総 説

泳動電着法を用いる炭素材料膜の作製と応用

宇井 幸一^{☆1}, 小浦 延幸^{☆2}^{☆1} 岩手大学大学院工学研究科フロンティア材料機能工学専攻, 〒020-8551 盛岡市上田 4-3-5.^{☆2} 東京理科大学理工学部工業化学科, 〒278-8510 野田市山崎 2641.

Fabrication and Application of Carbon Material Films by Electrophoretic Deposition Method

Koichi Ui^{☆1} and Nobuyuki Koura^{☆2}^{☆1} Frontier Materials and Function Engineering, Graduate School of Engineering, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8551, Japan.^{☆2} Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science & Technology, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda 278-8510, Japan.

Received October 15, 2007

SYNOPSIS

We have ever proposed to prepare the highly functional material films by using an electrophoretic deposition (EPD) method. In this review, we have utilized the EPD process to fabricate the binder-free carbon negative electrodes for lithium ion secondary batteries; these electrodes were fabricated without mixing a binder. Powdered active materials are usually used for the electrode of lithium ion secondary batteries. The binder is used to form it as an electrode but is not concerned in charge-discharge reaction directly. Therefore, if it is not used for the electrode fabrication, it leads to high energy density of a battery. Artificial graphite powders could be deposited on the anode substrate by the EPD method. Smooth and uniform deposit could be obtained. It was shown clearly that the binder-free artificial graphite film functioned as the negative electrode for lithium ion secondary batteries. In addition, a co-deposited film consisting of activated carbon and Ketjenblack powder particles was investigated as the electrode for capacitor cells. It was found that the co-deposited film fabricated by adding polyvinylidene difluoride as a binder to the EPD bath operated successfully as it. From these results, it is concluded that the EPD method can be applied as the carbon electrode fabrication process.

KEY WORDS

electrophoretic deposition, lithium ion secondary battery, carbon negative electrode, electric double layer capacitor, activated carbon

1 はじめに

電気泳動とは、分散媒中にコロイドや粒子(0.2~40 μm)が分散・懸濁された状態にあるとき、その溶媒中に2本の電極を差し込み、両極間に電圧を印加すると、帯電した粒子が電位勾配によって、粒子の帯電と反対の電位を有する電極へ向って移動する現象である。この現象は、鉱物資源として重要な粘土、石油、ならびに金属イオンなどを分離精製するための技術を研究していたソビエトの物理学者Reussによって、1807年に発見されたものである¹⁾。Reussは、U字管に粘土懸濁液を入れ、2つの電極を用いて直流を流すことで、カソード側の水位が上昇し、粘土粒子がアノードに泳動することにより、効率よく粘土粒子が分離することを示した。これが電気浸透現象と電気泳動現象を述べた初めての報告である。

この電気泳動現象を利用したコーティング方法を泳動電着

法という。例として、粒子が正に帯電し、陰極(カソード)に堆積する場合の原理をFig.1に示す。粒子の帯電(ゼータ電位)が10~50 mVの場合、水溶液系における粒子の移動度は、室温において $8.0 \times 10^{-5} \sim 3.9 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ なので、単一イオンの物質移動速度と同程度といえる。また、 10^{10} 個以上の原子から構成される粒子の周りに帯電している電荷は $10^4 \sim 10^5$ 個程度である例もあり、1原子の析出に1~6個の電荷移動を要するイオンからの電析に比べ、析出のための通電量として遙かに有利である。これらのことから、泳動電着法は電気めっきよりはるかに効率の良いコーティング方法といえる。

泳動電着法はコーティング技術として、次のような長所を有する。すなわち、①泳動電着に適用する粒子の段階で、膜の組成を決めておくことができること、②均一で密な粒子堆積層の形成が可能であること、③成膜速度が速く、また、厚

Fig.1 Principle of electrophoretic deposition method (The case of positive charging particle).

