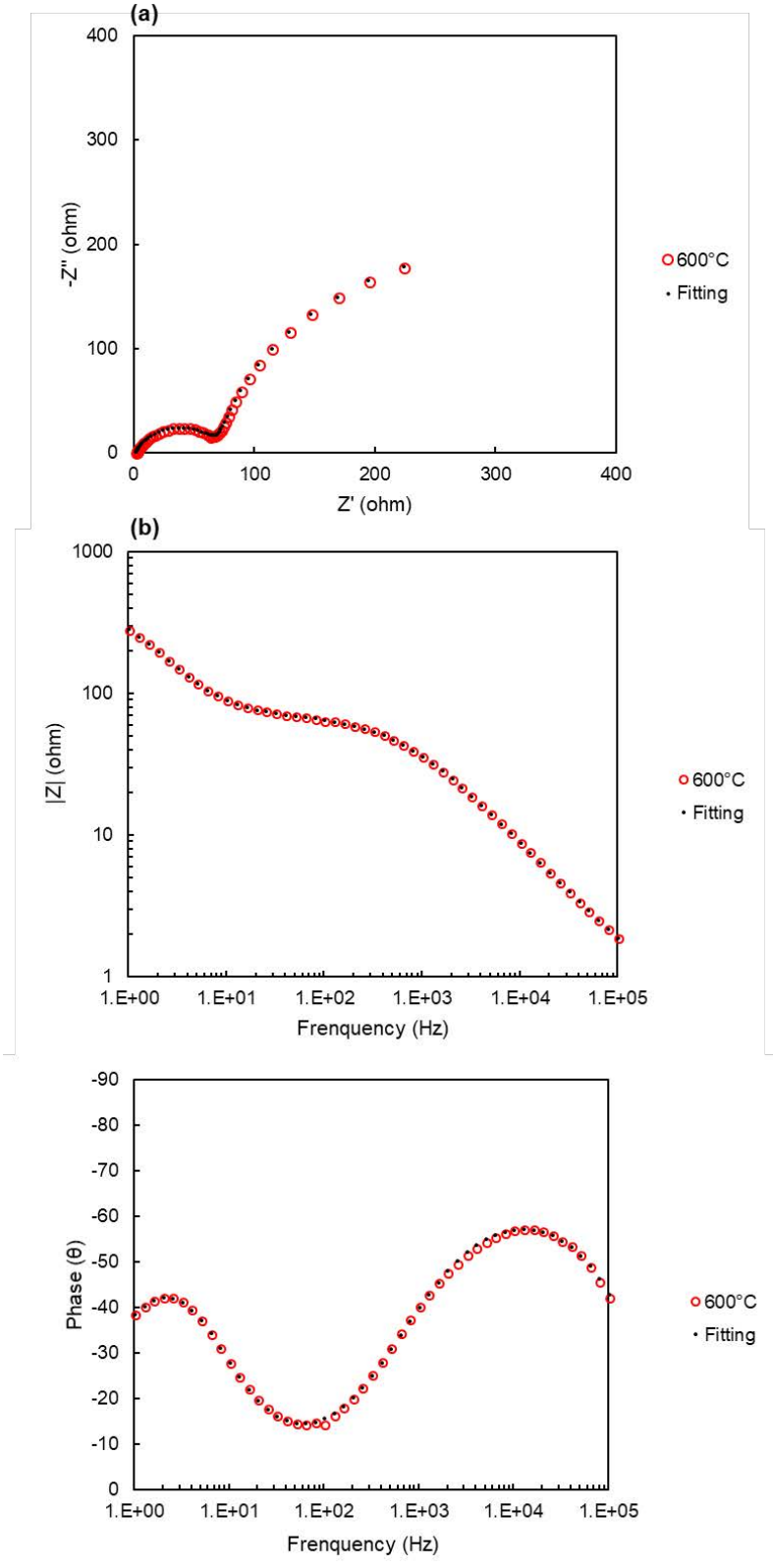


Fig. 4.32. Experimental and fitting (a) Cole-Cole and (b) Bode plot of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 600 °C before cycle test at 40 °C.

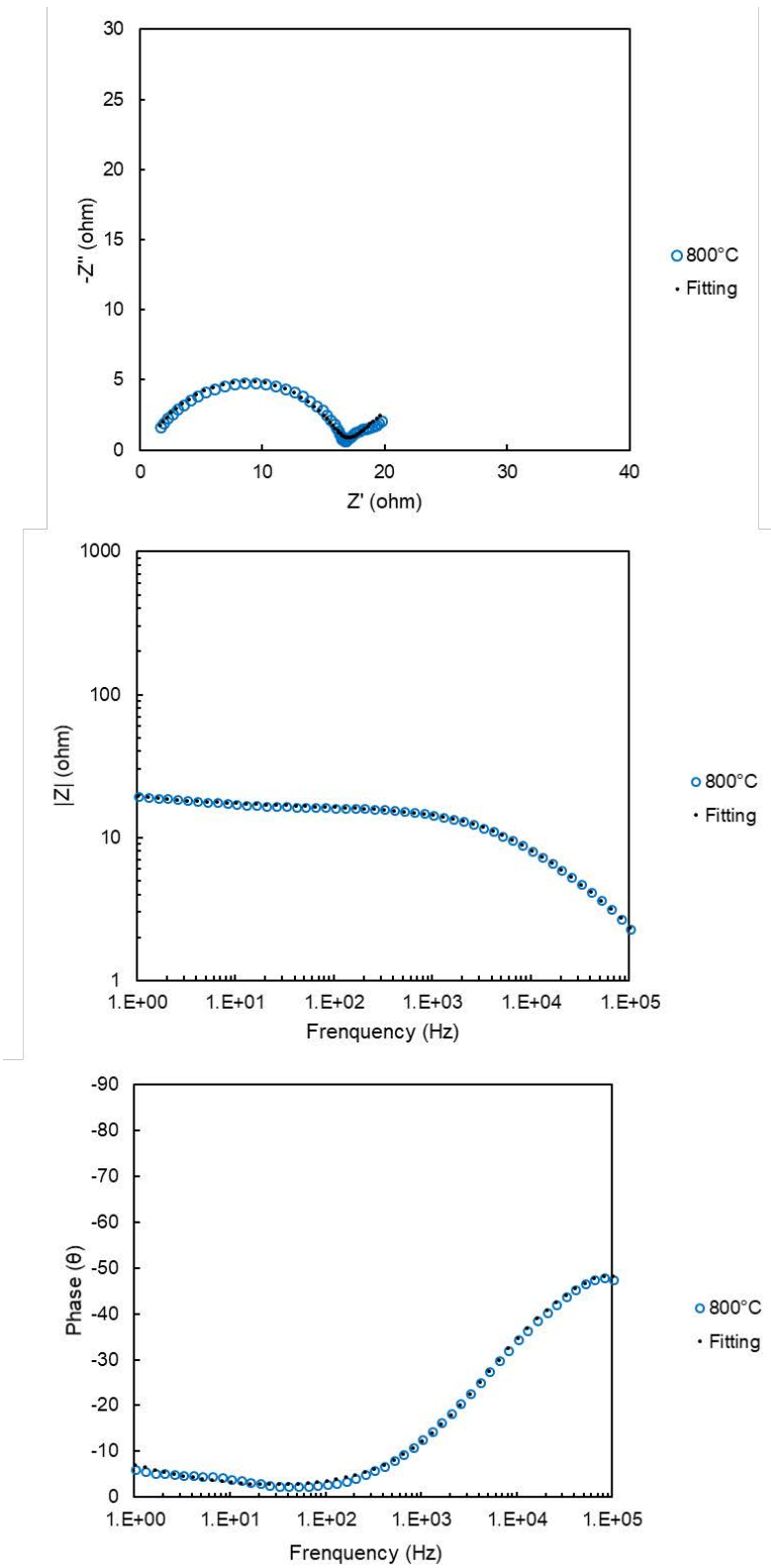


Fig. 4.33. Experimental and fitting (a) Cole-Cole and (b) Bode plot of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 800 °C before cycle test at 40 °C.

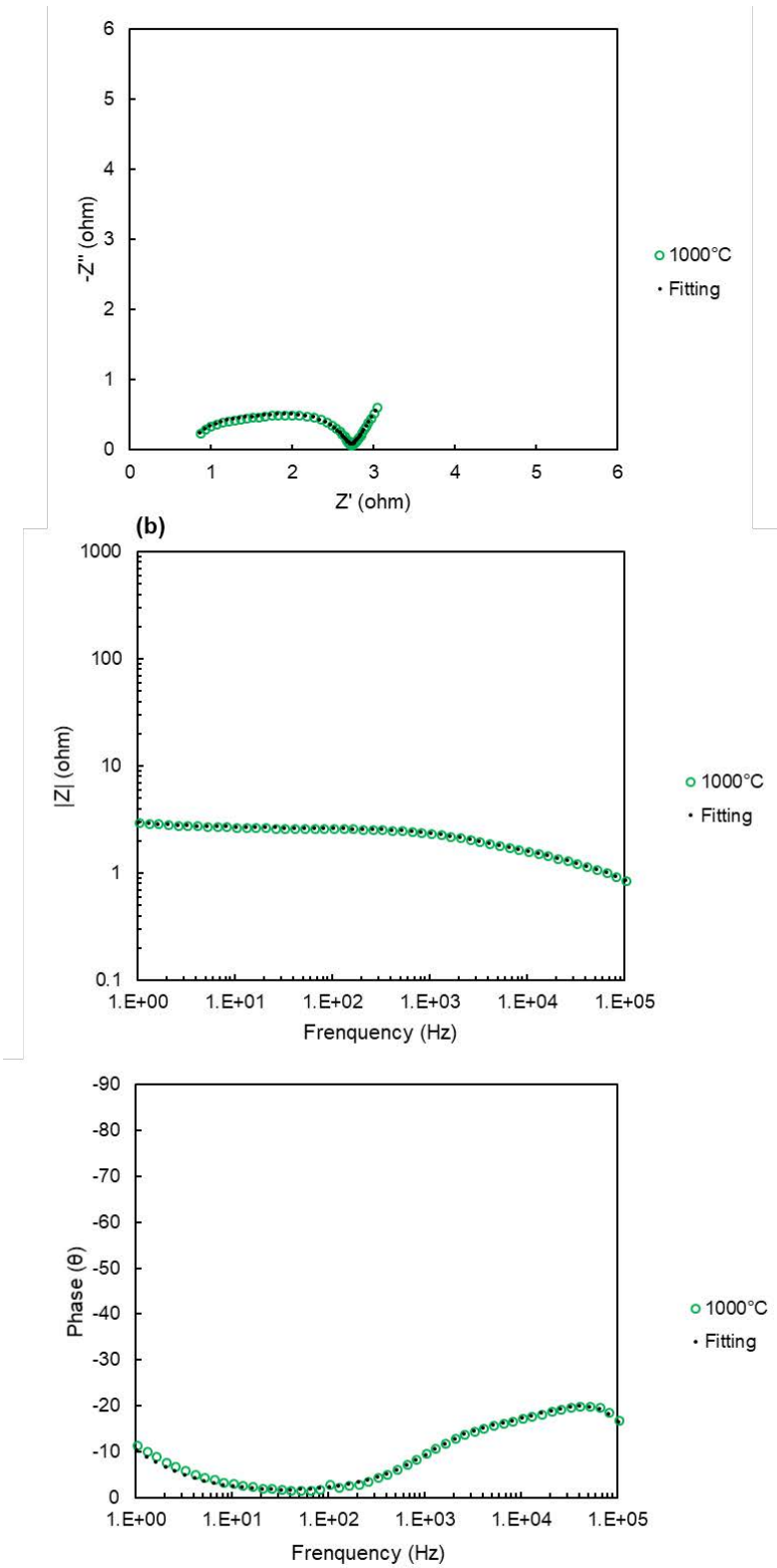


Fig. 4.34. Experimental and fitting (a) Cole-Cole and (b) Bode plot of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 1000 °C before cycle test at 40 °C.

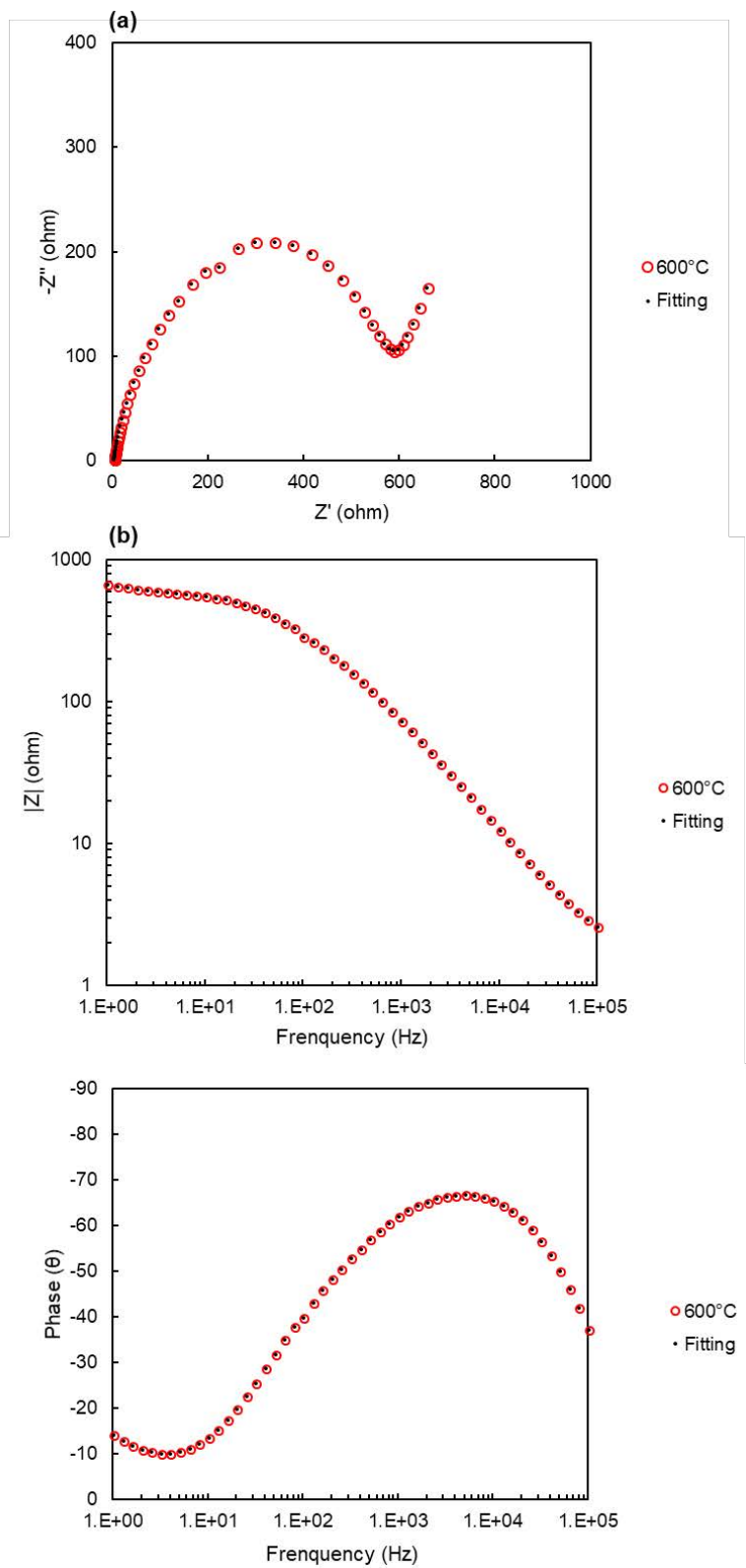


Fig. 4.35. Experimental and fitting (a) Cole-Cole and (b) Bode plot of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 800 °C before cycle test at 10 °C.

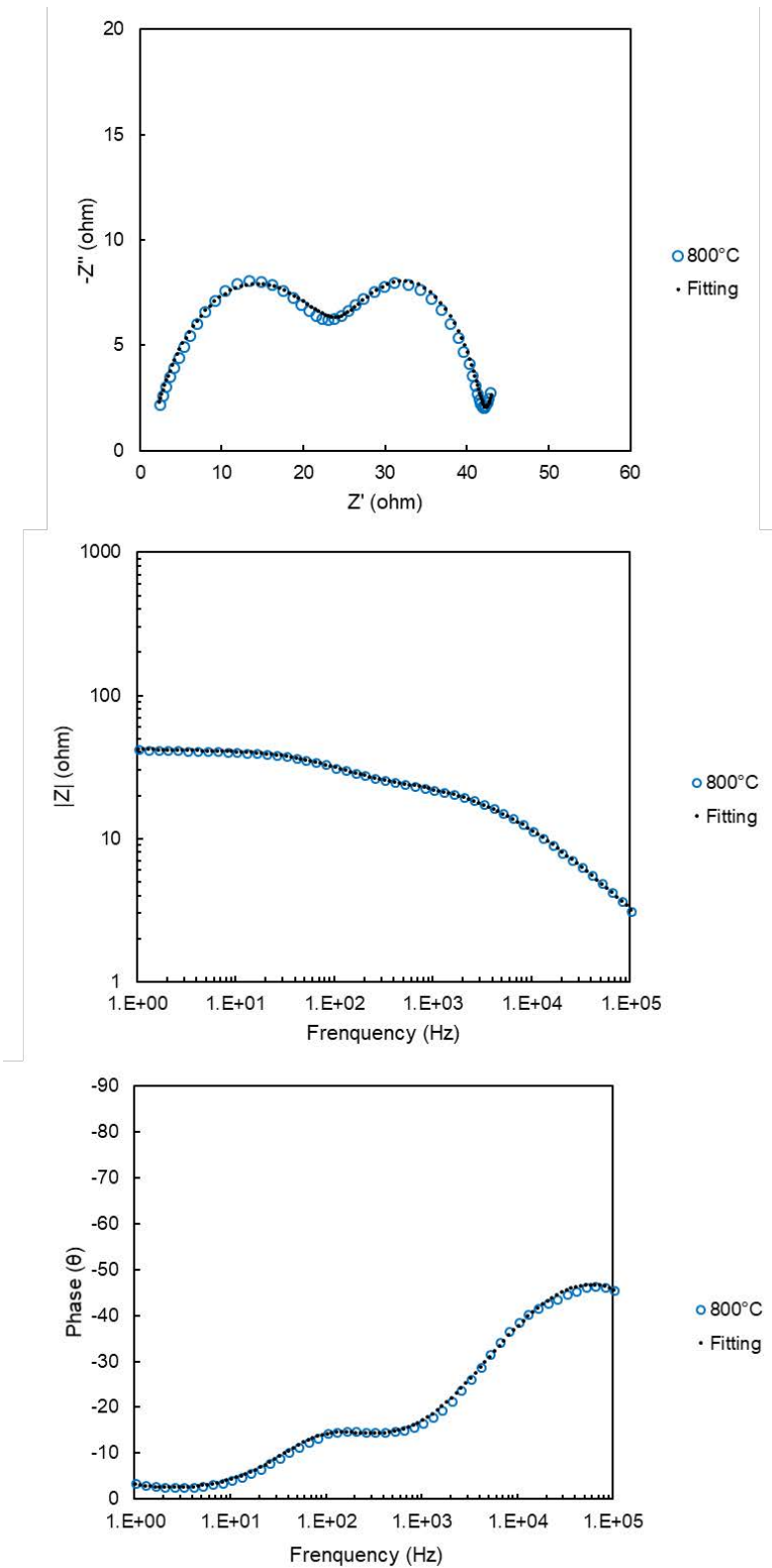


Fig. 4.36. Experimental and fitting (a) Cole-Cole and (b) Bode plot of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 800 °C before cycle test at 10 °C.

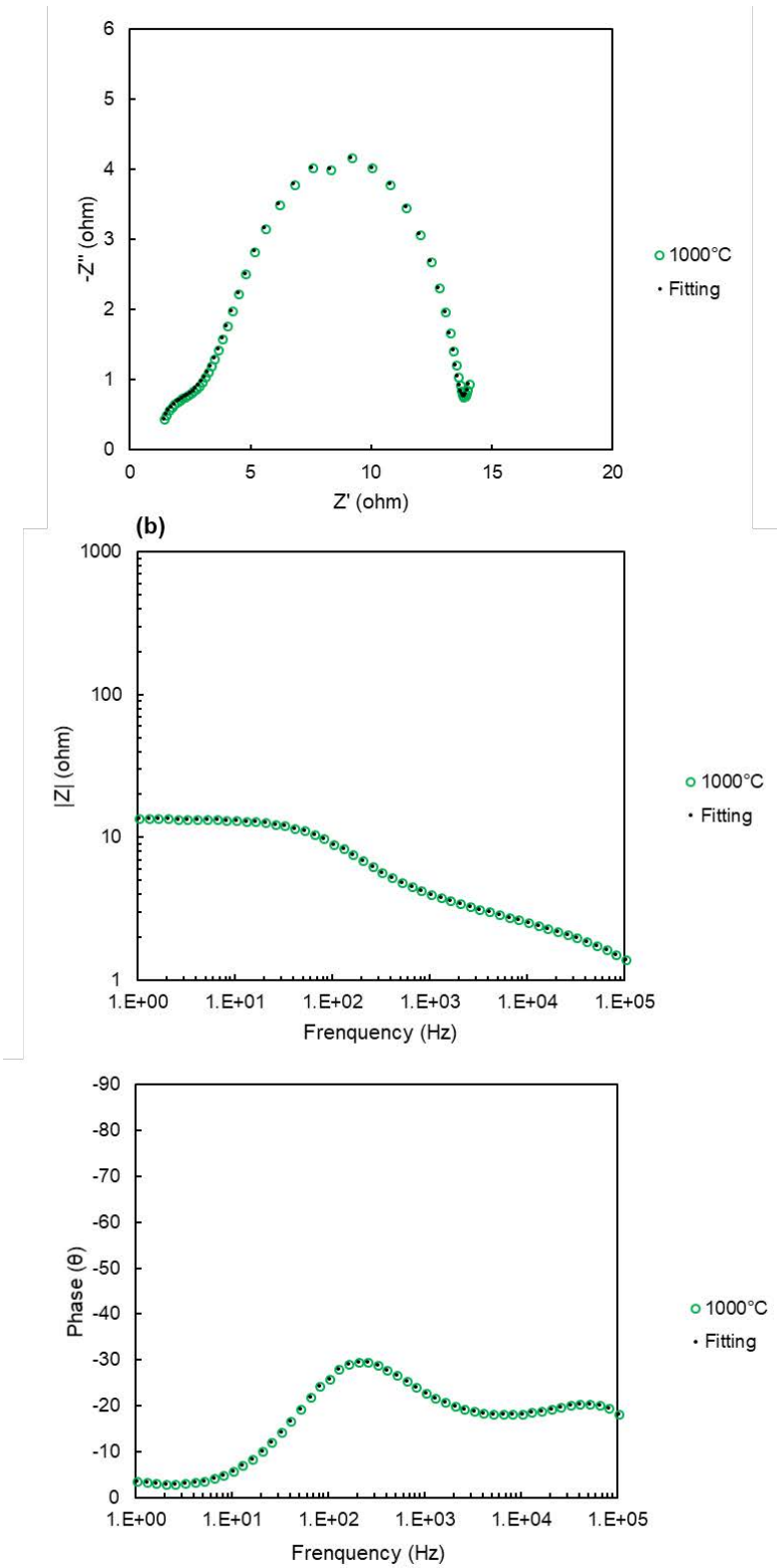


Fig. 4.37. Experimental and fitting (a) Cole-Cole and (b) Bode plot of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 1000 °C before cycle test at 10 °C.

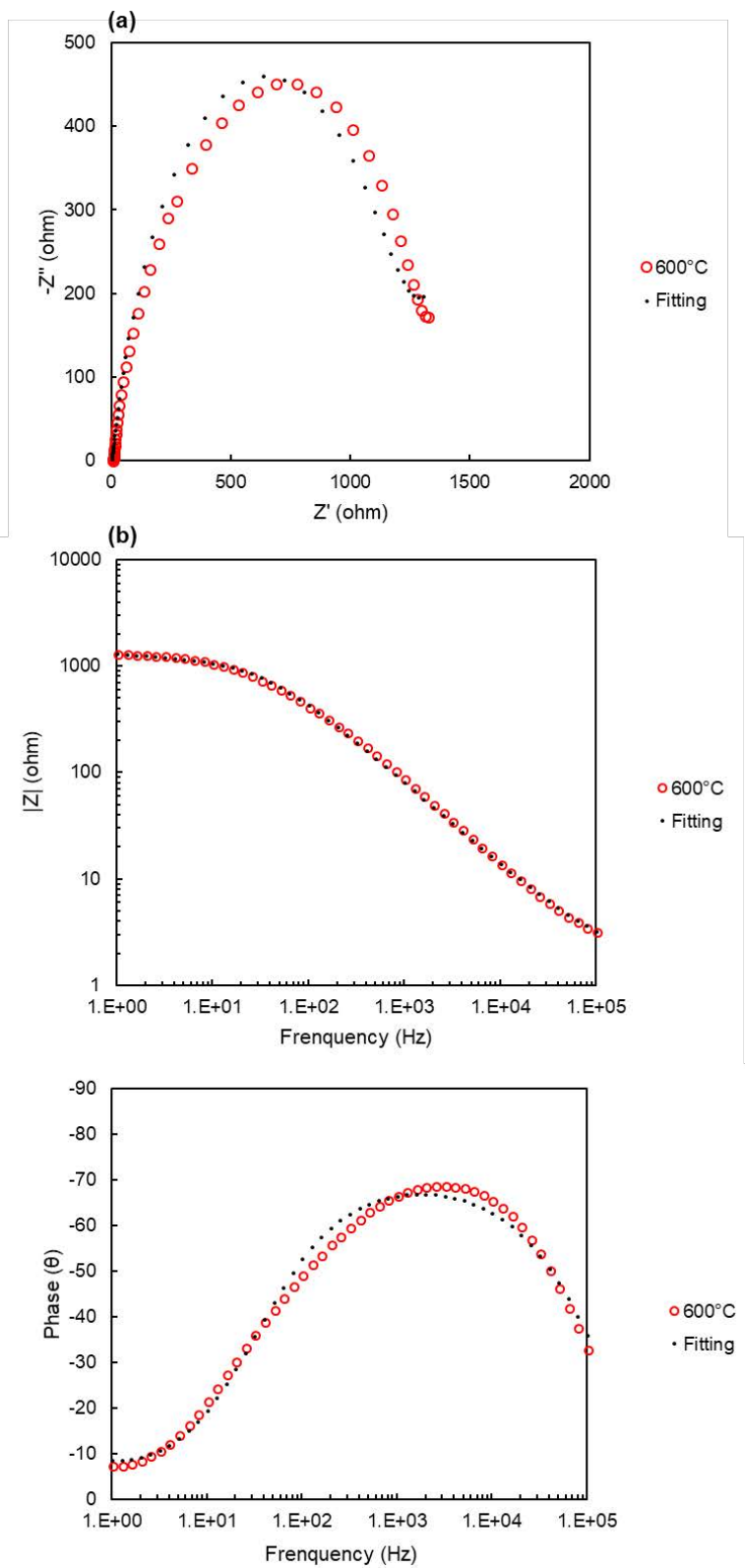


Fig. 4.38. Experimental and fitting (a) Cole-Cole and (b) Bode plot of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 800 °C before cycle test at 0 °C.

