

イオン液体ゲルを用いたキャパシタの 3D プリンティング

Capacitor of 3D Printing Used Ionic Liquid Gel

小林 竜也¹, 渡邊 洋輔², アジット コースラ², 川上 勝²,
 エム ディナヒン イスラム シブリ², 小川 純², 古川 英光²

Tatsuya KOBAYASHI¹, Yosuke WATANABE², Ajit KHOSLA², Masaru KAWAKAMI²
 MD Nahin Islam SHIBLEE², Jun OGAWA², Hidemitsu FURUKAWA²

¹山形大学工学部,

²山形大学大学院理工学研究科

¹Faculty of Engineering., Yamagata University.,

²Graduate School of Science and Engineering., Yamagata University

【要約】

近年、人に近い作業環境で働く、軟らかい筐体を持った、安全性の高いソフトロボットの需要が高まっており、ソフトロボットに用いられる電子部品自体も軟らかい材料であることが求められている。ソフトロボットの筐体の製造を3D プリンティングによって行い、同時に、柔らかな電子部品の製作や配線工程に3D プリンティング技術を用いることができれば、ロボット製造の効率化、ロボットの小型化につながると期待される。

本研究では、不揮発性、難燃性、優れた導電性といった特徴を持つイオン液体をベースとしたゲルを、キャパシタの電解質部材料として応用することを目的とする。紫外光照射により硬化し、硬化後に柔軟性や導電性を保有するイオン液体ベースの溶液を選定し、硬化後のイオン液体ゲルの電気特性を測定し、キャパシタの電解質材料としての性能を議論する。最後に、光硬化型3Dゲルプリンタを用いたイオン液体ゲルの造形の可否について検討した。

キーワード: キャパシタ, イオン液体ゲル, 電解質, 3Dゲルプリンタ

【Abstract】

In recent years, there has been a growing demand for highly safe soft robots having soft cabinet and working in a work environment close to humans, and the electronic components used in soft robots must also be made of soft materials. If the soft robot chassis can be manufactured by 3D printing, and at the same time, 3D printing technology can be used for the fabrication of the soft electronic components and the wiring process, it is expected to improve the efficiency of robot manufacturing and reduce the size of the robot.

In this study, we aim to apply ionic liquid-based gels, which have characteristics such as non-volatility, flame retardance, and great conductivity, as electrolyte materials for capacitors. An ionic-liquid-based solution that is cured by ultraviolet light irradiation and possesses flexibility and conductivity after curing is selected, and the ionic-liquid gel is fabricated. The electrical properties of the fabricated ionic liquid gels will be measured and their performance as electrolyte materials for capacitors will be discussed. Finally, we investigated the possibility of molding ionic liquid gels using a light-curing 3D gel printer.

Keywords: capacitor, ionic liquid gel, electrolyte, 3D gel printer

1. 序論

近年、サービス業、介護といった人と触れ合う場面や人に近い環境で働く、軟らかい筐体を持った、安全性の高いソフトロボットの需要が高まっている。従来のロボットは基本的には電子部品も含めて硬い材料でできている。そのため、ソフトロボットに用いられる電子部品自体も軟らかい材料で作ることが必要であり、ソフトロボットの筐体の製造を3D プリンティング技術を用いることによって、柔らかな電子部品の製作や配線工程にも3D プリンティング技術を用いることができれば、ロボット製造の効率化、ロボットの小型化につながると期待される。

本研究では、イオン液体をベースとしたゲルを作製する。作成手法として、まずは型を用いた造形を検討した。イオン液体を電解質の材料として用いることは、安

全性に優れているため電気化学デバイスとして期待されている。イオン液体の特徴として、蒸気圧が極めて低く難燃性であり、熱安定性が極めて高く広い液体範囲を持っている。また、イオン伝導性が高く、極めて高いイオン雰囲気を提供し、ナノスケールで構造をつくりやすい液体である[1]。そのため、電子部品であるキャパシタの電解質材料として用いることが可能である。イオン液体ゲルの内部抵抗値、導電率、静電容量といった電気特性を明らかにすることによって、キャパシタの電解質材料としての性能を議論する。最後に、光硬化型3Dゲルプリンタを用いたイオン液体ゲルの造形の可否について検討した結果を報告する。