膜の作製が可能であること(例えば, 数10秒で数100 μ mの厚膜が得られる場合もある。), ④膜厚を印加電圧や電着時間で容易に制御できること, ⑤任意形状の基板上に成膜が可能であること, ⑥工程数が少なく, 装置が簡便であること, ⑦非水系分散媒(有機溶媒)を用いれば, 数100Vといった高電圧を印可する場合でも電流値が極めて小さく, 省電力性に優れていること, ⑧水系分散媒を使用することで, 環境低負荷型製造プロセスを確立できることなどが挙げられる。一方, 短所としては, ①基板が電子伝導性を有する必要のあること, ②電着中に基板近傍から気体の発生が起こることがあり, 成膜を妨げる場合があること, ③堆積した膜の強度に課題が残ることなどが挙げられる。よって, これらの短所を克服するような工夫が必要である。

2 泳動電着機構

泳動電着法は, 水系または非水系溶媒中に粉体を分散させた電着浴(懸濁液)中に, 一対の電極を挿入し, 外部より電気的作用(電圧)を加えることで, 電着浴中に電位勾配を発生させ, 粒子の帯電と反対の電位を有する電極表面に粒子を移動(電気泳動)させて, 堆積させる手法である。すなわち, 電着浴中で粒子表面が正に帯電していればカソードに, また, 負に帯電していればアノードに堆積する(Fig.2)。泳動電着のプロセスは, 主に次の3つからなる。①電着浴中の粒子の帯電, ②電気的作用による帯電粒子の電気泳動, ③電極表面への粒子の堆積・凝集である。そこで, 各々のプロセスのポイントについて述べる。

まず, 粒子の帯電は, 一般的に次のいずれかが主な要因になる場合が多いと考えられる。(i)粒子表面にプロトン, 水酸化物イオンなどの電位決定イオンが存在する場合, あるいはこれらのイオンを粒子表面に吸着させる場合(金属酸化物の他, チッ化物, 炭化物, ケイ化物など), (ii)粒子表面および

Fig.2 Ideal potential slope of electrophoretic deposition and electrophoresis of charging particle. V_{DC} , V_{DA} : Cathode and anode deposited potential, I : Current, R_s : Resistivity of solution.

浴中に電位決定イオンがなく, 外部からイオン性の界面活性剤などを添加し, その界面活性剤などが粒子表面に吸着することにより帯電する場合(チッ化ホウ素, PTFE, フッ化カーボン, 有機物など)である。

そこで, 粒子表面に電荷をもたせる例として, 研究報告が最も多い酸化物粒子について紹介する。分散媒としては水系, アルコール系, ケトン系など, 各々の粒子に最適なものが使用されているが, 本稿では, 分散媒として極性を有する非水系溶媒のアセトンを用いて, これに少量の水とヨウ素を添加した浴に, 酸化物粒子を分散させた例について述べる。アセトンには, ある一定の割合のエノール体が含まれている(ケト-エノール互変異性)。このアセトンに少量の水とヨウ素を添加すると, それらの触媒作用によって, ある程度ケト-エノール互変異性が促進され(式(1)), この溶液中のエノール体とヨウ素が反応し, プロトンを生じる(式(2))^{2,3)}。式(2)の反応によりエノール体が消費されるので, 式(1)の平衡がアセトンのエノール化を促進する右にシフトし, さらにヨウ素と反応して, プロトンの生成を促進する。これらのイオンの生成により, 浴の導電率は上昇し, ヨウ素添加量に依存したある一定値に達する³⁾。

この状態の浴中に酸化物粒子を添加すると, Fig.1に示すようにプロトンが粒子表面に吸着して, 粒子が正の電荷を帯びると考えられる⁴⁾。

次に, 2つの電極間に電圧を印加することによって, 電着浴の沖合いで物質移動に必要な電位勾配をもつことになり,

電着浴中で帯電した粒子が、この電位勾配によって電気泳動を始める⁵⁾。このとき、粒子/溶液界面の電気二重層では、外部 Helmholtz 面の溶液は少なくとも粒子に固定され、その外部の Gouy-Chapmann 層のどこかに流動の起こり始める界面(滑り面)を生じる。沖合いでの溶液電位を基準としたときのこの滑り面の電位をゼータ電位という。この分散媒に与えられた電場を駆動力とする粒子の電気泳動速度 v (m s^{-1}) は、Helmholtz-Smoluchowski の式で表わされる(式(3))⁶⁾。

$$v = \varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta E / \eta \quad (3)$$