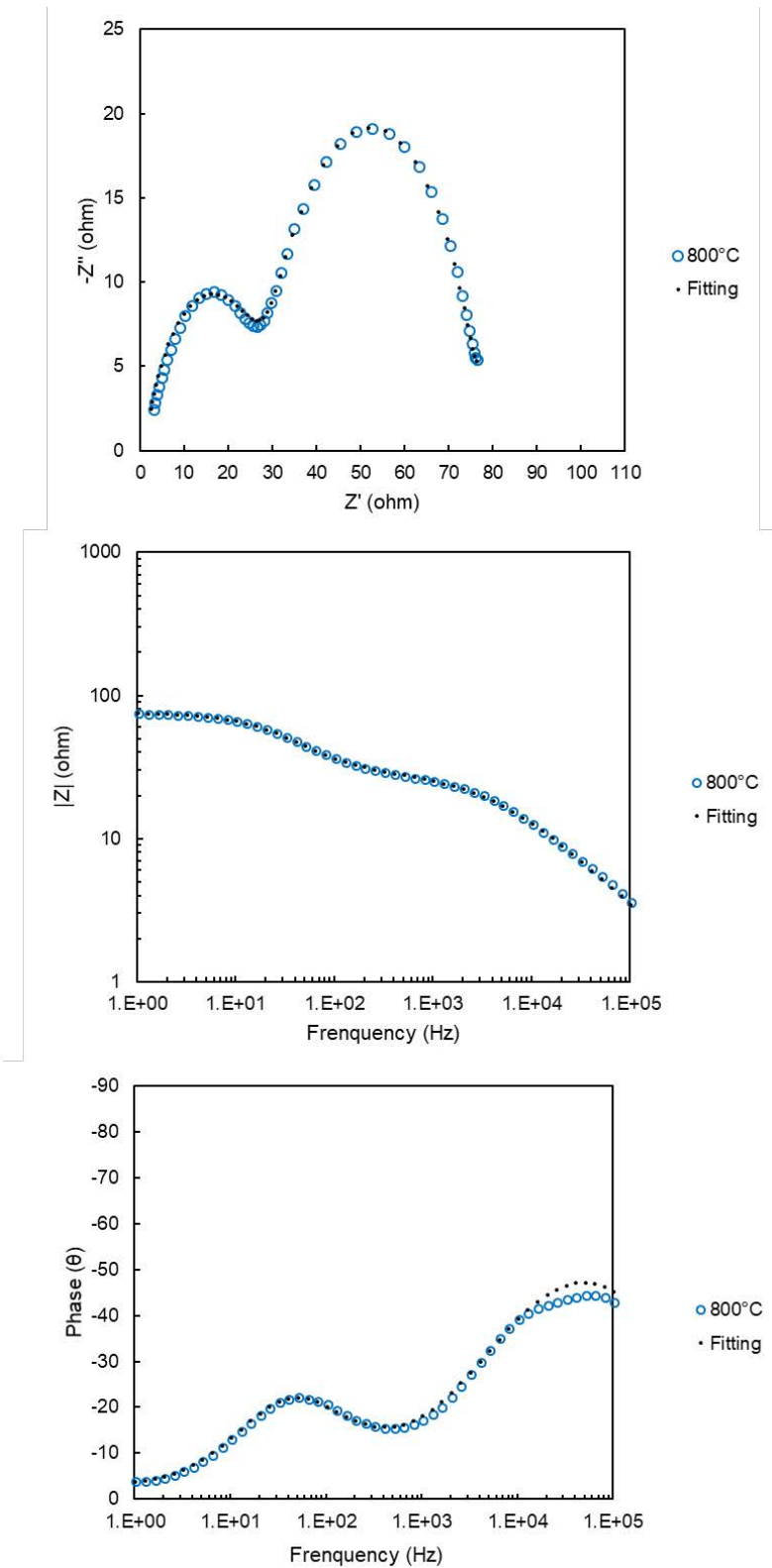


Fig. 4.39. Experimental and fitting (a) Cole-Cole and (b) Bode plot of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 800 °C before cycle test at 0 °C.

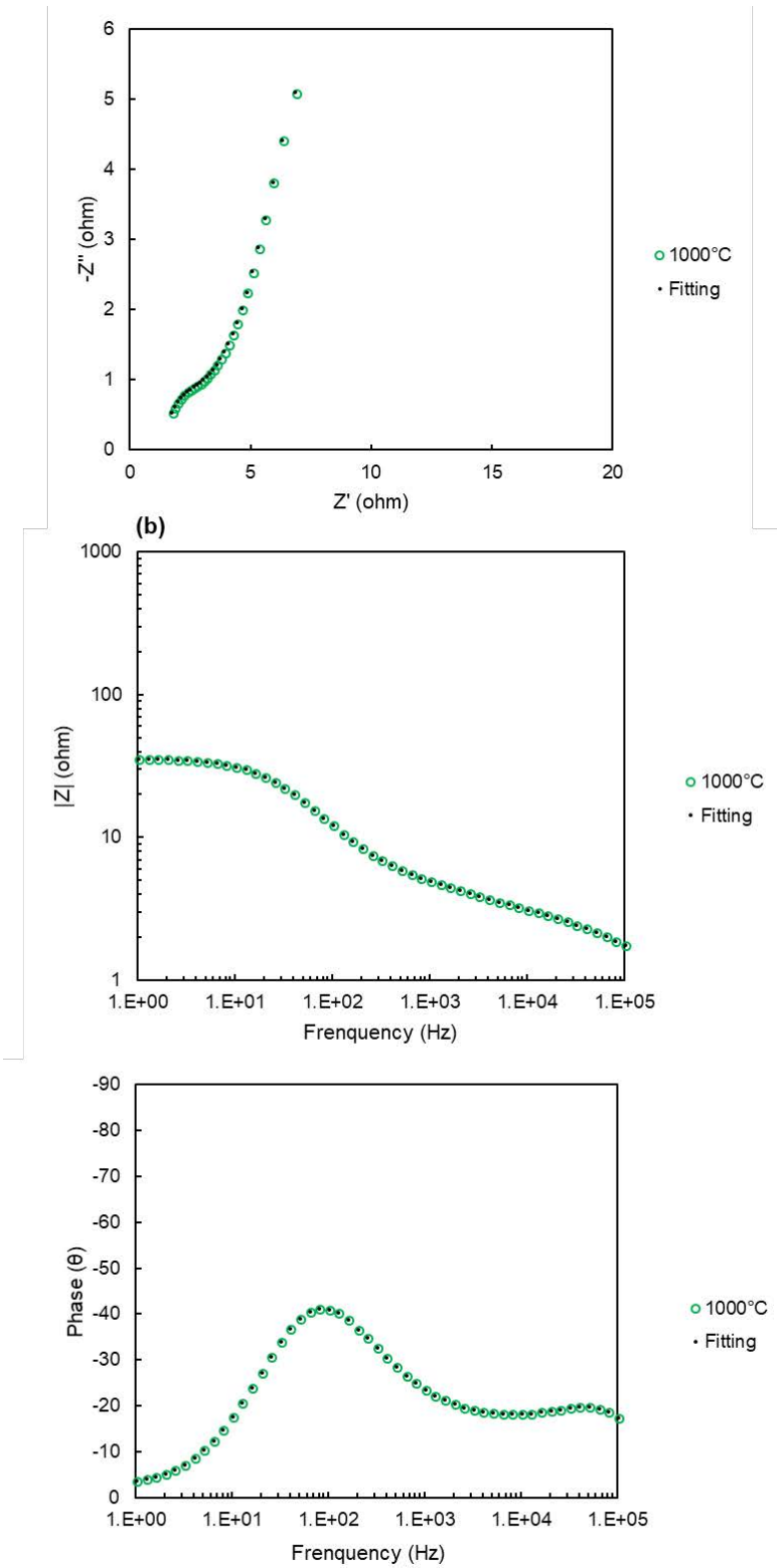


Fig. 4.40. Experimental and fitting (a) Cole-Cole and (b) Bode plot of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 1000 °C before cycle test at 0 °C.

次に、サイクル耐久性試験の結果を Fig. 4.41 に示す。この結果から言えるのは、容量に関して最も変化率が最も小さかったのは、炭化温度 1000 °C のサンプルであった。しかし、このような容量維持率に関して差異が発生したかを理解するために Fig. 4.42 に 100 サイクル毎の容量確認時の放電曲線を示した。これらから分かるのは、分極の仕方が、炭化温度違いによって大きく違うということが分かる。実際に、炭化温度 600 °C のエレクトロスピンング CNF はサイクルを行うたびに分極が小さく即ち抵抗が小さくなっていくように見える。一方で、800 °C 及び 1000 °C で炭化したエレクトロスピンング CNF は、サイクルをするたびに分極が大きくなっていくように見える、即ちサイクルによって、インピーダンスが大きくなっているようである。実際に、サイクル前後の交流インピーダンスを測定すると、Fig. 4.43 に示すように大きく抵抗変化が起きていることが確認出来る。サイクル試験前と同様により抵抗に関する議論を詳細に行うために、これらの交流インピーダンスの抵抗成分を分離するために、Fig. 4.25 に示す等価回路を用いて、Fitting を行った。また、Fitting から求めた各抵抗成分に関して、Table 4.5. にまとめた。また、各炭化温度に関する交流インピーダンスの Fitting 結果を Fig. 4.44 から Fig. 4.46 に示した。炭化温度 600 °C は、R4 が低下している。炭化温度 600 °C の R4 に関しては、活性化エネルギーが異なることから、残存している有機物が還元分解されるなどの CNF の主な反応とは異なる反応が起きることによって、炭素化が進み、電荷移動抵抗が向上したのではないかと考えられる。一方、炭化温度 800 °C、1000 °C は R4 が増加している。これは、反応が進み、界面に SEI などが成長したためであると考えられる。また、電荷移動抵抗の上昇率としては、頻度因子が大きい炭化温度 1000 °C の方が高いが、抵抗の絶対値としては低かった。

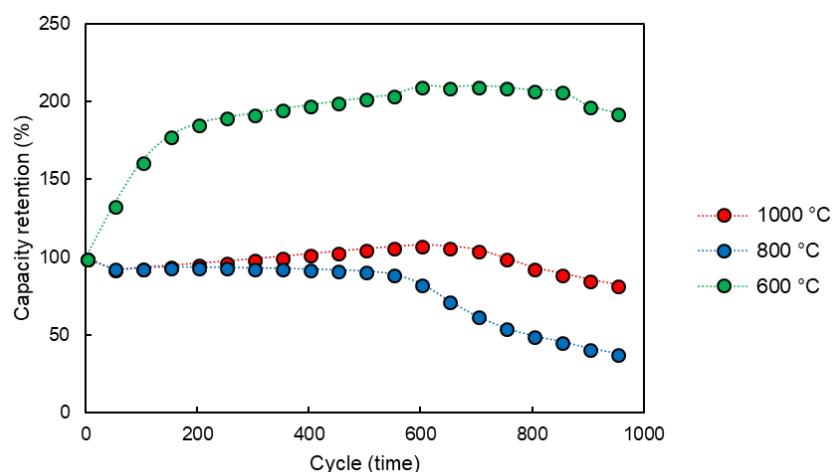


Fig. 4.41. Capacity retention as a function of the cycle number of electrospinning CNF before and after cycle test: Carbonization temperature: 600, 800 and 1000 °C

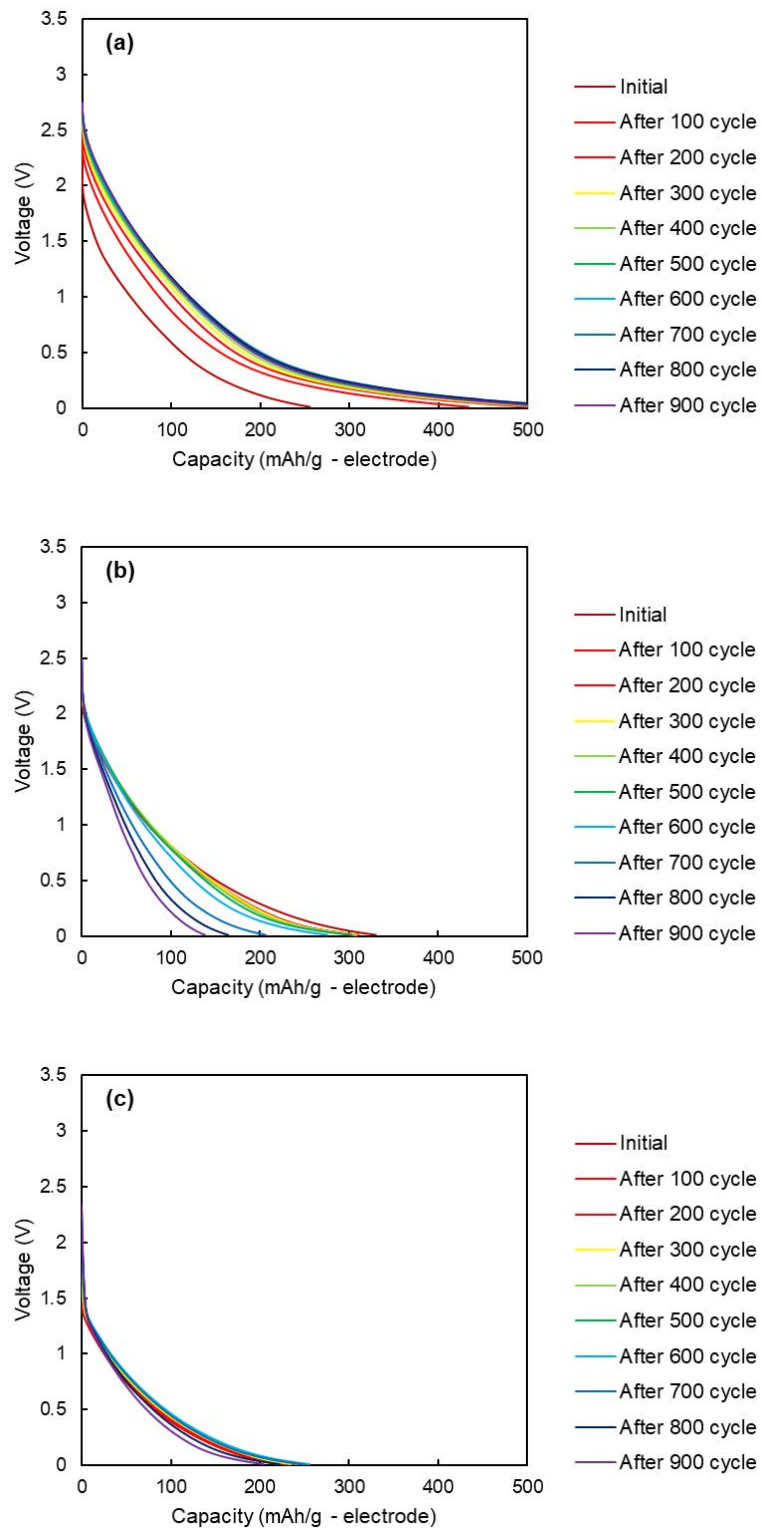


Fig. 4.42. Discharge curve of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 600, 800 and 1000 °C every 100 cycles.

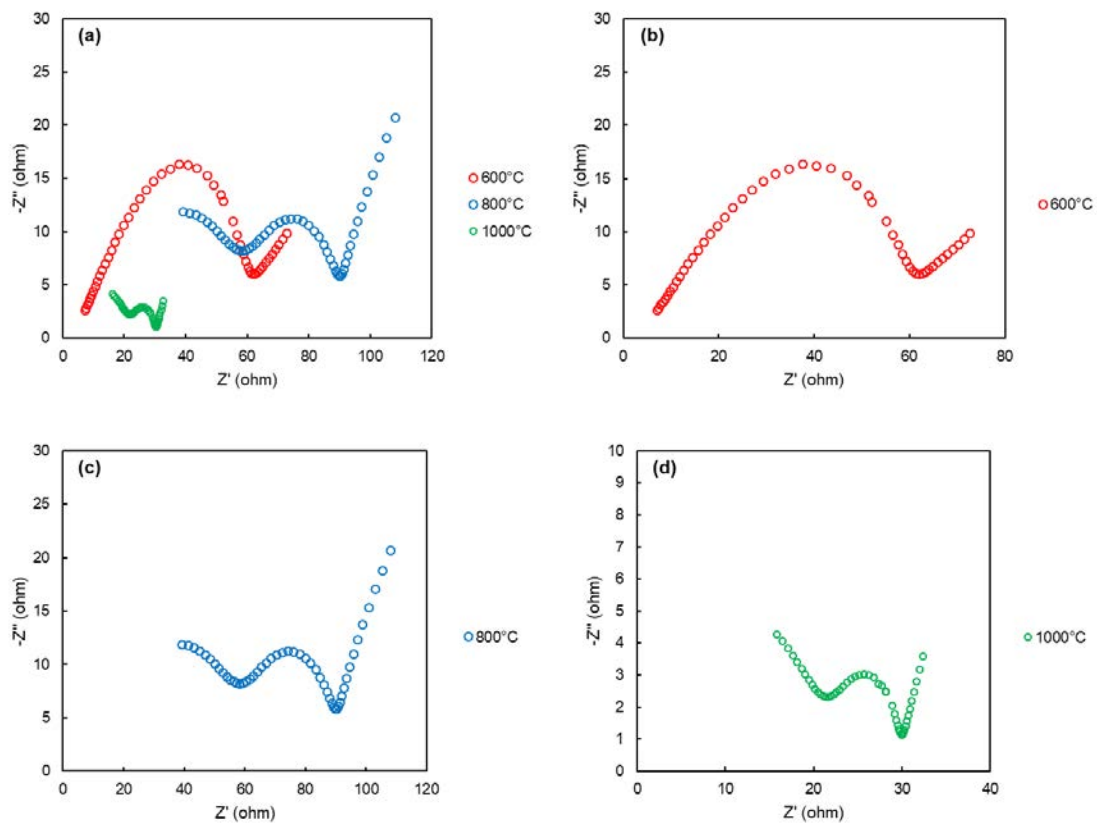


Fig. 4.43. Cole-Cole plots of electrospinning CNF: Carbonization temperature: (a) 600, 800, and 1000 °C, (b) 600 °C, (c) 800 °C and (d) 1000 °C at 25 °C after cycle test.

Table 4.5. Charge transfer resistance of cathode per weight of electrode of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 600, 800 and 1000 °C at 25 °C after cycle test.

Carbonization temperature	Charge transfer resistance of cathode per weight of electrode	
	R4 (ohm·mg)	
600 °C	114.70	
800 °C	84.32	
1000 °C	24.79	

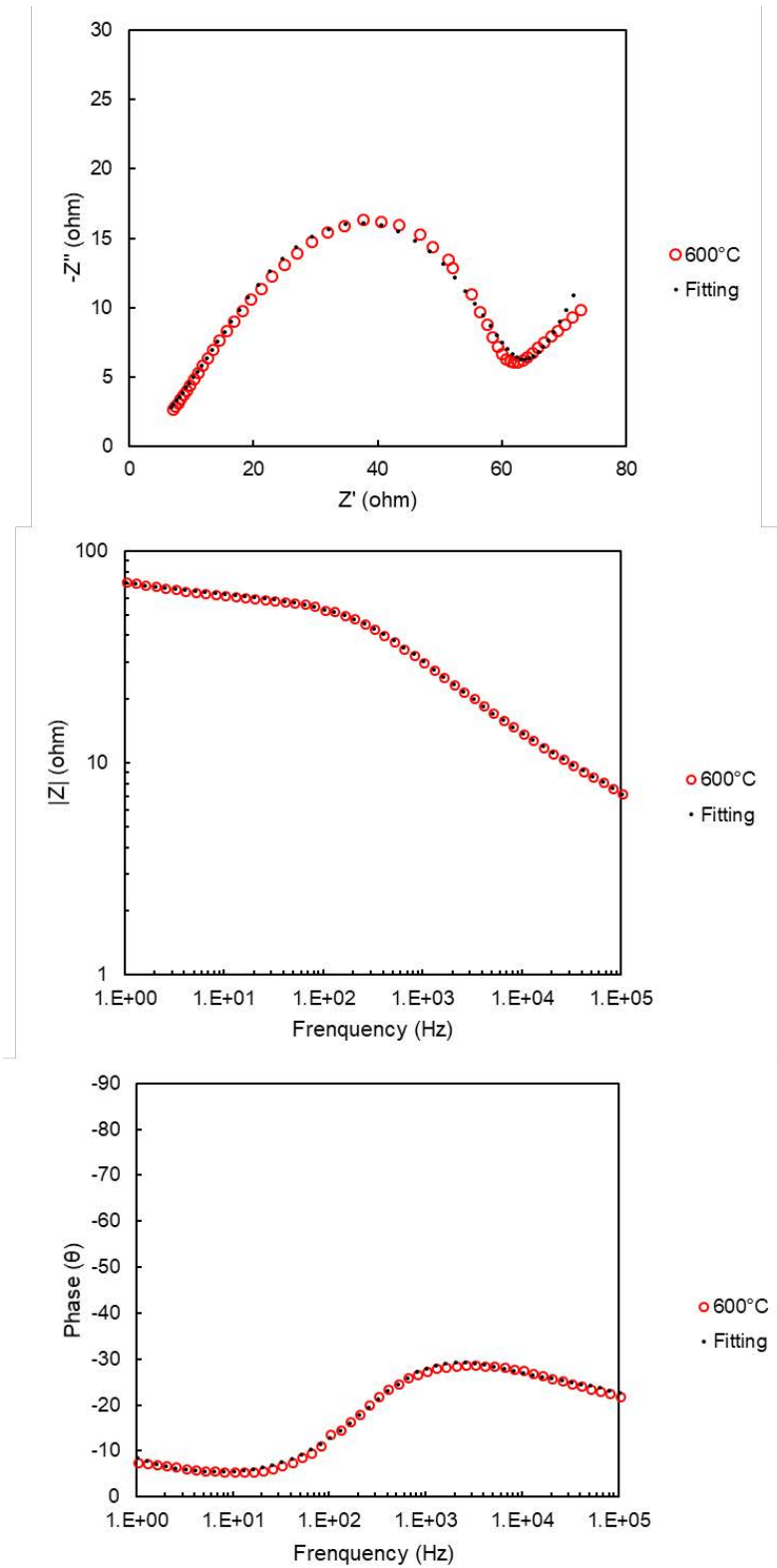


Fig. 4.44. Experimental and fitting (a) Cole-Cole and (b) Bode plot of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 600 °C after cycle test at 25 °C.

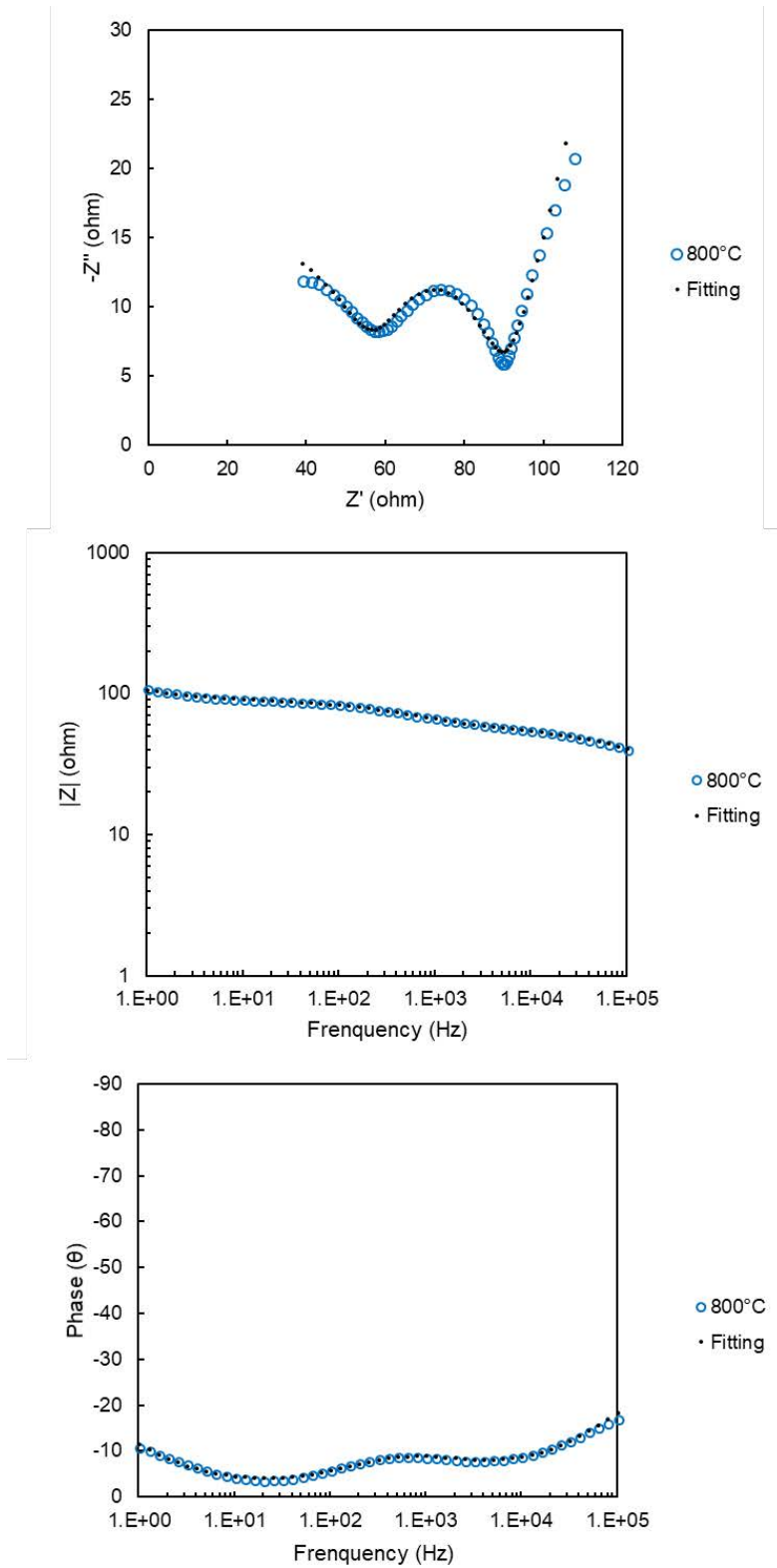


Fig. 4.45. Experimental and fitting (a) Cole-Cole and (b) Bode plot of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 800 °C after cycle test at 25 °C.

