

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18H01730

研究課題名（和文）無機ナノファイバーを利用した電解質ゲルの創製と界面機能の開拓

研究課題名（英文）Creation of inorganic nanofiber electrolyte gels and exploration of their interfacial functions

研究代表者

松本 英俊（Matsumoto, Hidetoshi）

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：40345393

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、表面にシラノール基を有し、比較的アスペクト比の大きなシリカナノファイバーを利用することによって、水系および有機系電解液から安定なシート状の電解質ゲルを作製することができた。種々の電解液から作製したナノファイバー複合ゲルは室温で最大0.01 S/cmオーダーのイオン伝導度を示し、電気二重層キャパシタ、燃料電池、金属負極電池、増感型熱利用電池などさまざまな電気化学デバイスの電解質膜として安定に利用できることを確認した。さらにナノファイバー表面と電解液中の特定の成分との相互作用によってデバイス性能の向上が可能であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で創製した新規な高機能電解質ゲルは二次電池やキャパシタの安全性や安定性の向上を可能にする。電解質ゲルは液漏れの心配がないため、デバイスのフレキシブル化・薄膜化にも有用であり、特にIoT分野において急速に普及が進む小型電子デバイス電源への展開が期待される。二次電池・キャパシタ以外にも、高機能電解質ゲルは、燃料電池、色素増感太陽電池、増感型熱利用電池、電気化学トランジスタなど各種電気化学デバイスへの応用が可能であり、社会的な波及効果は大きい。

研究成果の概要（英文）：In this study, stable gel membranes were prepared from aqueous and organic electrolytes by using silica nanofibers with surface silanol groups and a higher aspect ratio. The nanofiber composite gels prepared from various electrolyte solutions exhibit the maximum ionic conductivities of the order of 0.01 S/cm at room temperature and can be used as stable electrolyte membranes in various electrochemical devices such as electric double layer capacitors, fuel cells, metal anode secondary batteries, and sensitized thermal cells. Furthermore, the formation of interactions between the nanofiber surface and an electrolyte component can improve the device properties

研究分野：ナノ材料

キーワード：ナノファイバー 電解質 ゲル 表面修飾 イオン液体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電解質は電極と並ぶ電池の重要な構成材料であり、その選択は電池性能に大きな影響を与える。実用電池の電解質が備えるべき性質として、イオン伝導性が大きいこと、電位窓が広いこと、熱的・化学的に安定であること、活物質や電極集合体など電池内の他の材料と化学反応しないこと、毒性がなく安全であること、安価で資源的な制約がないことが求められているが、現状これらの全ての性質を十分に満足する電解質は見出されていない。現在、二次電池に標準的に利用されている有機溶媒系の電解液は液漏れや可燃性の問題を抱えており、電池デバイスの安全性向上のために電解質材料の固体化が求められている。

応募者は、不揮発性、不燃性、優れたイオン伝導性、広い電位窓を有するイオン液体を用いた電解質ゲルの作製について研究を進め、これまでに金属酸化物からなる剛直な無機ナノファイバーをゲル化剤とする新規な電解質ゲルの作製法を提案している[1]。最近になって、この方法はイオン液体に限らず、水系、アルコール系、グリコールジエーテル類(グライム)、非極性有機溶媒など幅広い電解液に適用することができること、そしてこの方法で作製した電解質ゲルの一部は元の電解液より電池デバイスにおいて優れた特性を示すことも明らかになってきた。しかしながら、種々の電解液のゲル化の可否を決める支配的な因子は明らかになっておらず、さらに、ゲル化による電解質の機能性向上における、ゲルの骨格である無機ナノファイバー(界面)の寄与についても不明な点が多い。

2. 研究の目的

本研究では、無機ナノファイバーを利用した種々の電解液ゲル化の制御因子を体系的に調査することによってゲルの形成機構を明らかにするとともに、ゲルの骨格であるナノファイバー界面を利用した高機能化の指針を示し、新規な高機能電解質ゲルを創製することを目的としている。

3. 研究の方法

- ・ エレクトロスピンニング法を用いて、ゾル・ゲル前駆体紡糸液から直径サイズと長さを制御したシリカナノファイバー(SiO_2NF)を作製し、ゲル化剤として使用する。
- ・ SiO_2NF の直径・アスペクト比が各種電解液のゲル化に与える影響を調査する。
- ・ 作製した電解質ゲルについて解析を行い、ナノファイバーの界面効果を明らかにする。
- ・ 作製したゲルを用いて電気化学デバイスを作製し、電解質としての性能と安定性を評価する。

4. 研究成果

2018-2019年度は、エレクトロスピンニングにより、ゾル・ゲル反応液からナノファイバーを紡糸し、焼成処理を行うことで繊維直径約60~400 nmの SiO_2NF を作製した(図1)。

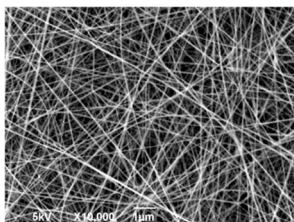


図1. 作製した SiO_2NF の例(焼成処理後, 平均繊維径 56 ± 12 nm)

