リチウム二次電池用機能性バインダーおよび高分子電解質に関する研究

三重大学大学院
受
28. 2. 3
付
工学研究科

平成27年度
三重大学大学院　工学研究科
博士前期課程　分子素材工学専攻
高分子設計講座
岡所　直杜

目次

第一章　緒言　1

第二章　実験　21

＜2-1-1＞　*t*-Butyl 4-Vinylbenzoate (TBVB) (**1**) の合成　22
＜2-1-2＞　Di-*t*-butyl Fumarate (DTBF) (**2**) の合成　23
＜2-1-3＞　Dimethyl Cyclopropyl Carbinol (**3**) の合成　24
＜2-1-4＞　Bis(2-cyclopropylpropan-2-yl) Fumarate (BCPPF) (**4**) の合成　25
＜2-1-5＞　4-*t*-Butoxycarbonyloxystyrene (BOCST) (**5**) の合成　26
＜2-1-6＞　4-*t*-Butoxystyrene (**6**) のラジカル重合　27
＜2-1-7＞　*t*-Butyl 4-Vinylbenzoate (TBVB) (**7**) のラジカル重合　28
＜2-1-8＞　Di-*t*-butyl Fumarate (DTBF) (**8**) のラジカル重合　29
＜2-1-9＞　4-*t*-Butoxycarbonyloxystyrene (BOCST) (**9**) のラジカル重合　30
＜2-1-10＞　1-Vinylimidazole (**10**) のラジカル重合　31
＜2-1-11＞　2-Methoxyethyl Vinyl Ether と Vinylene Carbonate (**11**) のラジカル共重合　32
＜2-2＞　ペレット状電解質の作製手順　33
＜2-3＞　イオン導電率測定用のサンプル調製手順　34
＜2-4＞　イオン導電率測定　34
＜2-5＞　酸化分解電圧の測定　35
＜2-6＞　示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry：DSC)　35
＜2-7＞　熱重量分析 (Thermogravimetric Analysis：TGA)　36
＜2-8＞　使用した試薬　36
＜2-9＞　使用した溶媒　37
＜2-10＞　使用した装置　38

第三章　結果と考察　66

＜3-1-1＞　*t*-Butyl 4-Vinylbenzoate (TBVB) (**1**) の合成　67
＜3-1-2＞　Di-*t*-butyl Fumarate (DTBF) (**2**) の合成　68
＜3-1-3＞　Dimethyl Cyclopropyl Carbinol (**3**) の合成　69
＜3-1-4＞　Bis(2-cyclopropylpropan-2-yl) Fumarate (BCPPF) (**4**) の合成　70
＜3-1-5＞　4-*t*-Butoxycarbonyloxystyrene (BOCST) (**5**) の合成　71
＜3-1-6＞　2-Cyclopropyl-2-Propyl 4-Vinylbenzoate (CPPVB) (**12**) の合成　72
＜3-1-7＞　4-Vinylbenzoic Acid (**13**) の合成　73
＜3-1-8＞　4-*t*-Butoxystyrene (**6**) の重合　74

＜3-1-9＞　*t*-Butyl 4-Vinylbenzoate (TBVB) (**1**) のラジカル重合　75
＜3-1-10＞　Di-*t*-butyl Fumarate (DTBF) (**2**) のラジカル重合　76
＜3-1-11＞　4-*t*-Butoxycarbonyloxystyrene (BOCST) (**5**) のラジカル重合　77
＜3-1-12＞　Bis(2-cyclopropylpropan-2-yl) Fumarate (BCPPF) (**4**) のラジカル重合　78
＜3-1-13＞　1-Vinylimidazole のラジカル重合　79
＜3-1-14＞　2-Methoxyethyl Vinyl Ether と Vinylene Carbonate のラジカル共重合　80
＜3-2＞　バインダーの熱的性質　81
＜3-2-1＞　TGA 測定　82
＜3-2-2＞　DTA 測定　86
＜3-2-3＞　DSC 測定　89
＜3-3＞　バインダーの電気的特性　94
＜3-3-1＞　充放電試験　94
＜3-3-2＞　シャットダウン検討　100
＜3-4＞　Poly(1-vinylimidazole) + BF_3 / $LiBF_4$ 系高分子固体電解質　104
＜3-4-1＞　Poly(1-vinylimidazole) (**10**) と BF_3・OEt_2 の反応性の調査　104
＜3-4-2＞　ペレット状電解質の調製　105
＜3-5＞　高分子固体電解質の熱的性質　106
＜3-5-1＞　TGA 測定　106
＜3-5-2＞　DSC 測定　111
＜3-6＞　高分子固体電解質のイオン導電率　115
＜3-7＞　Poly(MOVE-*alt*-VC) / LiTFSI 系高分子固体電解質　117
＜3-7-1＞　ペレット状電解質の調製　117
＜3-8＞　高分子固体電解質の熱的性質　118
＜3-8-1＞　TGA 測定　118
＜3-8-2＞　DSC 測定　122
＜3-9＞　高分子固体電解質のイオン導電率　126
＜3-10＞　分解電圧の測定　128

第四章　総括　131

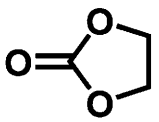
参考文献　134

謝辞　135

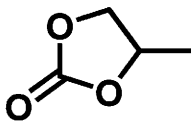
第一章　緒言

リチウムは元素中で最も低い酸化還元電位 (-3.045 V) を示し、重量あたりの放電電気量 (3.86 Ah/g) が金属元素中で最も大きいことから、リチウム二次電池は、高出力、高エネルギー密度といった優れた特性を持っている。この特徴から、携帯電話やノートパソコン用のバッテリーとして広く普及しており、さらに、最近では環境への配慮や化石燃料の枯渇問題などが注目をあび、リチウム二次電池はハイブリッドカー (HEV) や電気自動車 (EV) などに利用されてきている。そのような市場が拡大するにつれて、リチウム二次電池に対する高出力化、高エネルギー化、軽量化、薄型化に対する要求がますます高まっている。また、HEV や EV 等に使用するためには、コスト面、安全面の確保も必要である。

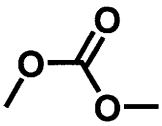
しかし、その安全性という面でリチウム二次電池は大きな問題を抱えている。リチウム二次電池は、大きく分類して正極、負極、電解質の三要素から構成され、一般的に正極にはコバルト酸リチウム ($LiCoO_2$)、負極には炭素、電解質にはエチレンカーボネート (EC) やプロピレンカーボネート (PC)、ジメチルカーボネート (DMC) のような可燃性の有機溶媒に Li 塩 ($LiPF_6$) を溶解した液体電解質が広く用いられている。そのため、発火や爆発等の危険性がある。今後、高価な電子機器が増えれば増えるほど、また、HEV や EV に用いるために電池の大型化、高出力化が進むにつれて、その危険性は大きくなる。



EC



PC



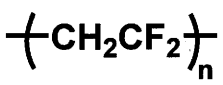
DMC

リチウムイオン二次電池の正・負極活物質および導電助剤は通常粉体であるため、集電体に結着させるために結着材（バインダー）が使用されている。通常、リチウム二次電池用のバインダーには以下の特性が求められる。

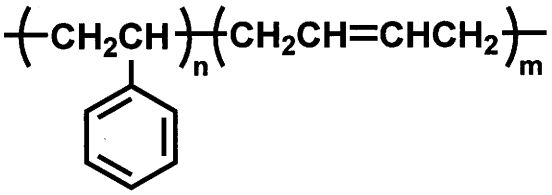
・活物質、導電助剤の材料を結着すること（機械的特性）
・有機電解液に溶解せず、結着機能が電池内部でも安定に維持されることや充放電に伴う過酷な酸化や還元条件における安全性があること（化学的特性）
・使用温度条件で変性しない安定性や、熱膨張に伴う剥離がないなどの耐ヒートショック性があること（熱的特性）
・充放電に伴う電気化学反応を損なわないこと（電気的特性）

このようなリチウムイオン二次電池用のバインダーに要求される機能は製造工程における機能と電池性能のための機能に分けられる。

リチウムイオン二次電池の典型的なバインダーとして有機溶剤系のポリフッ化ビニリデン (PVDF) や水分散系のスチレン・ブタジエンゴム (SBR) が利用されている。しかし、有機溶剤系のバインダー樹脂である PVDF は接着性に劣るために、活物質の量に対して使用量を多くする必要があり、比表面積の大きい黒鉛系負極材の特性を十分に引き出せないという問題がある。また水分散系の SBR はわずかな使用量の違いで電池特性が変化したり、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース (CMC) を併用する必要がある等の問題点がある。

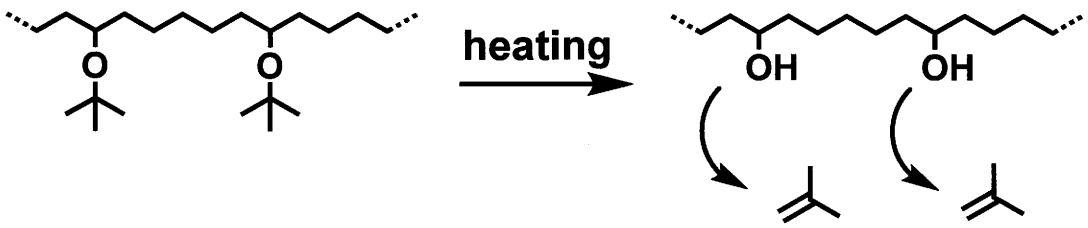


PVDF

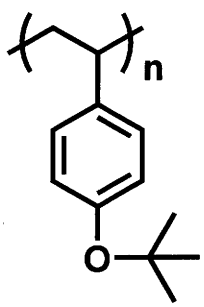


SBR

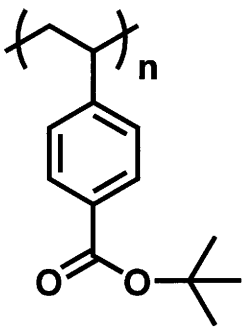
そこで我々は、リチウム二次電池の熱暴走を抑制する機能を有する新たなバインダーの開発に着目した。具体的には、リチウム二次電池が熱暴走した際にガスを発生することにより、活物質と集電体または活物質間をはくりさせることを目的に、加熱によりガス状のイソブテンの脱離が起きることが予想される *t*-Butyl 基を有するビニルポリマーに着目した。