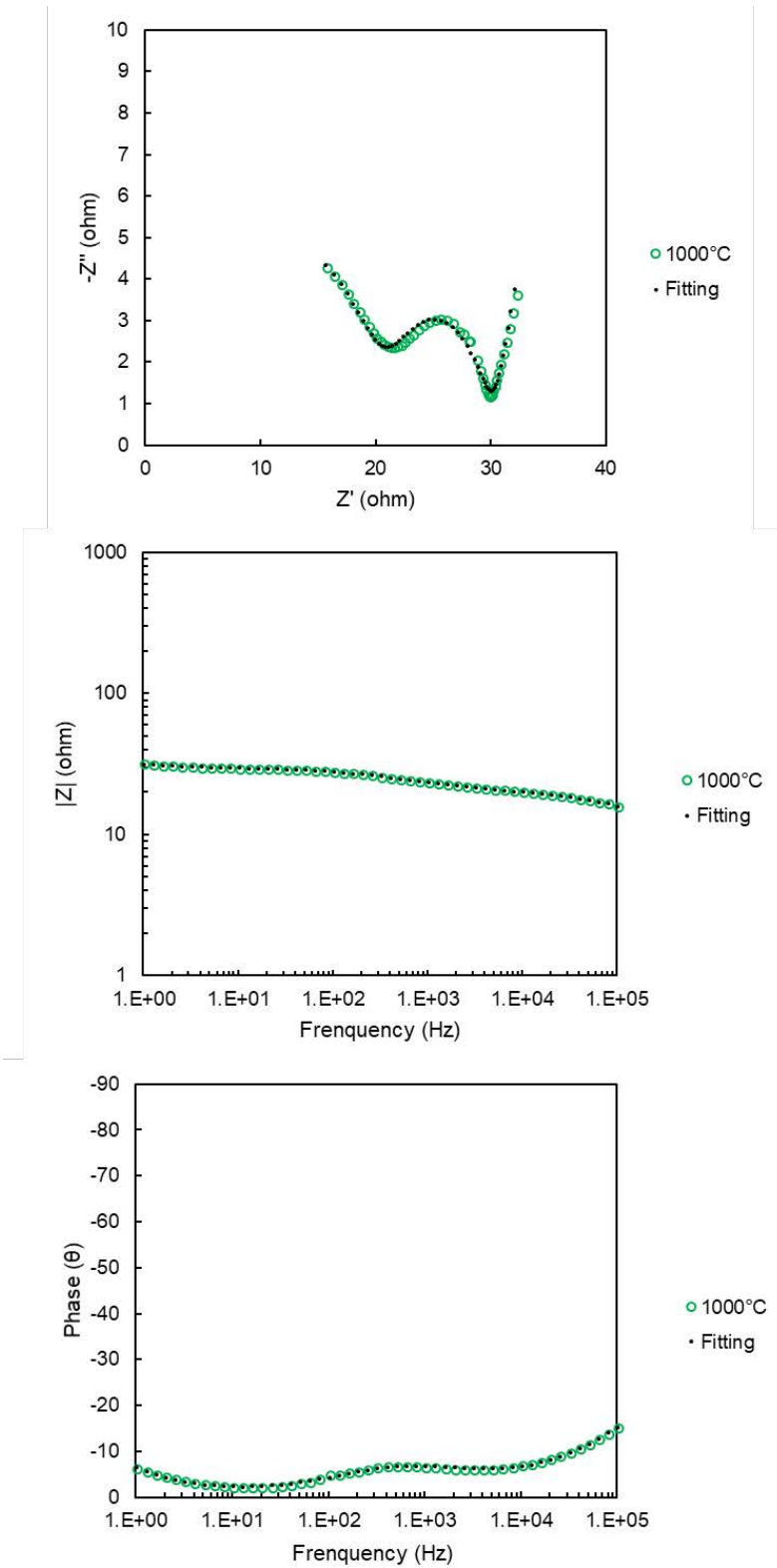


Fig. 4.46. Experimental and fitting (a) Cole-Cole and (b) Bode plot of electrospinning CNF: Carbonization temperature: 1000 °C after cycle test at 25 °C.

4.5. まとめ

本章では、エレクトロスピンニング CNF の各炭化温度に対する電気化学特性の影響を調査した。この結果、以下のことが分かった。

1. 本章で作製したエレクトロスピンニング CNF は、導電助剤やバインダーなどを使用せずに、充放電可能であることが分かった。
2. 炭化温度を上昇させることによって、エレクトロスピンニング CNF の容量は、小さくなる傾向にある。また、初期の不可逆容量に関しても、炭化温度の上昇によって小さくなることが分かった。これは、黒鉛化が進み、エレクトロスピンニング CNF 内にトラップされる Li 量が低下したためであると考えられる。
3. 炭化温度を上昇させることによって、エレクトロスピンニング CNF のレート電流特性が大幅に向上させられることが分かった。これは炭化温度の上昇によって、エレクトロスピンニング CNF の電子伝導性に差が生まれたからであると考えられる。
4. サイクル特性に関しては、炭化温度 1000 °C のエレクトロスピンニング CNF が、最もサイクルによる容量変化率が小さかった。これは、サイクル中の正極の電荷移動抵抗の変化の差異によるものであると考えられる。

これらの結果から、比較すると炭化温度 1000 °C のサンプルのみがサイクル特性観点から目標を達成する可能性があることが言える。

参考文献

- [1] B. Scrosati, History of lithium batteries, *Journal of Solid State Electrochemistry*. 15 (2011) 1623–1630. doi:10.1007/s10008-011-1386-8.
- [2] 経済産業省蓄電池戦略プロジェクトチーム, 蓄電池戦略, 第 28 回基本問題委員会 配布資料, 2012,
http://www.enecho.meti.go.jp/committee/council/basic_problem_committee/028/pdf/28sankou2-2.pdf (参照 2018-05-01).
- [3] NEDO 技術開発機構 燃料電池・水素技術開発部 蓄電技術開発室, NEDO 次世代自動車用蓄電池技術開発ロードマップ 2008, <http://www.nedo.go.jp/content/100153964.pdf>, (参照 2018-05-01).
- [4] NEDO 燃料電池・水素技術開発部 蓄電技術開発室, 二次電池技術開発ロードマップ(Battery RM2010), <http://www.meti.go.jp/report/downloadfiles/g100519a05j.pdf>, (参照 2018-05-01).
- [5] 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO), 二次電池技術開発ロードマップ(Battery RM2013), <http://www.nedo.go.jp/content/100535728.pdf>, (参照 2018-05-01).
- [6] Y. Shao, F. Ding, J. Xiao, J. Zhang, W. Xu, S. Park, J.G. Zhang, Y. Wang, J. Liu, Making Li-air batteries rechargeable: Material challenges, *Advanced Functional Materials*. 23 (2013) 987–1004. doi:10.1002/adfm.201200688.
- [7] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density, *Solid State Ionics*. 3–4 (1981) 171–174. doi: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90077-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90077-1).
- [8] 吉野 彰, 「リチウムイオン電池 現在・過去・未来」 -IT 変革で起こったことと ET 変革で起こること -, *Spring-8 グリーンサステイナビリティケミストリー研究会*, http://support.spring8.or.jp/Doc_workshop/PDF_20140704/1.yoshino-1.pdf, (参照 2018-05-01).
- [9] Panasonic, Specifications for NCR18650BD, <https://na.industrial.panasonic.com/sites/default/pidsa/files/panasonic-ncr18650bd-datasheet.pdf>, (参照 2018-05-01).
- [10] Panasonic, Product Information Sheet,
https://na.industrial.panasonic.com/sites/default/pidsa/files/downloads/files/panasonic_liion_battery_product_information_sheet.pdf, (参照 2018-05-01).
- [11] Kinson C. Kam and Marca M. Doeff, *Material Matters*, 7 (2012) 3-4
- [12] P. Rozier, J.M. Tarascon, Review—Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges, *Journal of The Electrochemical Society* . 162 (2015)

A2490–A2499. <http://jes.ecsdl.org/content/162/14/A2490.abstract>.

- [13] L. Zhang, A. Aboagye, A. Kelkar, C. Lai, H. Fong, A review: Carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications, *Journal of Materials Science*. 49 (2014) 463–480. doi:10.1007/s10853-013-7705-y.
- [14] C. Kim, K.S. Yang, M. Kojima, K. Yoshida, Y.J. Kim, Y.A. Kim, M. Endo, Fabrication of electrospinning-derived carbon nanofiber webs for the anode material of lithium-ion secondary batteries, *Advanced Functional Materials*. 16 (2006) 2393–2397. doi:10.1002/adfm.200500911.
- [15] S.W. Lee, B.M. Gallant, Y. Lee, N. Yoshida, D.Y. Kim, Y. Yamada, S. Noda, A. Yamada, Y. Shao-Horn, Self-standing positive electrodes of oxidized few-walled carbon nanotubes for light-weight and high-power lithium batteries, *Energy Environ. Sci*. 5 (2012) 5437. doi:10.1039/c1ee02409d.
- [16] L.F. Cui, L. Hu, J. Wook, Y. Cui, Light-Weight Free-Standing Carbon Lithium Ion Batteries, *ACS Nano*. 4 (2010) 3671–3678. doi:10.1021/nn100619m.
- [17] X. Li, Y. Chen, H. Huang, Y.W. Mai, L. Zhou, Electrospun carbon-based nanostructured electrodes for advanced energy storage - A review, *Energy Storage Materials*. 5 (2016) 58–92. doi:10.1016/j.ensm.2016.06.002.
- [18] S.K. Nataraj, K.S. Yang, T.M. Aminabhavi, Polyacrylonitrile-based nanofibers - A state-of-the-art review, *Progress in Polymer Science (Oxford)*. 37 (2012) 487–513. doi:10.1016/j.progpolymsci.2011.07.001.
- [19] 杉本拓己, 澤井大輔, 金元哲夫, 立体規則性が異なるポリアクリロニトリルの耐炎化挙動, *炭素*. 2007 (2007) 13–18. doi:10.7209/tanso.2007.13.
- [20] G. Liu, H. Zheng, A.S. Simens, A.M. Minor, X. Song, V.S. Battaglia, Optimization of Acetylene Black Conductive Additive and PVDF Composition for High-Power Rechargeable Lithium-Ion Cells, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A1129. doi:10.1149/1.2792293.
- [21] W. Guoping, Z. Qingtang, Y. Zuolong, Q. MeiZheng, The effect of different kinds of nano-carbon conductive additives in lithium ion batteries on the resistance and electrochemical behavior of the LiCoO₂ composite cathodes, *Solid State Ionics*. 179 (2008) 263–268. doi:10.1016/j.ssi.2008.01.015.
- [22] Y. Cai, C.L. Fan, Influences of conductive additives on electrochemical performances of artificial graphite anode with different shapes for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta*. 58 (2011) 481–487. doi:10.1016/j.electacta.2011.09.080.
- [23] 工藤徹一, 日比野光宏, 本間格, リチウムイオン電池の科学 : ホスト・ゲスト系電極の物理化学からナノテク材料まで, 内田老鶴圃, 235pp, (2010).
- [24] 西美緒, 炭素系負極材料, *高分子*. 44 (1995) 68–71. doi:10.1295/kobunshi.44.68.
- [25] Y. Wu, Carbon anodes for a lithium secondary battery based on polyacrylonitrile, *J. Power Sources*. (1998) 201–206. doi:10.1016/S0378-7753(98)00097-4.
- [26] J.K. Lee, K.W. An, J.B. Ju, B.W. Cho, W. Il Cho, D. Park, K.S. Yun, Electrochemical properties

- of PAN-based carbon fibers as anodes for rechargeable lithium ion batteries, *Carbon N. Y.* 39 (2001) 1299–1305. doi:10.1016/S0008-6223(00)00237-2.
- [27] C. Kim, K.S. Yang, M. Kojima, K. Yoshida, Y.J. Kim, Y.A. Kim, M. Endo, Fabrication of electrospinning-derived carbon nanofiber webs for the anode material of lithium-ion secondary batteries, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 2393–2397. doi:10.1002/adfm.200500911.
- [28] 中山将伸, AC インピーダンス法によるリチウムイオン電池電極反応の素過程解析, *表面科学*. 33 (2012) 87–92. doi:10.1380/jsssj.33.87.
- [29] T. Osaka, T. Momma, D. Mukoyama, H. Nara, Proposal of novel equivalent circuit for electrochemical impedance analysis of commercially available lithium ion battery, *J. Power Sources*. 205 (2012) 483–486. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.01.070.

第5章 自立型酸化鉄/炭素複合エレクトロスピンニングナノファイバーの LIB 負極への応用

5.1. 研究概要

前章では、エレクトロスピンニング法で成膜したエレクトロスピンニング CNF 電極が、炭化温度を上昇させることによって、サイクル耐久性特性とレート特性が向上できることを示した。これは、第4章でも記述した通り、エレクトロスピンニング法で成膜した CNF が、炭化温度が上昇させることによって、高い電子伝導性を持つからである。しかしながら、容量に関しては、本研究で目標に設定した比容量である 600 mAh/g に対しては未達成であるため、本章では、比容量の向上のために高容量材料との複合化を提案する。

リチウムイオン電池用負極の高容量材料としては、最も比容量が大きいリチウム金属以外では、酸化物を代表とするコンバージョン反応系^[1]や金属を代表とする合金化反応系^[2]などが挙げられる。本章では、高容量負極材料として酸化物系負極材料である酸化鉄を選択した。酸化鉄は、資源が豊富である、安価であるなどの利点がある。しかしながら、実用化に際して、幾つかの問題がある。その中でも最大の課題は、サイクル劣化である。サイクル劣化は、電解質溶液の分解による Li 消費や電極崩壊による電子伝導経路の損失などの幾つかの要因によって引き起こされる。特に、酸化鉄などのコンバージョン反応をする負極材料は、体積膨張率が大きく、これにより、SEI の破壊と導電路の損失を引き起こす。それらの劣化要因を抑制するためには、体積の変化量を小さくすることや電子伝導経路を増やすことなどの対策が挙げられる。具体的には、活物質粒子の小粒径化が提案されている^[3-7]。また、小粒径化は、比表面積を増加させるために、電荷移動抵抗を減少させるなどの利点もある。しかし、小粒径化には、比表面積の増加に伴う初期クーロン効率の低下などの様々な問題がある。その対策として、比表面積を押さえるためにナノスケールの活物質と炭素を複合化し造粒することが提案されている。これにより SEI の成長を抑制し、クーロン効率を改善される。また、炭素と複合化することによって電子伝導経路が増えることができるため、サイクルによる電子伝導経路の消失を抑制する効果もある。

本章では、炭素との複合化手法として、Fig.5.1 で示したように高容量負極材料である酸化鉄ナノ粒子がエレクトロスピンニング CNF の中に内包されている構造を提案する。また、第四章で示した通り、炭化温度がエレクトロスピンニング CNF の電気伝導性に大きな影響を与えるため、その影響に関して調査した。また、エレクトロスピンニング CNF と酸化鉄の複合化の先行研究^[8-10]ではほとんど議論されていない体積エネルギー密度を向上させるため

にプレス処理を導入し、その影響についても調査した。

本章の内容は、2017年に「Influence of carbonization temperature and press processing on the electrochemical characteristics of self-standing iron oxide/carbon composite electrospun nanofibers」^[11]にて報告した。

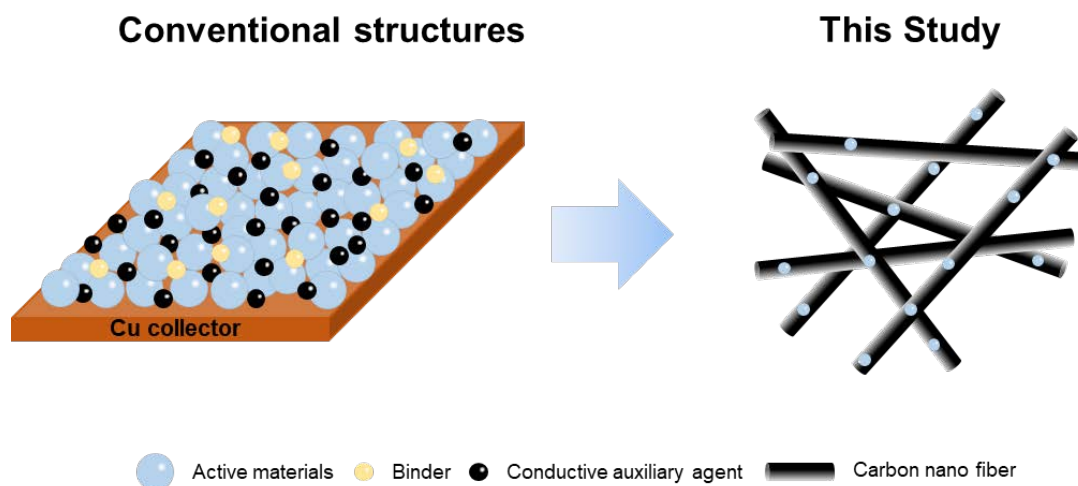


Fig. 5.1. Schematic illustration of self-standing active material composite carbon nanofibrous electrodes for lithium ion battery applications. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

5.2. 実験方法

5.2.1 実験材料

エレクトロスピンニング前駆体溶液の材料として、PAN (平均分子量: $M_w \sim 150,000$) を Sigma-Aldrich から DMF と硝酸鉄九水和物 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) を東京化成工業からそれぞれ購入した。また、エレクトロスピンニング法の部材として、プラスチックシリンジと針 (21G 1/2) をテルモから購入した。また、エレクトロスピンニングの部材及びリチウムイオン電池用の評価用部材は、第四章に詳細に記述したのと同じものを使用した。

5.2.2 エレクトロスピンニング工程

PAN を DMF に 10 wt.% に成るように混合し、60 °C で少なくとも 6 時間攪拌しながら溶解させた。更に混合溶液に硝酸鉄九水和物を 15 wt.% に成るように混合し、18 時間攪拌しな

から溶解させた。室温に戻した後にプラスチックシリンジに充填し、Al 箔を銅コレクターに取り付けた。印加電圧は 10 kV、ニードル先端とコレクター間の距離を 20 cm、溶液流量は 1.0 mL/min であり、湿度はシリカゲルと乾燥機を併用し環境湿度を 30~40% に維持した。この状態でエレクトロスピンングを 8 時間程度行い、PAN/硝酸鉄九水和物複合ナノファイバーが成膜される。紡糸された不織布膜を Al 箔から剥がし、3 cm × 3 cm で切り取った。

5.2.3 プレス工程

PAN/硝酸鉄九水和物複合ナノファイバーを PTFE フィルムに挟み、ホットプレス機の温度が 110 °C になってからゼロ圧力でホットプレス機にセットした。その後、加圧し、2 MPa で 3 分間プレスした。次に、圧力を完全に解放し、試料を室温に冷却させた。また、比較のためにこの工程を経ない試料も準備した。

5.2.4 焼成工程

不炎化処理を第四章と同じ条件で行った。次いで、不活性 N₂ 雰囲気、第四章と同様に昇温速度 5 °C/min で目標温度 600, 700, 800 °C に昇温し、目標温度で 1 時間キープする。この工程を経て、PAN/硝酸鉄九水和物複合ナノファイバーの PAN はカーボンへ、硝酸鉄九水和物は酸化鉄へ変化する。その後、室温まで不活性 N₂ 雰囲気の状態で放置し、室温になるまで放置し、管状炉からサンプルを回収する。

5.2.5 材料評価手法

作製した試料の表面構造を、FE-SEM で評価を行った。共焦点ラマン顕微鏡を用いて、炭素微細構造を測定した。電子顕微鏡で確認できない細孔構造の変化に関しては細孔分布測定装置(ASAP, Shimadzu)で評価を行った。表面状態に関して XPS で、分子構造に関しては、FT-IR で評価を行った。また、電子伝導性に関しては、四端子計で評価を行った。

5.2.6 セル作製

セルの作製方法に関しては、第四章に詳細に記述した通りに行った。また、Fig. 5.2 にセル作製までの実験フローを示す。

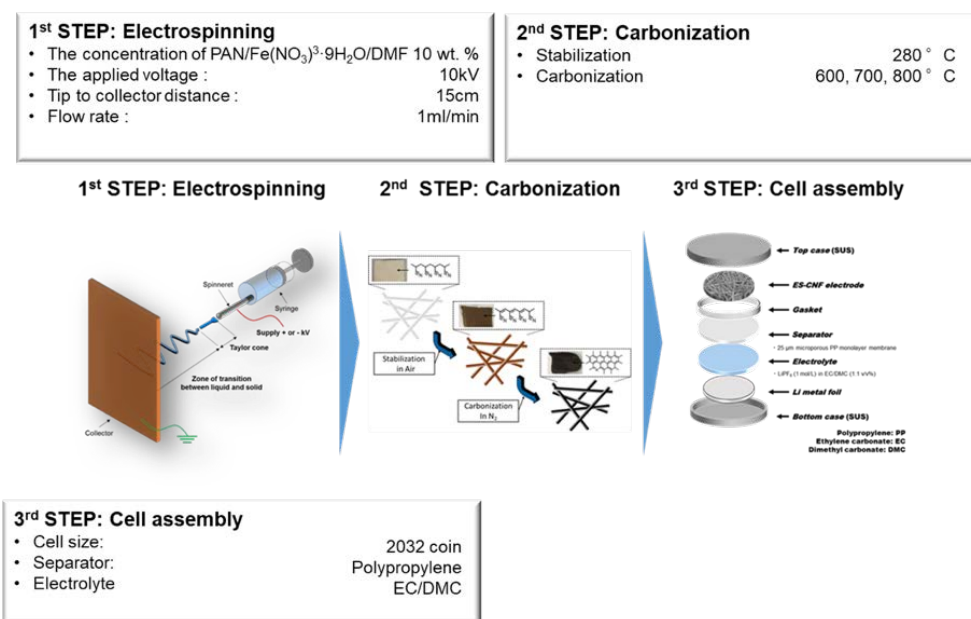


Fig. 5.2. Schematic illustration of experimental method.