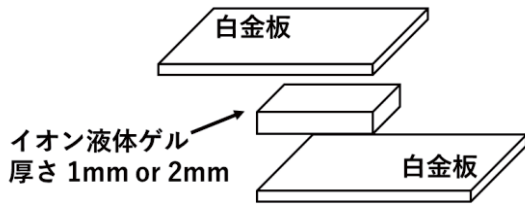


図1. インピーダンス測定及び定電流充放電測定のためのセルの構成

表1. イオン液体ゲルの組成

	materials	usage
Monomer	NDDA	0.8 mmol
Crosslinker	PTMB	0.4 mmol
Initiator	TPO	0.016 mmol
Solvent	BMIImFSI	70 wt%

2. イオン液体ゲルの材料

本実験で使用したイオン液体ゲルは、チオールエン反応を用いて網目構造を構成し、内部にイオン液体を含ませて作製した[2]。イオン液体ゲルを作製するために用いた試薬は、モノマーとして 1,9-Nonanediol diacrylate(NDDA)、架橋剤として Pentaery thritol tetrakis(3-mercaptopbutylate)(PTMB)、重合開始剤として Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine Oxide(TPO)、溶媒として 1-butyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide(BMIImFSI)を使用した。表1にイオン液体ゲルの組成を示す。モノマーである NDDA のアクリレート基と架橋剤である PTMB のチオール基のモル比が 1:1 になるように作製した。モノマー及び架橋剤の含有量を 30 wt%とし、溶媒であるイオン液体の含有量は 70 wt%とした。

3. 電解質材料としての評価

本研究で作製した前駆体溶液を用いて 10 mm×10 mm×1 mm と 10 mm×10 mm×2 mm の大きさの穴の開いたスペーサーをスライドガラスと PET フィルムで挟み、型によってゲル電解質を作製した。このゲル電解質を白金板で挟んだセルを構成し、インピーダンス測定及び定電流充放電試験を行った。インピーダンス測定の実験条件として、2 端子法で行い、交流電流の振幅は 10 mV、測定した周波数領域は 360 kHz から 0.1 Hz である。インピーダンス測定から、各ゲル電解質のイオン液体ゲル内における等価回路をインピーダンススペクトルから予測し、導電率を算出した。今回インピーダンス測定に使用した装置は東陽テクニカ社製の solartron SI 1287 と SI 1260 である。インピーダンス測定のためのセルの構成を図1に示す。

キャパシタとしての挙動を確認するために、作製したセルを用いて定電流充放電測定を行った。また、各サンプルでの静電容量を比較し、厚さによる性能の変化を議論した。実験条件として、0.5 μ A, 1 μ A, 2 μ A

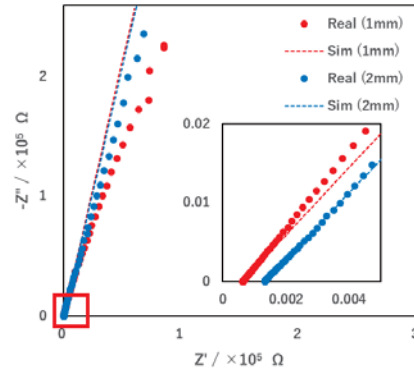


図2. 厚さ1mmと2mmのナイキスト線図

の定電流を流し、限界電圧は 0.8 V とした。今回、定電流充放電測定で使用した装置は北斗電工株式会社製の HZ-7000 である。定電流充放電測定のためのセルの構成は図1と同じである。