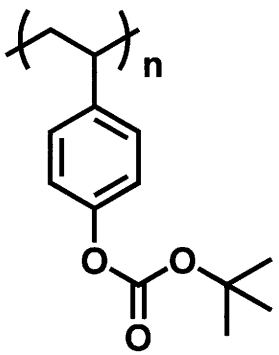
本研究では、嵩高い *t*-Butyl 基を有するポリスチレン誘導体 (Poly(4-*t*-butoxystyrene) (PTBS), Poly(*t*-butyl 4-vinylbenzoate) (PTBVB), Poly(4-*t*-butoxycarbonylstyrene) (PBOSCT))、ポリフマル酸エステル (Poly(di-*t*-butyl fumarate) (PDTBF)) を合成し、その熱的特性およびバインダーとしての応用に関する検討を行なった。



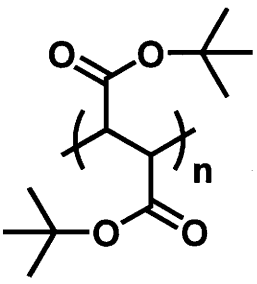
PTBS



PTBVB



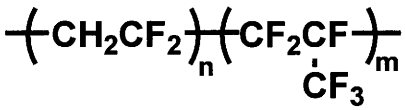
PBOCST



PDTBF

前ページでリチウム二次電池の電解質の危険性についてについて述べたが、その問題を解決し、より安全な二次電池を作製する方法として、電解質の難燃化や、液体電解質を固体電解質に置き換えるといったような方法がある。難燃化の方法としては、難燃化剤としてトリス(2,2,2-トリフルオロエチル)ホスフェート (TFEP) などのフッ化アルキル基含有リン酸エステルを添加する方法やイオン液体電解質を使用する方法がある。固体電解質を使用する方法では、ゲルポリマー電解質、無機固体電解質、高分子固体 (ポリマー) 電解質を使用する方法がある。

ゲルポリマー電解質は、ポリマー鎖自身の結晶化や絡み合いなど高分子鎖間の相互作用により架橋点を形成する物理架橋や化学結合によって架橋点を形成した化学架橋高分子であるポリマーマトリックスに、有機電解液を可塑剤として 20%以上加えたもので、三次元的な網目構造中に溶媒分子を保持した膨潤体である。ポリマーマトリックスとしては、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 、フッ化ビニリデン-6 フッ化プロピレンコポリマー (PVDF / PHFP) などがある。比較的容易に高導電性を持つ電解質が調製可能で、すでに販売されている二次電池に用いられている。しかし、有機電解液を含んでいるため、安全面では問題がある。また、使用している溶媒のゲルからの滲みだしや、ゲル含有有機溶媒の廃棄処理など解決すべき問題も多い。



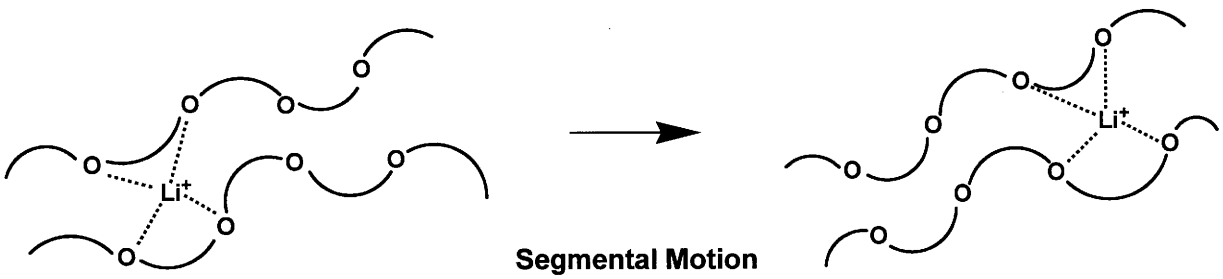
PVDF / PHFP

無機固体電解質は、酸化物系と硫化物系の材料を用いる 2 つの系統に大別される。酸化物系では、NASICON 構造を有する $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ やペロブスカイト型構造を有する $Li_{0.29}La_{0.57}TiO_3$ が高いリチウムイオン伝導性を示す結晶性固体電解質として知られている。硫化物系では P_2S_5-Li_2S、GeS_2-Li_2S などの硫化物系ガラスがある。固体電解質であるため、液漏れの心配もなく、カチオン輸率が 1 になるということが大きなメリットである。しかし、結晶性固体であるため、成形性、加工性に乏しく、とりわけ柔軟性が必要とされる用途で用いることが困難である。

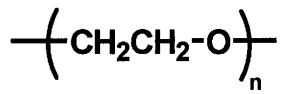
ポリマー電解質は、液体系電解質と比較して液漏れしないという点以外にも、多くの利点を有している。例えば、引火性、反応性の高い有機溶媒を用いないため、電解質の蒸発、分解がなく、電池の作動温度範囲が広くなる。外装材にアルミラミネートフィルムを用いることができるので、電池の小型薄型化が容易である。セパレーター及び保護回路などをなくすことができるので生産性が高くなり、低コスト化が見込まれる。金属リチウムとの界面安定性の向上が期待でき、デンドライト (充放電の繰り返しにより負極金属リチウム上に成長する樹枝状金属リチウム) の発生による内部短絡の危険性を抑制することが可能なため負極に金属リチウムを用いることができる。形状自由度が大きく、積層しやすいため、出力密度とエネルギー密度の向上が期待できる。さらに、ポリマー特有の柔軟性を有する電解質となるため、よりフレキシブルな電池を作製することができる。そのため、二次電池の応用性が広がることが予想でき、次世代の電解質として注目されている。

固体ポリマー中をイオンが移動する現象は、1973 年に Wright らによるポリエチレンオキシド (PEO) とアルカリ金属塩錯体によるイオン導電性の発見に始まる [1,2]。その後、Armand によりポリマー電解質を用いた全固体型リチウムポリマー二次電池が提案され、ポリマー電解質への関心が急速に高まった [3]。しかし、ポリマー電解質はイオン導電率が低い、イオン導電率の温度依存性が大きい、リチウムイオン輸率が低い、電極と電解質との界面抵抗が大きいなどの問題があり、ポリマーの望ましい特性を生かしながら、これらの問題点を改善するポリマー電解質の材料が探索されてきた。

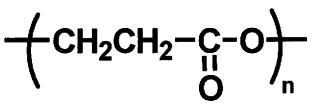
ポリマーがリチウムイオンと錯体を形成し、イオン導電性を示すには、酸素や窒素のような高い極性を示すヘテロ原子を持っていることが必要であり、リチウムイオンに配位した極性基が、ポリマー鎖のセグメント運動に伴ってイオンの輸送をすることによってイオン伝導が起こると考えられている。リチウム塩の移動がポリマー鎖の動きと協同しているためカップリング系電解質とも呼ばれている。



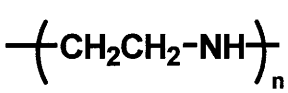
イオン導電性ポリマーとして種々の基本構造が研究されており、その代表的なものとしては、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリアミン系、ポリスルフィド系などが挙げられる [4,5,6]。



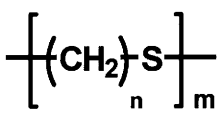
polyether



polyester



polyamine



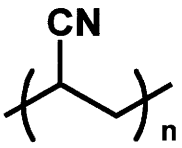
polysulfide

その中でも、高い導電性を示し、リチウムイオンとの適度な相互作用、安定性、合成の容易さ、低コストという観点からエーテル系ポリマーの PEO とその誘導体が最も広く研究されている。PEO の酸素上の孤立電子対はアルカリ金属イオンと配位結合を形成しやすいため、高濃度の塩を溶解してイオン解離を促進する働きがある。しかし、PEO 電解質は、O-Li^+ 間の相互作用が強いため、結晶性が高くなり PEO の融点 (60 °C 付近) 以上では比較的高いイオン導電率 ($> 10^{-3}$ S/cm) を示すが、室温付近では PEO の部分的な結晶化が起こり、ポリマー鎖の運動性の低下により十分なイオン導電率 ($< 10^{-6}$ S/cm) を示さない。そこで、PEO の結晶化を抑制し、イオン導電率の低下を防ぐために、架橋化、側鎖の導入、フィラーの添加、リチウム塩の選択などが提案されている。

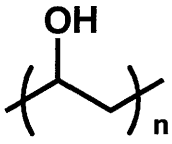
ポリマー主鎖を架橋すると、主鎖間の相互作用が弱められ、結晶化を抑制することができるので、低温でのイオン導電率が向上する。また架橋は、材料に対し熱的および機械的強度を向上させる役割も持つ。側鎖の導入は、様々なポリマー骨格へ側鎖として短い PEO 鎖をグラフト化することによって、セグメント運動性を促進させ、ガラス転移温度を低下させることができ、融点の低下、結晶化の抑制も期待できる。さらに、カルボキシル基の様な荷電基を有する側鎖を導入することによって、塩の溶解性を向上させることもできる。フィラーの添加は、Scrosati らによって提案された方法であり、ナノ～マイクロサイズの TiO_2, Al_2O_3, SiO_2, $BaTiO_3$ 等のフィラーを PEO 系電解質に添加すると、フィラー表面とポリマー鎖及びリチウム塩とのルイス酸－塩基相互作用により結晶化の抑制とリチウム塩の解離性が向上し、PEO の低温でのイオン導電率が改善されると同時にリチウムイオン輸率、機械的強度も向上する [7]。また電解質塩の選択に関しては、格子エネルギーが小さく、アニオンが大きく、負電荷が非局在化しているものが有効とされている。その中でも、$LiN(SO_2CF_3)_2$ は高解離性の塩であり、PEO に対する可塑効果も期待できるため有用とされている。

以上のように、PEO 鎖のセグメント運動を利用したイオン輸送については、長年多くの研究がなされてきたが、イオン導電率は 10^{-4} S/cm 程度であり、Li イオン輸率も低い ($t_+ = 0.2$ 程度) ため、現在のところ実用化には至っておらず、セグメント運動を利用したカップリング系のイオン輸送には限界が見えてきている。

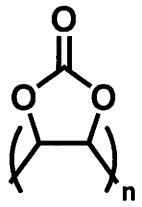
PEO に代表されるカップリング系のイオン輸送に対して、ポリマー鎖の動きと協同しないデカップリング系のイオン輸送による電解質がいくつか報告されている。例えば、シアノ基を有するポリアクリロニトリル (PAN) を用いた電解質では、ポリマー鎖のセグメント運動に依存しないデカップリング系のイオン伝導を示し、PEO などのカップリング系と比べてイオン導電率は低いものの、イオン導電率の温度依存性が小さいことが報告されている [8]。その他の例として、ポリ(ビニルアルコール)/リチウム塩系固体電解質 [9]、ポリ(ビニレンカーボネート)/リチウム塩系固体電解質 [10]、ポリ(1,3-ジアセチル 4-イミダゾリン-2-オン)/リチウム塩系固体電解質 [11]、ポリ(ウレアスルホニルイミド)/リチウム塩系固体電解質 [12]などがある。