5.2.7 電気化学評価

作製したコインセルを用いて以下の電気化学評価を行った。また、この評価で使用した電流値は、全て電極重量を用いて計算を行った。

最初に、放電レート特性を取得する。充電条件として、CV 電圧を 3.0 V、充電電流レート 100 mA/g、終了条件 CV 時間 10 分で CC-CV 充電を行い、放電条件として、放電カットオフ電圧 0.05V、放電電流レート 100, 250, 500, 1000, 2500 mA/g で CC 放電を行った。各放電レートに関して、100 mA/g のみ 5 サイクル試験を行い、それ以外の放電電流レートは各 3 サイクルずつ試験を行った。

その後、サイクル試験を行った。充電条件として、カットオフ電圧を 3.0 V、充電電流レート 100 mA/g で充電を行い、放電カットオフ電圧 0.05 V、放電電流 100 mA/g で 50 サイクルを行った。

5.3. 酸化鉄/炭素複合エレクトロスピンニングナノファイバーの物性評価

各炭化温度条件でのプレス処理有無の酸化鉄/炭素複合ナノファイバーの表面形態の FE-SEM 像を Fig. 5.3 に示す。プレス処理を施した酸化鉄/炭素複合ナノファイバーは、プレス

処理を行わなかったものに対して、表面に多数の細孔が形成されていることが分かった。

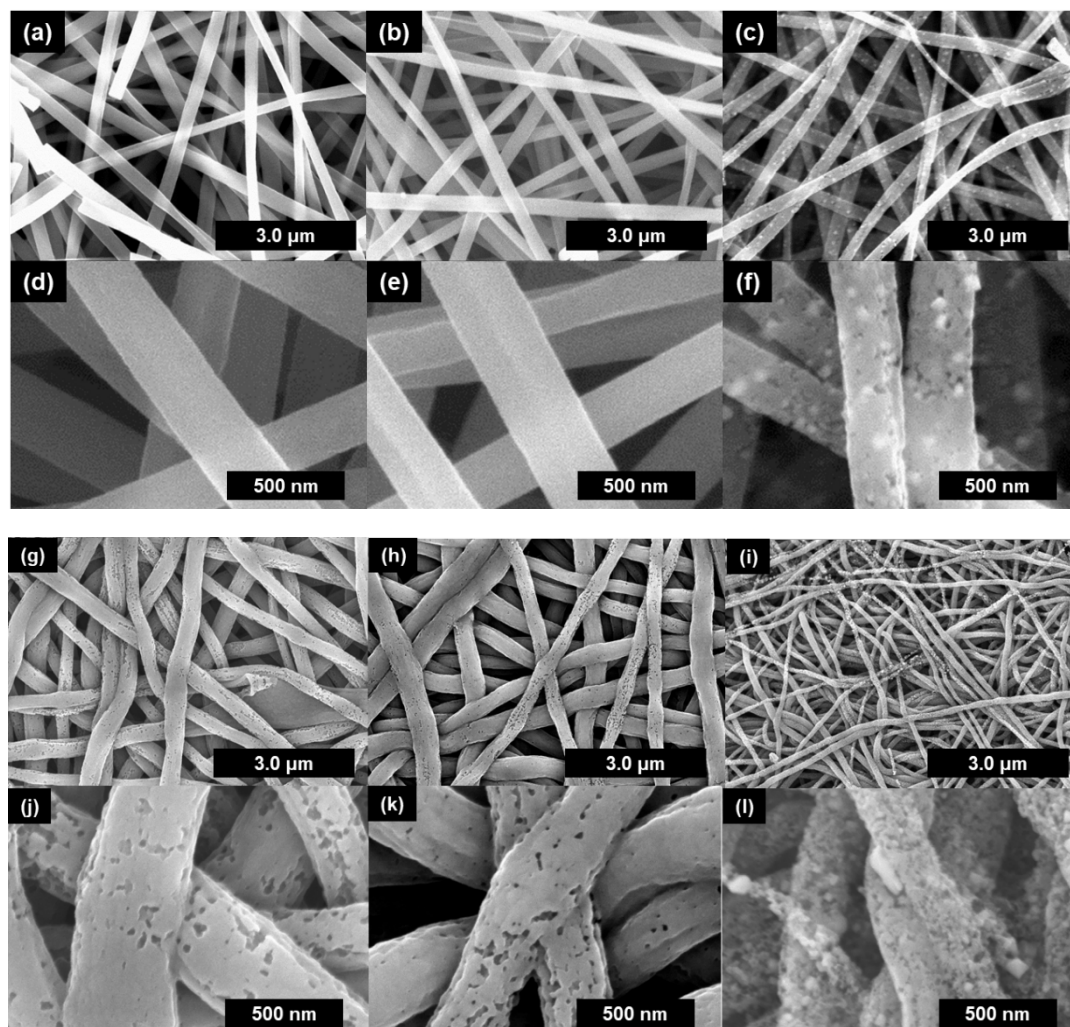


Fig. 5.3. Low magnification FE-SEM images of self-standing iron oxide/carbon composite electrospun nanofibers: (a) carbonization at 600 °C (b) carbonization at 700 °C (c) carbonization at 800 °C, without press processing. High magnification FE-SEM images of self-standing iron oxide/carbon composite electrospun nanofibers: (d) carbonization at 600 °C (e) carbonization at 700 °C (f) carbonization at 800 °C, with press processing. Low magnification FE-SEM images of self-standing iron oxide/carbon composite electrospun nanofibers: (g) carbonization at 600 °C, (h) carbonization at 700 °C, (i) carbonization at 800 °C, with press processing. High magnification FE-SEM images of self-standing iron oxide/carbon composite electrospun nanofibers: (j) carbonization at 600 °C, (k) carbonization at 700 °C, (l) carbonization at 800 °C, with press processing. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

次に、Fig. 5.4 に各温度で炭化した場合の質量残存量率を示した。

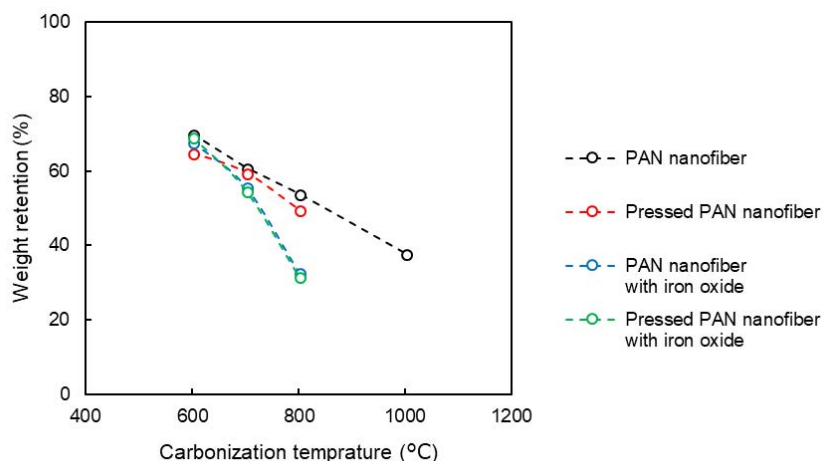


Fig. 5.4. Weight retention of the self-standing carbon nanofibers and the iron oxide/carbon composite nanofibers without press processing for various carbonization temperature and press processing.

質量残存量率は、第四章と同様の計算方法を用いた。この結果から、酸化鉄を含んだ PAN ナノファイバーは、PAN ナノファイバー単体と比較して、炭化時の質量減少が大きいことを示している。また、第四章の Fig. 4.16 で示した通り、PAN ナノファイバー単体では、1000 °C まで炭化できたが、酸化鉄を複合化すると焼失してしまい、炭化することができなくなることがわかった。これらの結果から、エレクトロスピンニング CNF と酸化鉄の複合化の先行研究^[8-10]ではあまり議論されていないが、酸化鉄には、CNF の酸化分解を促進する機能があることが予想される。一方、Fig. 5.3 の FE-SEM 像においては、表面構造に大きく差が出ていたプレス処理の有無は、予想と反して、質量残存量率には影響を与えなかった。

Table 5.1 に細孔分布測定装置で測定した各炭化温度条件下でのプレス処理有無の酸化鉄/炭素複合ナノファイバーの BET 比表面積を示す。また、Fig. 5.5 に測定した各炭化温度条件下でのプレス処理有無の酸化鉄/炭素複合ナノファイバーの吸着等温線を示す。

Table 5.1. Comparison of BET specific surface areas of self-standing iron oxide/carbon composite nanofibers for various process parameters.

Carbonization temperature	Press treatment	BET specific surface area (m ² /g)
600 °C	Without press	251.3
800 °C	Without press	182.6
1000 °C	Without press	189.5
600 °C	With press	233.0
800 °C	With press	186.6
1000 °C	With press	204.1

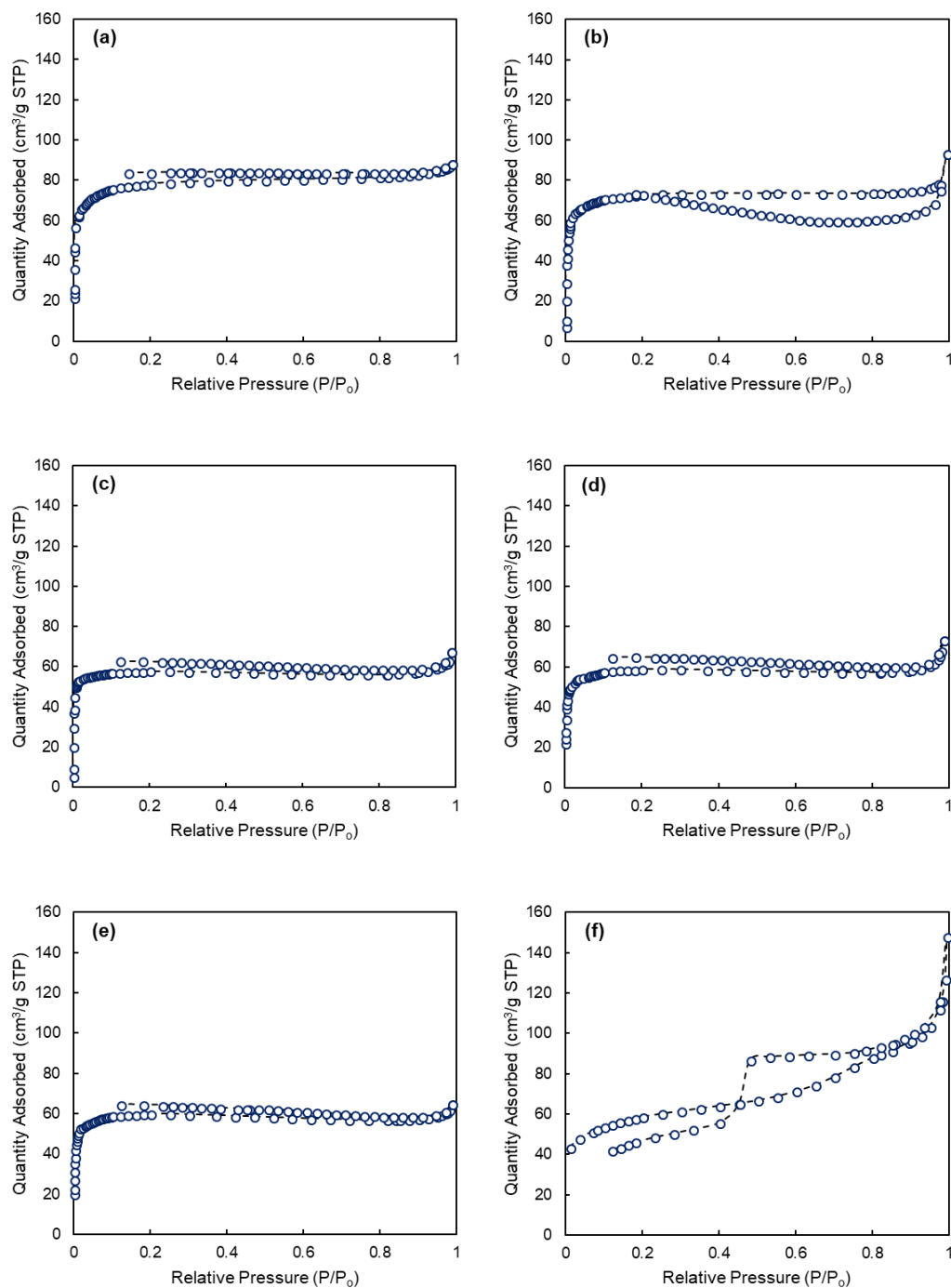


Fig. 5.5. Gas adsorption-desorption isotherms of self-standing iron oxide/carbon composite nanofibers: (a) carbonization at 600 °C, (b) carbonization at 700 °C, (c) carbonization at 800 °C, without press treatment; (d) carbonization at 600 °C (e) carbonization at 700 °C, (f) carbonization at 800 °C, with press treatment. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

吸着等温線は、細孔構造によりその等温線の形が変化することが知られており、IUPACに

よって5つの型に分けられている。この結果は、Fig. 5.3の電子顕微鏡像と同様にプレス有、炭化温度 800 °C のときに、マイクロ孔を持つ吸着型である I 型から細孔を持つサンプルで吸着分子と固体の相互作用力が低い V 型に変化した。(プレス処理を行わない場合は、温度上昇とともに比表面積が減少する傾向があるが、プレス有、炭化温度 800 °C のときのみこの傾向から外れる。

Fig. 5.6 に、このような表面構造に差異が起きるかのモデルを示した。Fig. 5.3 の FE-SEM 像から、プレスをされたナノファイバーは、繊維径が大きくなっていることが分かる。このことから、プレスを行うとファイバー形状が扁平に変形していることから、プレスによって膜厚方向にファイバーが薄くなっていることが予想される。炭化による質量残存量率は、プレスの有無によって変化がないことから、酸化鉄による酸化分解によって出来る空孔量はプレスの有無に関係なく一定だと仮定すると、Fig. 5.6 のように、プレスによって膜厚方向にファイバーが薄くなることによって、表面に生成された空孔が表面に露出しやすくなったと考えられる。

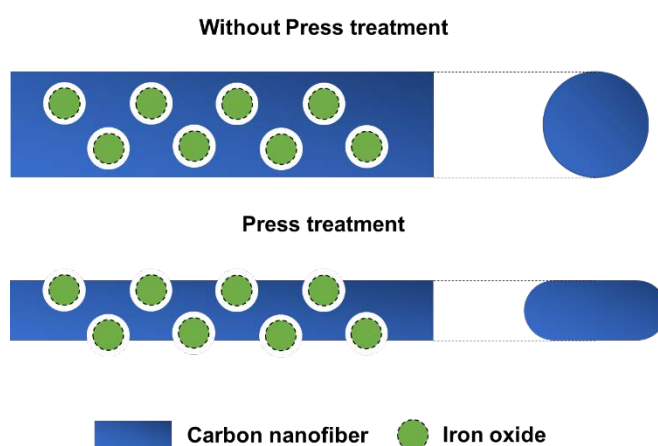


Fig. 5.6. Models of mechanism of the difference of the surface structure by the press treatment.

Fig. 5.7 に各炭化温度条件下でのプレス処理有無の酸化鉄/炭素複合ナノファイバーの電極膜厚と電極密度を示す。まず、全ての温度条件においてプレス有条件で、膜厚は小さくなり、密度は高くなった。また、プレス有条件内においては、炭化温度をあげることによって、膜厚が小さく、密度が高くなる傾向があった。これにより、プレス処理することによって、電極密度が大幅に増加することが分かった。

これらの結果をまとめると、(1) プレス処理有無は酸化鉄による CNF が酸化分解を促進しない。(2) プレス処理有無は細孔構造には差異が発生した。これは、ファイバーの構造がプレスによって変化したからである (3) プレス処理有無は膜厚や密度に大きな影響を与える。プレスをすることによって、電極密度は大幅に増加する。しかし、プレス処理を行った試料中で最も大きい電極密度でも、0.1 g/cc を上回ることができなかつた。これは、グラファイトの真密度が 2.0 g/cc であることを考えると非常に小さい値であると言える。本研究で

示したプレス手法では、プレス処理によって電極が脆くなってしまうため、これ以上の電極密度の向上は困難である。更なる電極密度の向上には別途電極密度向上案が必要である。

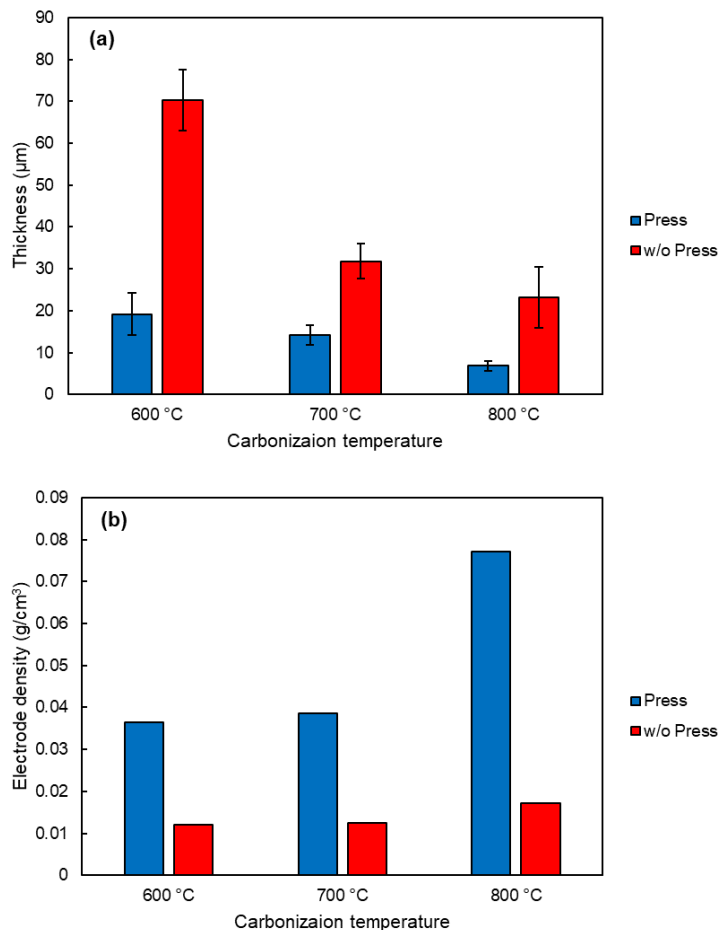


Fig. 5.7. (a) Thickness and (b) Electrode density of the self-standing iron oxide/carbon composite nanofibers without and with press processing for various carbonization temperature. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

各炭化温度条件下でのプレス処理無の酸化鉄/炭素複合ナノファイバーのラマンスペクトルを Fig. 5.8 と Fig. 5.9 に示す。また、第 4 章で議論した通り、 I_D と I_G のラマンスペクトル比を Fig. 5.10 に示す。

これらの結果から、炭化温度を上昇させると黒鉛化が促進され、炭化温度が 600, 700, 800 °C に上昇するにつれて I_D/I_G 比が低下することが分かる。この傾向は、第四章で示したエレクトロスピンニング CNF 単体の時と同様の傾向である。しかし、 I_D/I_G 値としては、800 °C で炭化したときの I_D/I_G が、CNF 単体の I_D/I_G と比較して、高い。これは、酸化鉄が CNF を酸化分解するために、欠陥の炭素構造が増え、D-band の強度が増加するためにこのような傾向になったと考えられる。

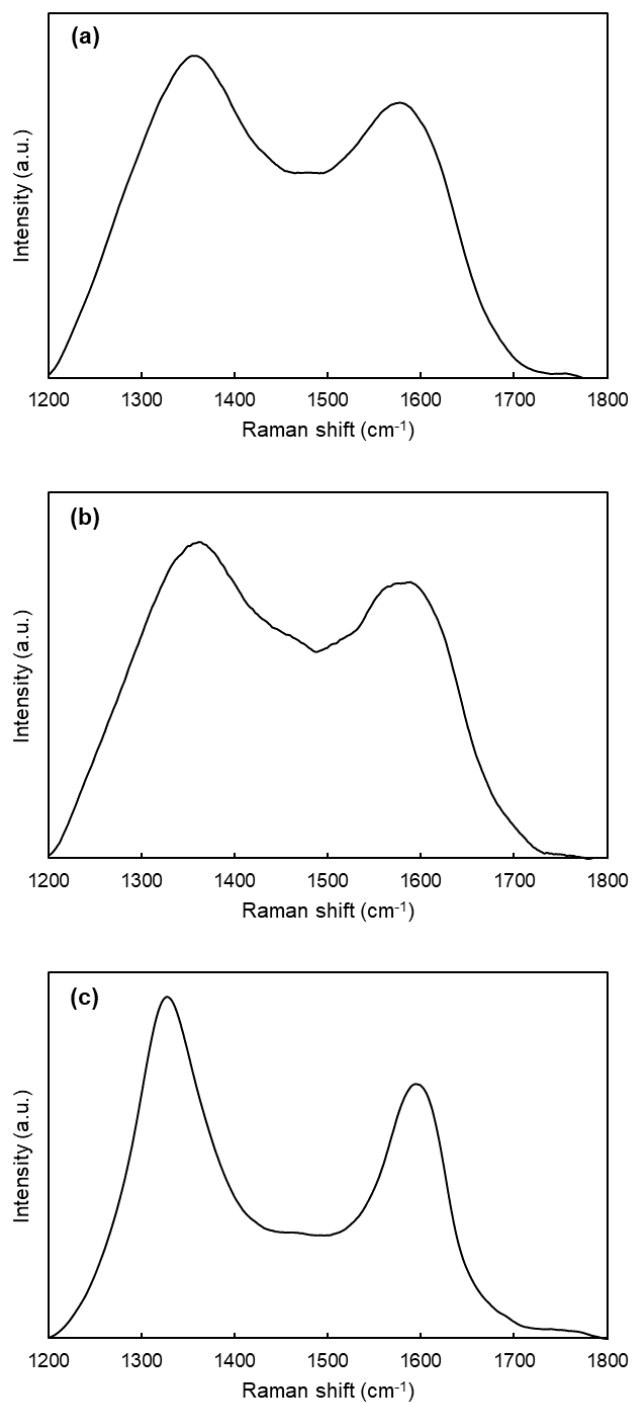


Fig. 5.8. Raman spectra of the self-standing iron oxide/carbon composite electrospun nanofibers; (a) Carbonization temperature: 600 °C (b) Carbonization temperature: 700 °C (c) Carbonization temperature: 800 °C, without press treatment. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

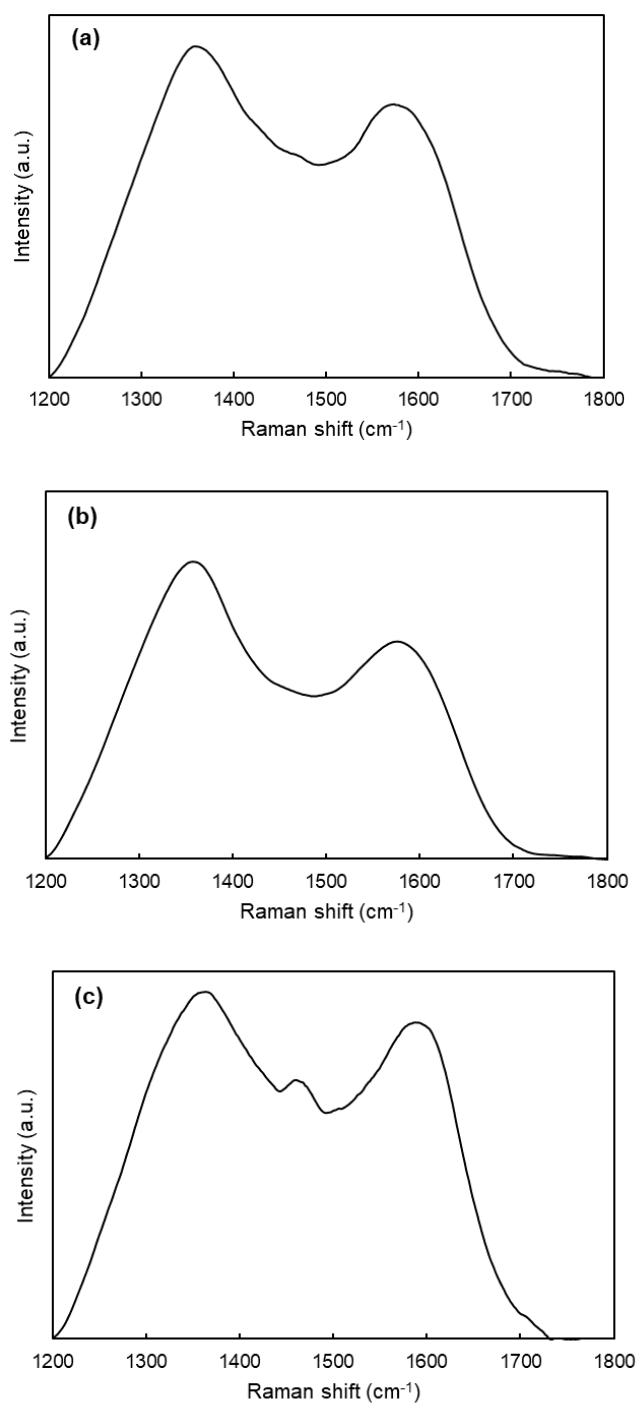


Fig. 5.9. Raman spectra of the self-standing iron oxide/carbon composite electrospun nanofibers; (d) Carbonization temperature: 600 °C (e) Carbonization temperature: 700 °C (f) Carbonization temperature: 800 °C, with press treatment. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

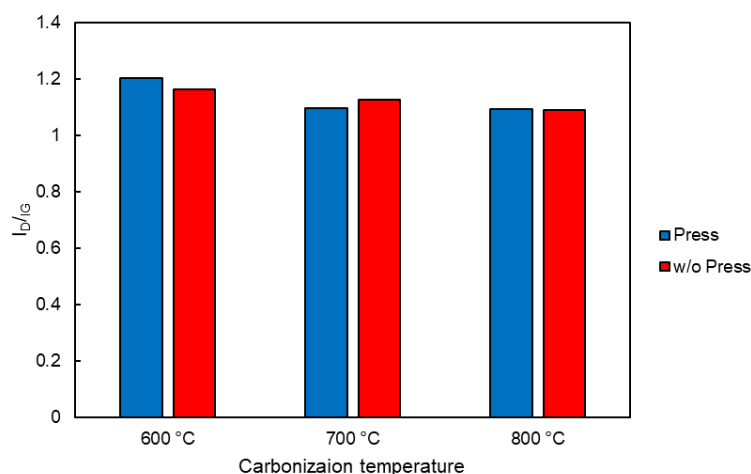


Fig. 5.10. Raman spectra of self-standing iron oxide/carbon composite electrospun nanofibers; (red) carbonization at 600, 700, and 800 °C without press treatment; (blue) carbonization at 600, 700, and 800 °C with press treatment. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

5.4. 酸化鉄/炭素複合エレクトロスピンニングナノファイバーの電気化学評価

Fig. 5.11 と Fig. 5.12 に、各炭化温度条件下でのプレス処理有無の酸化鉄/炭素複合ナノファイバーの初期の 3 サイクルの充放電曲線を示す。1 サイクル目の放電において、すべてのサンプルで最も大きな容量を示す。一方、2, 3 サイクル目では、充放電効率は大幅に改善されている。これは、第四章と同様に初期放電中に 1 サイクル目で SEI の形成や CNF の欠陥で Li トラップなどの不可逆な反応が完了するからであると考えられる。つまり、1 サイクル目の放電後の容量は、CNF と酸化鉄の電極容量の合計である。Fe₂O₃ 及び Fe₃O₄ の理論的可逆容量は、それぞれ 1007 及び 927 mAh/g ある。一方、第四章で示したように、炭化温度 800 °C の CNF の比容量は約 400 mAh/g である。

プレス処理時では、800 °C で、プレス処理がないものでは、700, 800 °C の酸化鉄/炭素複合ナノファイバーで約 600 mAh/g を示した。この容量は、グラファイトの理論容量である 372 mAh/g に対して、優れた容量を示した。炭化温度 600 °C、プレス処理された酸化鉄/炭素複合ナノファイバーは、Fig. 5.12(a) に示すように、最も過電圧が発生し、低い放電容量を示した。この結果は、炭化温度 600 °C、プレス処理された酸化鉄/炭素複合ナノファイバーのラマンの I_D / I_G が最も低いことから炭素の電子伝導性が低いことに起因していると考えられる。