ここで、 ε_r は溶媒の比誘電率(-)、 ε_0 は真空の誘電率(F m^{-1})、 ζ は粒子の界面動電位(ゼータ電位)(V)、 E は印加電圧(V m^{-1})、 η は溶媒の粘性率($\text{Pa} \cdot \text{s}$)である。したがって、ゼータ電位の値が小さかったり、この電位勾配が不十分な場合、荷電粒子が電気泳動しなくなる、あるいは十分な電気泳動速度が得られなくなる等の理由により、密着性の悪い膜が形成されることになる。このことから、成膜には電解質濃度の調節などによるゼータ電位の制御や、電場の制御によって、電気泳動速度をコントロールすることが重要な因子となってくる。

また、泳動電着量について、電着を行なう電極の表面積を S (m^2)、電着量を m (g) とすると、単位表面積当たりの電着量 m/S (g m^{-2}) は、次式によって表わされる。

$$m/S = \alpha C v t \quad (4)$$

ここで、 α は電極表面における凝析係数(-)、 C は電着浴中の粒子濃度(g m^{-3})、 t は電着時間(s)である。したがって、電着量は式(3)、(4)より、次式によって表される。

$$m/S = \alpha C t \varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta E / \eta \quad (5)$$

実際に、印加電場あるいは電着時間に対する電着量の関係は、式(5)の関係に近くなることが多い。実際の場合、粒子の材質、形態や粒度分布、分散媒や添加剤の種類など、電着条件に影響を及ぼす様々な因子が考えられるが、帯電が電位決定イオンの吸着に起因するものであれば、電極反応の本質は同じであり、その反応機構はFig.3のように、帯電した粒子が電着膜上に衝突すると、粒子に吸着したプロトンが電着膜の粒子間を拡散し、電極基板上で H_2 発生 of 電極反応を起こすものと考えられている⁴⁾。

3 泳動電着法を用いた炭素材料膜の作製

以上のような特徴を有するため、酸化物、ガラス、蛍光体、金属化合物、高分子など、数多くの材料の成膜について研究されてきた。しかし、炭素材料についての報告例は少なく、カーボンブラック⁷⁾、フラーレンのクラスター⁸⁾もしくは誘導体⁹⁾、カーボンナノチューブ^{10,11)}などの成膜に関するくらいである。一方で、プロセスの改善としては、従来の電気的作用(電場)に加え、磁場^{12,13)}などの外部場を組み込んで、粒子の堆積状態をより精密にコントロールしようとする研究や、ゾルゲル法と泳動電着法を組み合わせたゾルゲル電気泳動

Fig.3 Schematic model for the deposition mechanism of the oxide particles charged by adsorbed H^+ .

電着法^{14,15)}も提案されている。

そこで本稿では、「電気化学エネルギー変換・貯蔵デバイス用炭素電極の製造プロセスへの泳動電着法の適用」と題して、我々の研究成果を中心に紹介させていただく。

4 電気化学エネルギー変換・貯蔵デバイス用炭素電極の製造プロセスへの泳動電着法の適用

これまで金村・濱上らのグループより、泳動電着法を用いたリチウムイオン二次電池用電極の製造方法とその電極特性が報告されている¹⁶⁻¹⁹⁾。リチウムイオン二次電池用正極として、活物質 LiCoO_2 、導電剤ケッチェンブラック、バインダー(結着剤)ポリテトラフルオロエチレンを共析させて正極を作製し、塗布法で作製した電極よりも良好な特性を示すことが報告されている。

