

銀ナノコンポジットポリマー電解質の作成と物性評価

加藤, 仁和 / KATO, Masato

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

57

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

7

(発行年 / Year)

2016-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00013027>

銀ナノコンポジットポリマー電解質の 作成と物性評価

SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES OF SILVER NANOCOMPOSITES POLYMER ELECTROLYTE

加藤 仁和

Masato KATO

指導教員 栗山一男

法政大学大学院理工学研究科電気電子工学専攻修士課程

The silver nano composite polymer electrolytes are prepared by the method of two kinds of the ultrafine particle direct dispersion method and in situ synthesis. The structure of the silver nano composite polymer electrolyte is characterized by Fourier transform infrared spectrometer spectrophotometer (FT-IR), Raman spectroscopy (Raman), and Thermally Stimulated Current (TSC). The optical property is evaluated by the optical absorption. The electrical property is also evaluated by the ac impedance method. The surface morphology change for measuring the current-voltage characteristics is observed by atomic force microscope (AFM). The conductivity was confirmed to be dependent on the glass transition temperature in the silver nano composite polymer electrolytes.

Key Words: Ag/PMMA, Polymer electrolyte, AFN, TSC

1. はじめに

電池のより一層の高エネルギー密度化に向けて、全固体電池が注目されている。全固体電池とは、可燃性の有機電解液を不燃性の固体電解質に置き換えた安全性の高い電池であり、液体の電解質では必要になる正極と負極の接触を防ぐセパレータという膜状の電解質が必要ないため薄く作ることができる、つまり液体電解質を用いた電池より高いエネルギー密度をもつことになる。現在の分析・科学機器業界においては、「電位がかかった電極間の物質状態を見て測定する技術」が求められており、この技術は高性能リチウムイオン電池の性能アップに即つながるといわれている[1]。以前、著者の所属している研究室では、SOG (Spin-on-glass) 薄膜表面を、原子間力顕微鏡 (AFM) を用い充放電サイクルに伴う周期的モフォロジー変化を観察していた際、ナノサイズ単位での周期的な構造変化が観察された[2]。我々はこの構造変化をリチウムイオンナノクラスターが移動している為だと考えた、ナノサイズの物体が固体電解質中を移動した事例は他に報告されていない。筆者らはナノサイズのイオンクラスターが動くならば、ナノ粒子も固体電解質中を動くのではないかと考え、固体電解質中にナノ粒子を添加し観察を行った。

2. 研究目的

本研究ではナノ粒子サイズの荷電体が、固体電解質中において移動可能かを探るために、銀ナノ粒子を添加したポリマー固体電解質表面を電流導通しながら AFM で観察し、ナノ粒子移動による表面構造の変化を観測することを目的とした。途中、使用しているサイズよりも小さい銀ナノ粒子を得るために、代わりに硝酸銀を添加し in-situ 法にてポリマー固体電解質中に直接ナノ粒子を作成し観察を行った。また、固体電解質を AFM 表面観察しやすいスピノングラス (SOG) に替え、表面構造変化の観測を行った。

3. 銀ナノコンポジットポリマー電解質の作成

(1) 超微粒子直接分散法

銀ナノコンポジットポリマー電解質を、Ionic Liquids Technologies 社の平均粒径 35 nm の銀ナノ粒子を PMMA ポリマー電解質溶液中に直接添加する、超微粒子直接分散法で作成した。これだけでは、添加した銀ナノ粒子が凝集してしまうため、溶液を超音波環境下に置きナノ粒子を分散させる超音波浴法を行い、溶液中に銀ナノ粒子を分散させた[3]。PMMA ポリマー電解質溶液は、主ポリマーの原料となるモノマーのメタクリル酸メチル (MMA)、架橋剤のジメタクリル酸エチレン (EGDMA)、電解質の炭酸

ジエチル（DEC）を混合し、そこに乳鉢ですり潰した電解質の炭酸エチレン（EC）と開始剤のアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）を添加し、ホットスターラーで室温、500 rpmで1時間攪拌したのち超音波洗浄機（42 kHz）に20分間掛け作製した。この後、銀ナノ粒子を薬さじ等で固まっている部分を押しつぶしてから添加し、再び20分間超音波洗浄機に掛けた。以上の手順で作成したポリメタクリル酸メチル（PMMA）溶液をゲル化させるために、80℃に熱したホットスターラー上で5～8分間熱しゲル状電解質を得た。