得られた SiO₂NF を機械的に粉碎処理することによって、数～数 10 μm の範囲で長さを制御できることを確認した。また、フーリエ変換赤外吸収分光法 (FT-IR) 測定により、得られたナノファイバーは表面にシラノール基を有することを確認した。このような SiO₂NF はゲル化の対象となる液体分子に対して良好な分散性を示し、直径が比較的小さく、アスペクト比がある程度大きな SiO₂NF を用いることで、水系電解質溶液においてもイオン液体や有機系電解質溶液においても、増粘およびゲル化が可能であることを確認した。

さらに作製した電解質ゲルに動的粘弾性測定を行った結果、広い周波数域に渡って貯蔵弾性率 (G') が損失弾性率 (G'') より大きくなる関係が得られ (図 2)、レオロジー的にも安定なゲルが形成されていることが明らかになった。

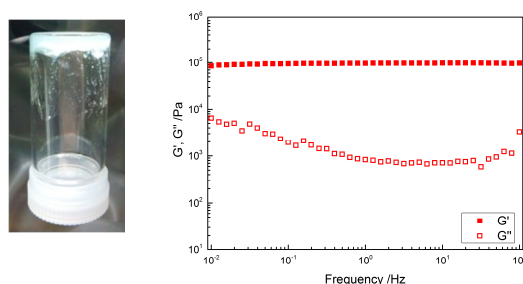


図 2. 代表的な電解質ゲルの外観と弾性率の周波数依存性 (1M H₂SO₄/3 wt.%SiO₂NF ゲル, バイアル倒立試験および動的粘弾性測定: 歪 0.05 %, 温度 25 °C)

2020-21 年度は、作製した電解質ゲルの電気化学デバイスへの応用可能性を検討した。SiO₂NF 濃厚分散液から作製した SiO₂NF シート (空孔率 92~93 %) に有機電解液として 1M の四フッ化ホウ酸トリエチルモノメチルアンモニウム/プロピレンカーボネート (TEABF₄/PC) 溶液を含浸させることで、シート状のゲルを作製した (図 3)。作製したゲルは室温で 10⁻² S cm⁻¹ オーダーのイオン伝導度を示し、動的粘弾性測定からもゲルに特徴的な力学応答性を示すことを確認した。このゲルを用いた電気二重層キャパシタを作製し性能を評価した。定電流充放電測定により、作製した有機電解液 SiO₂NF シートゲルキャパシタはセパレータを使用した場合と比較しても同等以上の静電容量を示し、1000 サイクル後も 98% の容量を維持した。

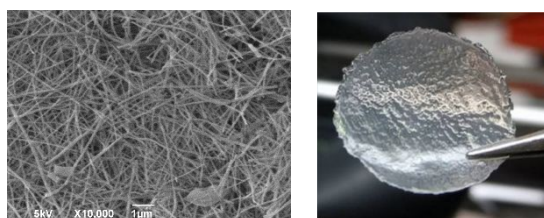


図 3. SiO₂NF シートの構造 (平均繊維径 56 ± 12 nm) (右) と有機電解液を含浸後のシート状電解質ゲルの外観 (左)

より安定なゲルを作製するために、SiO₂NF 濃厚分散液のシート化技術を用いて、架橋したイオン液体 (高分子化イオン液体) と SiO₂NF の複合化についても検討を進めた。SiO₂NF シートと架橋イオン液体を複合化することによって自立安定なシート状電解質ゲルの作製に成功し、架橋イオン液体単体から作製したゲルと比較して、力学強度だけでなくイオン伝導性が向上することを明らかにした (図 4)。FT-IR 測定により、SiO₂NF 表面に存在するシラノール基とゲル中

イオン種との間に相互作用の形成が確認され、 SiO_2NF の添加によって、ゲル中でキャリアとなるフリーな状態のイオンの量が増えることが明らかになった。

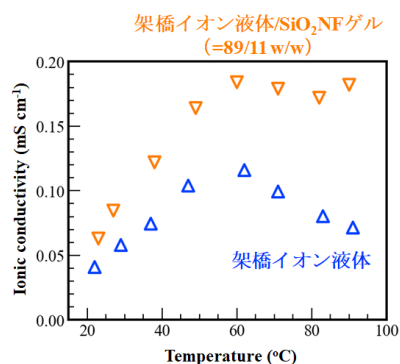


図 4. 架橋イオン液体/ SiO_2NF 複合電解質ゲルイオン伝導度の温度依存性

さらに電解質ゲルの高機能化を目指して、表面化学修飾を行った SiO_2NF と有機電解液を含む高分子ゲルを複合化することによって自立安定な電解質膜を作製し、この電解質が金属負極における可逆的な析出溶解挙動の促進に寄与することを明らかにした。