4. 結果及び考察

4.1 インピーダンス測定

10 mm×10 mm×1 mm と 10 mm×10 mm×2 mm のインピーダンス測定によって得られたナイキスト線図の結果を図2に示す。図中の厚さ1mmの赤線、厚さ2mmの青線は想定した等価回路を用いてフィッティングした結果を表している。図2、図3(次項)、図4(次項)から厚さ1mmと2mmのナイキスト線図とボード線図から得られるインピーダンススペクトルは似たような挙動を示していることが分かる。すなわち、図3、図4のボード線図より、高周波側では $|Z|$ は周波数に依存せずRの値を一定を示し、位相差は0であることから高周波側では抵抗のみの回路と予測できる。一方、低周波側では $|Z|$ は周波数に対して傾きが-1に近い値で減少し、位相差は -90° であることから低周波側ではキャパシタのみの回路と予測できる。低周波側と高周波側の挙動を組み合わせることにより、イオン液体ゲルの等価回路はRC直列回路であると予測できる。想定した等価回路を図5に示す。図5を下に図2のナイキスト線図から、インピーダンススペクトルの実数軸との交点が内部抵抗値Rであることが推察できる。

以上のことから、イオン液体ゲルの内部抵抗をナイキスト線図から求め、その値から導電率を算出したものを表2(次項)に示す。表2より、内部抵抗値の値は厚さに比例すると考えられる。また、同じ固体電解質である PIL-PEO の導電率と比較すると導電率のオーダーが小さく、 0.42×10^{-4} S/cm[3]であることから本実験で算出した導電率は固体電解質として使用することは可能であると推測できる。