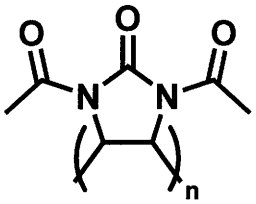
ポリアクリロニトリル



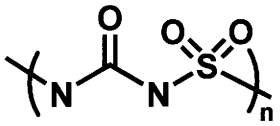
ポリ(ビニルアルコール)



ポリ(ビニレンカーボネート)

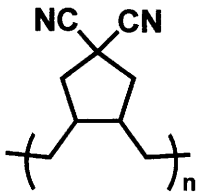


ポリ(1,3-ジアセチル 4-イミダゾリン-2-オン)



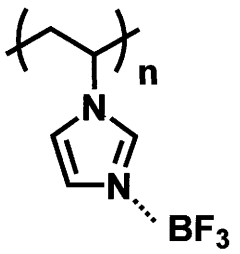
ポリ(ウレアスルホニルイミド)

カップリング系の報告と比較して、デカップリング系のイオン導電性を示す電解質は少ないため、充分な知見が得られているとは言えないが、いずれも比較的剛直なポリマー鎖に高極性官能基が導入された構造のポリマーが用いられている。当研究室では、デカップリング系のイオン導電性を示す電解質の開発を目指し、ポリマー主鎖中に環状構造を導入し、鎖を剛直にすることで、セグメント運動の効果を抑制するとともに、リチウム塩を高濃度で溶解し、解離を促進することが期待される高極性のシアノ基を有するポリジアリルマロノニトリル Poly(DAM) に着目し、Poly(DAM) とリチウム塩からなる高分子固体電解質について検討を行った。その結果、ガラス転移温度以下でもイオン導電性を示すことにより、デカップリング系の固体電解質であることを確認している[13]。しかし、導電率は、室温で 10^{-10} S/cm 程度であり、PEO などのカップリング系の電解質 (10^{-4} S/cm) と比較すると大きく下回っていた。



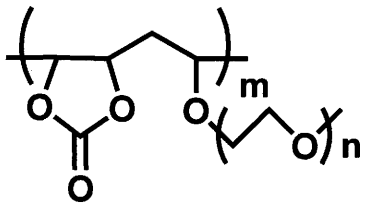
Poly(DAM)

そこで本研究では、より高いイオン導電性を示す新しいデカップリング系高分子固体電解質の開発を目的に、新たなベースポリマー材料の探索を行った。具体的には、繰り返し単位の Imidazole に高極性基のフッ化ホウ素を有する Poly(1-vinylimidazole) + BF_3 を合成し、高分子固体電解質のイオン導電性、熱的安定性について調査を行った。



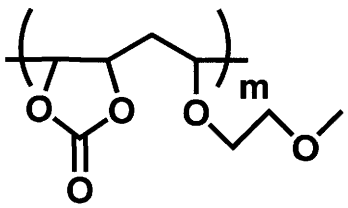
Poly(1-vinylimidazole) + BF_3

さらに最近、新たなハイブリッド型高分子固体電解質として、種々の鎖長の PEO 鎖を有するビニルエーテル (PEOVE) とビニレンカーボネート (VC) との交互共重合体 (Poly(PEOVE-*alt*-VC)) を用いた高分子固体電解質について検討した結果、PEO 鎖が n = 2 → 3 → 5 → 7.5 → 10 → 15 → 23.5 と増加するにつれてイオン導電率が向上することが明らかとなった[14,15]。しかし、イオン導電率の温度依存性の解析結果から、主にセグメント運動のみによるイオン輸送であり、VC の効果はほとんどないことも明らかとなっている。



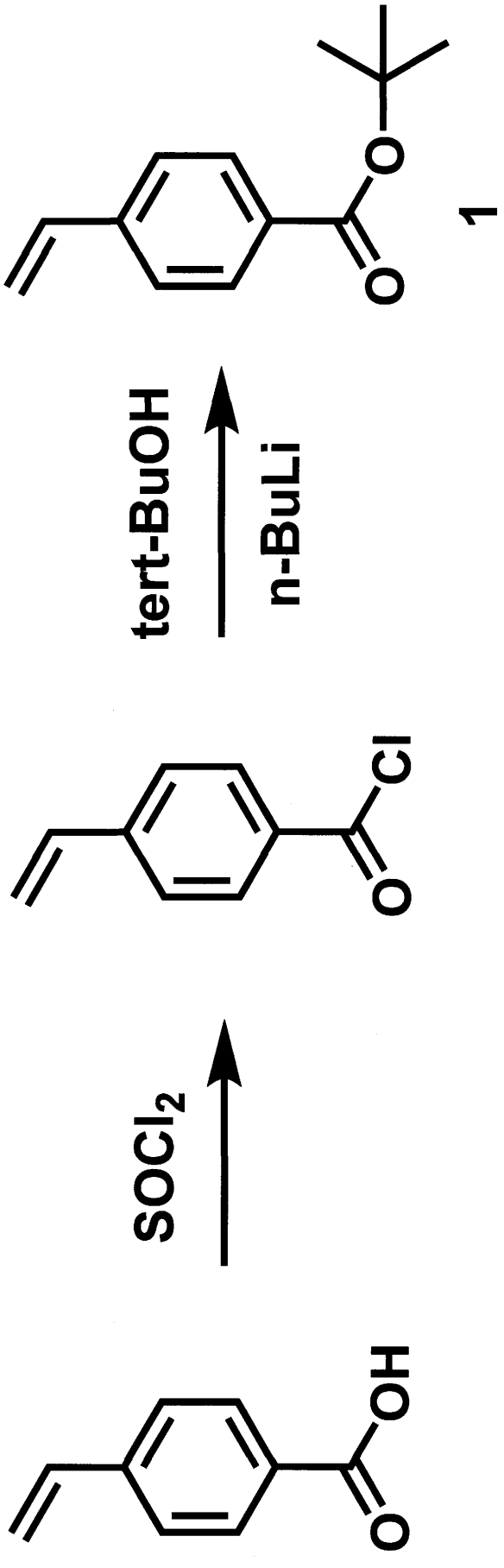
Poly(PEOVE-*alt*-VC)

そこで、より広い温度範囲で高いイオン伝導性を示すハイブリッド型高分子固体電解質の開発を目的に、以前の研究よりも PEO 鎖長の短い n = 1 (PEOVE) の 2-Methoxyethyl vinyl ether (MOVE) と VC の交互共重合体 (Poly(MOVE-*alt*-VC)) を用いた高分子固体電解質のイオン導電性、熱的安定性、電気化学的安定性について調査を行った。

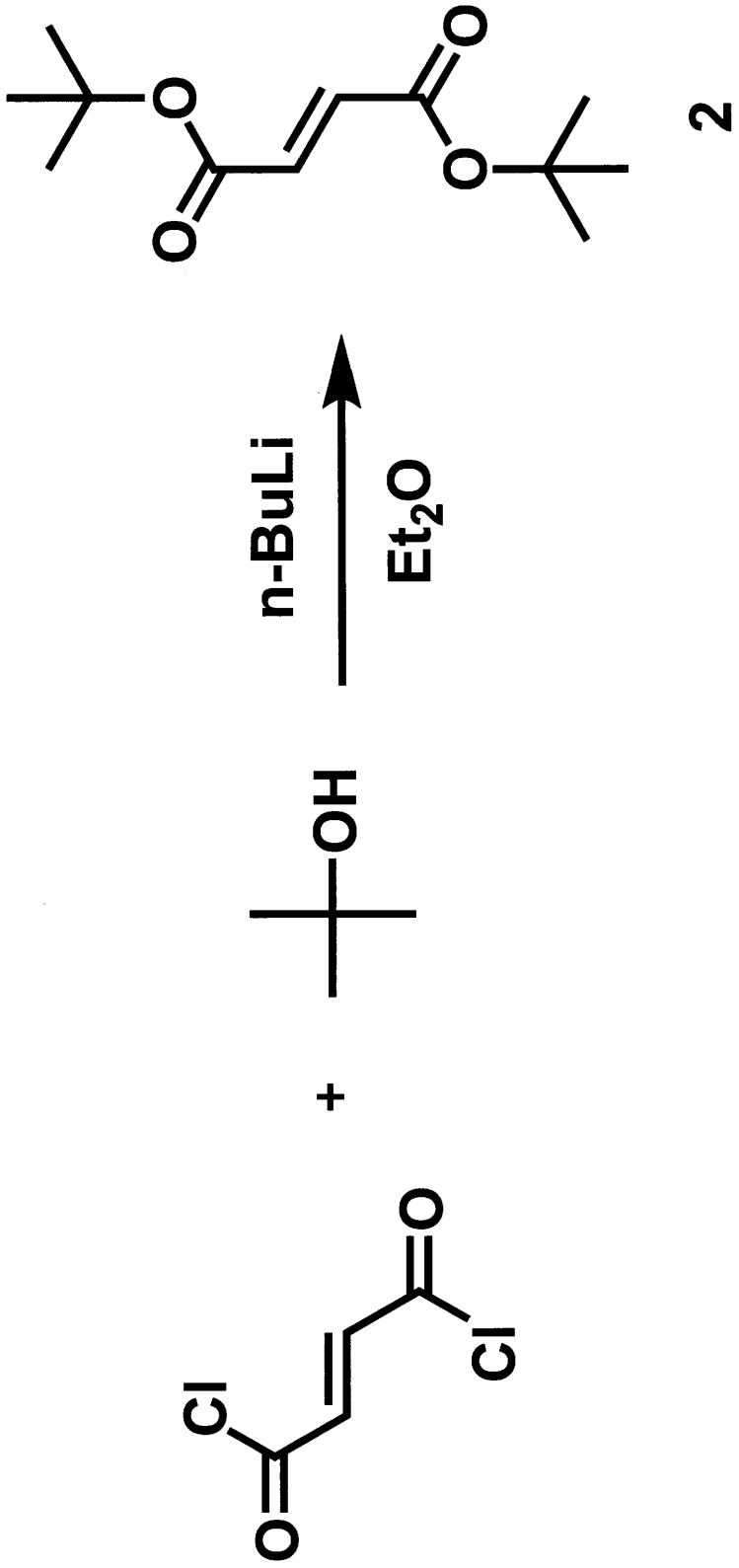


Poly(MOVE-*alt*-VC)