本研究で作製したナノファイバー複合電解質ゲルは、キャパシタ、二次電池以外にも固体高分子形燃料電池や増感型熱利用電池の電解質膜としても利用できることを確認した。

また、無機ナノファイバー以外にイオン交換基を持つナノファイバーの作製についても検討を進めた。

引用文献

- [1] Yuuki et al., *ACS Omega* 2017, 2, 835

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Yoshitaka Saito, Minoru Ashizawa, Hidetoshi Matsumoto	4. 巻 93
2. 論文標題 Mesoporous Hydrated Graphene Nanoribbon Electrodes for Efficient Supercapacitors: Effect of Nanoribbon Dispersion on Pore Structure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1268 ~ 1274
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200161	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 -
1. 著者名 Masahiro Shinakawa, Yoshitaka Saito, Minoru Ashizawa, Hidetoshi Matsumoto	4. 巻 88
2. 論文標題 Direct Laser Writing of Graphene Nanoribbon Thin Films for Supercapacitor Electrodes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 413 ~ 417
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.20-64073	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Masahiro Shinakawa, Kazunori Motai, Keita Eguchi, Wataru, Takarada, Minoru Ashizawa, Hiroyasu Masunaga, Noboru Ohta, Yuhei Hayamizu, Hidetoshi Matsumoto	4. 巻 11
2. 論文標題 Preparation of Perfluorosulfonated Ionomer Nanofibers by Solution Blow Spinning	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Membranes	6. 最初と最後の頁 389 ~ 389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/membranes11060389	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Shaoling Zhang, Akihiko Tanioka, Hidetoshi Matsumoto	4. 巻 11
2. 論文標題 De Novo Ion-Exchange Membranes Based on Nanofibers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Membranes	6. 最初と最後の頁 652 ~ 652
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/membranes11090652	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 松本英俊	4. 巻 46
2. 論文標題 ナノファイバー・ナノ材料を利用した多孔質分離膜の機能創出	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 膜	6. 最初と最後の頁 215 ~ 219
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5360/membrane.46.215	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 松本英俊	4. 巻 95
2. 論文標題 ナノファイバー材料の機能設計と環境・エネルギー分野への応用	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本ゴム協会誌	6. 最初と最後の頁 124 ~ 131
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2324/gomu.95.124	査読の有無 無
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11件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 H. Matsumoto, T. Yuuki, Y. Takano, M. Ashizawa, H. Matsumoto
2. 発表標題 Gelation of ionic liquids by electrospun inorganic nanofibers for energy devices
3. 学会等名 International Nanofiber Symposium 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Matsumoto, T. Yuuki, Y. Takano, M. Ashizawa, H. Matsumoto
2. 発表標題 Ionic liquid-based electrolytes containing inorganic nanofibers for quasisolid energy devices
3. 学会等名 The Fiber Society 's Spring 2018 Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Matsumoto
2. 発表標題 Ionic liquid gel electrolytes containing inorganic nanofibers for quasisolid energy devices
3. 学会等名 2019 Japan-China Advanced Materials and Nanotechnology Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松本英俊
2. 発表標題 エネルギー・環境分野への展開を目指したナノファイバー材料の機能開拓
3. 学会等名 高分子学会・高分子同友会勉強会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 芦葉舞, 芦沢実, 松本英俊
2. 発表標題 電気化学キャパシタへの応用を目指した複合カーボンナノファイバーシートの作製と評価
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 新川真弘, 芦沢実, 茂田井和紀, 早水裕平, 松本英俊
2. 発表標題 溶液フロー紡糸法を用いたパフルオスホン酸アイノマーのナノファイバー化
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本英俊
2. 発表標題 ナノファイバー・ナノ材料を利用した多孔質分離膜の機能創出
3. 学会等名 日本膜学会第43年会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 芦葉舞，芦沢実，松本英俊
2. 発表標題 電界紡糸カーボンナノファイバー/ナノカーボン複合膜の作製とキャパシタ電極への応用
3. 学会等名 2021年繊維学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奥尾昂丈，西村直美，芦沢実，嵯峨根史洋，富永洋一，松本英俊
2. 発表標題 機能性を付与した無機ナノファイバーと高分子ゲルを複合化した電解質の創製
3. 学会等名 第62回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奥尾昂丈，西村直美，芦沢実，富永洋一，松本英俊
2. 発表標題 MgCl修飾無機ナノファイバーを複合化した高分子ゲル電解質の創製
3. 学会等名 2022年繊維学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H. Matsumoto, F. Seino, M. Ashizawa, Y. Kakihana, M. Higa
2. 発表標題 Polyelectrolyte membranes composited with electrospun ion-exchange nanofibers
3. 学会等名 The Society of Chemical Industry Conference on Ion Exchange (IEX2022) - A Vision for the Future (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Shaoling Zhang, Hidetoshi Matsumoto (Authored chapters in the book)	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 662
3. 書名 Electrospun and Nanofibrous Membranes 1st Edition: Principles and Applications (Ali Kargari, Takeshi Matsuura, Mohammad Shirazi Eds.)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------