図2に示されている試料のラマンスペクトルではPMMAポリマー電解質に起因するピークがみられた。電解質等のピークが存在しているため分かりにくい、銀ナノ粒子と化学的結合した結果発生したと考えられるピークの変化は見られなかった。また、双極子モーメントをもつ官能基のピークが増強されていたことは、PMMAが物理的にナノ粒子と連結されていることを示している[4, 5]。

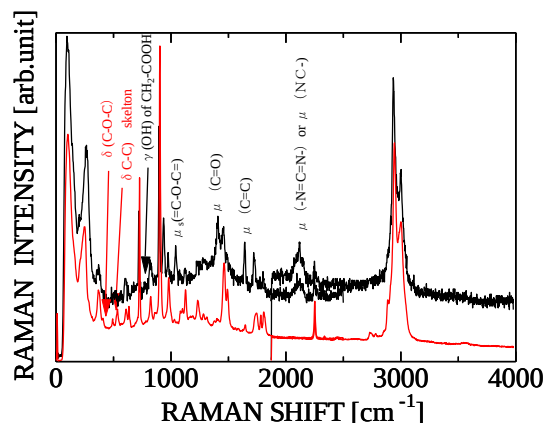


図2 超微粒子直接分散法でのラマンスペクトル

作製されたナノ粒子はさまざまなサイズをもつため、ナノコンポジットポリマー中で動きやすいサイズがあるならば、一度に確認することができる。in-situ法のメリットはPMMAが銀ナノ粒子表面を保護するため、ナノ粒子が凝集していないナノコンポジットポリマーが得られやすいことにある。基本的な作成手順は変わらず、銀ナノ粒子の代わりに硝酸銀を添加することのみが違いである。

図4の硝酸銀を添加した試料のラマンスペクトルでは、 1974 cm^{-1} と 2436 cm^{-1} に、他の試料では見られなかった不明ピークが観測された、このピークは24日目には観測されなかったことから、銀イオンに関連して観測されているのではないかと考えられる。その他にはピークの強度の変化はあったが、化学構造が変化したことを示す新出ピークは観測されなかったことから、銀イオンの還元反応によるポリマーの化学構造の変化なかったと考えられる。

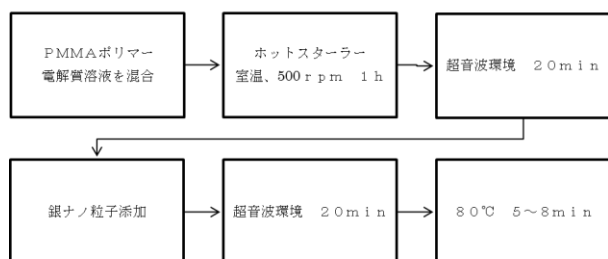


図1 作製の手順（超微粒子直接分散法）

(2) in-situ 法

35 nmよりもサイズの小さい銀ナノ粒子が銀ナノコンポジットポリマー中で動くかどうか検証するためにin-situ法を用いて、銀ナノ粒子を作製した。in-situ法とは、ポリマー溶液中に金属塩を溶解させ、加熱によって、溶液をゲル化させるとともにナノ粒子を作製する方法である。