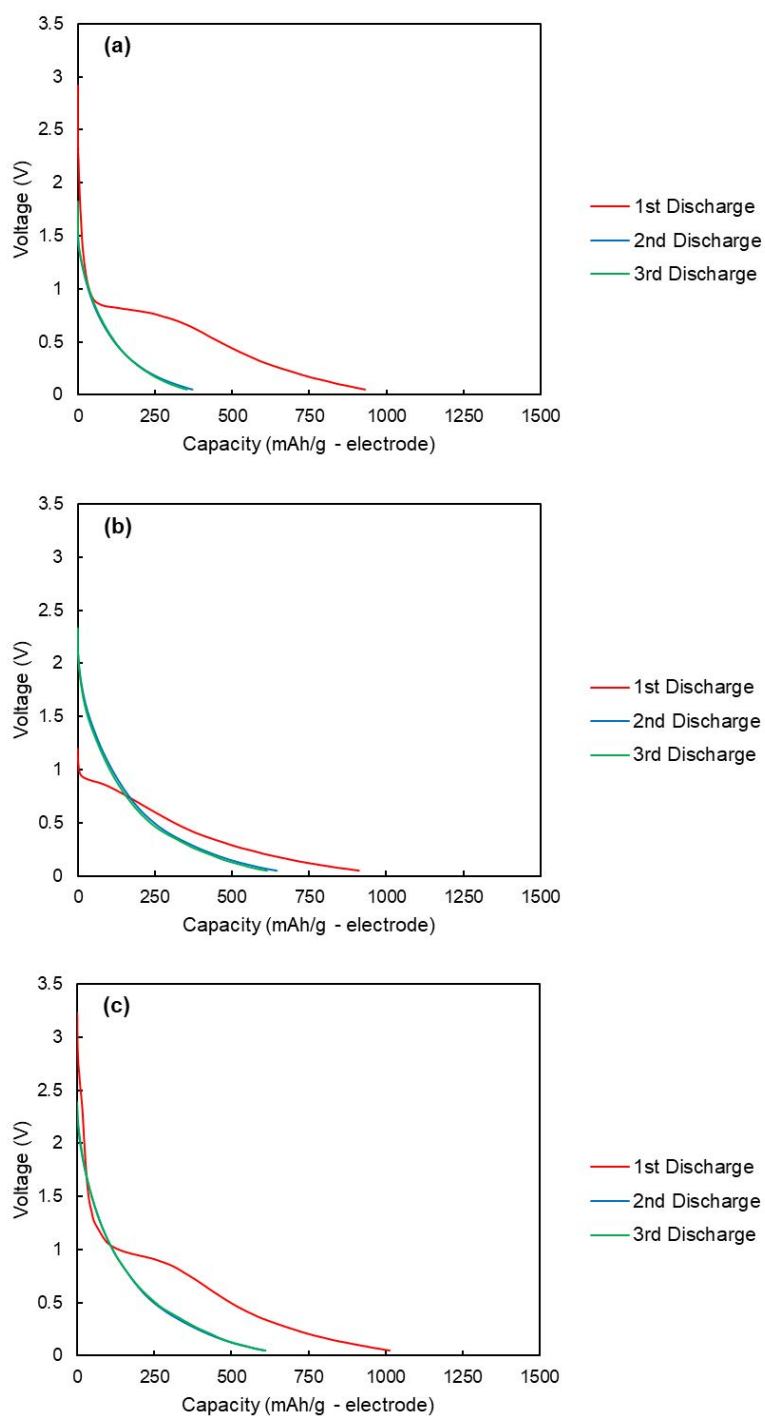


Fig. 5.11. 1st to 3rd charge–discharge curves of self-standing iron oxide/carbon composite electrospun nanofibers at 100 mA/g; (a) carbonization at 600 °C, (b) carbonization at 700 °C and (c) carbonization at 800 °C without press treatment. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

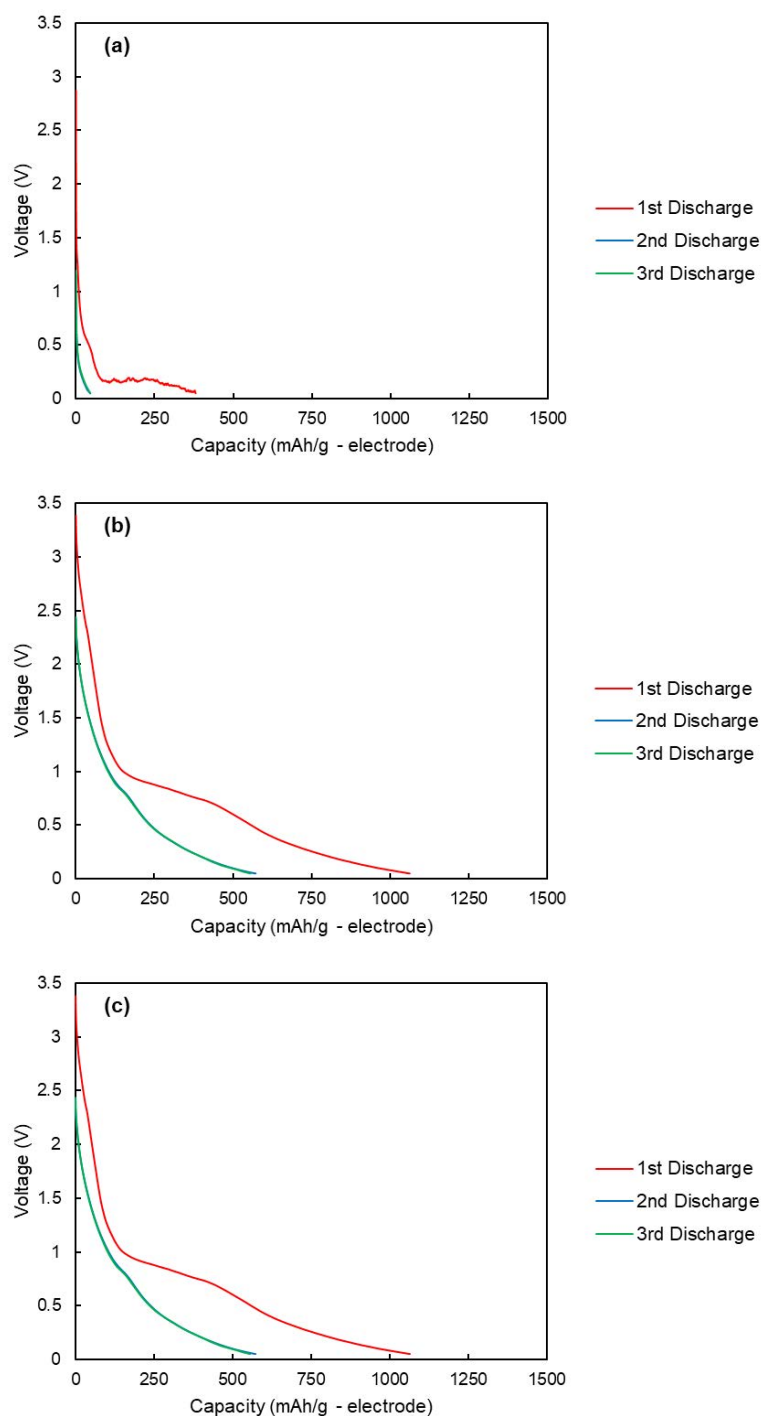


Fig. 5.12. 1st to 3rd charge–discharge curves of self-standing iron oxide/carbon composite electrospun nanofibers at 100 mA/g; (a) carbonization at 600 °C, (b) carbonization at 700 °C and (c) carbonization at 800 °C with press treatment. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

また、炭化温度 800 °C、プレス処理された酸化鉄/炭素複合ナノファイバーも、他の条件

と比較して低い容量を示しているが、この結果は、ラマンと異なる。これは、電子顕微鏡像に示された通り、酸化鉄の酸化分解が起きることによって、CNF の電気伝導性が低下したためと考えられる。Fig.5.13 に、すべての調製条件下における酸化鉄/炭素複合ナノファイバーの単位重量及び体積当たりの容量を示す。プレス処理を行うことによって、単位重量当たりの容量は、増加せず、一方、単位体積当たりの容量は、700 °C 以上ではプレス処理によって、体積エネルギー密度は向上することが分かる。

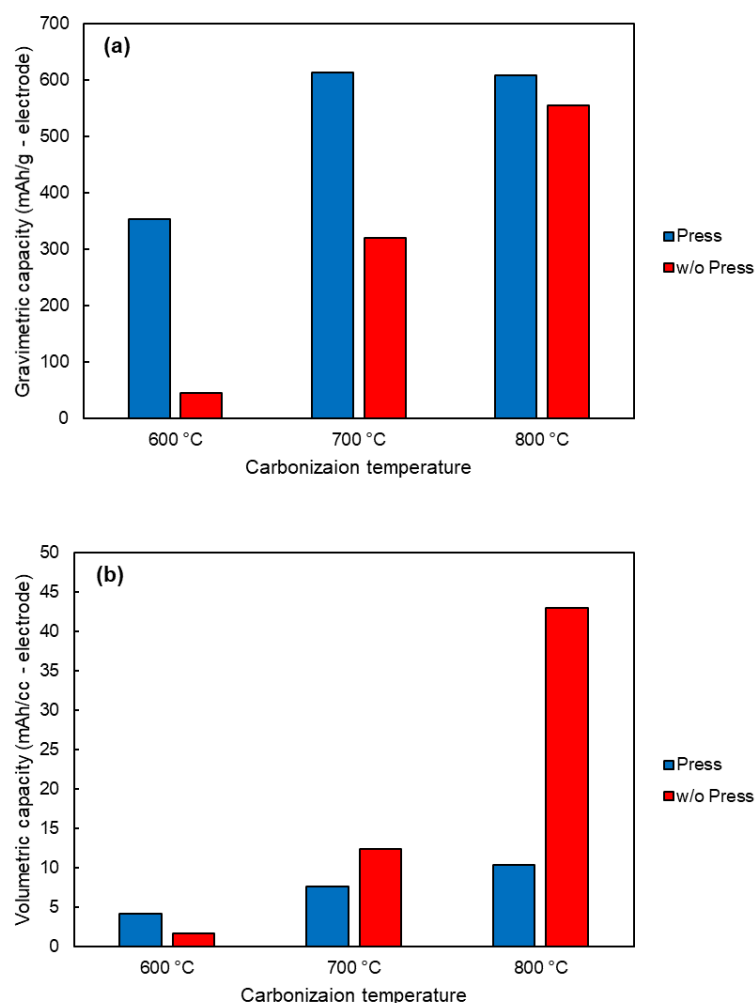


Fig. 5.13. Capacity of self-standing iron oxide/carbon composite electrospun nanofibers carbonized at 600, 700, and 800 °C, with and without press treatment expressed in (a) per unit weight and (b) per unit volume. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

しかしながら、本研究で最も高い体積エネルギー密度を示した炭化温度 800 °C、プレス処理された酸化鉄/炭素複合ナノファイバーも約 40 mAh/cc という値を示した。しかし、この値は、グラファイトの理論体積エネルギー密度 (818 mAh/cc) と比較してかなり低い。先

行研究では、この体積エネルギー密度が低い課題に関しては、ほとんど議論されていない^{18-10]}。したがって、エレクトロスピニング CNF のような低密度電極の実用化には、Fig.5.7.でも議論した通り、更なる高密度案が必要であると考えられる。

Fig. 5.14 に直流抵抗に示した。この値は、1000 mA/g で通電した時の電圧降下から算出した。先ほどの考察通り、レート特性と同様に、抵抗は、炭化温度上昇によって抵抗は減少し、プレス処理によって抵抗は上昇した。

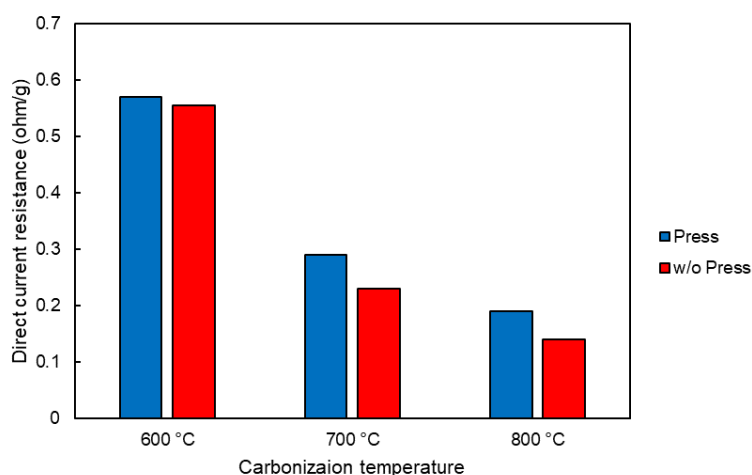


Fig. 5.14. Direct current resistance of self-standing iron oxide/carbon composite electrospun nanofibers: carbonization at 600, 700, and 800 °C with and without press treatment. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

Fig.5.15 と Fig.5.16 に各炭化温度条件下でのプレス処理有無の酸化鉄/炭素複合ナノファイバーのレート特性試験のサイクル特性を示した。また、Fig.5.15 には、各レートに対する容量維持率に書き直した。炭化温度 800 °C、プレス処理無のときの酸化鉄/炭素複合ナノファイバーが、2500 mA/g で最も高い容量維持率 (61%) を示した。傾向としては、炭化処理温度を高くすると、容量維持率が高くなる傾向があることが分かる。一方、プレス処理は、同炭化条件であれば、容量維持率を低下させる。維持率に関する差は各サンプルの抵抗特性の差異によって発生したと考えられる。炭化温度を高温することによって、レート特性が向上することは、第四章で示した通り、CNF のグラファイト化が進み、CNF の電子伝導性が向上したからであると考えられる。CNF のグラファイト化が進行していることは、ラマンの結果も支持する。一方、プレス処理が抵抗を上昇することは、一般的に、プレス処理が接触抵抗を低減させ電子伝導性を向上させる報告例とは反対の結果である。これは、電子顕微鏡像と比表面積で議論した通り、細孔構造は差異によるものであると考える。プレス処理をすることによって、ファイバーは扁平になり、炭化によるファイバーに発生した細孔の影響が相対的に大きくなったため、抵抗が上昇してしまったと考えられる。

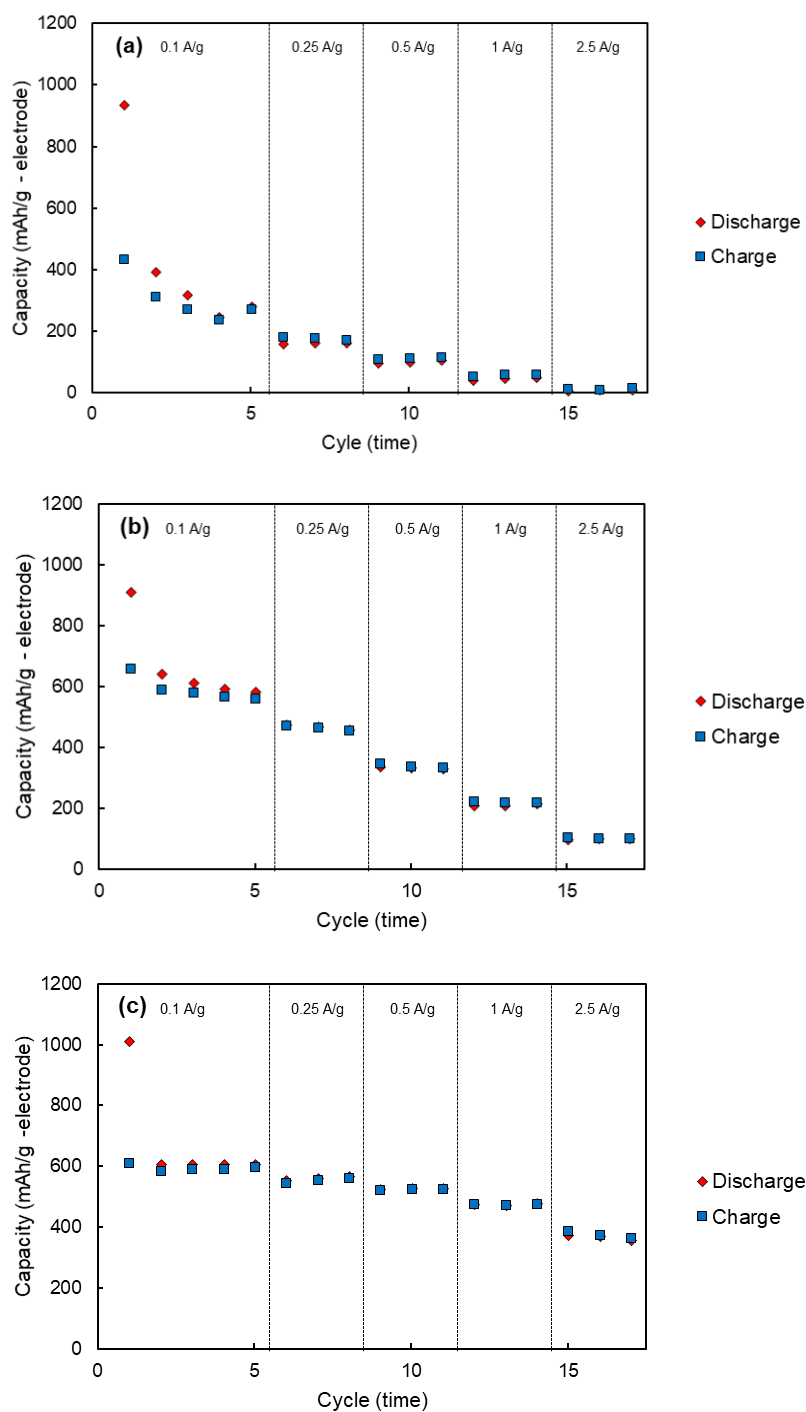


Fig. 5.15. Rate capabilities of self-standing iron oxide/carbon composite nanofibers: (a) carbonization at 600 °C, (b) carbonization at 700 °C, (c) carbonization at 800 °C, without press treatment. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

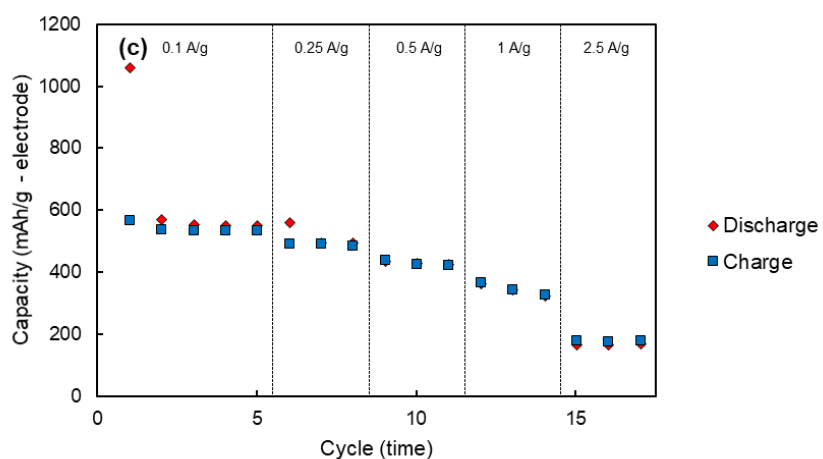
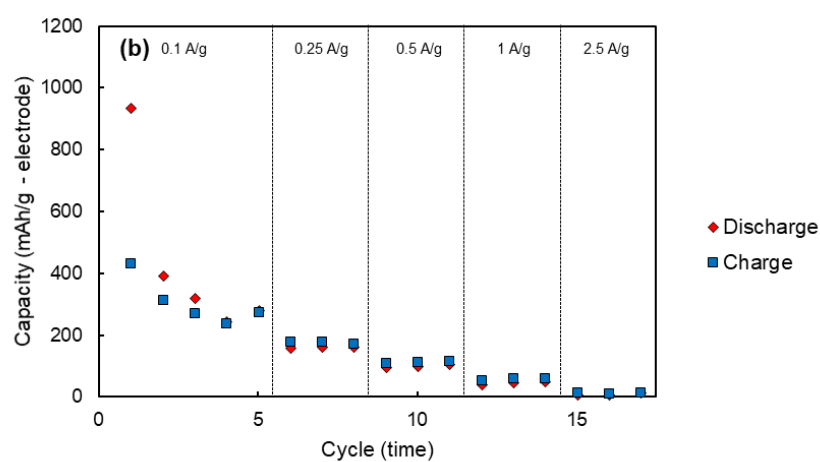
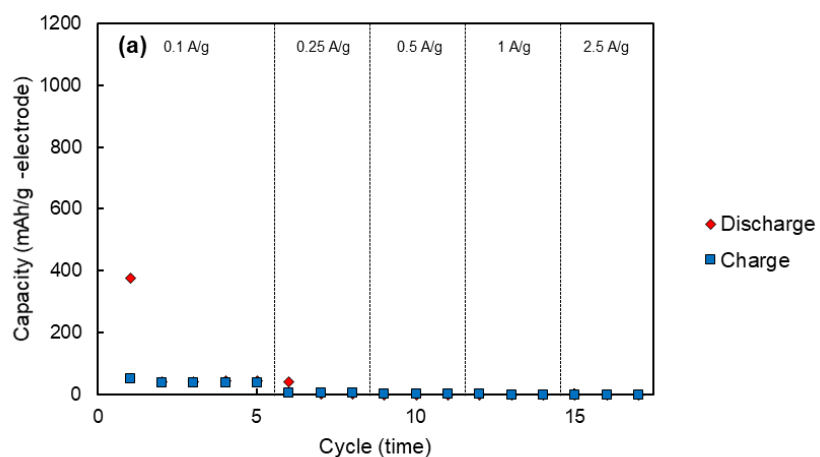


Fig. 5.16. Rate capabilities of self-standing iron oxide/carbon composite nanofibers: (d) carbonization at 600 °C, (e) carbonization at 700 °C, (f) carbonization at 800 °C, with press treatment. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

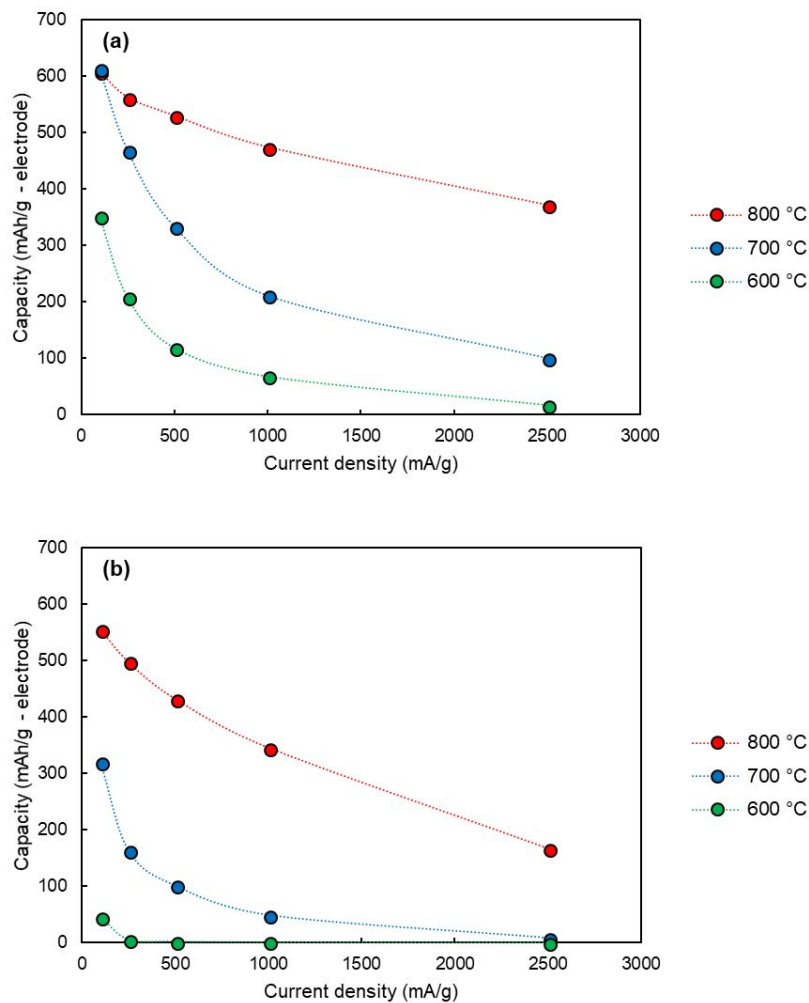


Fig. 5.17. Discharge capacity of the self-standing iron oxide/carbon composite nanofibers (a) without and (b) with press processing. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

Fig. 5.16 と Fig. 5.17 に、各炭化温度条件下でのプレス処理有無の酸化鉄/炭素複合ナノファイバーのサイクル試験中に測定された 10 サイクル毎の放電曲線を示す。一般に、高容量電極は、体積変化が大きいため、サイクル耐久性が低いといわれている^[1]が、本研究で示した電極は、焼成及びプレス条件にかかわらず、高い容量維持率を示した。加えて、各放電曲線が重なっていることから、抵抗変化がほぼ変化していないことが分かる。抵抗が大きく増加すると、放電曲線に過電圧が発生し、充放電曲線のシフトが発生するが、炭化温度及びプレス条件にかかわらず、サイクル経過による充放電曲線のシフトは、ほぼ起きなかった。このような高いサイクル耐久性は、膨張収縮する酸化鉄と CNF が一体化することによって、電極破壊が抑制されているためと考えられる。構造を担保するバインダーや電子伝導性を担保する導電助剤や集電体が活物質と一体化していないでは、従来の塗布型電池系では、サイ