第二章　実験

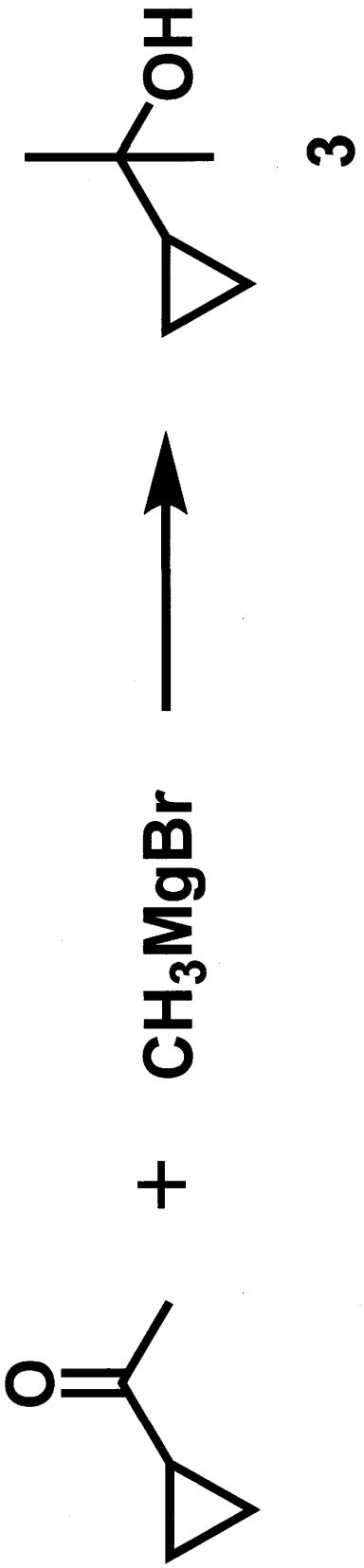


Scheme 1

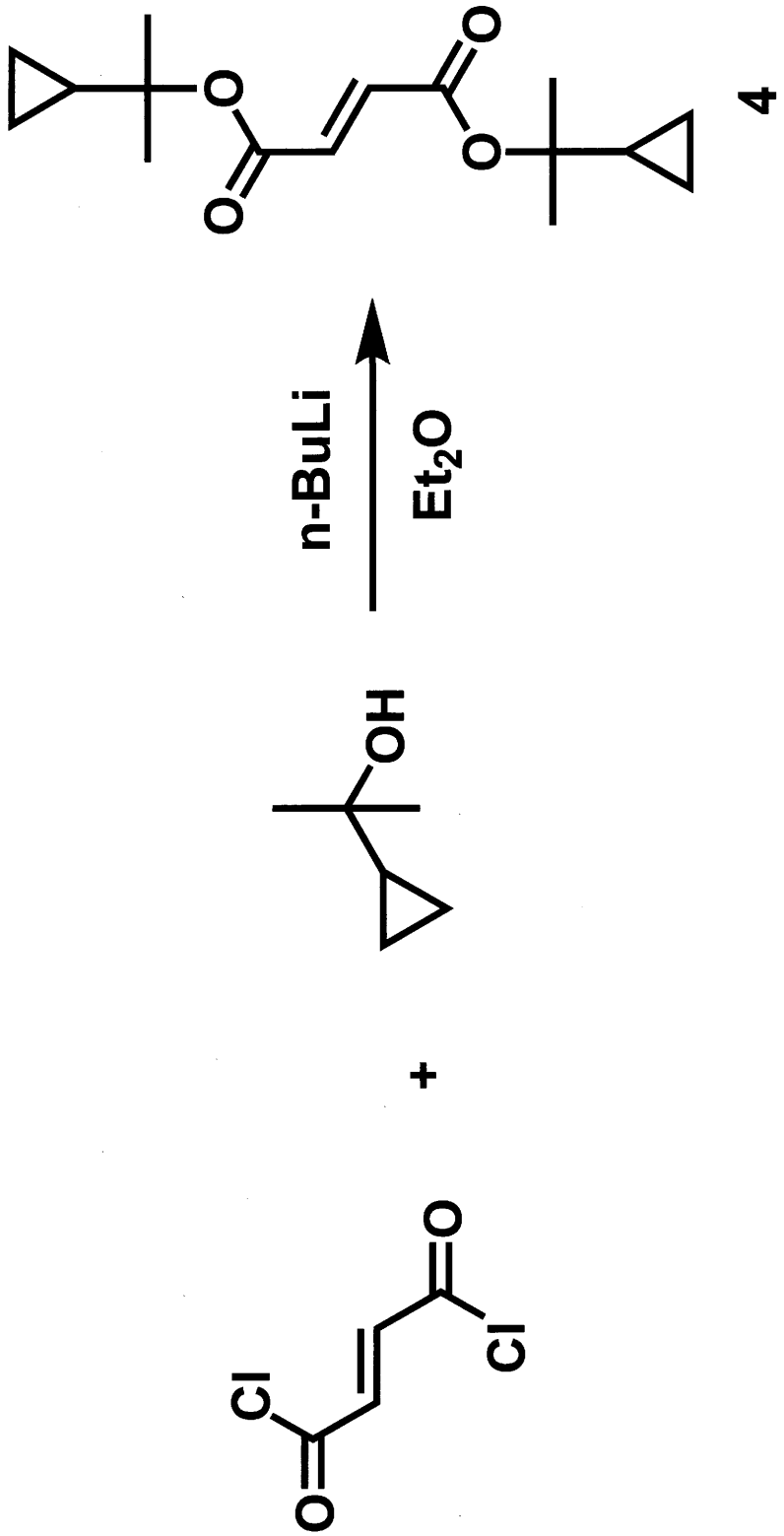


2

Scheme 2

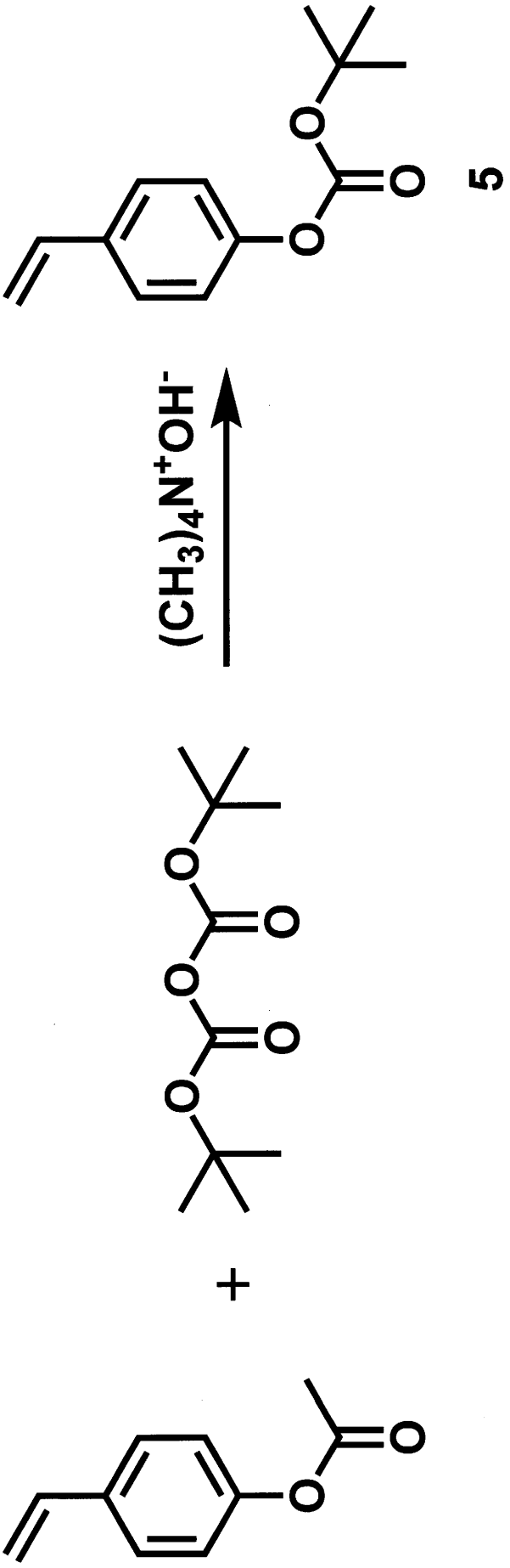


Scheme 3

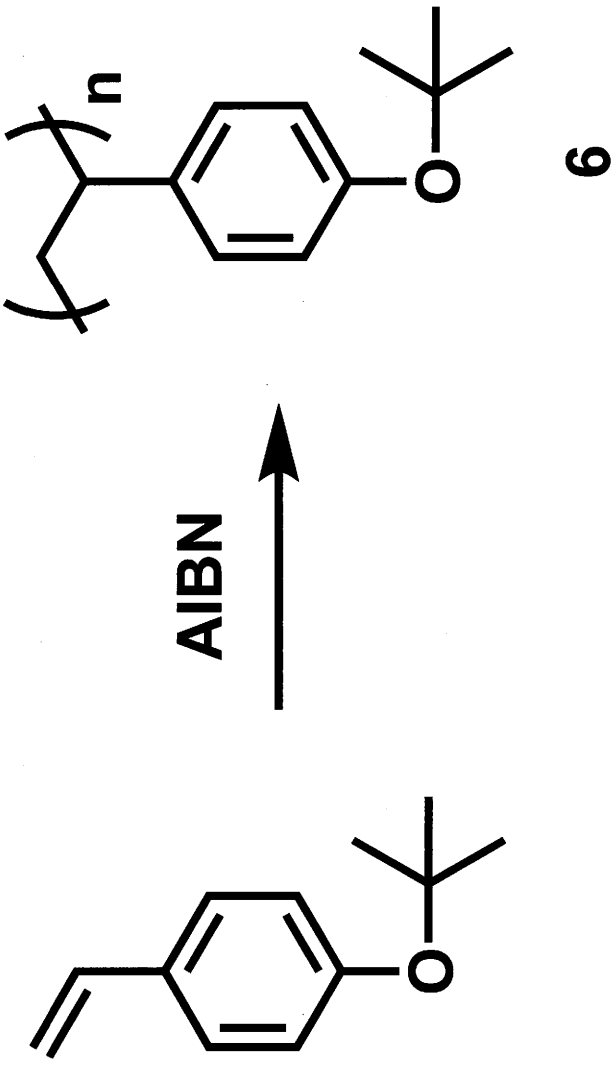


4

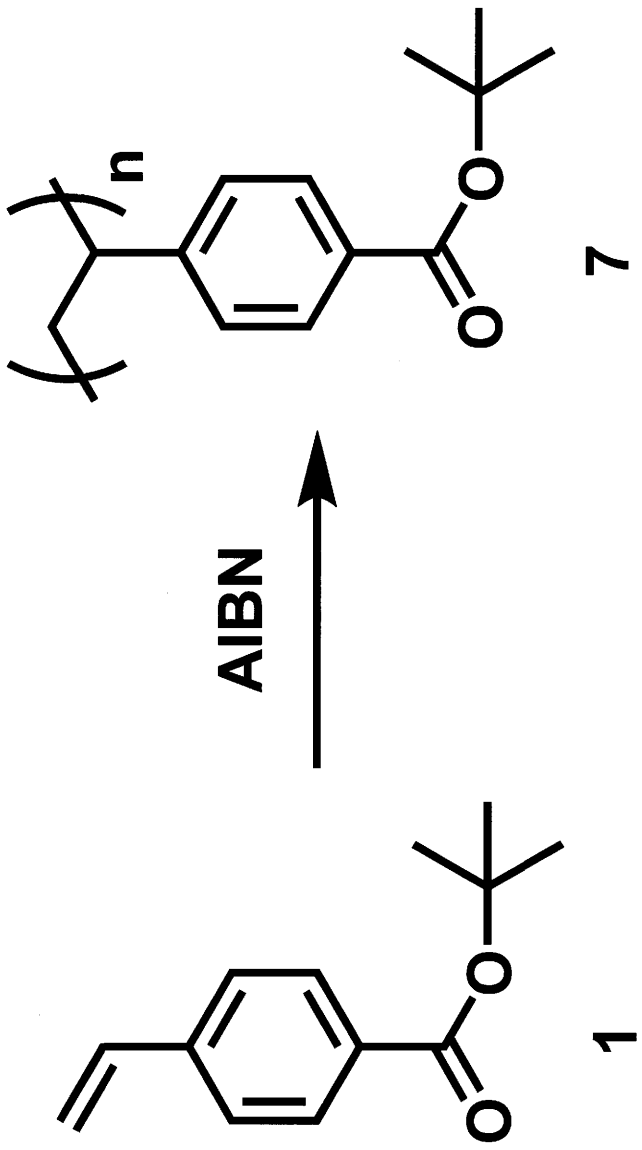
Scheme 4



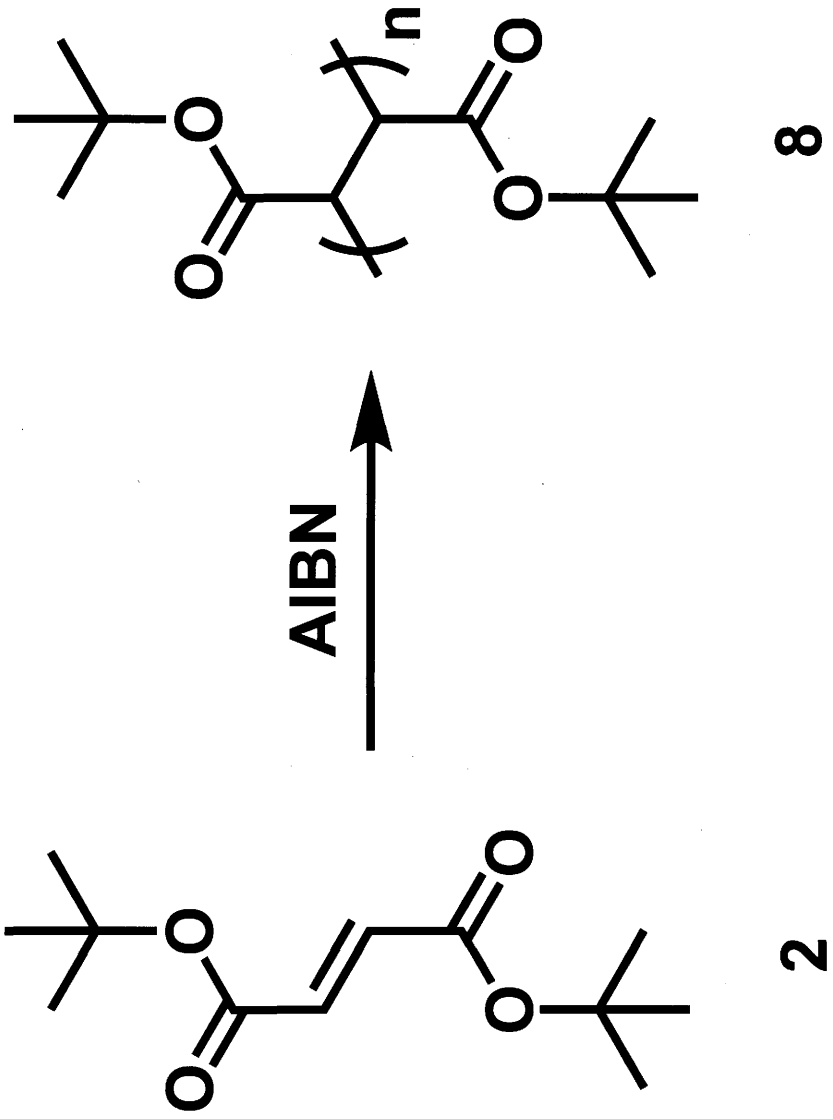
Scheme 5



Scheme 6



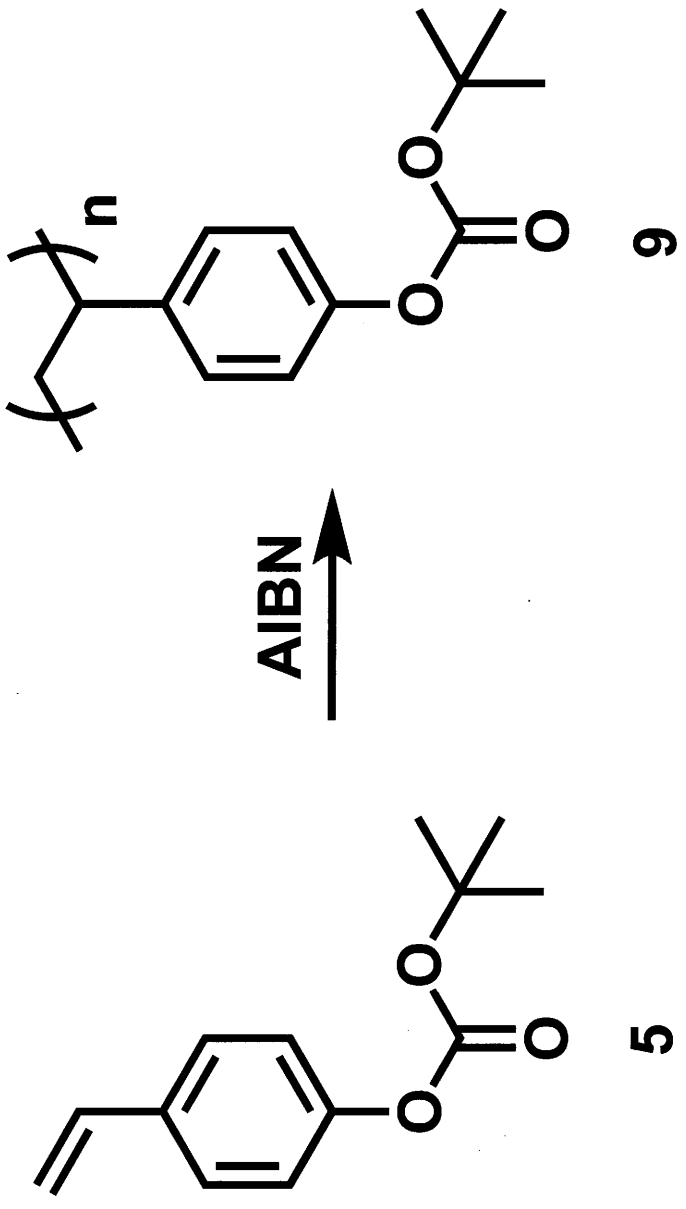
Scheme 7



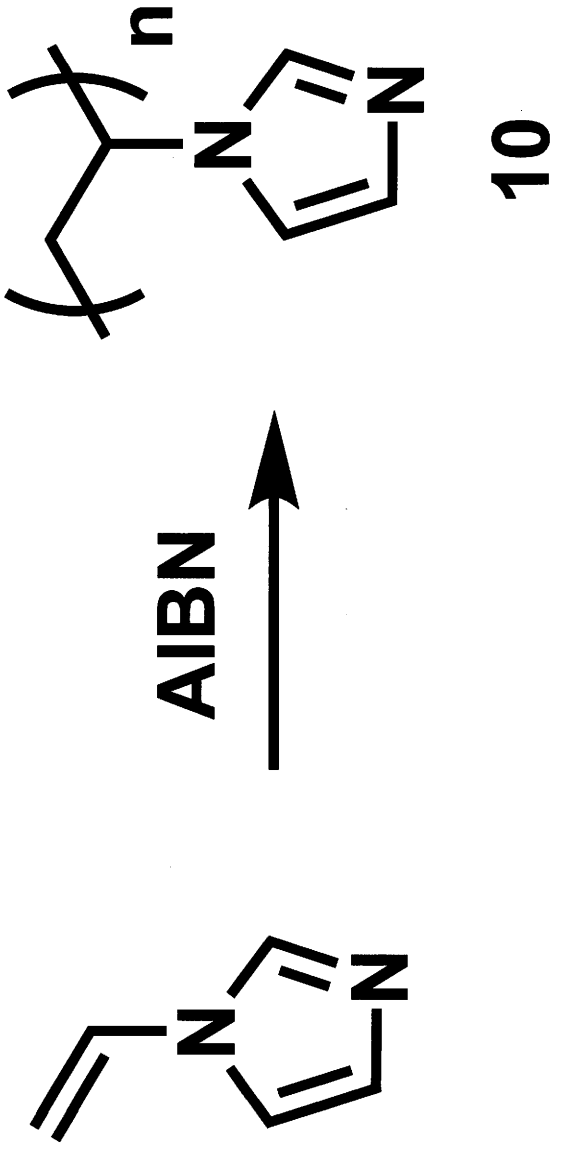
8

2

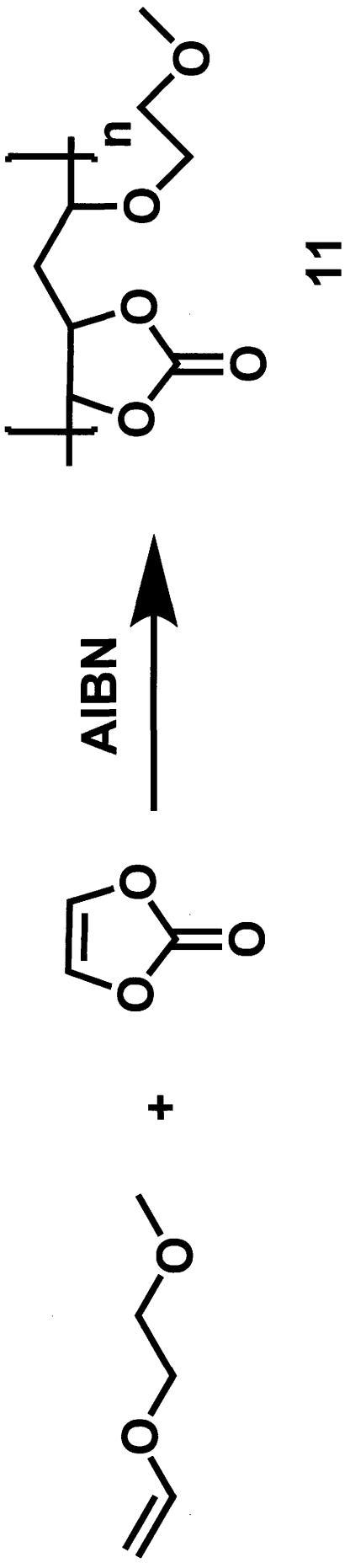
Scheme 8



Scheme 9



Scheme 10



Scheme 11

第二章　実験

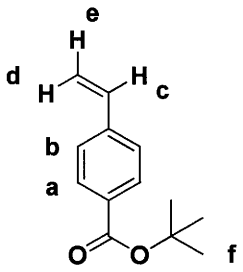
＜2-1-1＞　*t*-Butyl 4-Vinylbenzoate (TBVB) (**1**) の合成 [16)]

50 ml フラスコに 4-Vinylbenzoic Acid (740 mg, 5.0mmol)、Dry THF (15 ml) を量りとり、室温で撹拌し、$SOCl_2$ (3 ml, 41.3 mmol) を加え、70 °C で 4.5 時間還流した。反応終了後、溶媒を減圧留去し、黄色透明液体を得た。同時に、二口 100 ml フラスコを窒素下にし、精製 *t*-Butyl Alcohol (5 ml, 52.6 mmol)、Dry THF (10 ml) を量りとり、氷浴に浸し、*n*-Butyl Lithium (4 ml, 6.5 mmol) をゆっくり滴下した後、室温で 30 分撹拌した。先に得られた黄色透明液体を Dry THF (10 ml) に溶解させ、混合溶液に滴下し、75 °C で 18.5 時間還流した。反応終了後、Et_2O で抽出、蒸留水で洗浄し、無水 $MgSO_4$ で乾燥後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラム (Hex/$CHCl_3$ = 3/1) で精製し、無色透明液体として *t*-Butyl 4-Vinylbenzoate (TBVB) (**1**) を得た。

収量 (収率)　　550 mg (53.9%)

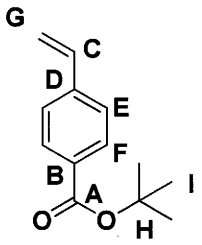
・^{1}H NMR ($CDCl_3$), δ, ppm　(Fig. 1)

a) 7.94 (d, J = 8.0 Hz, 2H)
b) 7.44 (d, J = 8.5 Hz, 2H)
c) 6.75 (dd, J = 11.0, 17.5 Hz, 1H)
d) 5.84 (d, J = 17.5 Hz, 1H)
e) 5.36 (d, J = 11.0 Hz, 1H)
f) 1.60 (s, 9H)