一方、これまで我々は泳動電着法を用いて、酸化物超伝導体^{3,4,6)}、ゼオライト²⁰⁾、強誘電体²¹⁾などの成膜に取り組んできたが、いずれもバインダーを用いる必要はなかった。リチウムイオン二次電池用負極には多様な炭素材料が用いられており、これを成形して電極にするために、種々のバインダーが使用されている。その一般的な作製方法としては、まずバインダーとなるポリフッ化ビニリデン(PVdF)などを有機溶剤(N-メチルピロリドン、NMP)などに溶解し、それに粉末状の炭素材料を混合し、所定の粘度に調整したペーストを調製する。コーティング機などを用いて、これを金属集電体(銅箔)上に塗布し、乾燥によって溶媒を揮発させ、プレス成形する方法である²²⁾。バインダーの主な役割は、①活物質粉末のペースト化、②活物質粒子と集電体の接着、③活物質粒子同士の結着などに大別される。しかし、バインダーは電極反応に直接関与しないので、これを減らすか、もしくは使用しなければ、電池のさらなる高エネルギー密度化に効果をもたらすと考えられる。リチウムイオン二次電池用負極の製造プロセスとしての比較をFig.4に示す。通常の塗布法(a)が4つの工程からなるのに対して、泳動電着法(b)を利用すれば、乾燥

Fig.4 Comparison of manufacturing processes in negative electrode for lithium ion secondary battery.
(a) application (conventional process), (b) electrophoretic deposition.

工程とプレス工程を省略できる可能性があるので、最少2工程で電極を作製でき、低コストプロセス化を考慮しても魅力的である。また、泳動電着法では、1回の電着で集電体の両面に成膜可能という長所も有する。

本稿では、非水系溶媒にアセトニトリルを用いた例を紹介する。アセトニトリル中では黒鉛粒子のゼータ電位は負の値を示す。この負への帯電は、黒鉛粒子の表面に存在する表面官能基(−COOHなど)からのプロトンの脱離によるものと考えられる。そこで、分散媒としてアセトニトリルを用い、人造黒鉛粉末KS-6(粒子径 $6\mu\text{m}$ 以下のものが90%以上)の電着を試みたところ、アノードへの電着が可能であった。しかし、リチウムイオン二次電池の黒鉛負極では、その表面で起こるSolid Electrolyte Interface (SEI)の形成及びガス発生が、初期不可逆容量の最大の原因となる。ゆえに、真の表面積が小さい、すなわち、粒子径の大きい黒鉛粉末が用いられている²³⁻²⁵⁾。そこで、KS-6と比べ、より粒子径の大きいKS-25(粒子径 $25\mu\text{m}$ 以下のものが90%以上)を電着させることを試みた。しかし、アセトニトリル中でのKS-25は分散性が悪く、多くの粒子が沈降してしまい、電着が困難であった。

黒鉛粒子の分散性を向上させるためには、負への帯電を強めればよい。そこで、表面官能基からより多くのプロトンを脱離させることを狙い、アセトニトリルへ塩基性有機化合物の添加を検討した。塩基性有機化合物としてトリエチルアミン(TEA, pK_a : 18.7)²⁶⁾を選択し、アセトニトリルに添加したところ、KS-25の分散性は向上した(Fig.5)。また、TEAの添加が黒鉛粒子の分散性と泳動速度に及ぼす影響を調べるため、ゼータ電位を測定したところ、TEA添加浴中でのゼータ電位はさらに負へシフトし、泳動速度は速くなることが分かった。実際に、TEA添加浴を用いて泳動電着を行うと、アノード電着は可能であった。TEA添加浴および無添加浴の印加電圧と電着量の関係をFig.6に示す²⁷⁾。TEA無添加浴では、印加電

Fig.5 Dispersion state of artificial graphite particle (KS-25) in acetonitrile bath (a) without or (b) with triethylamine ($7.12 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

圧に関わらず電着量が 1.0 mg cm^{-2} 以下なのに対し、TEA添加浴では、印加電圧の増加と共に電着量も増加している。また、TEA添加浴における電着時間と電着量の関係を見ても、電着時間の増加と共に電着量が増加している(Fig.7)²⁷⁾。このように、アセトニトリルを分散媒とした浴に、TEAのような塩基性有機化合物を加えると、粒子径の大きな黒鉛粒子の泳動電着も可能となり、電着時の印加電圧または電着時間を変化させることで、任意の電着量の膜が得られる。