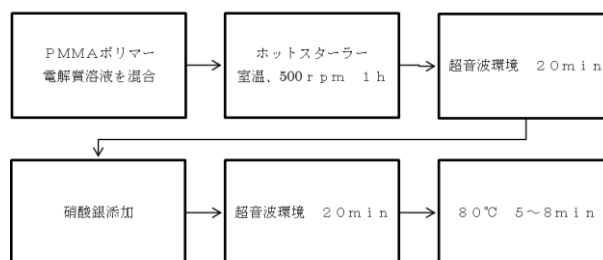


図3 作製の手順（in-situ法）

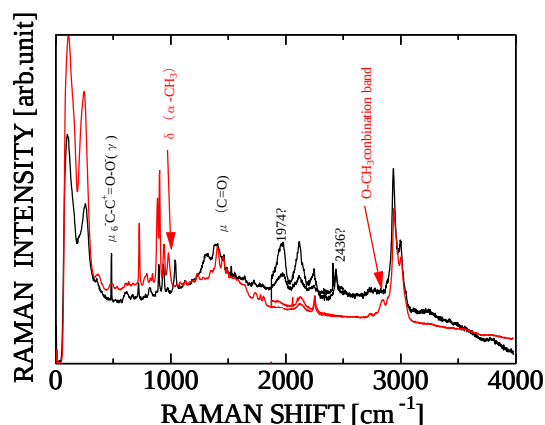


図4 in-situ 法でのラマンスペクトル

3. 銀ナノコンポジットポリマー電解質の物性評価

(1) 熱刺激電流 (TSC) 法

ガラス転移温度の測定は、ポリマー電解質のイオン伝導のしやすさを調べることにつながる。初期の実験段階では銀ナノ粒子を添加することで単純に電気伝導度は増加すると考えていたが、実際には電気伝導度の低下が起きていた。これはナノ粒子が物理的架橋点として働いていたためだと考えられる。

物理的架橋点とは、ひとつのナノ粒子に吸着した複数のポリマー鎖が、ナノ粒子を介して繋ぎ止められることにより、見かけ上架橋されている状態になることをいう。物理的架橋点はポリマー鎖の動きを制限するため、イオン伝導を妨害する方向に働く。物理的架橋点による影響を考えるためには、ガラス転移温度とイオン伝導度の両方を比較する必要がある。

図5、図6に示されるように、ガラス転移（主鎖のセグメント運動）に関する α ピークは超微粒子直接分散法で321K、in-situ 法で317Kに観測された。これは添加なしのPMMAポリマー電解質の357Kより低い値である[6]。

(2) インピーダンス測定

表1はインピーダンス測定の結果を示している。銀ナノは超微粒子直接分散法、硝酸銀はin-situ 法での結果である。

図7は、薄い試料での電気伝導度とガラス転移温度の関係をまとめたものである。銀ナノコンポジットポリマーにおいて、電気伝導度とガラス転移温度に関連性があることがわかる。測定試料の厚さを変えても電気伝導度の大小関係は、ガラス転移温度は変わらないはずなので変化が無いと考えていたが、図8に示しているように銀ナノ粒子を添加している試料において大きな変化があった。現在使用している装置では、厚い試料のTSC測定ができない。ゲル固体電解質中でのイオンの緩和時間はポリマーのセグメント運動に影響される。そのため、緩

和時間からガラス転移温度の傾向が推測できると考えられる。

図9に示した緩和時間の関係から、銀ナノ粒子を添加した試料の緩和時間は、薄膜では硝酸銀を添加したものに近く、厚い試料では銀ナノ粒子を添加している試料に近い値となっている。薄膜では緩和時間の値ようにガラス転移温度も近い値を示していた。このことから、銀ナノ粒子を添加した厚い試料のガラス転移温度は、緩和時間の値のように添加なしの値に近い、高い温度であると考えられる。