・^{13}C NMR ($CDCl_3$), δ, ppm　(Fig. 2)

A) 165.5	B) 141.4	C) 136.1
D) 131.1	E) 129.6	F) 125.9
G) 116.0	H) 80.8	I) 28.1



・IR (NaCl) cm^{-1}　(Fig. 3)

2977, 2932 (ν_{C-H})　1711 ($\nu_{C=O}$)　1292 (ν_{C-O})

＜2-1-2＞　Di-*t*-butyl Fumarate (DTBF) (**2**) の合成 [17)]

100 ml 三口フラスコを窒素下にし、精製 *t*-Butyl Alcohol (4.18 ml, 44.0 mmol) を量りとり、氷浴に浸し、*n*-Butyl Lithium (25 ml, 41.0 mmol) をゆっくり滴下し、40 分撹拌した後、Fumaryl Chloride (3.06 g, 20.0 mmol) を滴下し、室温で 4 時間撹拌した。反応終了後、Et_2O で抽出、飽和 $NaHCO_3$ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液、蒸留水の順に洗浄し、無水 $MgSO_4$ で乾燥、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラム (Hex/AcOEt = 96/4) で精製し、白色針状結晶として Di-*t*-butyl Fumarate (DTBF) (**2**) を得た。

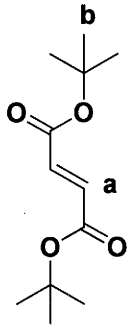
収量 (収率)　　3.55 g (77.8%)

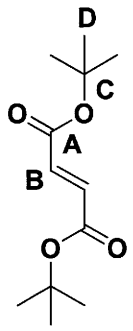
mp : 67-68 °C

・^{1}H NMR ($CDCl_3$), δ, ppm　(Fig. 4)

a) 6.67 (s, 2H)

b) 1.50 (s, 18H)





・^{13}C NMR ($CDCl_3$), δ, ppm　(Fig. 5)

A) 164.4　　B) 134.5

C) 81.6　　D) 28.0

・IR (NaCl) cm^{-1}　(Fig. 6)

2980 (ν_{C-H})　1709 ($\nu_{C=O}$)　1673 ($\nu_{C=C}$)　1369 (δ_{C-H})　1254 (ν_{C-O})

＜2-1-3＞　Dimethyl Cyclopropyl Carbinol (**3**) の合成 [18)]

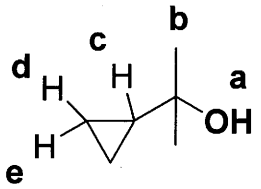
200 ml フラスコを窒素下にし、Cyclopropyl Methyl Ketone (10.09 g, 120 mmol)、Dry Et_2O (45 ml) を量りとり、氷浴に浸し、CH_3MgBr (50 ml,150 mmol) をゆっくり滴下し、室温で 48 時間撹拌した。反応終了後、Et_2O で抽出、飽和 NaCl 水溶液、蒸留水の順に洗浄し、無水 $MgSO_4$ で乾燥後、溶媒を減圧留去し、常圧蒸留 により精製し、無色透明液体として Dimethyl Cyclopropyl Carbinol (**3**) を得た。