バインダーフリー人造黒鉛(KS-25)膜の接写像(a: 圧延銅箔上, b: 銀線上)をFig.8に示す²⁷⁾。この膜は基材(浴浸漬部)全体を均一に覆うものであることが分かる(Fig.8(a))。さらに、Fig.8(b)から、この電着膜は様々な形状の基材に均一に形成できることも分かる。続いて、バインダーフリー人造黒鉛膜のSEM像をFig.9に示す²⁷⁾。アセトニトリル単独浴からの電着膜(Fig.9(b))より、KS-25を分散したTEA添加浴から電着

Fig.6 Relationship between deposition voltage and amount of deposit of artificial graphite particle (KS-25) from acetonitrile bath with (●) or without (△) of TEA. TEA added: $7.12 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, bath temperature: 25°C , deposition time: 20 s.

Fig.7 Relationship between deposition time and amount of deposit of artificial graphite particle (KS-25) from acetonitrile bath containing $7.12 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ TEA. Bath temperature: 25°C , deposition voltage: 300 V.

膜(Fig.9 (a))の方が, より大きな粒子径の黒鉛粒子が電着されたことが分かる. さらに, 各種バインダーフリー炭素材料膜のSEM像をFig.10に示す²⁸⁾. このように, TEA添加浴を用いることにより, (a)天然黒鉛(LF-18A), (b)ソフトカーボン(FM14), (c)ハードカーボン(カーボトロンP)のいずれも, 粒子径 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度の粒子からなる電着膜の作製が可能である.

次に, バインダーフリー人工黒鉛(KS-25) (電着量: 4.53 mg cm^{-2})の電極特性の評価として, 充放電作動試験を行った. 充放電電流密度 0.14 mA cm^{-2} (0.1 C相当, Cは放電率)における

Fig.8 Photographs of artificial graphite particle (KS-25) deposited film. (a) foil substrate, (b) Ag wire substrate.

Fig.9 Surface morphologies of the artificial graphite particle deposited film. (a) deposit film obtained in the electrophoretic deposition from 5.0 g l^{-1} KS-25 + $7.12 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ TEA acetonitrile bath, (b) deposit film obtained in the electrophoretic deposition from 5.0 g l^{-1} KS-6 acetonitrile bath.

Fig.10 SEM photographs of binder-free carbon films. (a) natural graphite (LF-18A, deposition voltage 350 V), (b) soft carbon (FM-14, deposition voltage 550 V), (c) hard carbon (carbotron P, deposition voltage 500 V).

1サイクル目の充放電曲線をFig.11に示す²⁷⁾。1サイクル目の充電(Fig.11 (a), 人造黒鉛への Li^+ イオン挿入反応に相当するカソード分極)曲線は、0.3～2.0 V (vs. Li^+/Li) 付近の電位を示しており、 Li^+ イオンのインターカレーション以外の反応が起きていることが分かる。このため、充電容量は理論容量 (372 mAh g^{-1}) を超え、約 430 mAh g^{-1} を示している。これは、電解液の還元反応が黒鉛粒子の表面で起こり、SEIが形成するためと考えられる²³⁾。また、放電(Fig.11 (b), 人造黒鉛からの Li^+ イオン脱離反応に相当するアノード分極)曲線は、0.1

Fig.11 Charge-discharge curves of the electrophoretically fabricated artificial graphite (KS-25) electrode in the constant current charging-discharging cycle test at 0.14 mA cm^{-2} (0.1C). Electrolyte: $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$ (50:50vol%), (a) Charge, (b) discharge.

Fig.12 Cycle performance of electrophoretically fabricated artificial graphite (KS-25) electrode at 0.14 mA cm^{-2} (0.1C). □: Charge capacity, △: Discharge capacity, ○: Charge-Discharge efficiency, ●: Charge-Discharge efficiency (KS-6).