以上から、電気伝導度の低下や緩和時間の増加の原因は添加した銀ナノ粒子が物理的架橋点として働き、ポリマーのセグメント運動を妨害しているためだと考えられる。

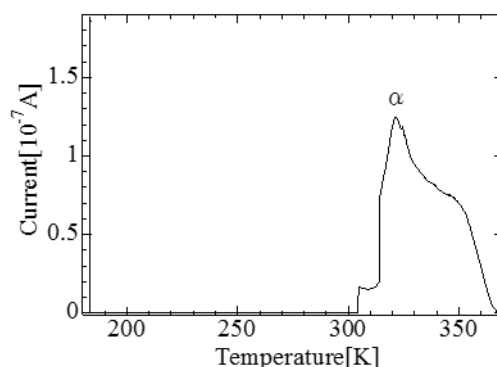


図5 超微粒子直接分散法でのTSCピーク

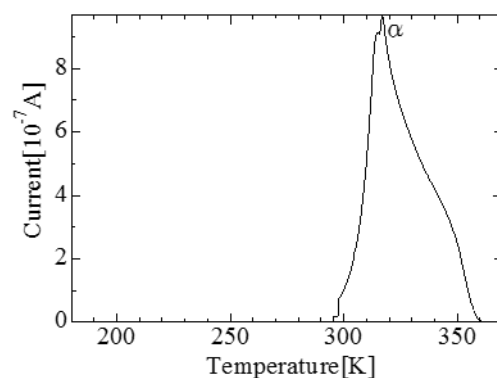


図6 in-situ 法でのTSCピーク

表1 インピーダンス測定結果

試料	Ag(wt%)	L[m]	R[Ω]	ρ [Ω·cm]	σ [1/Ω·cm]	緩和時間[s]	ガラス転移温度T _g
添加なし	0	6.41 E-04	8.15 E+06	5.01 E+07	2.00 E-08	2.97 E-04	357K
銀ナノ粒子	0.025	8.16 E-04	2.82 E+05	1.41 E+06	7.09 E-07	7.81 E-06	321K
硝酸銀	0.028	6.86 E-04	5.37 E+04	2.50 E+05	3.99 E-06	2.51 E-06	317K

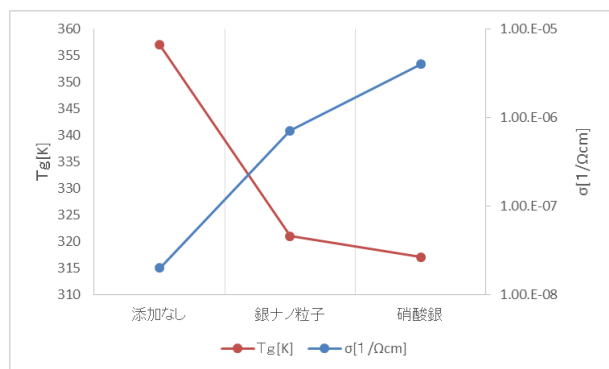


図 7 電気伝導度とガラス転移温度の関係

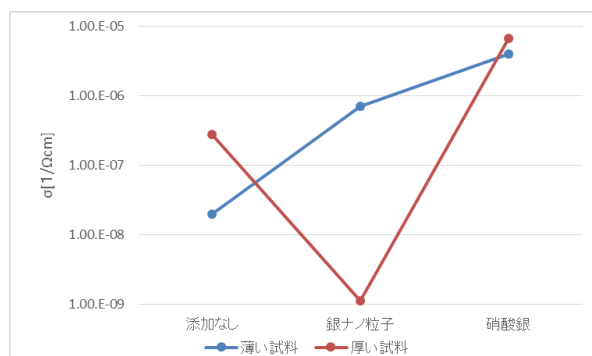


図 8 電気伝導度の関係

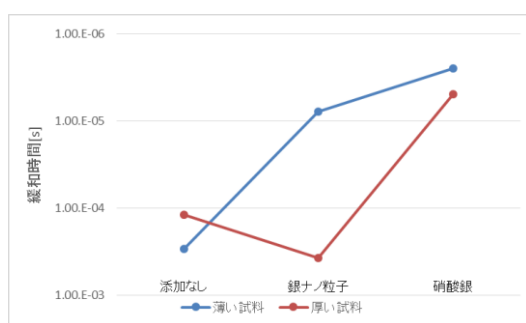


図 9 緩和時間の関係

4. 電流導通時のAFMによる表面構造変化の観察

面積 $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ 、深さ $2\mu\text{m}$ の溝が 32 個あるシリコン基板 (図 10) を使用して、電流導通下での AFM 表面観察を行った。溝構造シリコン基板は溝部分の底と電極部分に酸化膜が無く、その間で導通する工夫が施されている。

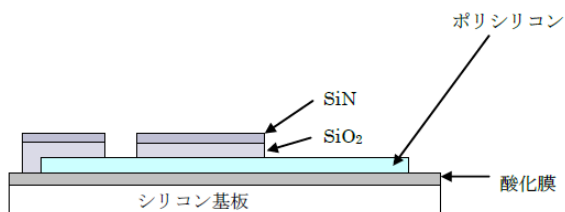


図 10 溝構造シリコン基板パターン (側面)