クル耐久性を達成することは困難であると考えられる。このような知見は今後の自立型高容量活物質/炭素複合ナノファイバー電極の開発に有用であると考えられる。

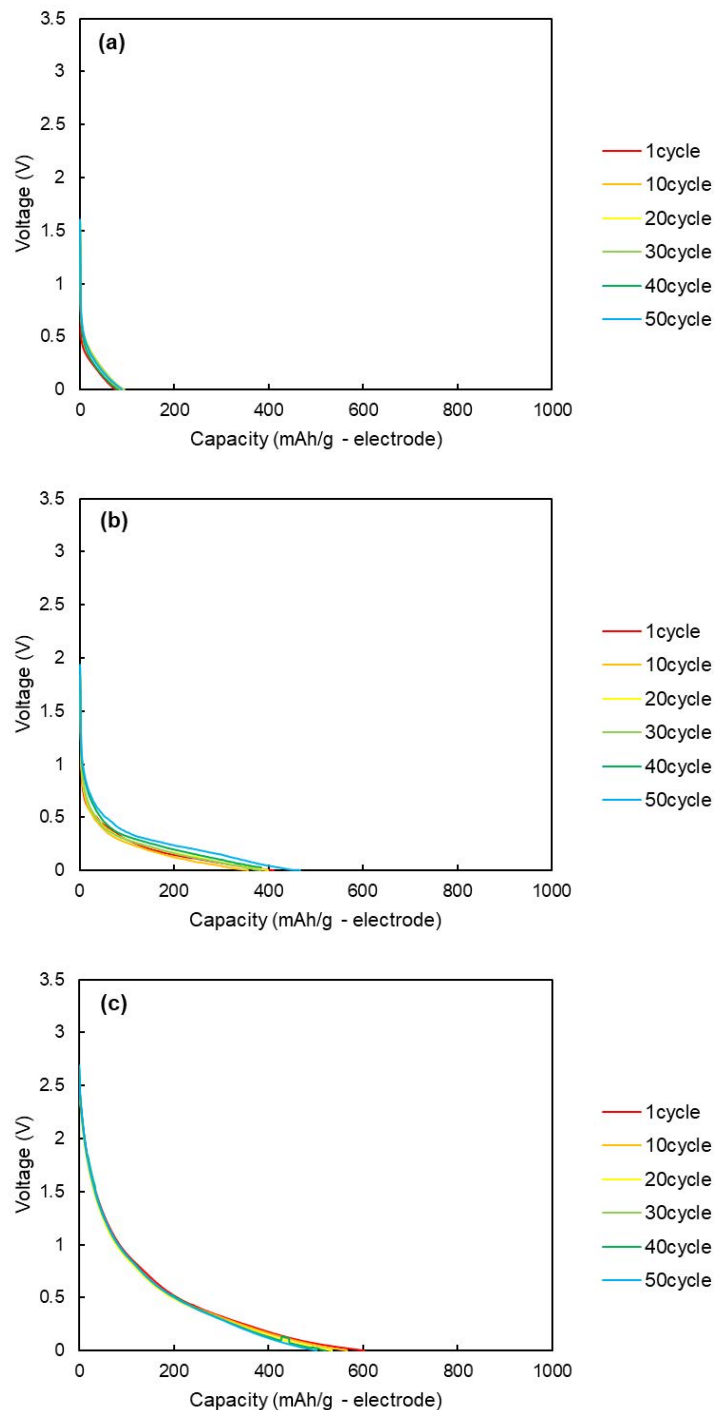


Fig. 5.16. Cycle test discharge curves of self-standing iron oxide/carbon composite nanofibers; (a) carbonization at 600 °C (b) carbonization at 700 °C (c) carbonization at 800 °C, without press treatment. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

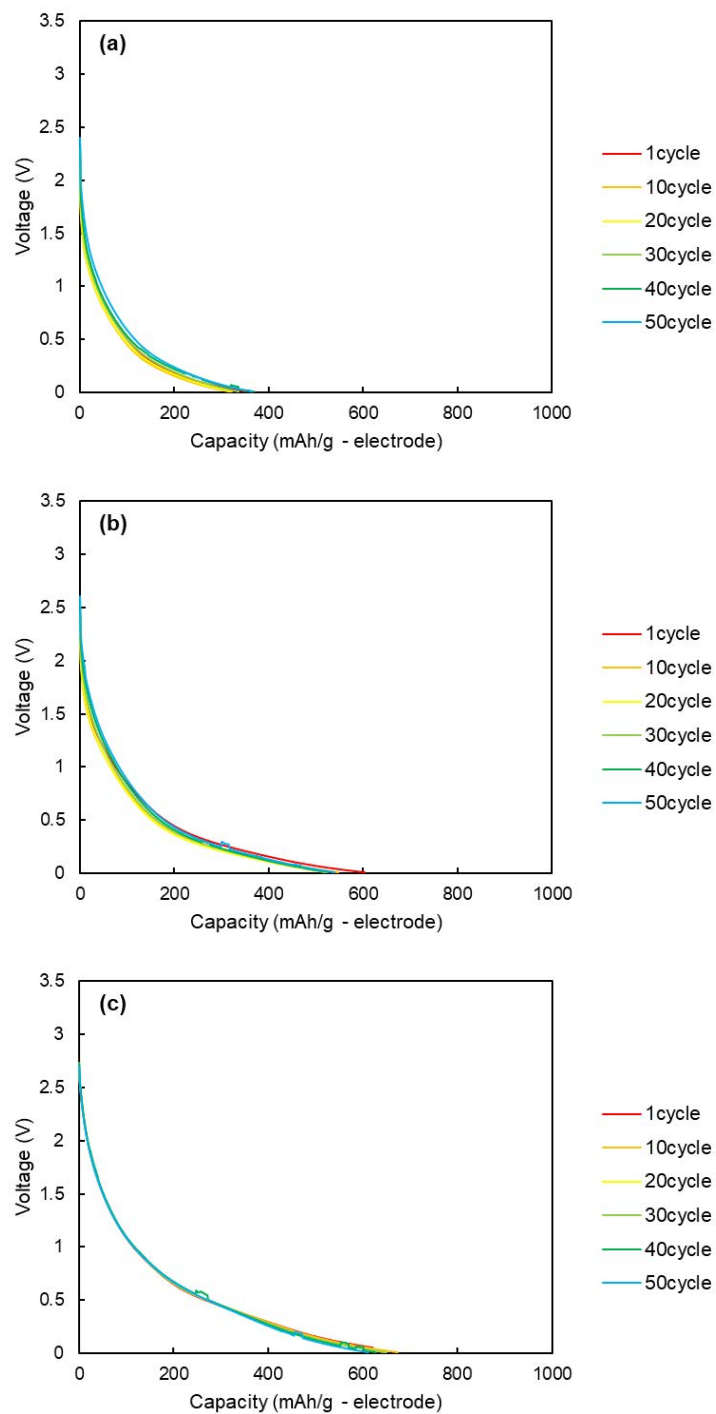


Fig. 5.17. Cycle test discharge curves of self-standing iron oxide/carbon composite nanofibers; (a) carbonization at 600 °C (b) carbonization at 700 °C; (c) carbonization at 800 °C, without press treatment. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

5.5. まとめ

本章では、自立型酸化鉄/炭素複合エレクトロスピングナノファイバーの各炭化温度とプレス処理に対する電気化学特性の影響を調査した。この結果、以下のような影響があることが分かった。

1. 本章で作製した酸化鉄/炭素複合ナノファイバー電極は、幾つかの成膜条件では、導電剤、結合剤などの非容量部分を使用せずに、約 600 mAh/g の容量を示した。これは、第 4 章で提示した自立型電極時の目標容量を達成した。
2. 第 4 章の結果と同様に、炭化温度を上昇させることによって、CNF の炭化が促進され、レート特性は大きく改善されることがわかった。
3. プレス処理は、処理することによって、体積エネルギー密度が大きく改善されることが分かった。一方、プレス処理は、レート特性が低下させることも分かった。これは、プレス処理をすることによって、ファイバー形状が変化し、炭化処理時に発生する細孔の影響度が上がったためだと考察した。

また、以下のような課題があることが分かった。

1. 酸化鉄を含有させることによって、酸化分解が促進され、炭化温度を 1000 °C まで引き上げられなくなることが分かった。これにより、CNF 単体と比較して炭化温度の上昇による高出力化が出来なくなるという弊害が発生する。
2. 遷移金属酸化物含有の場合、プレス処理によって、細孔が発生してしまい、出力特性が大きく低下してしまう。
3. プレス処理によって電極密度は大きく向上するが、グラファイトなどの既存の材料と比較して、依然として、非常に小さいままであった。

これらの課題のうち、特に 1. に関して、改善を図るために炭化させたのちに高容量材料を担持させる手法を次章で提案する。

参考文献

- [1] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M.R. Palacín, Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions, *Advanced Materials*. 22 (2010) E170–E192. doi:10.1002/adma.201000717.
- [2] W.J. Zhang, A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 13–24. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.07.020.
- [3] L. Yu, C. Wei, Q. Yan, Z.J. Xu, Controlled synthesis of high-performance β -FeOOH anodes for lithium-ion batteries and their size effects, *Nano Energy*. 13 (2015) 397–404. doi:10.1016/j.nanoen.2015.03.003.
- [4] D. Larcher, C. Masquelier, D. Bonnin, Y. Chabre, V. Masson, J.-B. Leriche, J.-M. Tarascon, Effect of Particle Size on Lithium Intercalation into α -Fe₂O₃, *Journal of The Electrochemical Society*. 150 (2003) A133–A139. <http://jes.ecsdl.org/content/150/1/A133.abstract>.
- [5] L. Ji, Z. Tan, T.R. Kuykendall, S. Aloni, S. Xun, E. Lin, V. Battaglia, Y. Zhang, Fe₃O₄ nanoparticle-integrated graphene sheets for high-performance half and full lithium ion cells., *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*. 13 (2011) 7170–7177. doi:10.1039/c1cp20455f.
- [6] Y. Bin, Q. Chen, Y. Nakamura, K. Tsuda, M. Matsuo, Preparation and characterization of carbon films prepared from poly(vinyl alcohol) containing metal oxide and nano fibers with iodine pretreatment, *Carbon*. 45 (2007) 1330–1339. doi:10.1016/j.carbon.2007.01.007.
- [7] Y. He, L. Huang, J.S. Cai, X.M. Zheng, S.G. Sun, Structure and electrochemical performance of nanostructured Fe₃O₄/carbon nanotube composites as anodes for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 1140–114
- [8] L. Ji, O. Toprakci, M. Alcoutlabi, Y. Yao, Y. Li, S. Zhang, B. Guo, Z. Lin, X. Zhang, α -Fe₂O₃ Nanoparticle-Loaded Carbon Nano fibers as Stable and High- Capacity Anodes for Rechargeable Lithium-Ion Batteries, *ACS Applied Materials and Interfaces*. 4 (2012) 2672–2679.
- [9] L. Wang, Y. Yu, P.C. Chen, D.W. Zhang, C.H. Chen, Electrospinning synthesis of C/Fe₃O₄ composite nanofibers and their application for high performance lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 183 (2008) 717–723. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.05.079.
- [10] C.T. Cherian, J. Sundaramurthy, M. Kalaivani, P. Ragupathy, P.S. Kumar, V. Thavasi, M. V. Reddy, C.H. Sow, S.G. Mhaisalkar, S. Ramakrishna, B.V.R. Chowdari, Electrospun α -Fe₂O₃ nanorods as a stable, high capacity anode material for Li-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry*. 22 (2012) 12198. doi:10.1039/c2jm31053h.
- [11] J. Abe, K. Kawase, N. Tachikawa, Y. Katayama, S. Shiratori, Influence of carbonization

temperature and press processing on the electrochemical characteristics of self-standing iron oxide/carbon composite electrospun nanofibers, *RSC Adv.* 7 (2017) 32812–32818. doi:10.1039/C7RA05301K.

第6章 自立型酸化スズ/炭素複合エレクトロスピンニング ピニングナノファイバーの LIB 負極への応用

6.1. 研究概要

前章では、高容量負極材料である酸化鉄ナノ粒子がエレクトロスピンニング CNF の中に内包することによって高容量化と耐久性の向上を図った。また、炭化温度やプレス処理などのプロセスパラメータがどのように影響を与えるかを調査した。その結果、第5章のまとめで議論した通り、様々な課題があることが判明した^[1]。再掲すると以下の三点である。

1. 酸化鉄を含有させることによって、酸化分解が促進され、炭化温度を 1000 °C まで引き上げられなくなることが分かった。これにより、CNF 単体と比較して炭化温度の上昇による高出力化が出来なくなるという弊害が発生する。
2. 遷移金属酸化物含有の場合、プレス処理によって、細孔が発生してしまい、出力特性が大きく低下してしまう。
3. プレス処理によって電極密度は大きく向上するが、グラファイトなどの既存の材料と比較して、依然として、非常に小さいままであった。

特に、1.と2.に関しては、共に遷移酸化金属を CNF に内包させている限り、避けられない課題である。本研究では、1000 °C で炭化したエレクトロスピンニング CNF を先に作製した後に、高容量材料を担持させる手法を検討した。具体的なフローは、Fig. 6.1 に示す。

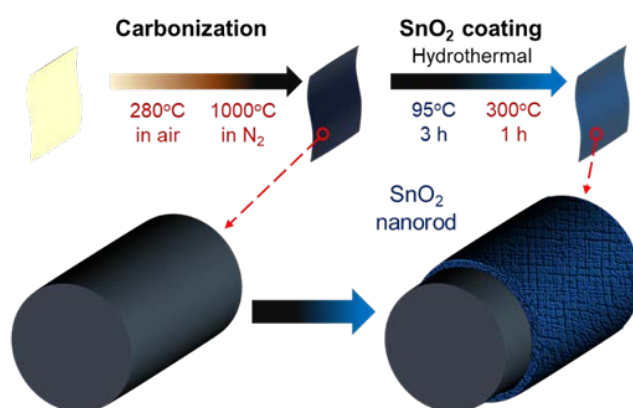


Fig. 6.1. Schematic of the entire experimental procedure. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2018 American Chemical Society.

最初に、第四章で最もレート特性及びサイクル試験時の容量維持率が最も高かった炭化温度 1000 °C で炭化したエレクトロスピング CNF を作製し、その後、水熱合成を行い、酸化スズを担持させた。これによって、酸化スズと複合化させるエレクトロスピング CNF の特性を単体で最も高いレート特性を持っていた炭化温度 1000 °C の状態で、高容量材料を複合化することができる。酸化スズは、酸化鉄と同様に理論容量として、782 mAh/g と非常に大きな理論容量を持っている^[2]。また、一般的に酸化スズは、酸化鉄に比べて電子伝導性が高いと言われており、酸化鉄に対して更なるレート特性の向上が期待できる。しかし、同じ酸化物系負極である酸化鉄と同様に高い膨張収縮率によってサイクル特性が悪いと言われてきた。しかし、近年、様々な形状制御を施したナノ粒子化^[2-6]や様々な炭素との複合化^[7-9]によって、耐久特性やレート特性が大きく向上していることが報告されている。同様のコンセプトで、第五章で選択した酸化鉄を担持材料とした研究を白鳥研究室の小林らが報告している^[10]。

本章の内容は、2018 年に「Self-standing carbon nanofiber and SnO₂ nanorod composite as high-capacity and high-rate-capability anode for lithium-ion batteries」で報告した^[11]。

6.2. 実験方法

6.2.1. 材料

エレクトロスピング前駆体溶液の材料として、PAN (平均分子量: Mw ~150,000) を Sigma-Aldrich から、DMF を東京化成工業からそれぞれ購入した。シュウ酸スズ (SnC₂O₄) 及び SnO₂ ナノ粒子は、和光純薬から購入した。ヘキサメチレンテトラミン (Hexamethylenetetramine, HMTA, C₆H₁₂N₄) は関東化学から購入した。また、エレクトロスピング法の部材及びリチウムイオン電池用の評価用部材は、第四章に詳細に記述したものと同じものを使用した。

6.2.2. エレクトロスピング工程

第四章に詳細に記述した方法と同じ手法でナノファイバーを成膜した。

6.2.3. 焼成工程

第四章に詳細に記述した内容と同じ条件で、作製したナノファイバーを 1000 °C で炭化を

行った。また、比較用の試料として 700 °C での炭化も行った。

6.2.4. 水熱合成工程

水熱合成を行うための前駆体溶液として、シュウ酸スズ及び HMTA を 100 mL の脱イオン水にそれぞれ 0.012 M 及び 0.018 M の濃度で溶解することによって調製した。その後、前工程で作製したエレクトロスピンニング CNF を、前駆体溶液に浸漬した。95 °C の環境温度になるように恒温槽で加温しながら、酸化スズ結晶成長を 3 時間進行させた。反応終了後、サンプルを脱イオン水で洗浄した後、大気中で 300°C、1 分の昇温速度で 1 時間アニールし、Sn または SnO を SnO₂ に酸化させた。処理後の写真を Fig. 6.2 に示す。

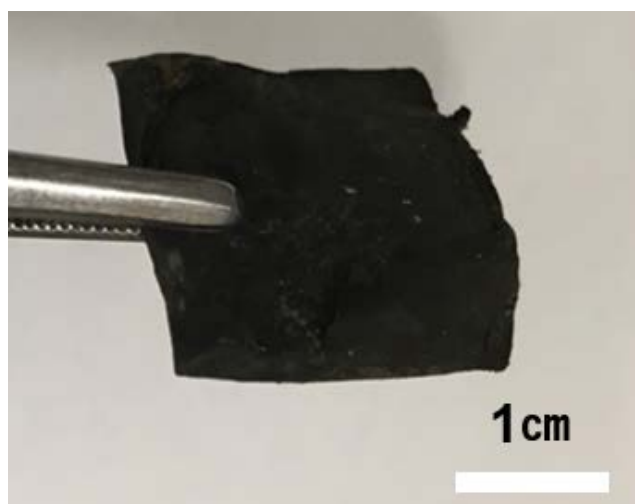


Fig. 6.2. Photograph of self-standing tin oxide/carbon composite nanofiber. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2018 American Chemical Society.

6.2.5. 材料評価手法

作製した試料の表面構造を、電界放出形走査電子顕微鏡及び透過型電子顕微鏡(TEM, FP 5360/22, E.A. Fischione Instruments, Inc.) で評価を行った。共焦点ラマン顕微鏡を用いて、炭素微細構造を測定した。電子顕微鏡で確認できない細孔構造の変化に関しては細孔分布測定装置で評価を行った。表面状態に関して X 線光電分光法で、分子構造に関しては、赤外分光法で、結晶構造に関しては、X 線回析 (XRD, D8 ADVANCE, Bruker Co.) で評価を行った。示差熱重量同時測定 (TG-DTA, EXSTAR TG/DTA600, SII) また、電子伝導性に関しては、四端子計で評価を行った。

6.2.6. セル作製

作製した酸化スズ/炭素複合ナノファイバーを用いて、コインセルを作製した。作製方法に関しては、第四章に詳細に記述した通りに行った。また、本章では、更に比較のため、第四章で評価した 1000 °C で炭化したエレクトロスピニング CNF 及び SnO₂ ナノ粒子、導電性カーボンブラック、PVDF-HFP バインダーの質量比を 8:1:1 になるように調整した塗布電極で作製した電極も、同様に評価セルを作成した。また、Fig. 6.3 にセル作製までの実験フローを示す。

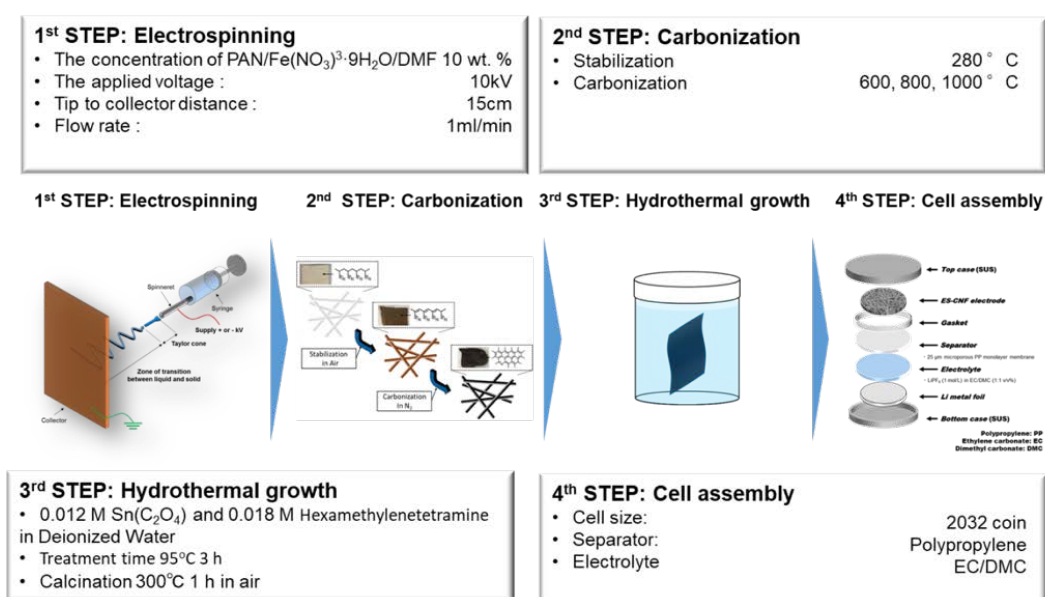


Fig. 6.3. Schematic illustration of experimental method. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2018 American Chemical Society.

6.2.7. 電気化学評価

上記手法にて、作製したコインセルを用いて、以下の電気化学評価を行った。レート特性に関しては、第五章に詳細に記述した通りに行った。また、1000 °C で炭化した CNF を用いたサンプルのみ第四章のレート特性試験と同じ条件でも試験を行った。サイクリックボルタンメトリー測定は、0~3.5 V の電圧範囲にわたって 0.5 mV/s の走査速度で行った。

その後、サイクル試験を行った。サイクル試験は、第四章と同じ手法で行った。

6.3. 酸化スズ/炭素複合エレクトロスピンングナノファイバーの物性

評価

最初に、エレクトロスピンング CNF 及び酸化スズ/炭素複合ナノファイバーの表面形態を確認するために FE-SEM 像を Fig. 6.4 に示す。

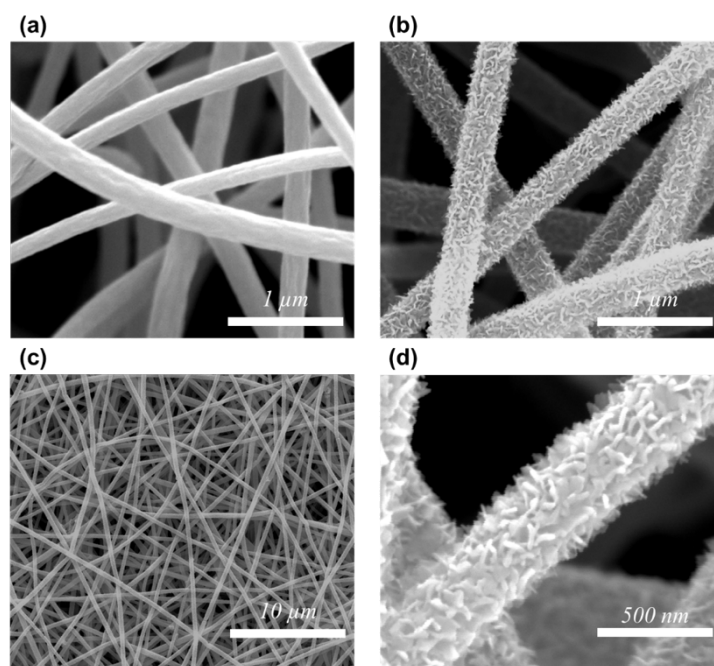


Fig. 6.4. FE-SEM images of (a) electrospinning CNF and (b) tin oxide/carbon composite nanofibers. (c) low magnification and (e) high magnification of tin oxide/carbon composite nanofibers. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2018 American Chemical Society.

Fig.6.4 (a)及び Fig.6.4 (b)から、エレクトロスピンング CNF 及び酸化スズ/炭素複合ナノファイバーは、均一で連続的な形態を有し、 $\sim 500\text{nm}$ の直径を持っていることが分かる。また、Fig.6.4 (c)から、酸化スズは、粒子状でエレクトロスピンング CNF に担持されているわけではなく、CNF 表面にのみ析出していることが分かる。Fig.6.4 (d)から分かるように水熱反応後、繊維径が若干増加し、ナノロッドのような酸化スズ結晶層がエレクトロスピンング CNF 表面上に均一かつ高密度に析出していることが分かる。

また、酸化スズ/炭素複合ナノファイバーの TEM 画像を Fig.6.5 に示す。酸化スズ/炭素複合ナノファイバーは、CNF をコアとして、酸化スズがシェルのコアシェル構造を有し、酸化スズ層の厚さは数十 nm であることが分かった。

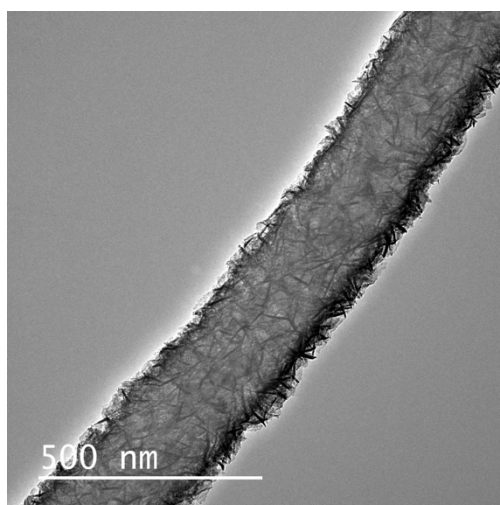


Fig. 6.5. FE-TEM images of tin oxide/carbon composite nanofibers. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2018 American Chemical Society.

