様　式　Ｃ－４１

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　３ 年　 ６ 月　 ７ 日現在

機関番号：１１３０１
研究種目：奨励研究
研究期間：2020～2020
課題番号：２０Ｈ００９４９

研究課題名　　３Ｄプリンターを使用した全固体型マイクロ電池の開発

研究代表者
雁部　祥行（Gambe, Yoshiyuki）

東北大学・多元物質科学研究所・技術一般職員

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　480,000円

研究成果の概要：本研究課題では、3Dプリント技術を使用した疑似固体型リチウムイオン電池の作製、電池動作の実証を目的とした。電解質として2019年度より開発を進めているリチウムイオン伝導性インク材料を、正極・負極は既存研究の機能性インク材料を使用し、3Dプリンターにより直径5 ㎜、厚さ約0.5 ㎜形状の疑似固体電池を作製した。定電流充放電測定の結果、100サイクル後の容量維持率が84.6%を示しており、3Dプリンターにより作製したリチウムイオン電池が100サイクルの繰り返し動作をすることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義
本研究で開発した電解質インク材料は、室温での三次元造形、紫外線照射による固体化を可能とするため、今まで困難であった熱分解性のあるソフトマテリアルへのダイレクトプリント応用が期待される。また、近年研究開発が進められているウェアラブルデバイスやフレキシブルデバイスなどの限られたスペースに搭載可能な小型蓄電デバイスへ展開できると期待される。

研究分野：材料科学

キーワード：3Dプリンティング　ダイレクトインクライティング　全固体リチウムイオン電池　電解質インク材料
紫外線硬化樹脂　イオン液体　酸化物ナノ粒子

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

１．研究の目的

近年、3D プリント技術をリチウムイオン二次電池等の蓄電デバイスへ応用し、正極・負極用機能性インクをプリントすることで三次元構造を有するマイクロ電池を造形する研究が進められている。電解質に関する 3D プリント技術に関しては熱溶解積層方式が報告されているが、熱分解性のある材料への適用が困難である課題があった。

本研究では、2019 年度より開発を進めている室温で 3D プリント可能なリチウムイオン伝導性インク材料の実用可能性を評価するため、3D プリンターによる積層造形後のイオン導電率測定を行った。また、リチウムイオン電池を構成する正極、電解質、負極の全ての材料を 3D プリンターにより造形、疑似固体リチウムイオン二次電池の作製を行い、定電流充放電試験による電池の動作実証を行った。

２．研究成果

（１）3D プリンターによる疑似固体電解質の作製とイオン伝導性評価

リチウムイオン伝導性イオン液体として、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド(EMI-TFSI)にリチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド(LiTFSI)が 1M となるよう混合し作製した 1M LiTFSI/EMI-TFSI を選択した。紫外線硬化樹脂はモノマーとしてメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、架橋剤としてエチレングリコールジメタクリラート、重合開始剤として 2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンが重量比で 94：3：3 となるよう混合、調製を行った。1M LiTFSI/EMI-TFSI と紫外線硬化樹脂が重量比で 90：10 となるよう調製した混合溶液に対して、支持体であるヒュームドシリカナノ粒子（粒径 7 nm、比表面積 390 $m^2\ g^{-1}$）が 7 wt%となるよう混合し、自転公転ミキサーにより撹拌 15 分、脱泡 3 分を行い、電解質インク材料を作製した。

図 1(a)に 3D プリンターによる電解質インク材料の吐出実験の写真を示す。エアパルス式ディスペンサー（ML-808GX、武蔵エンジニアリング）を使用し、圧縮アルゴン 200 kPa にて φ200 μm の 3D プリンターノズルから吐出実験を行った。3D プリンターはアルゴン雰囲気下グローブボックスに設置し、XYZ ステージの制御は CNC 制御ソフトウエア（grbl 1.1）を使用した。吐出後、紫外線を 2 分照射することで電解質インクの固体化を行った。φ5 mm、厚さ約 200 μm サイズの円筒型サンプルをプリントし、紫外線照射により固体化した疑似固体電解質の写真を図 1(b)に示す。紫外線照射後はその形状を維持しており、イオン導電率測定の結果より導電率は 2.9×10^{-3} S cm^{-1} と固体化後も高いリチウムイオン伝導特性を持つことが分かった。今回作製した電解質インクが積層造形後もそのイオン導電率を維持しているか検討するため、1 層から 5 層の φ5 mm 円筒型の電解質膜をプリントし、紫外線照射により固体化したサンプルのイオン導電率測定を行った(図 1(c))。電解質膜をステンレス集電体で挟み、交流インピーダンス法によりイオン導電率測定を行った。各 3 サンプルずつ測定を行い、その平均値をプロットし標準偏差をエラーバーで示した。規格化したペレット状サンプル（φ5 mm、厚さ 500 μm）のイオン導電率を点線で示しており、これと比較しても 1～5 層積層させたプリント電解質においてイオン導電率の低下はほぼなく、高いイオン導電率を維持することが分かった。今回は幅約 240 μm、高さ約 175 μm のラインを複数積層させることにより電解質膜を作製しているため多数の接触界面が存在しているが、その接触抵抗はほぼなく密着性に優れるプリント電解質の作製に成功した。