収量 (収率)　　6.52 g (54.3%)

bp : 96 °C

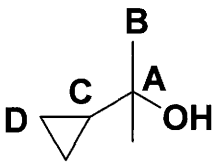
・^{1}H NMR ($CDCl_3$), δ, ppm　(Fig. 7)

a) 1.19 (s, 1H)
b) 1.19 (s, 6H)
c) 0.96 (tt, J = 5.5, 8.5 Hz, 1H)
d) 0.40-0.67 (m, 2H)
e) 0.34-0.30 (m, 2H)



・^{13}C NMR ($CDCl_3$), δ, ppm　(Fig. 8)

A) 69.58
B) 28.4, 28.3
C) 22.3, 22.3
D) 0.78



・IR (NaCl) cm^{-1}　(Fig. 9)

3398 (ν_{O-H})　　3007, 2973 (ν_{C-H})　1467, 1365 (δ_{C-H})

＜2-1-4＞　Bis(2-cyclopropylpropan-2-yl) Fumarate (BCPPF) (**4**) の合成 [18)]

100 ml 三口フラスコを窒素下にし、Dimethyl Cyclopropyl Carbinol (2.20 g, 22.0 mmol) を量りとり、氷浴に浸し、*n*-Butyl Lithium (14.5 ml, 22.5 mmol) をゆっくり滴下し、40 分撹拌した後、Fumaryl Chloride (1.53 g, 10.0 mmol) を Et_2O (10 ml) に溶解させ滴下し、室温で 4 時間撹拌した。反応終了後、Et_2O で抽出、飽和 $NaHCO_3$ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液、蒸留水の順に洗浄し、無水 $MgSO_4$ で乾燥、溶媒を減圧留去し、アルミナカラム ($CHCl_3$/Hex = 1/2) で精製し、無色透明液体として Bis(2-cyclopropylpropan-2-yl) Fumarate (BCPPF) (**4**) を得た。

収量 (収率)　　1.41 g (50.4%)

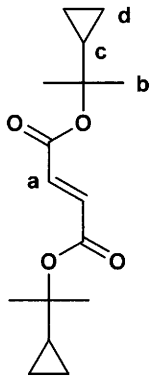
・^1H NMR ($CDCl_3$), δ, ppm　(Fig. 10)

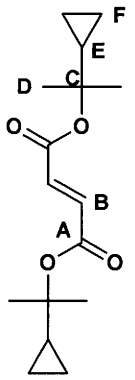
a) 6.67 (s, 2H)

b) 1.50 (s, 18H)

c) 1.50 (m,2H)

d) 0.44 (m, 8H)





・^{13}C NMR ($CDCl_3$), δ, ppm　(Fig. 11)

A) 164.2　　B) 134.5

C) 83.6　　D) 24.6

E) 20.3　　F) 1.85

・IR (NaCl) cm^{-1}　(Fig. 12)

3009, 2979, 2936 (ν_{C-H})　1716 ($\nu_{C=O}$)　1642 ($\nu_{C=C}$)　1369 (δ_{C-H})　1240 (ν_{C-O})

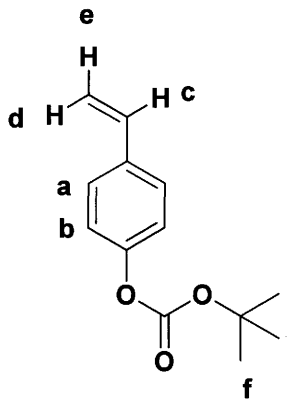
＜2-1-5＞　4-*t*-Butoxycarbonyloxystyrene (BOCST) (**5**) の合成