～0.3 V (vs. Li^+/Li) 付近に、 Li^+ イオンの脱離反応に基づく3つの電位平坦部が観察されており、従来の塗布法により黒鉛粉末とバインダーを用いて作製された黒鉛負極と同様である。ゆえに、 Li^+ イオンの挿入・脱離反応が順調に起きていることが確認された。次に、Fig.11で示した充放電試験により得られたサイクル特性をFig.12に示す²⁷⁾。1サイクル目の充放電効率(Fig.12(○))は70%を超えるものであり、KS-6を分散させたアセトニトリル浴から得られた負極(Fig.12(●))に比べ、

初期における充放電効率の高いことが分かる。また、充放電容量の値が安定した6サイクル以降では、充・放電容量ともに約 310 mAh g^{-1} 、充放電効率は約95%を示す。本条件で作製した黒鉛負極は、サイクルの途中で膜の剥離や粒子の脱落は見られなかったことから、充放電にともなう粒子の膨張・収縮に耐えうることも確認されている。これらの結果から、アセトニトリルに塩基性有機化合物を添加した浴を用いることで、粒子径の大きな黒鉛粒子の分散と泳動電着が可能となり、より優れた性能を持つリチウムイオン二次電池用黒鉛負極が作製されることが示された。

これらの知見をもとにして、電気二重層キャパシタ(キャパシタ電池)用電極の作製も試みた²⁹⁾。活物質として水蒸気賦活活性炭粉末(AC, $d_{50}=12.5\sim17.5\mu\text{m}$, 比表面積 $\geq 2100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)、導電剤としてケッチェンブラック粉末(KB, 一次粒子径 $\approx 40 \text{ nm}$)を使用した。電着浴に用いる分散媒として、種々の有機溶媒を検討した結果、アセトニトリルを用いた場合、両方の粉末の分散状態が良好であった。そこで、アセトニトリル中での各粒子の帯電状態を調べるため、ゼータ電位及び移動度を測定した。AC粒子のゼータ電位と移動度は -85 mV , $-7.9 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, KB粒子のゼータ電位と移動度は -61 mV , $-5.6 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を示した。アセトニトリル中にお

るAC粒子とKB粒子はともに負に帯電し、その移動度はほぼ同じであることが分かった。ゆえに、アノードへの電着を試みたところ、ACとKBの共析膜の作製は可能であった。しかし、得られた共析膜の機械的強度が不足しているという問題点があった。そこで、バインダーとしてPVdFを電着浴に添加し、電着を試みたところ、アノード側への成膜が可能であった。さらに、共析膜の機械的強度は向上して、電解液に含浸させても共析膜の剥離は認められなかった。

電着膜の表面状態を比較するため、(a) ACのみの電着膜(印加電圧 600 V)、(b) ACとKBの共析膜(印加電圧 120 V)、(c) AC, KB, およびPVdFの共析膜(印加電圧 120 V)のSEM像をFig.13に示す²⁹⁾。Fig.13(a)に示す膜は比較的大きなAC粒子と小さなAC粒子が電着されている。Fig.13(b)に示す共析膜は、ACのみの電着膜と比較し、KB粒子と考えられるさらに細かい粒子が共析している。Fig.13(c)に示す共析膜は、Fig.13(a)と(b)と比較し、より大きな粒子が電着されていることが分かる。このことは、電着浴にPVdFを添加することにより、比較的大きな粒子の電着性が向上することを示唆している。Fig.13(c)に示す共析膜(電着量 5.99 mg cm^{-2})の充放電特性をFig.14に示す²⁹⁾。放電曲線の傾きから算出された比容量は 23.5 Fg^{-1} (共析膜全体の質量)を示した。この値は、市販のキャパシ

Fig.13 SEM images of the steam-activated carbon (AC) film. Deposition time: 60 s. Concentration of AC powder in the bath: (a) 3.0 g l^{-1} , (b) 2.7 g l^{-1} , (c) 2.1 g l^{-1} , concentration of KB powder in the bath: (b) and (c) 0.3 g l^{-1} , concentration of PVdF in the bath: (c) 0.6 g l^{-1} .

Fig.14 Charge-discharge curves of the co-deposited film electrode prepared by the EPD method at 25°C (amount of deposit: 5.99 mg cm^{-2}). Current density: 0.2 A g^{-1} .

