

ナノメートルサイズ材料研究チーム活動報告

木下恭一¹、福中康博¹、岸本直樹²、曾根理嗣¹、高橋庸夫³、伊藤智徳⁴、夏井坂誠¹、若月孝夫¹、萩原理加⁵、本間敬之⁶、松岡俊文⁵、安田秀幸⁷、Caetano R. Miranda⁵、Michel Rosso⁸、Philippe Mandin⁸、Walther Schwarzacher⁹、D. R. Sadoway¹⁰、R. C. Alkire¹¹、高柳昌弘¹、依田眞一¹

¹宇宙航空研究開発機構、²物質・材料研究開発機構、³北海道大学、⁴三重大学、⁵京都大学、⁶早稲田大学、⁷大阪大学、⁸CNRS、⁹Univ. of Bristol、¹⁰MIT、¹¹UIUC

Report of nanometer size material science team activity

Kyoichi Kinoshita¹, Yasuhiro Fukunaka¹, Naoki Kishimoto², Yoshitsugu Sone¹, Yasuo Takahashi³, Tomonori Ito⁴, Makoto Natsuisaka¹, Takao Wakatsuki¹, Rika Hagiwara⁵, Takayuki Honma⁶, Toshifumi Matsuoka⁵, Hideyuki Yasuda⁷, Caetano R. Miranda⁵, Michel Rosso⁸, Philippe Mandin⁸, Walther Schwarzacher⁹, D. R. Sadoway¹⁰, R. C. Alkire¹¹, Masahiro Takayanagi¹, Shinichi Yoda¹

¹JAXA, ²NIMS, ³Hokkaido Univ., ⁴Mie Univ., ⁵Kyoto Univ., ⁶Waseda Univ., ⁷Osaka Univ., ⁸CNRS, ⁹Univ. of Bristol, ¹⁰MIT, ¹¹UIUC

E-Mail: kinoshita.kyoichi@jaxa.jp

Abstract: This year we started a new research team based on the study of nano meter size semiconductors. Targets of our study are extended to nano meter size metals in addition to nano meter size semiconductors. We applied to the announcement of opportunities of microgravity experiments on board the ISS “Kibo” in the latter period of the second utilization term. We carried out second parabolic flight experiments in collaboration with CNES on the influence of convection at the initial stage of electro-deposition of nano wires. We started collaboration with researchers in ESA in the topical team “Electrochemical nucleation and growth”.

Key words; Nanometer size, Materials, Processing, Structure, Microgravity

1. はじめに

研究対象をナノメートルサイズ材料に広め、電池における析出の問題点なども議論できるようにするために昨年までの「ナノメートルサイズ半導体微結晶研究チーム」を「ナノメートルサイズ材料研究チーム」に発展的に改組した。今年度は、ZnO ナノワイヤ電析に関して引き続き高品質化の研究を行うとともに、電析の初期過程を明らかにすることを目的に CNES と共同で航空機実験を行った。

また、「きぼう」船内実験室第 2 期利用後半期間の実験募集に「ナノ構造エネルギー変換デバイスの非平衡電気化学プロセッシング」で応募した。今年度はまた、ESA の Topical Team “Electrochemical Nucleation and Growth”に参加し、協力分担などの話し合いを始めた。

2. ZnO ナノワイヤの電析と電池負極付近での反応の類似性

我々の研究チームではこれまで電析による ZnO ナノワイヤ作製に取り組んできた。電析による ZnO ナノワイヤ析出は図 1 に示すようなメカニズムが考えられている。まず、陽極からイオンとなって電解液中に溶解出した Zn^{2+} は陰極に引き寄せられ、 OH^- と反応して $Zn(OH)_2$ が電極上に堆積する。次に、 $Zn(OH)_2$ が ZnO と H_2O に分解して ZnO が陰

極上に析出する。ナノワイヤの形成は、最初に堆積した ZnO が核となり、次々とその上に ZnO が成長することによる。

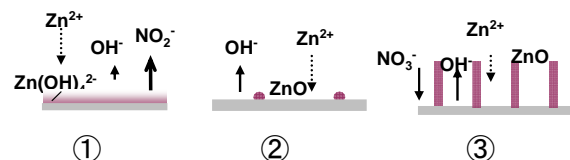


Fig. 1. Nanowire formation on a cathode in electro-deposition.