50 ml 二口フラスコを窒素下にし、4-Acetoxystyrene (3.24 g, 20 mmol)、Di-*t*-butyl Dicarbonate (4.36 g, 20 mmol) を量りとり、氷浴に浸し、Tetramethylammonium Hydroxide (8.38 g, 23 mmol) を滴下し、室温で 20 時間撹拌した。反応終了後、Et_2O で抽出、蒸留水で洗浄し、無水 $MgSO_4$ で乾燥後、溶媒を減圧留去、シリカゲルカラム (アセトン/Hex = 1/4) で精製し、無色透明液体として 4-*t*-Butoxycarbonyloxystyrene (BOCST) (**5**) を得た。

収量 (収率)　　2.51 g (56.9%)

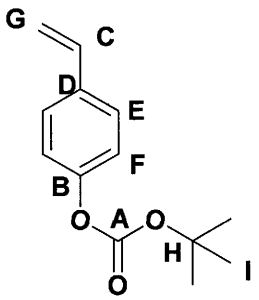
・^{1}H NMR ($CDCl_3$), δ, ppm　(Fig. 13)

a) 7.40 (d, J = 8.5 Hz, 2H)
b) 7.13 (d, J = 8.5 Hz, 2H)
c) 6.69 (dd, J = 18.0, 11.0 Hz, 1H)
d) 5.69 (d, J = 18.0 Hz, 1H)
e) 5.23 (d, J = 11.0 Hz, 1H)
f) 1.56 (s, 9H)



・^{13}C NMR ($CDCl_3$), δ, ppm　(Fig. 14)

A) 151.8	B) 150.6	C) 135.8
D) 135.2	E) 127.1	F) 121.3
G) 114.0	H) 83.5	I) 27.7



・IR (NaCl) cm^{-1}　(Fig. 15)

3088, 2981, 2935 (ν_{C-H})　1758 ($\nu_{C=O}$)

＜2-1-6＞　4-*t*-Butoxystyrene (**6**) のラジカル重合

アンプル管に 4-*t*-Butoxystyrene (881 mg, 5.0 mmol)、α,α'-Azobisisobutyronitrile (AIBN) (16 mg, 0.1 mmol)、Benzene (1 ml) を量りとり、Freeze-thaw 法を数回行い脱気した後、60 °C で 60 時間反応させた。反応終了後、多量の MeOH で再沈殿し、遠心分離により未反応物を取り除き、減圧下で乾燥させることにより白色固体として Poly(4-*t*-butoxystyrene), Poly(TBS) (**6**) を得た。

収量 (収率)　　0.77 g (87.4%)

・Mn = 4,650

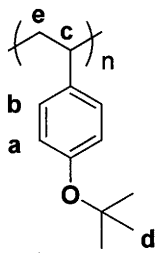
・^{1}H NMR ($CDCl_3$), δ, ppm　(Fig. 16)

a) 6.64 (br, 2H)

b) 6.33 (br, 2H)

c) 1.68 (br, 1H)

d, e) 1.26 (br, 11H)



・IR (KBr) cm^{-1}　(Fig. 17)

3027, 2977, 2927 (ν_{C-H})　　1237, 1015 (ν_{C-O})

＜2-1-7＞　*t*-Butyl 4-Vinylbenzoate (TBVB) (7) のラジカル重合

アンプル管に *t*-Butyl 4-Vinylbenzoate (TBVB) (408 mg, 2.0 mmol)、α,α'-Azobisisobutyronitrile (AIBN) (6 mg, 0.04 mmol)、Toluene (1 ml) を量りとり、Freeze-thaw 法を数回行い脱気した後、60 °C で 36 時間反応させた。反応終了後、多量の MeOH で再沈殿し、遠心分離により未反応物を取り除き、減圧下で乾燥させることにより白色固体として Poly(*t*-butyl 4-vinylbenzoate), Poly(TBVB) (7) を得た。

収量 (収率)　340 mg (83.3%)

・Mn = 25,200

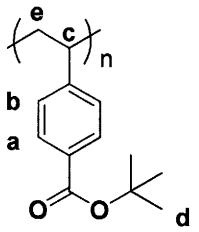
・^{1}H NMR ($CDCl_3$), δ, ppm　(Fig. 18)

a) 7.69 (br, 2H)

b) 6.46 (br, 2H)

c, d) 1.56 (s, 10H)

e) 1.35 (br, 2H)



・IR (KBr) cm^{-1}　(Fig. 19)

2979, 2932 (ν_{C-H})　1714 ($\nu_{C=O}$)　1293 (ν_{C-O})

＜2-1-8＞　Di-*t*-butyl Fumarate (DTBF) (**8**) のラジカル重合

アンプル管に Di-*t*-butyl Fumarate (1.0 g, 4.38 mmol)、α,α'-Azobisisobutyronitrile (AIBN) (24 mg, 0.14 mmol)、Benzene (2 ml) を量りとり、Freeze-thaw 法を数回行い脱気した後、60 °C で 48 時間反応させた。反応終了後、多量の MeOH で再沈殿し、遠心分離により未反応物を取り除き、減圧下で乾燥させることにより白色固体として Poly(di-*t*-butyl fumarate), Poly(DTBF) (**8**) を得た。

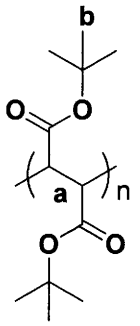
収量 (収率)　350 mg (35%)

・Mn = 19,300

・^{1}H NMR ($CDCl_3$), δ, ppm　(Fig. 20)

a) 3.18 (br, 2H)

b) 1.48 (br, 18H)



・IR (NaCl) cm^{-1}　(Fig. 21)

2983, 2937 (ν_{C-H})　　1730 ($\nu_{C=O}$)　　1148 (ν_{C-O})

＜2-1-9＞　4-*t*-Butoxycarbonyloxystyrene (BOCST) (**9**) のラジカル重合

アンプル管に 4-*t*-Butoxycarbonylstyrene (BOCST) (440 mg, 2.0 mmol)、α,α'-Azobisisobutyronitrile (AIBN) (6 mg, 0.04 mmol)、Toluene (1 ml) を量りとり、Freeze-thaw 法を数回行い脱気した後、60 °C で 48 時間反応させた。反応終了後、多量の MeOH で再沈殿し、遠心分離により未反応物を取り除き、減圧下で乾燥させることにより白色固体として Poly(4-*t*-butoxycarbonyloxystyrene), Poly(BOCST) (**9**) を得た。

収量 (収率)　400 mg (90.9%)

・Mn = 31,500

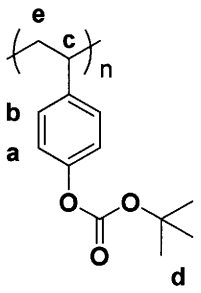
・^{1}H NMR ($CDCl_3$), δ, ppm　(Fig. 22)

a) 6.81 (br, 2H)

b) 6.39 (br, 2H)

c, d) 1.54 (s, 10H)

e) 1.33 (br, 2H)



・IR (KBr) cm^{-1}　(Fig. 23)

2982, 2929 (ν_{C-H})　　1759 ($\nu_{C=O}$)

＜2-1-10＞　1-Vinylimidazole (**10**) のラジカル重合

アンプル管に 1-Vinylimidazole (940 mg, 10.0 mmol)、α,α'-Azobisisobutyronitrile (AIBN) (8.2 mg, 0.05 mmol)、Benzene (5 ml) を量りとり、Freeze-thaw 法を数回行い脱気した後、60 °C で 48 時間反応させた。反応終了後、MeOH に溶解させ、多量の Acetone で再沈殿し、遠心分離により未反応物を取り除き、減圧下で乾燥させることにより白色固体として Poly(1-Vinylimidazole) (**10**) を得た。

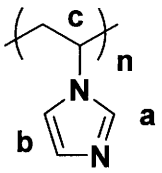
収量 (収率)　930 mg (99.0%)

・^{1}H NMR (D_2O), δ, ppm　(Fig. 24)

a) 7.06 (br, 1H)

b) 6.76 (br, 2H)

c) 2.22 (br, 3H)



・IR (KBr) cm^{-1}　(Fig. 25)

3111 (ν_{C-H})　1647, 1499, 1452, 1415 ($\nu_{C=C}$, $\nu_{C=N}$)　751, 664 (γ_{C-H})

＜2-1-11＞　2-Methoxyethyl Vinyl Ether (MOVE) と Vinylene Carbonate (VC) (**11**) のラジカル共重合

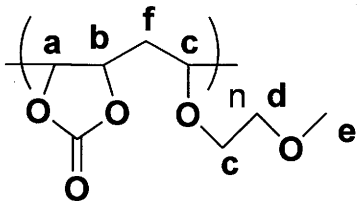
アンプル管に 2-Methoxyethyl vinyl ether (1.78 g, 17.4 mmol)、Vinylene carbonate (1.50 g, 17.4 mmol)、α,α'-Azobisisobutyronitrile (AIBN) (9.5 mg, 0.06 mmol) を量りとり、Freeze-thaw 法を数回行い脱気した後、60 °C で 20 時間反応させた。反応終了後、CH_3CN に溶解させ、多量の Et_2O で再沈殿し、遠心分離により未反応物を取り除き、減圧下で乾燥させることにより白色固体として Poly(2-Methoxyethyl Vinyl Ether -*alt*-Vinylene Carbonate), Poly(MOVE-*alt*-VC) (**11**) を得た。

収量 (収率)　2.45 g (74.9%)

Mn = 6,440

・^{1}H NMR ($CDCl_3$), δ, ppm　(Fig. 26)

a) 4.88 (br, 1H)
b) 4.46 (br, 1H)
c) 3.6 – 3.8 (br, 3H)
d) 3.50 (br, 2H)
e) 3.36 (s, 3H)
f) 2.00 (br, 2H)



・IR (KBr) cm^{-1}　(Fig. 27)

2930 (ν_{C-H})　1796 ($\nu_{C=O}$)　1457, 1382 (δ_{C-H})　1174, 1084 (ν_{C-O})