次に、Fig.6.6.に示すように、C、O 及び Sn ピークは、EDX 分析の結果を示す。この結果から、作製したナノファイバーは、スズの酸化物と CNF のみで構成されることがわかる。

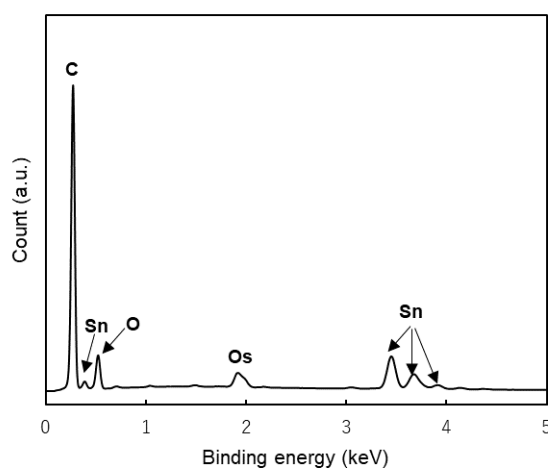


Fig. 6.6. EDX spectral graph of tin oxide/carbon composite nanofibers. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2018 American Chemical Society.

酸化スズ/炭素複合エレクトロスピンニングナノファイバーの酸化スズ含有量を確認するために TG-DTA で測定した結果を Fig. 6.7 に示す。この結果より、酸化スズ/炭素複合エレクトロスピンニングナノファイバー内の酸化スズの重量比率は、41.3%と推定される（初期の質量減少は、吸熱反応なので吸着している水分の脱離であると推定）。

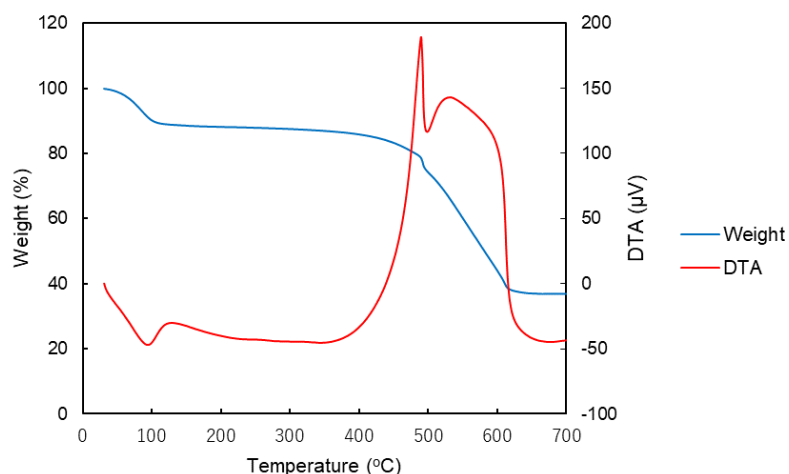


Fig. 6.7. TG-DTA analysis of tin oxide/carbon composite nanofibers. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2018 American Chemical Society.

次に、細孔分布測定を行って、酸化スズ/炭素複合エレクトロスピンニングナノファイバー及びエレクトロスピンニング CNF の表面積及び細孔容積を測定した。それらの BET 表面積及び BJH 細孔容積を Table 6.1 にまとめた。酸化スズ/炭素複合ナノファイバーの比表面積は、エレクトロスピンニング CNF に対して高い値を示した。これは、酸化スズ層のナノロッド構造によるものであると考えられる。また、表面積と細孔容積の両方の増加による反応面積の増加は、反応抵抗の減少に寄与すると考えられる。

Table 6.1. BET surface areas and BJH pore volumes of electrospinning CNF and tin oxide/carbon composite nanofiber. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2018 American Chemical Society.

	Electrospinning CNF	Tin oxide/carbon composite nanofiber
BET surface area (m ² /g)	164.9	216.7
BJH adsorption: cumulative pore volume of pores between 17–3000 Å (cm ³ /g)	0.011	0.029

次に、エレクトロスピンニング CNF と酸化スズ/炭素複合エレクトロスピンニングナノファイバーの XRD パターンを Fig. 6.8 に示す。26° 付近の強いピークは非晶質の炭素に帰属され、26.2°, 33.5°, 51.6°における酸化スズ/炭素複合エレクトロスピンニングナノファイバーの3つの回折ピークは SnO₂ のピークである。これらの SnO₂ 由来のピークは、水熱合成直後には観測されない。水熱合成後の焼成後、SnO₂ の結晶性はわずかに改善され、非常に弱く広いピ

ークが現れる。エレクトロスピンニング CNF 上に堆積した SnO₂ の大部分は非晶質構造であることが示される。

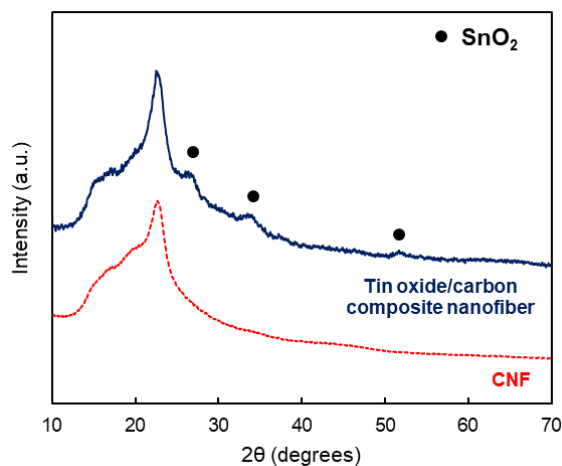


Fig. 6.8. XRD patterns of electrospinning CNF and tin oxide/carbon composite nanofiber. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2018 American Chemical Society.

ラマン分光法により、第四章と同様に D バンドと G バンドの強度比 (I_D / I_G) を Fig. 6.9 に示す。1000°C で炭化したエレクトロスピンニング CNF は、700°C で焼成したものよりも強い G ピークを示し、 I_D / I_G はそれぞれ 0.89 及び 1.08 であった。

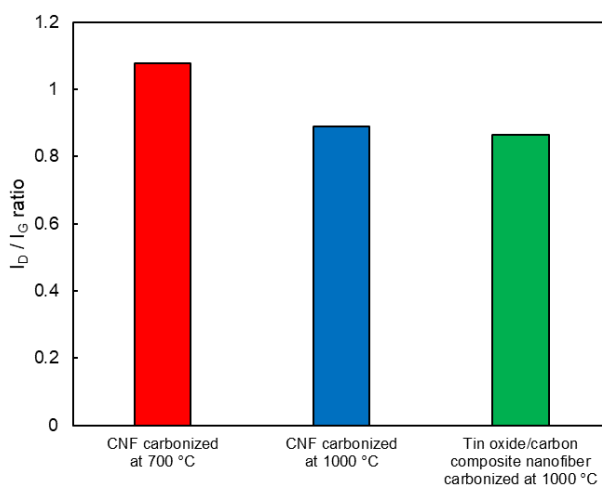


Fig. 6.9. The ratio of the I_D and I_G of raman spectra of electrospinning CNF carbonization at 700 °C, 1000 °C and tin oxide/carbon composite nanofiber carbonization at 1000 °C. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2018 American Chemical Society.

エレクトロスピンニング CNF 及び酸化スズ/炭素複合ナノファイバーの表面組成と酸化状態を確認するために、エレクトロスピンニング CNF と酸化スズ/炭素複合スピニングナノファイバーの XPS スペクトルを Fig. 6.10 に示す。

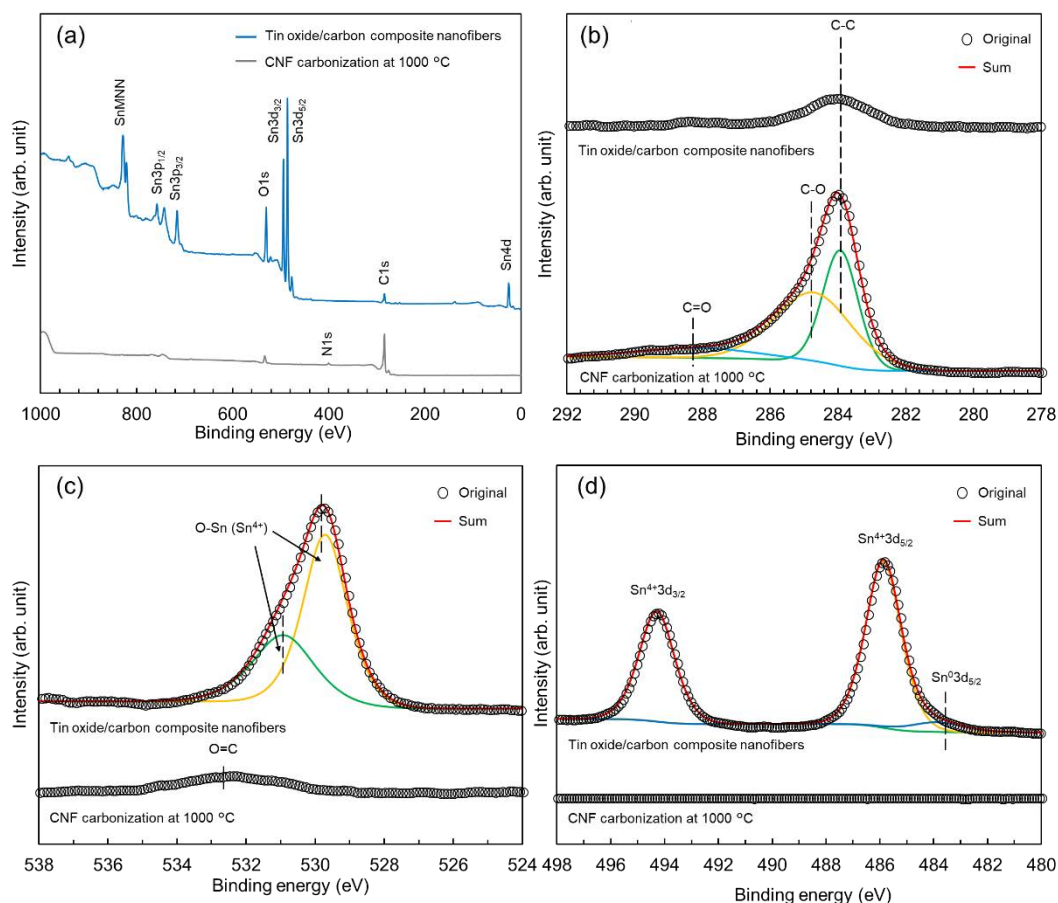


Fig. 6.10. (a) Wide scan XPS spectra and Narrow scan XPS spectra of (b) C 1s, (c) O 1s, and (c) Sn 3d of CNF carbonization at 1000 °C and tin oxide/carbon composite nanofibers carbonization at 1000 °C. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2018 American Chemical Society.

Fig. 6.10 (a)で示したワイドスキャン XPS スペクトルから、N_{1s}のピークが、水熱合成前のエレクトロスピンニング CNF のみに現れることが分かる。酸化スズ/炭素複合ナノファイバーでは、C_{1s}と N_{1s}ピークは劇的に弱くなり、N_{1s}ピークは消失する。つまり、水熱合成を行うことによって、表面は完全に酸化スズで覆われ流ようになることが分かる。これらの結果は、エレクトロスピンニング CNF が数 10 nm の厚さの酸化スズ層によって被覆されていることを示している TEM 像と一致している。O_{1s}及び Sn_{3d}のナロースキャン XPS スペクトルでは、SnO₂の特徴的なピークが観察される。酸化スズ/炭素複合ナノファイバーの O_{1s}ス

ペクトルは、O-Sn と O-Sn⁴⁺の2つのピークに分離できる。酸化スズ/炭素複合ナノファイバーのスペクトルは、Sn⁴⁺ 3d_{3/2}、Sn⁴⁺ 3d_{5/2}、Sn⁰ 3d_{3/2}にそれぞれ対応する2つの主ピークと1つの非常に弱いピークに分離される。Sn^{3d}のピーク強度から、酸化スズ/炭素複合ナノファイバー上に担持された酸化スズの大部分はSnO₂状態にあると考えられる。

6.4. 酸化スズ/炭素複合エレクトロスピンングナノファイバーの電気化学評価

Fig. 6.11 に、エレクトロスピンング CNF と酸化スズ/炭素複合ナノファイバーのサイクリックボルタンメトリー及び初期5サイクルにおける充放電曲線を示す。Fig. 6.11 (a), (b)で示し箇所たサイクリックボルタンメトリーにおいて、エレクトロスピンング CNF は、SEI の形成に起因する1サイクル目においてのみ0.5 V でピークを示す。0 V から0.3 V のピークは、Fig. 4.18 の放電曲線との対比からエレクトロスピンング CNF 単体の主反応に起因すると考えられる。酸化スズ/炭素複合ナノファイバーについては、同様の SEI の形成に対応するピークが0.5 V でピークで確認でき、同様に1サイクル目においてのみ観察される。加えて、エレクトロスピンング CNF では、確認されなかった酸化還元ピークを示す1.0 V と1.25 V の2つのピークが、酸化スズ/炭素複合ナノファイバーにおいて確認出来た。第2サイクルから第5サイクルまでの CV 曲線はほぼ重なっており、SnO₂ の高い可逆性ならびに酸化スズ/炭素複合エレクトロスピンングナノファイバーの良好なサイクル特性を示している。これらの CV 曲線から、酸化スズ/炭素複合ナノファイバーは高い可逆性を有することが予想できる。エレクトロスピンング CNF と酸化スズ/炭素複合エレクトロスピンングナノファイバーの充放電特性をそれぞれ Fig. 6.7 (c), (d)に示す。エレクトロスピンング CNF は、712 mAh/g から282 mAh/g までの第1サイクルから第2サイクルまでの大きな放電容量損失を示し、酸化スズ/炭素複合ナノファイバーは、1210 mAh/g から793 mAh/g までの大きな放電容量損失を示す。これらの大きな不可逆容量は、ほぼ同じ量であることから、エレクトロスピンング CNF と酸化スズ/炭素複合ナノファイバーは、同じ副反応によって引き起こされていると考えられる。また、エレクトロスピンング CNF と酸化スズ/炭素複合ナノファイバー共に、第2サイクル目以降は、充放電曲線はほぼ重なっており、サイクリックボルタンメトリーと同様に良好なサイクル安定性を示す。酸化スズ/炭素複合ナノファイバーの充放電曲線は、充電中約0.5 V 及び約1.25 V の2つのプラトー領域を示す。低電圧 (<0.85 V) 及び高電圧 (>1.25 V) での酸化スズの電気化学反応は、それぞれ合金化反応及びコンバージョン反応であると報告されている^[12]。更に、酸化スズ/炭素複合ナノファイバーの放電時のコンバージョン反応は、サイクリックボルタンメトリー結果から、放電曲線からは、確認できなかったが、1.0 V 付近で起こると推測される。

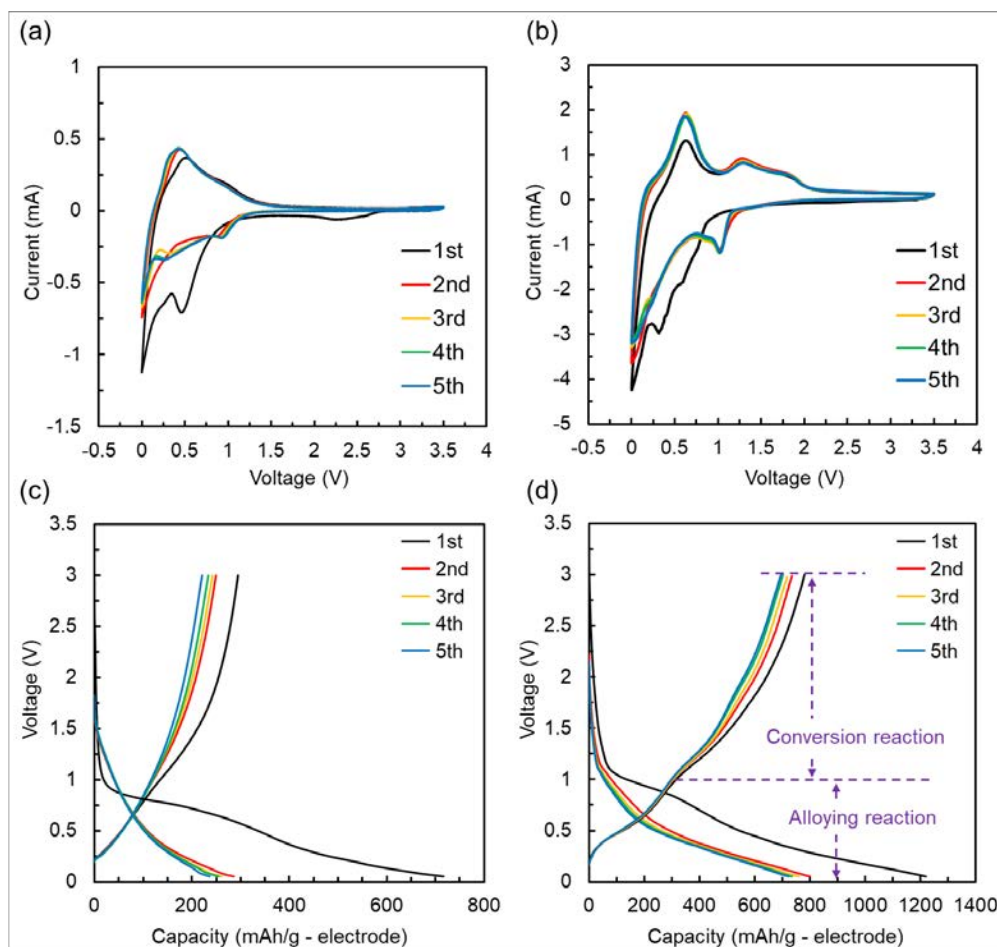


Fig.6.11. Cyclic voltammetry curves for the first five cycles of (a) electrospinning CNF and (b) tin oxide/carbon composite nanofibers at a scan rate of 0.5 mV/s in the voltage range of 0.05 – 3.0 V. First five charge–discharge curves of (c) electrospinning CNF and (d) tin oxide/carbon composite nanofibers at current density of 50 mA/g. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2018 American Chemical Society.

1000 °C で炭化したエレクトロスピンニング CNF、酸化スズ/炭素複合ナノファイバー及び SnO₂ ナノ粒子の塗布電極のレート特性を Fig. 6.12 に示した。全ての電流密度において、酸化スズ/炭素複合ナノファイバーは、エレクトロスピンニング CNF のみの電極の容量よりも高い容量を示した。更に、2.5 A/g の電流密度でさえ、酸化スズ/炭素複合ナノファイバーはグラファイトの理論容量 (372 mAh/g) を上回る。この高い比容量は、エレクトロスピンニング CNF 自身とその上の形成されたナノ構造の酸化スズの合金化反応及びコンバージョン反応による容量の合算値である。一方、SnO₂ ナノ粒子電極は、第1サイクルで 0.1 A/g で 446mAh/g の容量を示すが、第2サイクル後に容量が急速に減少する。これは、研究概要でも書いたように炭素と複合化せずに、電極化したために、体積膨張率によって、SEI の破壊と導電路の損失を引き起こされたために劣化していったと考えられる。

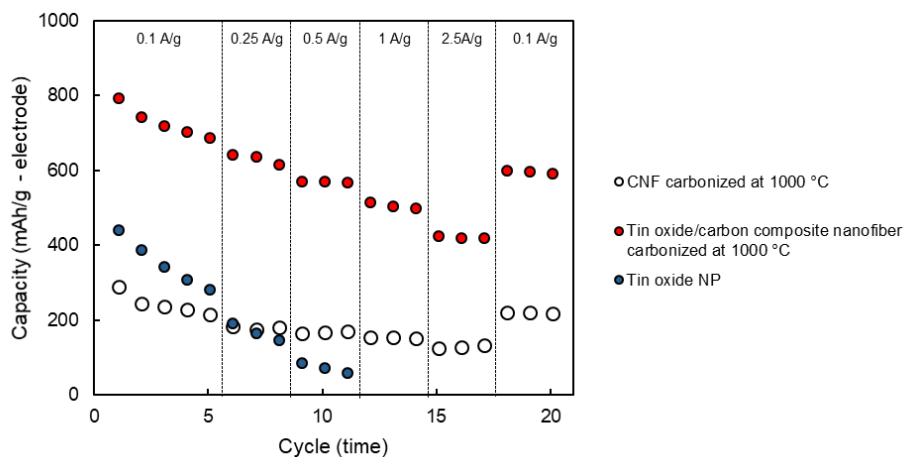


Fig. 6.12. Rate capabilities of electrospinning CNF, tin oxide/carbon composite nanofibers, and commercial tin oxide nanoparticle electrode. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2018 American Chemical Society.

このようなレート特性の差は、抵抗の違いによるものであると考え、交流インピーダンスを用い評価した。その結果を Fig. 6.13 に示す。この抵抗値の序列とレート特性の序列と同じであることから、第4章から、議論している通り、レート特性の差は、抵抗の差に起因していると考えられる。正極の重量当たりの電荷移動抵抗は、Table 6.2 のように差が出るのが分かった。また、 SnO_2 ナノ粒子電極は、CNF を用いた電極に対して電気抵抗成分にも大きいことが分かった。

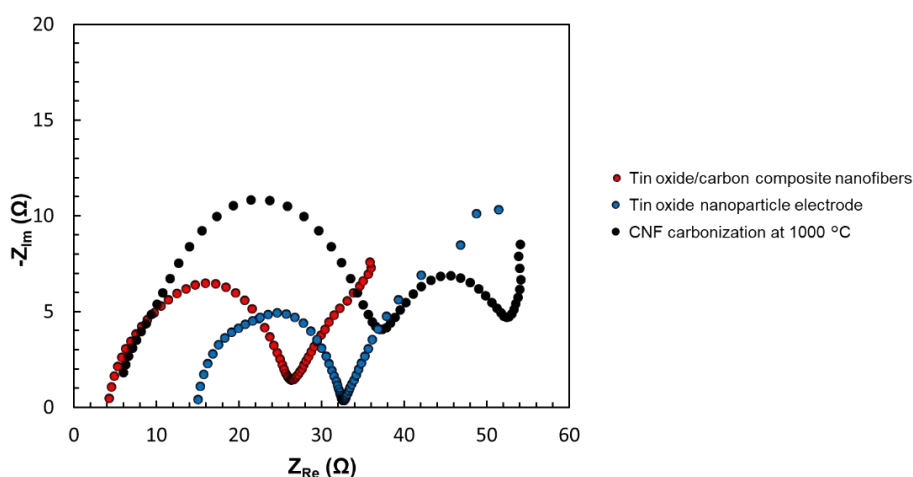


Fig. 6.13. Cole-Cole plot of electrospinning CNF, tin oxide nanoparticle electrode, and tin oxide/carbon composite nanofibers. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2018 American Chemical Society.

Table 6.2. Charge transfer resistance of cathode per weight of electrode of electrospinning CNF, tin oxide/carbon composite nanofiber and commercial tin oxide nanoparticle electrode.

Charge transfer resistance of cathode per weight of electrode (ohm·mg)	
Electrospinning CNF	55
Tin oxide/carbon composite nanofibers	33
Commercial tin oxide nanoparticle electrode	366

また、CNFの炭化温度違いでもレート特性を取得した結果を Fig. 6.14 に示す。この結果からも、第5章で議論した通り、高い炭化温度ですることによってレート特性が大幅に大きくなるのがわかる。本章で、最も高いレート特性を示した酸化スズ/炭素複合エレクトロスピングナノファイバーのレート特性を Fig. 6.15 に示した。

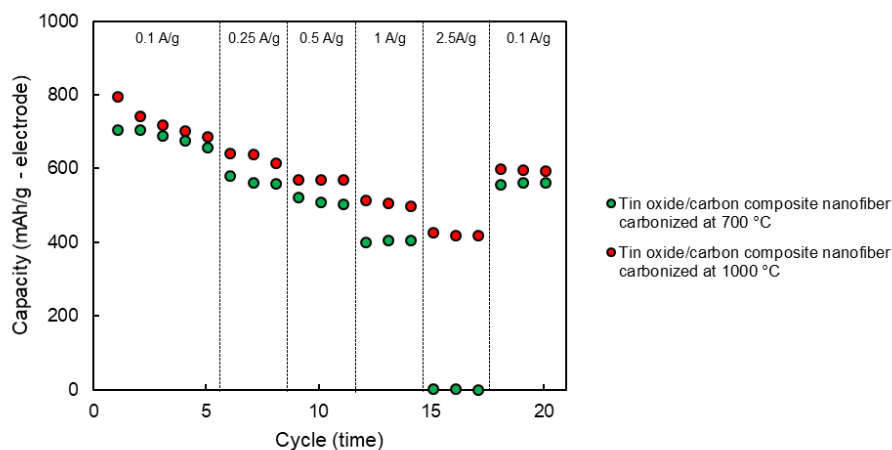


Fig. 6.14. Rate capabilities of tin oxide/carbon composite nanofibers, carbonization at 700 °C and 1000 °C. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2018 American Chemical Society.

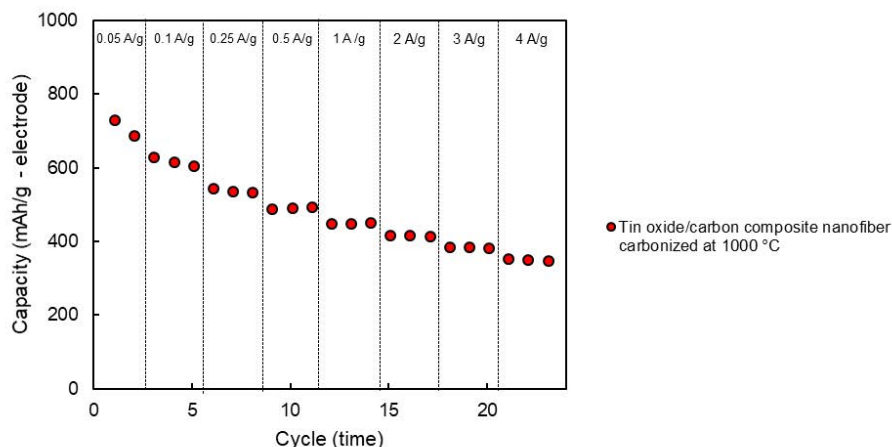


Fig. 6.15. Rate capability of tin oxide/carbon composite nanofibers at higher current densities ^[11]. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2018 American Chemical Society.