一方、金属リチウムを負極に用いたリチウム電池は、現在実用化されているリチウムイオン電池に比べ約 10 倍の大容量を有する優れた電池であるが、負極近傍では充電時に図 2 に示すような反応により金属リチウムがデンドライト状に析出する。充放電を繰り返すことによりデンドライトが伸長し、これが問題となり実用化を妨げている。デンドライト

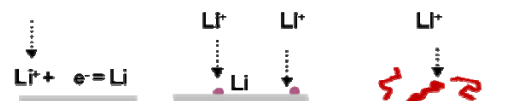


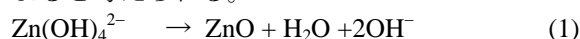
Fig.2 Li dendrite formation on a cathode in charge process of a battery.

析出は両極の短絡・活物質の脱落を引き起こし、電池寿命・充放電効率の低下、さらにはそれが正電極まで達してしまうと電解液への引火あるいは爆発を起こすためである。

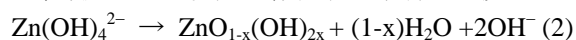
今年の研究チームの改組に当たっては、同じ電析反応を取り扱うことから、研究対象を広げることとした。

3. ZnO ナノワイヤの電析

これまで報告してきたが図3に示す電極構成において、上面陰極の方が下面陰極に比べ、高品質な ZnO ナノワイヤが生成でき、フォトルミネッセンスにおいて数倍の強度を示すとともに、酸素欠陥に起因すると思われるブロードなピークも現れなかった。上面陰極の場合 Zn^{2+} イオンや NO_3^- イオンは拡散による移動が支配的となり、 OH^- 基との反応も濃度勾配に応じて擾乱なく行われると思われる。その場合、ZnO の陰極上への析出は(1)式に示す反応によると考えられる。



一方、対流による擾乱が存在する場合その反応式は



のようになり、 OH^- 基が結晶中に取り込まれ、ZnO 結晶中に酸素欠陥が生成すると考えている。今年度は電顕による格子像観察により ZnO 高品質化のメカニズム解明に取り組んでいる。

4. 「きぼう」二期利用募集への応募

「きぼう」二期利用後半期間のテーマの募集があったので本研究チームから「ナノ構造エネルギー変換デバイスの非平衡電気化学プロセッシング」というテーマ名で、ZnO ナノワイヤ電析における結晶欠陥制御と結晶高品質化 および電池負極での dendrite 成長制御を対流のない微小重力環境を利用して実現することを目的として応募した。

5. 航空機利用実験

CNES – Ecole Polytechnique – 京大 – JAXA の協力体制により航空機 (エアバス) を使用した電析初期過程の微小重力実験を行った。実験実施日は平成 21 年 10 月 13 – 15 日、M. Rosso 教授が中心となって、Cu 電析の初期過程の観察および溶液の濃度分布と屈折率分布の測定が行われた。現在データ解析中である。今後 ZnO ナノワイヤ製造の初期過程研究にもつなげていきたい。

6. ESA Topical Team への参加

ZnO ナノワイヤの電析と電池負極での金属デン

ドライト成長は ESA の Topical Team “Electrochemical nucleation and growth”の取り組みと共通する点が多く、ESA の Topical Team へ参加して情報交換を図るとともに、将来的には共同でテーマ提案する方向で協力関係を深めていく。

7. まとめと今後の方針

ZnO ナノワイヤの電析においては高品質な ZnO ナノワイヤ生成メカニズムの研究を引き続き行った。研究対象を電池負極での dendrite 成長に拡張、ZnO 電析との共通点である電気化学的核生成と成長の研究に取り組むこととし、「きぼう」二期利用後半テーマ募集に「ナノ構造エネルギー変換デバイスの非平衡電気化学プロセッシング」で応募した。また、CNES との共同研究による航空機実験を実施するとともに ESA の Topical Team に参加して協力体制を築いていくこととした。今後ともいろいろな手段を通して本研究チームの目的である「電析に及ぼす溶液中の対流の影響解析と電析過程の制御」に取り組んでいきたい。

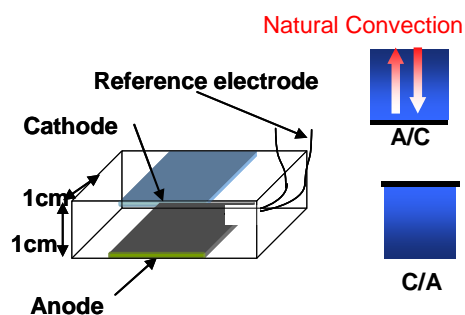


Fig. 3. Electrode configuration and convection in a solution.

参考文献

- 1) Hiroshi Osaki, Takao Wakatuki, Eishi Kusaka & Yasuhiro Fukunaka, “ELECTROCHEMICAL PROCESSING OF ZnO THIN FILMS”, Abstract number A1-1174P, ECS (2006)