溝中に銀ナノコンポジットポリマー電解質をスピスコ

ーティング法で作製した後、AFMをもちいて電流導通下で観察した。電流はAFMの探索針から基板へ正方向に流れるようにした。

超微粒子直接分散法と in-situ 法で作成した試料は、過去の研究で見られていたような印加電流による、表面構造の周期的変化や不可逆的な構造変化が見られなかった。期待していた銀ナノ粒子の移動や銀の析出は起きなかったと考えられる。

5. 硝酸銀添加スピノングラスの作製と表面観察

銀ナノ粒子、硝酸銀をゲルポリマー固体電解質である PMMA 固体電解質に添加して、AFM による電流導通下での表面構造の変化を観察してきたが、銀ナノ粒子移動および、表面構造の変化は観察できなかった。これは筆者らが使っている AFM がコンタクトモードのみでしか表面を走査できないため、ゲルのような軟らかい表面を測定するには向かないことも関係していると考えられる。

筆者らは、過去に表面構造変化の観測実績がある、スピノングラス (SOG) を PMMA 固体電解質の代わりに使用し、還元によって作製されたナノ粒子が移動するかを観察した。SOG 中のイオン伝導は、SOG 表面のグレインバウンダリーをイオンが通ることにより起こることが、所属研究室で行われた過去の研究で明らかになっている [7]。

(1) 作製

硝酸銀添加スピノングラスの作成に際し、まず SOG + AgNO₃ 溶液を作成した。

SOG 溶液・・・0.715g

AgNO₃・・・0.0866g

SOG 溶液と AgNO₃ を体積比 9:1 で混合、550 rpm で 10 分攪拌した。

作製した SOG + AgNO₃ 溶液を 0.55 cm × 0.498 cm でマスキングした poly-Si 基板上に滴下し、4000 rpm で 10 秒間スピノコーティングした、またカバーガラス上にも滴下した。その後、電気炉で 550 度 1 分間加熱し作成した。カバーガラス上に作製した試料を測定した結果を示している。400 nm 付近にブロードな吸収が観測されており、この吸収は銀クラスターやナノ粒子に起因すると考えられる。このことから、作製した試料中には銀ナノ粒子が存在していると考えられる。

作成した試料をラマン測定した。図 11 のカバーガラス上に作成した試料のラマンスペクトルを見ればわかるように、Si-O 結合に関するピークのほかに硝酸イオン (NO₃⁻) に関するピークが観測されている。このことはスピノングラス中で硝酸銀が溶媒和し、イオン化していることを示している。