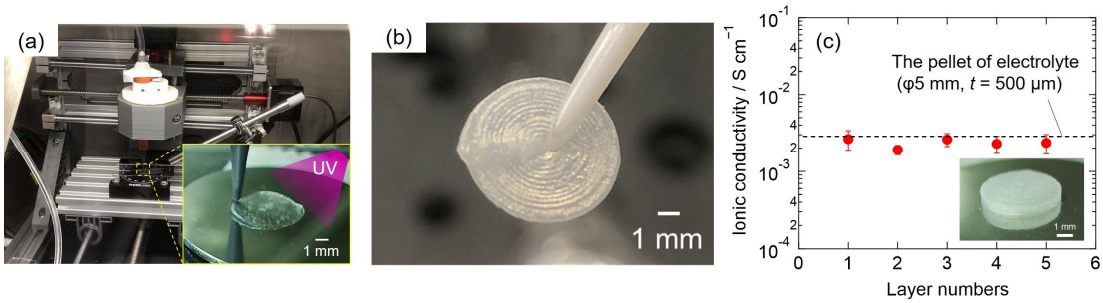

図 1 (a)3D プリンターによる電解質インク材料の吐出実験。(b)紫外線により固体化したリチウムイオン伝導性疑似固体電解質。(c)1～5 層の 3D プリント電解質のイオン導電率測定。

（２）3D プリンターによる疑似固体リチウムイオン電池の作製と定電流充放電測定

正極・負極インクは、それぞれ活物質としてコバルト酸リチウム、チタン酸リチウムを選択し、3D プリント技術に適した粘度である 20～40 Pa s となるよう、アセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデン、N-メチル-2-ピロリドンを混合し、自転公転ミキサーにより撹拌 15 分、脱泡 3 分を行うことで作製した。φ200 μm 径の 3D プリンター用ノズルを使用し、φ5 mm、厚さ約 200 μm サイズの円筒型形状の正極、電解質、負極をプリントした。正極、負極材料はプリント後 80 °C で乾燥処理を行い、少量の 1M LiTFSI/EMI-TFSI を添加した。CR2032 型コインセル内部に正極、電解質、負極を重ね合わせることで疑似固体型リチウムイオン電池を作製した(図 2)。

定電流充放電結果より(図 2)、コバルト酸リチウム／チタン酸リチウム反応由来の放電プラトーが 2.3 V 付近に見られたことから、リチウムイオン伝導性電解質インク材料を使用した電池動作の実証に成功した。また、初回放電容量が 52 mAh g^{-1} と容量は低いものの、100 サイクル後の放電容量が 44 mAh g^{-1} と容量維持率 84.6%を示しており、3D プリンターにより作製した疑似固体リチウムイオン電池が 100 サイクルの繰り返し充放電が可能であることが分かった。放電容量が低かった要因として、電極乾燥過程での構成材料の偏析により電極中の電子伝導パスが分断されたことが一因として考えられる。今後の展望として、放電容量が低いという課題を解決するため、紫外線硬化型もしくは熱硬化型の正極・負極インク材料の検討を進め、高分散性、高容量の 3D プリント型電極を開発する必要がある。

本研究課題で開発したインク材料は室温で 3D プリント造形が可能であり、熱分解性のあるソフトマテリアル材料へのダイレクトプリントや、フレキシブル・ウェアラブルデバイス等の限られたスペースに、任意の形状の二次電池をオンデマンドに造形できると考えられる。また、本材料で使用しているイオン伝導性イオン液体の種類を変更することで、多様なキャリアを持つ 3D プリント型二次電池開発への展開が期待される。

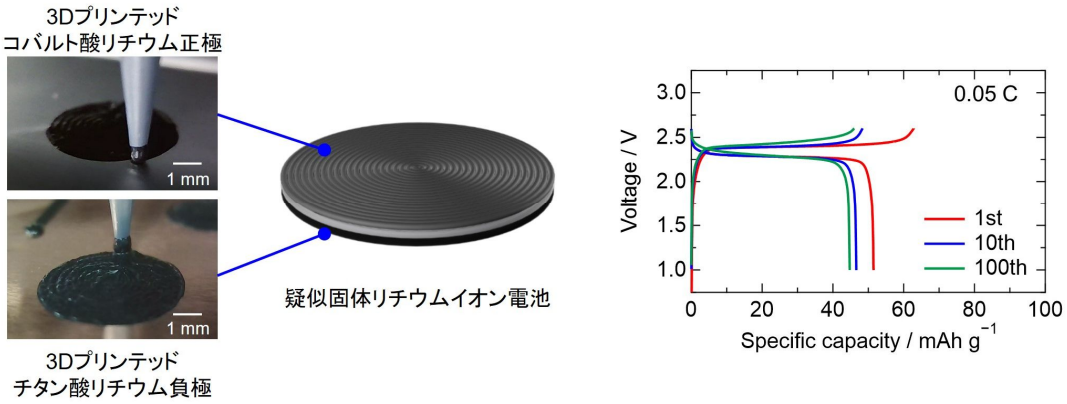

図 2　3D プリンターにより作製した疑似固体リチウムイオン電池の概略図と、充放電レート 0.05C での 1、10、100 サイクル目の定電流充放電曲線。

主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計1件（うち査読付論文　1件／うち国際共著　0件／うちオープンアクセス　0件）

１．著者名 Kazuyuki Iwase、Sven Stauss、Yoshiyuki Gambe、Ryuichi Miyazaki、Itaru Honma	４．巻 4
２．論文標題 Direct Printable Proton-Conducting Nanocomposite Inks for All-Quasi-Solid-State Electrochemical Capacitors	５．発行年 2021年
３．雑誌名 ACS Applied Energy Materials	６．最初と最後の頁 3651～3659
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.1c00076	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

〔学会発表〕　計0件

〔図書〕　計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

固体蓄電デバイスの３Ｄプリンティング製造法を開発 ～ウェアラブルデバイス電源の基盤技術として期待～
http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/news_press/20210401/

研究組織（研究協力者）

氏名	ローマ字氏名
本間　格	(Honma Itaru)
シュタウス　スヴェン	(Stauss Sven)
小林　弘明	(Kobayashi Hiroaki)
岩瀬　和至	(Iwase Kazuyuki)