4.2 定電流充放電測定

10 mm×10 mm×1 mm と 10 mm×10 mm×2 mm のサンプルの充放電測定の結果を図6、図7にそれぞれ示

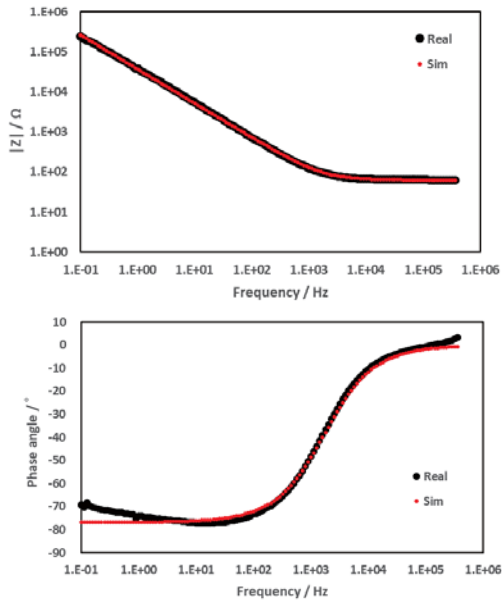


図 3. 10 mm × 10 mm × 1 mm のボード線図

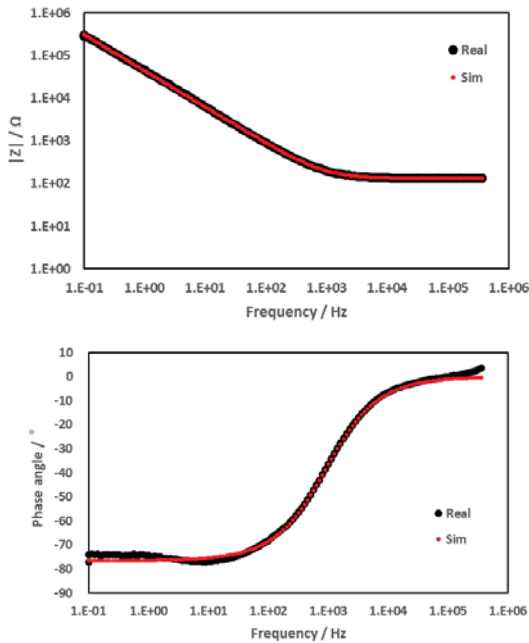


図 4. 10 mm × 10 mm × 2 mm のボード線図

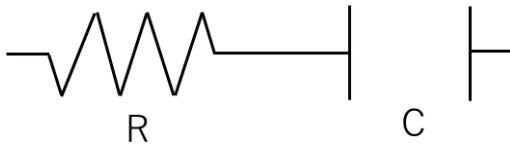


図 5. 想定した等価回路

表 2. 抵抗値と導電率

厚さ	抵抗値 [Ω]	導電率 [S/cm]
1mm	62.7	1.59×10^{-3}
2mm	132.2	1.51×10^{-3}

表 3. 厚さ 1mm の静電容量

	0.5 μA	1 μA	2 μA
充電	$28.5 \times 10^{-6} \text{F}$	$16.3 \times 10^{-6} \text{F}$	$11.7 \times 10^{-6} \text{F}$
放電	$12.6 \times 10^{-6} \text{F}$	$10.8 \times 10^{-6} \text{F}$	$9.24 \times 10^{-6} \text{F}$
クーロン効率	44.2%	66.3%	78.9%

表 4. 厚さ 2mm の静電容量

	0.5 μA	1 μA	2 μA
充電	$10.3 \times 10^{-6} \text{F}$	$6.11 \times 10^{-6} \text{F}$	$4.69 \times 10^{-6} \text{F}$
放電	$5.45 \times 10^{-6} \text{F}$	$4.58 \times 10^{-6} \text{F}$	$3.92 \times 10^{-6} \text{F}$
クーロン効率	52.9%	75.0%	83.6%

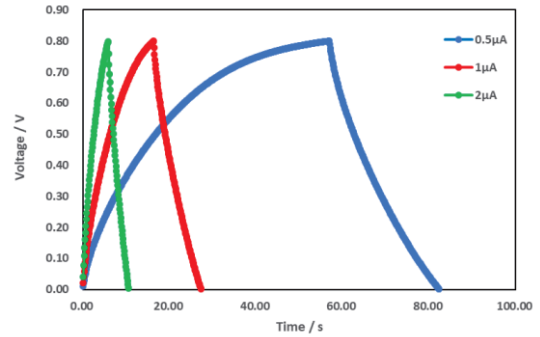


図 6. 10 mm × 10 mm × 1 mm の定電流充放電測定結果

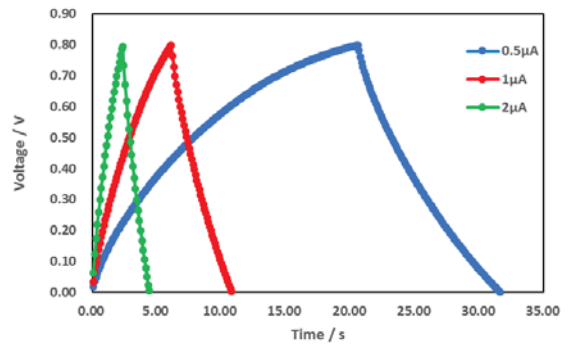


図 7. 10 mm × 10 mm × 2 mm の定電流充放電測定結果

す。また、厚さ 1 mm の各電流における充電時と放電時の静電容量についてまとめたものを表 3 に示す。同様に厚さ 2 mm についてまとめたものを表 4 に示す。図 6、図 7 から電流の値が小さくなるほど充電時の時間と放電時の時間に差が生じていることが分かる。つまり、充電時の静電容量と放電時の静電容量に大きな差異が生まれていることが分かる。表 3、表 4 から分かるように、電荷を貯める時間が長くなると限界電圧に達する前にイオン液体内の二重層を形成するイオンの数が少なくなっていると考えられる。また、厚さ 1 mm と 2 mm の静電容量を比較すると、厚さ 1 mm の方が充電時、放電時の静電容量共に値が大きいことが分かる。これは、厚さが大