カバーガラス上に作成した試料と、Si 基板上に作成した試料のラマンスペクトルがほぼ一致したので、Si 基

板上にも製膜できていると考えられる。

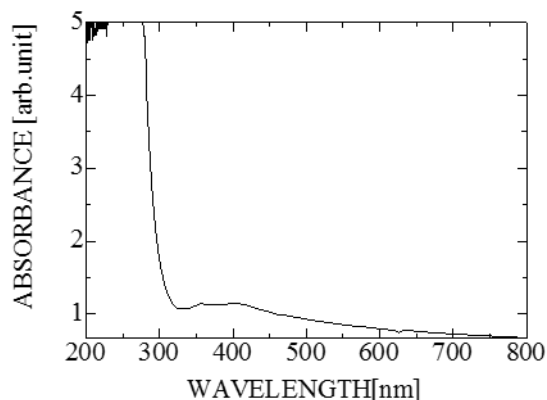


図 1 1 カバーガラス上に作製した試料の
光吸収スペクトル

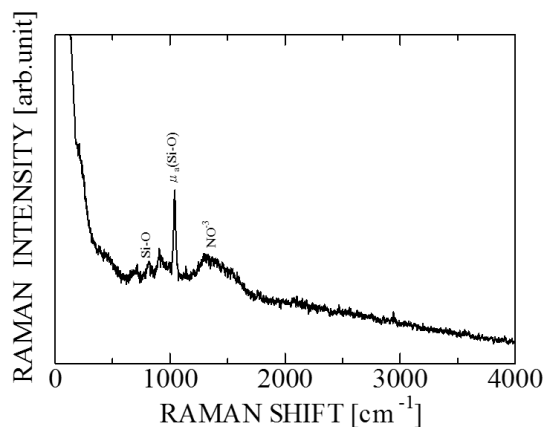


図 1 2 カバーガラス上に作成した試料の
ラマンスペクトル

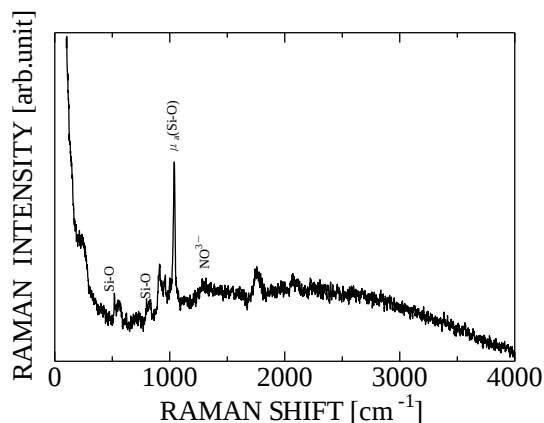


図 1 3 Si 基板上に作成した試料のラマンスペクトル

(2) インピーダンス測定によるイオン伝導度の評価

Si 基板上に作製した試料をインピーダンス測定した。複素インピーダンスプロットが、イオン伝導する際に半

円状になっていることおよび、緩和時間が電子のものとしては遅い 10^{-6} s のオーダーであるため、複素インピーダンスプロットは SOG 中を伝導する銀イオンを伝導キャリアーとして測定していると考えられる。

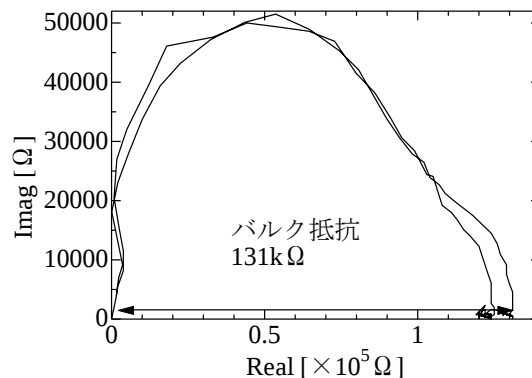


図 1 4 Si 基板上に作製した試料の
複素インピーダンスプロット

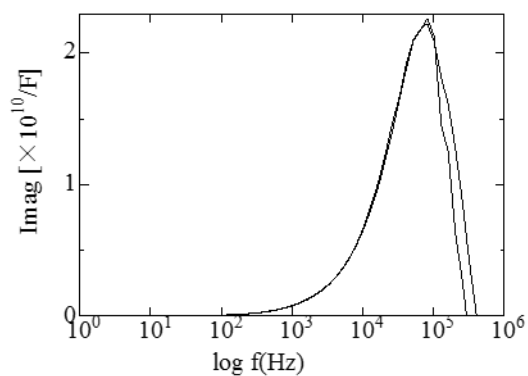


図 1 5 Si 基板上に作製した試料の
モジュラスプロット

(3) AFMによる表面構造変化の観察

作製した SOG + AgNO₃ が付着している Si 基板に銀電極をつけ、AFM を用いて電流導通下で観察した。電流は AFM の探索針から正方向に流れるようにした。初め 10 nA の電流を 8 分間流したところ、構造に変化は見られなかったが、-10 nA の電流を 10 分間流したところ変化が見られた。その後 15 分間 10 nA の電流を流した際にも構造の変化が見られた。高い電流を流したことで、表面構造が急激に変化したため、AFM の画像に乱れが出ていると考えられる。