タ電池に用いられているシート電極の容量 (24.7 F g^{-1} (シート電極全体の質量)) にほぼ匹敵する値である。以上の結果、泳動電着法で作製した共析膜は、キャパシタ電池用電極として十分作動することが明らかとなった。

5 おわりに

以上のように、泳動電着法を用いた炭素材料膜の作製は可能であり、リチウムイオン二次電池用黒鉛負極とキャパシタ電池用電極として作動することが示された。また、泳動電着法は高機能性材料膜を作製できるだけでなく、低コストで低環境負荷な製造プロセス技術としての可能性も秘めている。そのため、製造プロセス技術としての導入が進めば、産業界における低コスト化・省エネルギー化に貢献できるものと期待している。

謝 辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金 (若手研究 (B), 課題番号 15750158) の助成によったことを付記し、謝意を表します。

文 献

- 1) F.F.Reuss: "Sur un Nouvel Effet de l'électricité Galvanique", Mem. Soc. Imp. Natur. Moscou, **2**(1809)327-337.
- 2) Y.Tokuoka, T.Kishi and T.Nagai: "Electrophoretic Deposition of Nickel Ferrite Particles Dispersed in Acetone", Denki Kagaku (Electrochemistry), **42**(1974)80-84.
- 3) N.Koura and Y.Mikuriya: "Superconducting Oxides Coating on Ceramics", J. Surf. Finish. Soc., Jpn., **40**(1989)819-824.
- 4) N.Koura, T.Tsukamoto, H.Shoji and T.Hotta: "Preparation of Various Oxide Films by the Electrophoretic Deposition Method-A Study of the Mechanism", Jpn. J. Appl. Phys., **34**(1995)1643-1647.
- 5) J.Mizuguchi, K.Sumii and T.Muchi: "A Highly Stable Nonaqueous Suspension for the Electrophoretic Deposition of Powdered Substances", J. Electrochem. Soc., **130**(1983)1819-1825.
- 6) H.Negishi, N.Koura, Y.Idemoto and M.Ishikawa: "Preparation of Tl-2223 Superconducting Coating by Electrophoretic Deposition Method", Jpn. J. Appl. Phys., **35**(1996)4302-4306.
- 7) F.Beck and H.Guder: "Electrodeposition of Paint in Carbon Black Filled Systems", J. Electrochem. Soc., **134**(1987)2416-2424.
- 8) P.V.Kamat, S.Barazzouk, K.G.Thomas and S.Hotchandani: "Electrodeposition of C_{60} Cluster Aggregates on Nanostructured SnO_2 Films for Enhanced Photocurrent Generation", J. Phys. Chem. B, **104**(2000)4014-4017.
- 9) H.Hotta, S.Kang, T.Umeyama, Y.Matano, K.Yoshida, S.Isoda and H.Imahori: "Effects of Fullerene Substituents on Structure and Photoelectrochemical Properties of Fullerene Nanoclusters