最大電流密度を 4.0 A/g に増加させても、酸化スズ/炭素複合ナノファイバーは 359 mAh/g の放電容量を維持し、最も低い電流密度の時の容量に対して、放電容量維持率の 49%を示す。これは、1000 °C で炭化したエレクトロスピンニング CNF の高度の黒鉛化によって得た高い電子伝導性と SnO₂ の高比表面積によってもたらされた反応面積の上昇によるものと考えられる。このレート特性と先行研究との比較を Table 6.3 に示す。

Table 6.3 Comparison of rate capability obtained in present study with that of tin oxide/carbon composite anodes. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2018 American Chemical Society.

Materials	Self-standing ability	Capacity retention	Refs
C/SnO ₂	No	43% at 2.0 C	13
C/SnO ₂ /ZnO	Yes	36% at 0.9 C	14
C/SnO ₂	Yes	45% at 3.6 C	15
C/SnO ₂	Yes	48% at 5.4 C	This work

また、最後にこの酸化スズ/炭素複合エレクトロスピンニングナノファイバーは良好なサイクル性能も示す。Fig. 6.16 に示すように、酸化スズ/炭素複合エレクトロスピンニングナノファイバー電極は、850 サイクル後でもなお 485 mAh/g の比容量を示し、優れたサイクル性能を示している。

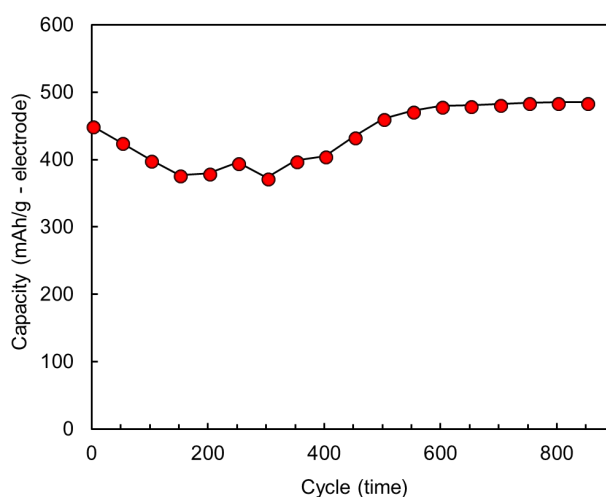


Fig. 6.16. Cycling performance of tin oxide/carbon composite nanofibers as monitored every 50 cycles at a current density of 0.1 A/g. Adapted with permission from ref 11. Copyright 2018 American Chemical Society.

6.5 まとめ

本章では、酸化スズ/炭素複合ナノファイバーを、エレクトロスピンニング CNF に対して水熱合成処理することで作製した。酸化スズ/炭素複合エレクトロスピンニングナノファイバーは、 SnO_2 とエレクトロスピンニング CNF の複合電極と比較して、改善された可逆容量及び優れたレート特性を示した。SEM 観察及び XPS 分析の結果、CNF 上にナノロッド様 SnO_2 が堆積し、CV 曲線はこの複合電極のコンバージョン反応が非常に可逆的であることを明らかにした。酸化スズ/炭素複合エレクトロスピンニングナノファイバーは、CNF よりも高い容量を示し、電流密度 4.0 A/g に対して 49% を保持する優れたレート特性を示した、この値は、酸化スズ/炭素複合エレクトロスピンニングナノファイバーは、 SnO_2 ナノロッドによる表面積の増加及による電荷移動抵抗の低減によるものである。酸化スズ/炭素複合エレクトロスピンニングナノファイバーは、850 サイクル後に 485 mAh/g の容量を維持し、長いサイクル寿命を示した。また、酸化スズ/炭素複合エレクトロスピンニングナノファイバーは、酸化鉄ナノファイバーに対して容量及びレート特性において優れた特性を示した。これは、最初のコンセプト通り、炭化温度を 1000°C まで引きあげられたことが要因であると考えられる。

参考文献

- [1] J. Abe, K. Kawase, N. Tachikawa, Y. Katayama, S. Shiratori, Influence of carbonization temperature and press processing on the electrochemical characteristics of self-standing iron oxide/carbon composite electrospun nanofibers, *RSC Adv.* 7 (2017) 32812–32818. doi:10.1039/C7RA05301K.
- [2] C. Wang, G. Du, K. Ståhl, H. Huang, Y. Zhong, J.Z. Jiang, Ultrathin SnO₂ nanosheets: Oriented attachment mechanism, nonstoichiometric defects, and enhanced lithium-ion battery performances, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 4000–4011. doi:10.1021/jp300136p
- [3] J. Li, P. Wu, Y. Ye, H. Wang, Y. Zhou, Y. Tang, T. Lu, Designed synthesis of SnO₂@C yolk-shell spheres for high-performance lithium storage, *CrystEngComm.* 16 (2014) 517–521. doi:10.1039/C3CE41571F.
- [4] M.S. Park, G.X. Wang, Y.M. Kang, D. Wexler, S.X. Dou, H.K. Liu, Preparation and electrochemical properties of SnO₂ nanowires for application in lithium-ion batteries, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46 (2007) 750–753. doi:10.1002/anie.200603309.
- [5] J. Ye, H. Zhang, R. Yang, X. Li, L. Qi, Morphology-controlled synthesis of SnO₂ nanotubes by using 1D silica mesostructures as sacrificial templates and their applications in lithium-ion batteries, *Small.* 6 (2010) 296–306. doi:10.1002/sml.200901815.
- [6] X.W. Lou, Y. Wang, C. Yuan, J.Y. Lee, L.A. Archer, Template-free synthesis of SnO₂ hollow nanostructures with high lithium storage capacity, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2325–2329. doi:10.1002/adma.200600733.
- [7] S. Shi, T. Deng, M. Zhang, G. Yang, Fast facile synthesis of SnO₂/Graphene composite assisted by microwave as anode material for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 246 (2017) 1104–1111. doi:10.1016/j.electacta.2017.06.111.
- [8] X. Wang, X. Zhou, K. Yao, J. Zhang, Z. Liu, A SnO₂/graphene composite as a high stability electrode for lithium ion batteries, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 133–139. doi:10.1016/j.carbon.2010.08.052.
- [9] Z. Zhang, L. Wang, J. Xiao, F. Xiao, S. Wang, One-Pot Synthesis of Three-Dimensional Graphene/Carbon Nanotube/SnO₂ Hybrid Architectures with Enhanced Lithium Storage Properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 17963–17968. doi:10.1021/acsami.5b04673.
- [10] Y. Kobayashi, J. Abe, K. Kawase, K. Takahashi, B.D. Vogt, S. Shiratori, Enhanced stability of smoothly electrodeposited amorphous Fe₂O₃@electrospun carbon nanofibers as self-standing anodes for lithium ion batteries, *New Journal of Chemistry.* 42 (2018) 1867–1878. doi:10.1039/C7NJ03970K.
- [11] L. Yang, T. Dai, Y. Wang, D. Xie, R.L. Narayan, J. Li, X. Ning, Chestnut-like SnO₂/C

- nanocomposites with enhanced lithium ion storage properties, *Nano Energy*. 30 (2016) 885–891. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.08.060>.
- [12] C. Yayi, H. Jianfeng, Q. Hui, C. Liyun, Y. Jun, X. Qiao, L. Xiaomin, Y. Kazumichi, L. Jiayin, Adjusting the Chemical Bonding of SnO₂@CNT Composite for Enhanced Conversion Reaction Kinetics, *Small*. 13 (2017) 1700656. doi:10.1002/sml.201700656.
- [13] B.N. Joshi, S. An, H.S. Jo, K.Y. Song, H.G. Park, S. Hwang, S.S. Al-Deyab, W.Y. Yoon, S.S. Yoon, Flexible, Freestanding, and Binder-free SnO_x-ZnO/Carbon Nanofiber Composites for Lithium Ion Battery Anodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 9446–9453. doi:10.1021/acsami.6b01093.
- [14] L. Xia, S. Wang, G. Liu, L. Ding, D. Li, H. Wang, S. Qiao, Flexible SnO₂/N-Doped Carbon Nanofiber Films as Integrated Electrodes for Lithium-Ion Batteries with Superior Rate Capacity and Long Cycle Life, *Small*. 12 (2016) 853–859. doi:10.1002/sml.201503315.
- [15] J. Abe, K. Takahashi, K. Kawase, Y. Kobayashi, S. Shiratori, Self-Standing Carbon Nanofiber and SnO₂ Nanorod Composite as a High-Capacity and High-Rate-Capability Anode for Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Nano Mater.* (2018). doi:10.1021/acsanm.8b00586.

第7章 結論と今後の展望

7.1. 結論

本研究では、持続可能な社会の実現へ向けて、環境・エネルギー分野へエレクトロスピンニング法を適用することを検討した。具体的には、エレクトロスピンニング法を用いて作製した Nanofiber-SLIPS を太陽電池の防汚膜へ、酸化物/炭素複合エレクトロスピンニングナノファイバーを電池への適用を検討した。

Nanofiber-SLIPS は、先行研究の GEL-SLIPS では出来なかった 10° 以下のヘキサデカン転落角を有しつつ、高い T.T. (93.2%) と高い散乱特性を両立するという達成した。前者の高い滑落性は、エレクトロスピンニング法で成膜した PVDF-HFP 下地層が、先行研究の NIPS 法で成膜した PVDF-HFP 下地層と比較して約 10 倍大きな表面荒さを示したことに起因する。また、PVDF-HFP 下地層のみでは、従来の撥水向けの凹凸表面と同様に後方散乱が発生し、太陽電池などの光学アプリケーション向けの防汚膜として使用出来なかったが、潤滑油を注入することによって、表面が平滑になり、表面荒さがレイリー基準を下回ることによって、後方散乱が劇的に抑制出来たのだと考えられる。このように SLIPS の光学特性に関して、着目している研究は少ない。SLIPS のこの光学的特徴は、従来の撥水防汚コーティングでは、光学的観点から使用出来なかった下地層を使用可能にするという観点から、設計の幅を広げてくれる。

酸化物/炭素複合ナノファイバー電極に関して、本研究では、酸化鉄/炭素複合エレクトロスピンニングナノファイバーと酸化スズ/炭素複合エレクトロスピンニングナノファイバーの二つのリチウムイオン電池への応用に関して報告した。これらの複合ナノファイバーは、通常のリチウムイオン電池用の電極とは異なり、導電剤、結合剤、およびセパレータのような非活性材料を使用せずに、目標として設定した 600mAh/g 以上の高い容量を示した。また、エレクトロスピンニング CNF と複合化することによって、高いレート特性を示すと共に高容量材料を使用しているにもかかわらず、高いサイクル特性を有している。一方、評価している中で課題も分かってきた。高い重量エネルギー密度を示しているが、エレクトロスピンニング不織布の高い低い嵩密度から体積エネルギー密度に関しては、従来の材料よりも低い値に留まってしまった。これに関して、本研究では、解決手法を提案出来なかったが、今後の重大な改善項目である。

エレクトロスピンニング法は、材料の組み合わせ次第では、様々な機能を持たせることが出来る。本研究で示したのは、その組み合わせの中のほんの一部である。本研究が示した成果からもエレクトロスピンニング法が、持続可能な社会の技術であることを示すことが出来たと考えられる。

7.2. 今後の展望

Nanofiber-SLIP に関しては、本研究から SLIPS 化することによって、後方散乱が抑制出来ると予想できるので、今後の研究の方向性として、前法散乱性に注目するのが面白いと考えられる。従来の光学応用向けの防汚膜は、基本的に透明性を上げる方向で研究がなされるために、散乱性に注目する研究は、かなり少ない。また、散乱特性を生きる応用先として、太陽電池を提案したが、投影フィルムのような応用先を変更するのも非常に面白いと考えられる。

酸化物/炭素複合エレクトロスピンングナノファイバーに関しては、Fig. 7.1 に示すように三つの適用の方向性があると考えている。①正極の開発。本研究では、リチウムイオン電池の負極のみの検討を行ったため、ペアになる正極の開発にエレクトロスピンング法を適用することが考えられる。実際に、エレクトロスピンング法の正極への適用は先行研究でもいくつか報告されている。②カーボン自立膜の改良。本研究では、炭化温度を上昇させることによって、CNF の性能を向上させ、電池特性を向上させたが、炭化温度以外に改善法を適用する。白鳥研究室では、Fig. 7.2 に示すようなメラミンスポンジをベースとしたカーボンスポンジを 2018 年に報告している^[1]。③リチウムイオン電池以外への適用。本研究では、2030 年へ向けてのリチウムイオン電池の進化に向けて、電極を開発していったが、本来のロードマップであれば、ポストリチウムイオン電池へ展開している予定である。白鳥研究室では、ポストリチウムイオン電池として、空気電池や Fig. 7.3 に示すようなカソライト電池へのエレクトロスピンング CNF の適用を検討している。既に、カソライト電池への適用に関しては、2018 年に報告している^[2]。

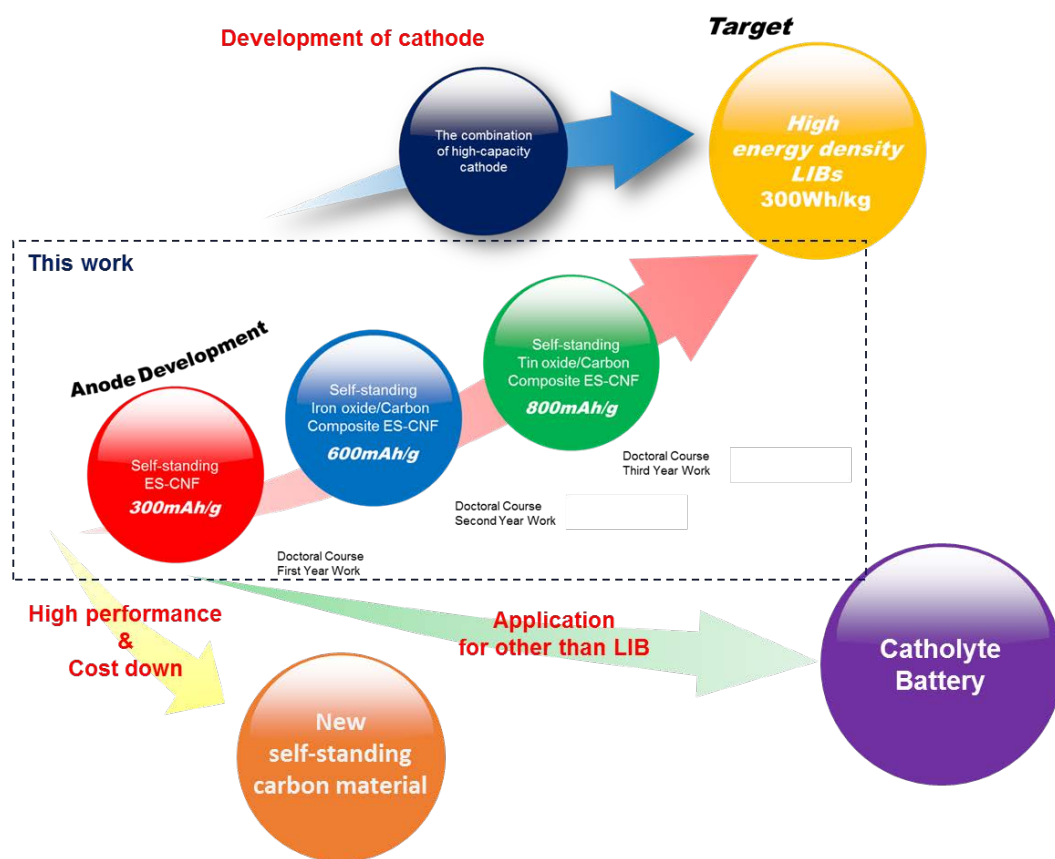


Fig. 7.1. Future prospects of the electrospinning for the battery in this study.

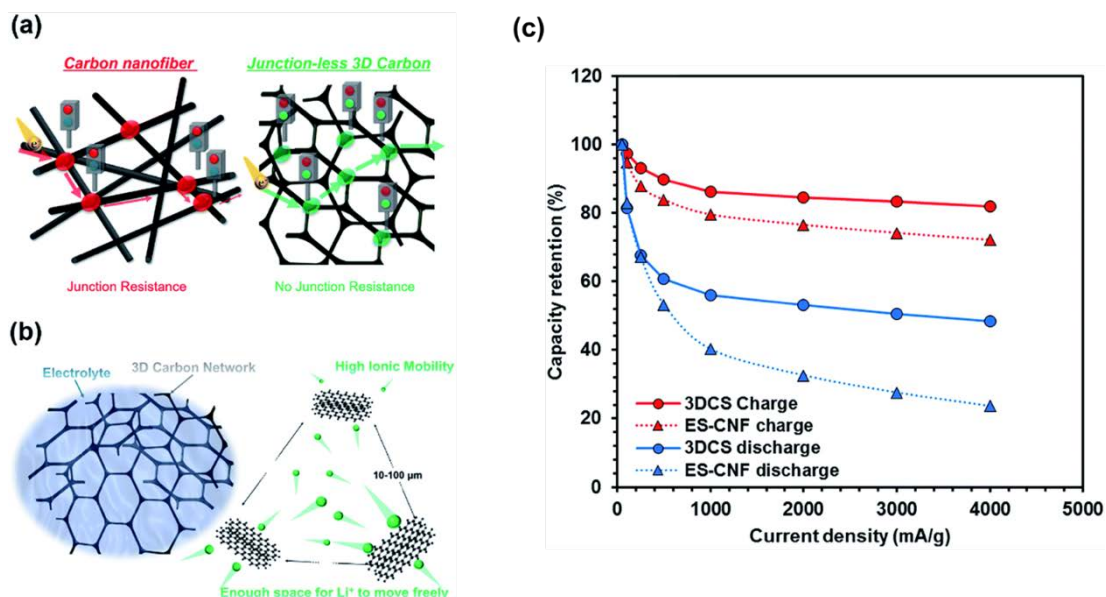
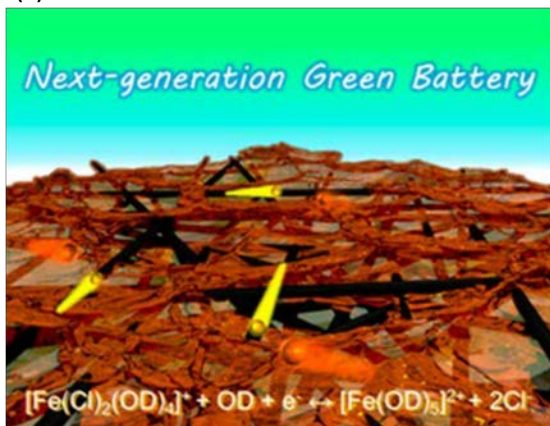


Fig. 7.2. Schematic of the high – (a) electrical conductivity and (b) ion conductivity carbon melamine sponge structure (c) Comparison of the discharge and charge rate capacity retention ratios of 3DCS and ES-CNF. Adapted with permission from ref 1. Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

(a)



(b)

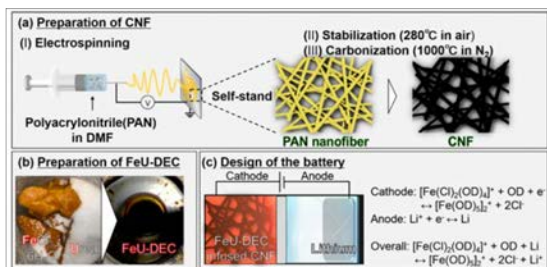


Fig. 7.3. (a) TOC of “Deep-Eutectic-Solvent-Infused Carbon Nanofiber Networks as High Power Density Green Battery Cathodes” (b) Experimental procedures. (a) Schematic models for preparing CNF including electrospinning of polyacrylonitrile in DMF (I) and two annealing steps (stabilization and carbonization) (II) and (III). (b) Photographs of the preparation of FeU-DEC by mixing FeCl₃·6H₂O and urea in a molar ratio of 2:1. The mixtures became a dark-brown liquid after stirring. (c) Schematic models of the design of a FeU-DEC-based battery with CNF. The battery was composed of FeU-DEC, CNF (cathode), LATP, lithium, and LiPF₆ in EC/DMC (anode). Adapted with permission from ref 2. Copyright 2018 American Chemical Society.

参考文献

- [1] J. Abe, Y. Kobayashi, K. Kawase, M. Tenjimbayashi, S. Shiratori, Facile synthesis of a high electrical and ion conductivity junction-less 3D carbon sponge electrode for self-standing lithium ion battery anode, *RSC Adv.* 8 (2018). doi:10.1039/c7ra12759f.
- [2] K. Kawase, J. Abe, M. Tenjimbayashi, Y. Kobayashi, K. Takahashi, S. Shiratori, Novel Deep-Eutectic-Solvent-Infused Carbon Nanofiber Networks as High Power Density Green Battery Cathodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* (2018). doi:10.1021/acsami.8b03099.

本研究に関連した発表

公刊論文

- (1) J. Abe, M. Tenjimbayashi, S. Shiratori, Electrospun nanofiber SLIPS exhibiting high total transparency and Scattering, RSC Adv. (2016). doi:10.1039/C6RA00276E.
- (2) J. Abe, K. Kawase, N. Tachikawa, Y. Katayama, S. Shiratori, Influence of carbonization temperature and press processing on the electrochemical characteristics of self-standing iron oxide/carbon composite electrospun nanofibers, RSC Adv. 7 (2017). doi:10.1039/c7ra05301k.
- (3) J. Abe, Y. Kobayashi, K. Kawase, M. Tenjimbayashi, S. Shiratori, Facile synthesis of a high electrical and ion conductivity junction-less 3D carbon sponge electrode for self-standing lithium ion battery anode, RSC Adv. 8 (2018). doi:10.1039/c7ra12759f.
- (4) J. Abe, K. Takahashi, K. Kawase, Y. Kobayashi, S. Shiratori, Self-Standing Carbon Nanofiber and SnO₂ Nanorod Composite as a High-Capacity and High-Rate-Capability Anode for Lithium-Ion Batteries, ACS Appl. Nano Mater. (2018)
- (5) Y. Kobayashi, J. Abe, K. Kawase, K. Takahashi, B.D. Vogt, S. Shiratori, Enhanced stability of smoothly electrodeposited amorphous Fe₂O₃ @electrospun carbon nanofibers as self-standing anodes for lithium ion batteries, New J. Chem. 42 (2018) 1867–1878. doi:10.1039/C7NJ03970K.
- (6) K. Kawase, J. Abe, M. Tenjimbayashi, Y. Kobayashi, K. Takahashi, S. Shiratori, Novel Deep-Eutectic-Solvent-Infused Carbon Nanofiber Networks as High Power Density Green Battery Cathodes, ACS Appl. Mater. Interfac. 10 (2018) 15742–15750 doi:10.1021/acsami.8b03099

学会発表

【国際会議】

(1) Jyunichiro Abe; Koki Kawase; Seimei Shiratori, “Electrochemical characteristics of the self-standing iron oxide/carbon composite electrospun nanofibers”, 253rd ACS National Meeting in San Francisco, California

【国内学会】

(1) Jyunichiro Abe, High Total Transparency and Scattering Nano-Fibrous-Gel-SLIPS Fabricated by Electrospinning Method, 25th Annual Meeting of MRS-J, Yokohama city, 2015. 12. 8-10.

謝辞

本研究を遂行するにあたり、6年と6ヶ月間を通じて熱心にご指導くださいました総合デザイン工学専攻マテリアルデザイン科学専修教授白鳥世明先生に御礼申し上げます。私が後期博士課程に入学した当初、白鳥研究室にはなかったリチウムイオン電池用のエレクトロスピニング不織布という未知の研究テーマに対して、研究の最初の頃から後輩の学生をつけて下さるなどの多大な配慮をして頂き、ありがとうございました。先生のこれらのご助力がなければ、ここまで研究を推進出来なかったように思います。また、今後の御活躍と、研究におけるご発展を心よりお祈り申し上げます。私も、研究室OBとして卒業後微力ながらお力添えさせていただければと思います。

同専攻教授片山靖先生、同専攻准教授緒明佑哉先生並びに、開放環境科学専攻環境エネルギー科学専修教授堀田篤先生には副査としてご助言を戴くとともに本論文の細部にわたりご指導を戴きました。ここに深謝の意を表します。実験装置を快く貸して頂いた同専攻教授片山靖先生、同専攻教授今井宏明先生、同専攻准教授緒明佑哉先生、同専攻教授藤原忍先生並びに装置の使用方法などを指導して頂いた各研究室の学生の皆様に深く感謝します。

白鳥研究室においてご指導いただいた多くの先輩方に厚く御礼申し上げます。また、研究においてさまざまな助言をいただき、そして共に学び、研究を重ねてきた同期や後輩のみんなに心より感謝いたします。また、共に研究を行い、多くの成果を残してくれた当研究室の天神林瑞樹君、川瀬滉貴君、小林勇太君、高橋圭佑君には、特に感謝いたします。彼らがいなければ、現在出ている多くの成果は出なかったと思います。特に、白鳥研究室電池班のみんなは、リチウムイオン電池という新規のテーマを、成果が出ていない時から一緒についてきて研究してくれたことに深く感謝しております。また、研究室の諸事に対するご指導や、研究生活において様々なアドバイスを頂いた(株)SNTの堀田芳生氏、藤本幸司氏、慶奎弘氏に深く感謝します。

最後に、この研究を行うにあたり、生活面で支えてくれた妻(由佳)、娘(文香)、両親、妹、妻の両親に心より感謝の意を表します。特に、妻と娘には、社会人ながら学問を行う貴重な機会を、両親には、慶應義塾大学に入学するに至る様々な教育の機会を与えて頂き、深く感謝します。今後は、与えて頂いた機会に報いるような行動が出来るように頑張りたいと思います。

また、本研究の一部は、2015-2017年度 KLL 後期博士課程研究助成金により遂行することができました。