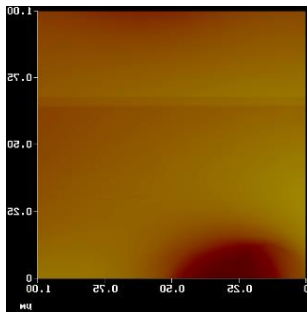


図 1 6 電流導通前の A F M 像

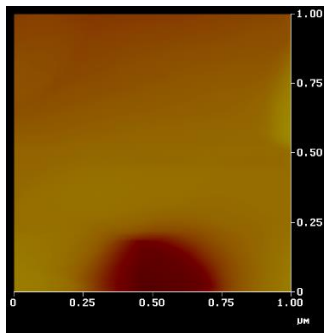


図 1 7 1 0 n A 導通の A F M 像

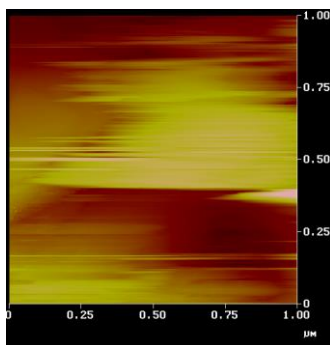


図 1 8 - 1 0 n A 導通の A F M 像

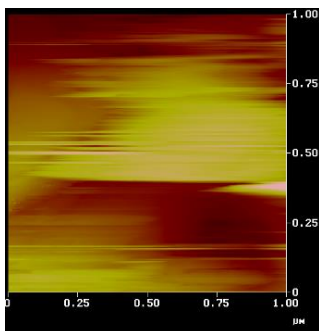


図 1 9 1 0 n A 導通の A F M 像

5. 硝酸銀添加スピノングラスの作製と表面観察

本研究ではナノ粒子サイズの荷電体が、固体電解質中において移動可能かを探るために、銀ナノ粒子を添加したポリマー固体電解質表面を電流導通しながら AFM で観察し、ナノ粒子移動による表面構造の変化を観測することを目的として実験を行った。

銀ナノコンポジットポリマーを用いた実験では、物性測定や電気測定を行い少しでも電気伝導度の高い試料

を作成し表面構造の観察を行ったが、期待していたナノ粒子の移動は観察できなかった。これは、ゲル固体電解質中においてナノ粒子が移動しにくいことや、やわらかいゲル表面の観察に使用している AFM が向かなかったことが原因である。次にスピノングラスを用いた実験においては、銀イオンの移動が原因と思われる表面構造の変化が観察された。

本研究では、ナノ粒子の移動を観察することはできなかった。ナノ粒子が移動するとしたら、その移動度はイオンよりも遅いので AFM のスキャンスピードを遅くすることで、一点に電流が印加される時間を長くすることで、ナノ粒子の移動が観察できるかもしれない。

謝辞

本研究を行うにあたり、ご指導頂きました本学理工学研究科 電気電子工学専攻 栗山一男教授に深く感謝致します。PIXE 測定に協力してくださった、イオンビーム工学研究所の西村智朗教授に深く感謝いたします。さらに、学部生の頃に本研究の基礎や実験手法に関して多くを指導して頂きました、内野将也氏（現東京電力株式会社）と上岡一馬氏（現スタンレー電気株式会社）を初めとした諸先輩方に感謝致します。

最後に、多くのご助言、ご協力を頂いた本大学院理工学研究科 電気電子工学専攻 栗山研究室の皆様に感謝致します。

参考文献

- 1) 2012 J A S I S 記念対談
<https://www.natureasia.com/ja-jp/advertising/pdf/ad-gallery/2012/JAIMA120809.pdf>
- 2) 2008 年度修士論文 中西雄督 07R3126 微小リチウム 2 次電池用固体電解質スピノングラスの原子間力顕微鏡観察
- 3) 産総研環境管理技術研究部門 環境豆知識
<https://unit.aist.go.jp/emtech-ri/ci/e-keyword/Nanomaterial/nano.html>
- 4) A.Akhavan, Polymethylmethacrylate/Silver Nanocomposite Prepared by Ray .J. of Nuclear Sci. and Tech.(50) p80-84, 2010.
- 5) Singho, Noorsaiyyidah Darma, FTIR Studies on Silver-Poly (Methylmethacrylate) Nanocomposites via In-Situ Polymerization Technique. Int.J.ElectrochemSci.(7).p5596-5603, 2012.
- 6) Kwang-Suck Suh, John Tanaka, What is TSC, IEEE. DEIS., vol.8, pp.13-20, 1992.
- 7) 酒井祐之, 電気学会誌. 電気学会. 134 巻 第 12 号, 2014