- Electrophoretically Deposited on Nanostructured SnO_2 Electrodes", J. Phys. Chem. B, **109**(2005)5700-5706.
- 10) W.B.Choi, Y.W.Jin, H.Y.Kim, S.J.Lee, M.J.Yun, J.H.Kang, Y.S.Choi, N.S.Park, N.S.Lee and J.M.Kim: "Electrophoresis Deposition of Carbon Nanotubes for Triode-type Field Emission Display", Appl. Phys. Lett., **78**(2001)1547-1549.
- 11) C.Du, D.Heldbrant and N.Pan: "Preparation and Preliminary Property Study of Carbon Nanotubes Films by Electrophoretic Deposition", Mater. Lett., **57**(2002)434-438.
- 12) T.Suzuki, T.Uchikoshi and Y.Sakka: "Control of Texture in Feeble Magnetic Ceramics by Using Colloidal Processing and a High Magnetic Field", The 2nd Meeting on Tensorial Processing for Ceramics Using External Field, Abstr., T.Uchikoshi ed., Tokyo, Tokyo Metropolitan University, (2003)21-22.
- 13) T.Uchikoshi, T.Suzuki, H.Okuyama and Y.Sakka: "Texture Control of Ceramic Bodies by the Electrophoretic Deposition in a Strong Magnetic Field", The 2nd Meeting on Tensorial Processing for Ceramics Using External Field, Abstr., T.Uchikoshi ed., Tokyo, Tokyo Metropolitan University, (2003)23-24.
- 14) T.Kurosaki, A.Nakagawa, S.Iimura, S.Yoshihara and T.Shirakashi: "Photocatalytic Properties of Titanium Oxide Coating Prepared by Electrophoretic Sol-Gel Deposition", Electrochemistry, **70**(2002)860-862.
- 15) S.J.Limmer, S.Seraji, Y.Wu, T.P.Chou, C.Nguyen and G.Z.Cao: "Template-Based Growth of Various Oxide Nanorods by Sol-Gel Electrophoresis", Adv. Funct. Mater., **12**(2002)59-64.
- 16) K.Kanamura, A.Goto, J.Hamagami and T.Umegaki: "Electrophoretic Fabrication of Positive Electrodes for Rechargeable Lithium Batteries", Electrochem. Solid-State Lett., **3**(2000)259-262.
- 17) K.Kanamura, A.Goto, Y.H.Rho and T.Umegaki: "Electrophoretic Fabrication of LiCoO_2 Positive Electrodes for Rechargeable Lithium Batteries", J. Power Source, **97-98**(2001)294-297.
- 18) J.Hamagami, K.Kanamura and T.Umegaki: "Fabrication of Electrodes for Rechargeable Lithium Batteries by Using Electrophoretic Deposition Process", Materials Integration, **13**(2000)63-68.
- 19) J.Hamagami and K.Kanamura: "Innovation of Material Processing by Using Electrophoretic Deposition Method", J. Soc. Powder Technol. Jpn., **39**(2002)587-594.
- 20) Y.Takayama, N.Koura, Y.Idemoto, H.Yanagishita, T.Nakane, M.Kawamura and N.Tanabe: "Preparation of Zeolite Films Using Electrophoretic Deposition Method", J. Ceram. Soc. Jpn., **107**(1999)437-441.
- 21) Y.Idemoto, S.Yoshida, K.Ui and N.Koura: "Preparation of Pb-Zr-Ti-Nb-Si-O Ferroelectric Thick Film by Electrophoretic

- Deposition", *Electrochemistry*, **74**(2006)883-889.
- 22) M.Yoshio and A.Kozawa: "Lithium-ion Secondary Battery -Material and Application-", The Nikkan Kogyo Shimbun, Ltd., (1996)153-156.
- 23) R.Fong, U.V.Sacken and J.R.Dahn: "Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells", *J. Electrochem. Soc.*, **137**(1990)2009-2013.
- 24) K.Suzuki, T.Hamada and T.Sugiura: "Effect of Graphite Surface Structure on Initial Irreversible Reaction in Graphite Anodes", *J. Electrochem. Soc.*, **146**(1999)890-897.
- 25) K.Zaghib, G.Nadeau and K.Kinoshita: "Effect of Graphite Particle Size on Irreversible Capacity Loss", *J. Electrochem. Soc.*, **147**(2000)2110-2115.
- 26) K.Izutsu: "Hisuiyouekinodenkikagaku", Baifukan Co., Ltd., (1995).
- 27) N.Koura, S.Funo, H.Tsuiki, Y.Idemoto, K.Ui and F.Matsumoto: "Fabrication of Carbon Anode for Li-ion Secondary Batteries Prepared by Electrophoretic Deposition Method", *J. Surf. Finish. Soc., Jpn.*, **53**(2002)683-687.
- 28) K.Ui, T.Minami, K.Ishikawa, Y.Idemoto and N.Koura: "Development of Nonflammable Lithium Secondary Battery with Ambient-Temperature Molten Salt Electrolyte: Performance of binder-free carbon-negative electrode", *J. Power Sources*, **146**(1-2)(2005)698-702.
- 29) K.Ui, K.Okura, N.Koura, S.Tsumeda and K.Tamamitsu: "Fabrication of Electrode for Capacitor Cell Prepared by Electrophoretic Deposition Method", *Electrochemistry*, **75**(2007)576-578.