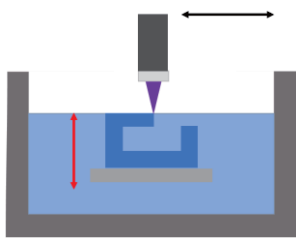


図 8. 3D ゲルプリンタの模式図



図 9. 造形結果

きいとイオン液体ゲル内のイオンの泳動がうまく行えず、二重層を形成することが難しいと考えられる。静電容量はキャパシタの性能に大きく関係するため、イオン液体ゲルを電解質として使用する場合には厚さを小さく作製することが重要であると推測できる。

4.3 3D プリント

最後に、光硬化型 3D ゲルプリンタを用いたイオン液体ゲルの造形の可否について検討した。今回造形に用いた 3D プリンタの模式図を図 8 に示す。本研究で使用した 3D ゲルプリンタは自由液面方式と呼ばれる手法を採用しており、液槽にイオン液体ゲル溶液を貯め、そのゲル溶液に対して上部から紫外線を照射し、それを走査することにより任意の位置で局所的に重合を促し、ゲルの三次元造形を可能にする。実験条件として、10 mm × 10 mm × 0.5 mm の造形データを使用した。また、3D ゲルプリンタの光量は 28 mW、造形スピードは 180 mm/min とした。造形後のイオン液体ゲルを図に示す。造形物がデータより大きくなっており、余分な部分で硬化している。今回は 3D 造形用に材料を調整せず、型で用いた組成のまま造形したことが、造形物を大きくした原因であると推察される。光を用いて 3D 造形する場合は、光に反応する開始剤の含有量及び硬化を阻害する光吸収剤の量が非常に重要である。今後それらのパラメータを調整し、3D 造形に適した組成を見つける。

5. 結論

型を用いてイオン液体ゲルを造形し、その導電率が厚さ 1 mm と 2 mm で一致することから、イオン液体ゲルの性質は変化せず、厚さに依存しないことが確認できた。イオン液体ゲルの厚さが大きくなると静電容量が小さくなるため、厚さは薄く作製することで電解質としての性能は良くなると期待できる。

さらに、イオン液体ゲル 3D プリントについて検討した。3D プリント用に材料を調整しないまま造形したため、設計データよりも大きな造形物になった。今後は、光開始剤や光吸収剤について、3D 造形に適した添加量を調査する。また、電極部に当たる材料を選定することで、すべての材料がゲルでできたキャパシタを作製することを目指す。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 JP17H01224, JP18H05471, JP19H01122, JP21H04936, JP21K14040, JST COI JPMJCE1314, JST OPERA JPMJOP1844, JST OPERA JPMJOP1614, ムーンショット農林水産研究開発事業 (MS508, JPJ009237), 内閣府が進める「戦略的イノベーション創造プログラム (SIP) 第 2 期 / フィジカル空間デジタルデータ処理基盤」, 「官民による若手研究者発掘支援事業」(管理法人 : NEDO) によって支援を受けたものである。

本研究のインピーダンス測定及び定電流充放電測定は、山形大学大学院有機材料システム研究科吉田司教授並びに博士後期課程の中村天彰氏、原田祐弥氏にご指導いただきました。ご協力いただき心から感謝と御礼申し上げます。

参考文献

1. 中野義夫, “ゲルテクノロジーハンドブック”, エヌ・ティー・エス, (2014), pp152
2. Yuta Hara, Kazunari Yoshida, Ajit Khosla, Masaru Kawakami, Koh Hosoda, and Hidemitsu Furukawa, “Very Wide Sensing Range and Hysteresis Behaviors of Tactile Sensor Developed by Embedding Soft Ionic Gels in Soft Silicone Elastomers”, ECS Journal of Solid State Science and Technology Volume 9 (2020)
3. Yuhan Li, Zongjie Sun, Lei Shi, Shiyao Lu, Zehui Sun, Yuchuan Shi, Hu Wu, Yanfeng Zhang, “Poly(ionic liquid)-polyethylene oxide semi-interpenetrating polymer network solid electrolyte for safe lithium metal batteries”, Chemical Engineering Journal Volume 375 (2019)