＜2-2＞　ペレット状電解質の作製手順

Poly(MOVE-*alt*-VC)/$LiN(SO_2CF_3)_2$ 系高分子固体電解質の場合

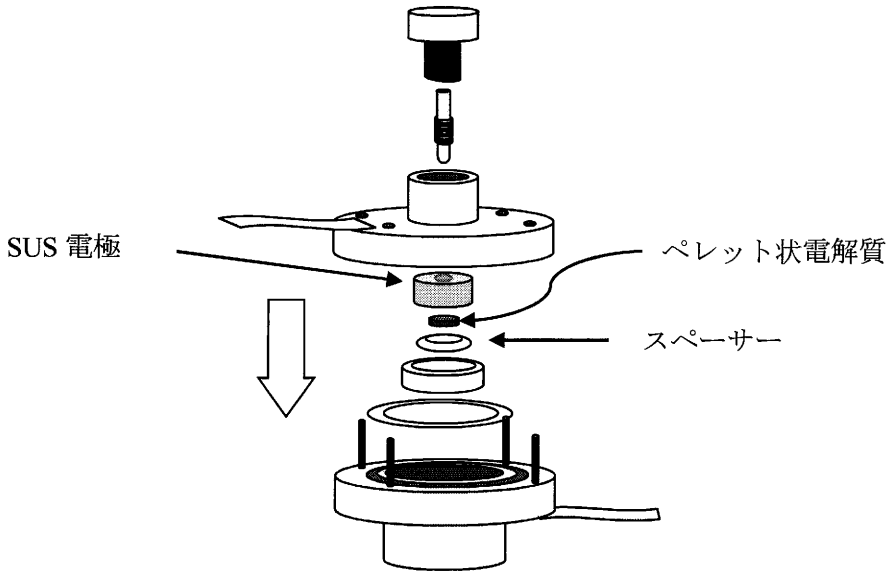
サンプル瓶に Poly(MOVE-*alt*-VC)を量りとり、Dry Box 内に入れた。サンプル瓶に CH_3CN を適量加え、溶解するまで撹拌し、所定量の $LiN(SO_2CF_3)_2$ を加え、12 時間撹拌した。混合溶液をテフロンシャーレにキャスティングし、乾燥炉に入れゆっくり減圧した後、乾燥炉を 80 °C まで徐々に加熱し、8 時間乾燥を行った。室温になるまで放冷した後、乾燥炉から取り出し、乳鉢ですりつぶし、直径 9.5 mm のペレッターに電解質を入れ、60 MPa の圧力でプレスし、ペレット状電解質を作製した。

Poly(N-vinylimidazole)/$LiBF_4$ 系高分子固体電解質の場合

サンプル瓶に Poly(N-vinylimidazole) を量りとり、Dry Box 内に入れた。サンプル瓶に DMF を適量加え、溶解するまで撹拌し、所定量の $BF_3 \cdot OEt_2$ を加え溶解するまで撹拌し、次に所定量の $LiBF_4$ を加え、12 時間撹拌した。混合溶液をテフロンシャーレにキャスティングし、乾燥炉に入れゆっくり減圧した後、乾燥炉を 160 °C まで徐々に加熱し、48 時間乾燥を行った。室温になるまで放冷した後、乾燥炉から取り出し、乳鉢ですりつぶし、直径 9.5 mm のペレッターに電解質を入れ、60 MPa の圧力でプレスし、ペレット状電解質を作製した。

＜2-3＞　イオン導電率測定用のサンプル調製手順

UFO 型セルに 10 mm の穴を開けたスペーサーを置き、スペーサーの穴の中に電解質を置き、上からステンレス電極を置き、下図のようにセルを組み立てて、セルの完成。

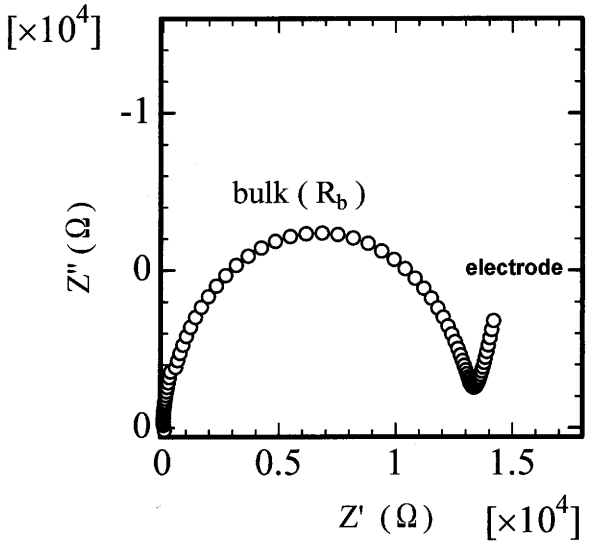


＜2-4＞　イオン導電率測定

作製したセルを複素交流インピーダンス測定装置に銅線を用いて接続し、その抵抗値を測定した。測定はセルを 100 ℃ に設定した恒温槽に一晩静置し、電解質と電極を十分になじませた後、100 ℃ から 0 ℃ まで 10 ℃ ずつ温度を下げ、各温度で 30 分保持した後に行った。イオン導電率 σ（S / cm）は次のように定義される。

$$\sigma = C / R \qquad (C = L / S)$$

ここで、L は試料の厚さ、S はその面積、R は抵抗を示す。測定のデータは、Cole – Cole プロットによって示される。一つ目の半円は電解質のバルク抵抗を示し、Z'軸と交わるところをバルク抵抗として用い、イオン導電率を求めた。



＜2-5＞　酸化分解電圧の測定

試料はイオン導電率測定で使用した高分子固体電解質により作製し、UFO 型セルを用いて Li / ポリマー電解質 / ステンレスの非対称型セルを組み、各サンプルを 3.5 - 8.0 V の範囲において、80 °C、速度　10mV / sec で測定した。本研究では、電解質の分解電圧を知るための測定であるので酸化還元反応を見る時のように往復させなかった。得られたサイクリックボルタモグラムより高分子電解質の分解電圧を求めた。

＜2-6＞　示差走査熱量測定 (DSC)

加熱によって異常熱変化を起こさないものを標準物質とし、試料とともに電気炉中、一定速度で加熱すると、両者間に温度差が生じる場合がある。試料がポリマーである場合、これはガラス転移、融解、結晶化に由来する。DSC 測定は、標準物質と比べ試料に温度差が生じると補償ヒーターを用いて、直ちにその温度差を打ち消すようにし、その際ヒーターに供給した電力を記録する方法である。測定で得られたチャートのピーク面積はそのまま熱量表示でき、その面積から転移、融解、結晶化などの変化エネルギーが直接測定できる。

本研究においては、高分子固体電解質のガラス転移温度 (T_g)、融点 (T_m) を調査するため重量（約 10 mg を目安）を測定したのち、アルミ製の試料ホルダー（アルミパン）につめてアルミの蓋をして測定に用いた。測定温度は-100 ~ 200 °C の範囲で、1 つのサンプルにつき 2 サイクル測定し、2 サイクル目のデータから T_g、T_m を決定した。スキャン速度は、昇温、降温ともに 10 °C/min、窒素気流下で測定した。

＜2-7＞　熱重量分析 (TGA)

TGA では、熱天秤によって温度に対する物質の重量変化を連続的測定し、温度 - 試料間の重量変化曲線を得る。この曲線より、試料の重量増加・減少を分析することが可能である。

試料はイオン導電率測定で使用した高分子固体電解質により作製し、TGA 測定を行った。試料ホルダーにはアルミパンを使用し、重量を測定した試料（約 10 mg）をアルミパンに入れた。昇温速度 10 °C / min で室温 (30 °C) から 500 °C まで窒素気流下で測定した。

＜2-8＞　使用した試薬

・ 1-Vinylimidazole

市販の 1-Vinylimidazole を減圧蒸留により精製したものを使用した。(bp 33 °C/3 mmHg)

・α,α'-Azobisisobutyronitrile (AIBN)

市販の α,α'-Azobisisobutyronitrile (AIBN) をヘキサンで再結晶し精製したものを使用した。

・ Vinylene Carbonate

市販の Vinylene Carbonate を減圧蒸留により精製したものを使用した。(bp 70 °C/30 mmHg)

・ 4-*t*-Butoxystyrene

市販の 4-*t*-Butoxystyrene を減圧蒸留により精製したものを使用した。(bp 43 °C/2 mmHg)

・ *t*-Butyl Alcohol

マグネシウムリボン 5 g を *t*-Butyl Alcohol 100 ml と反応させ、1 時間還流した後、常圧蒸留したものを使用した。(bp 81 °C)

・ Triethylamine

市販の Triethylamine を常圧蒸留により精製したものを使用した。(bp 90 °C)

以下に示す試薬は市販品をそのまま使用した。

・Boron Trifluoride Ether Complex (BF_3・OEt_2)
・2-Methoxyethyl Vinyl Ether (MOVE)
・$SOCl_2$
・4-Vinylbenzoic Acid
・Fumaryl Chloride
・Cyclopropyl Methyl Ketone
・4-Acetoxystyrene

・Di-*t*-butyl Dicarbonate
・Tetramethylammonium Hydroxide (in H_2O)

＜2-9＞　使用した溶媒

・　ベンゼン (Benzene)
市販のベンゼンに金属ナトリウムとベンゾフェノンを加え、一晩還流し蒸留したものを使用した。(bp 80.1 °C)

・　テトラヒドロフラン (THF)
市販のテトラヒドロフランに金属ナトリウムとベンゾフェノンを加え、一晩還流し蒸留したものを使用した。(bp 65.4 °C)

・　ジエチルエーテル
市販のジエチルエーテルに金属ナトリウムとベンゾフェノンを加え、一晩還流し蒸留したものを使用した。(bp 34.5 °C)

以下の溶媒は精製せずにそのまま使用した。
・メタノール (MeOH)
・エタノール (EtOH)
・N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)
・アセトン (Acetone)
・クロロホルム ($CHCl_3$)
・アセトニトリル (CH_3CN)
・トルエン (Toluene)
・ジクロロメタン (CH_2Cl_2)
・ヘキサン (Hexane)

＜2-10＞　使用した装置

(1)　^{1}H, ^{13}C NMR スペクトル測定

JEOL JNM-EX500 型　高分解能核磁気共鳴装置

(2)　IR スペクトル測定

JASCO FT / IR-4100 型　フーリエ変換赤外分光光度計

(3)　GPC 測定

ポンプ：JASCO PU-2080

検出器：JASCO RI-2031

カラム：TOSOH TSKgel G4000 H_{XR}×2

溶離液：DMF

標準物質：ポリスチレン (Polystyrene)

ポンプ：JASCO PU-1580

検出器：JASCO UV-2075

JASCO RI-930

カラム：TOSOH TSKgel Multipore H_{XL}-M×2

溶離液：THF

標準物質：ポリスチレン (Polystyrene)

(4)　イオン導電率測定

Solartron 1287 Potentiostat / Galvanostat

Solartron 1260 Impedance / Gain-Phase Analyzer

(5)　DSC 測定

SII EXSTAR 6000 示差走査熱量計　DSC 6220

(6)　TGA 測定

SII EXSTAR 6000 熱分析装置　TG / DTA 6200

(7)　乾燥炉付グローブボックス装置

美和製作所　DBO-1.5-T2000 + MM2-15s-CH 型

アルゴン雰囲気下、水分 -70 °C 以下に制御

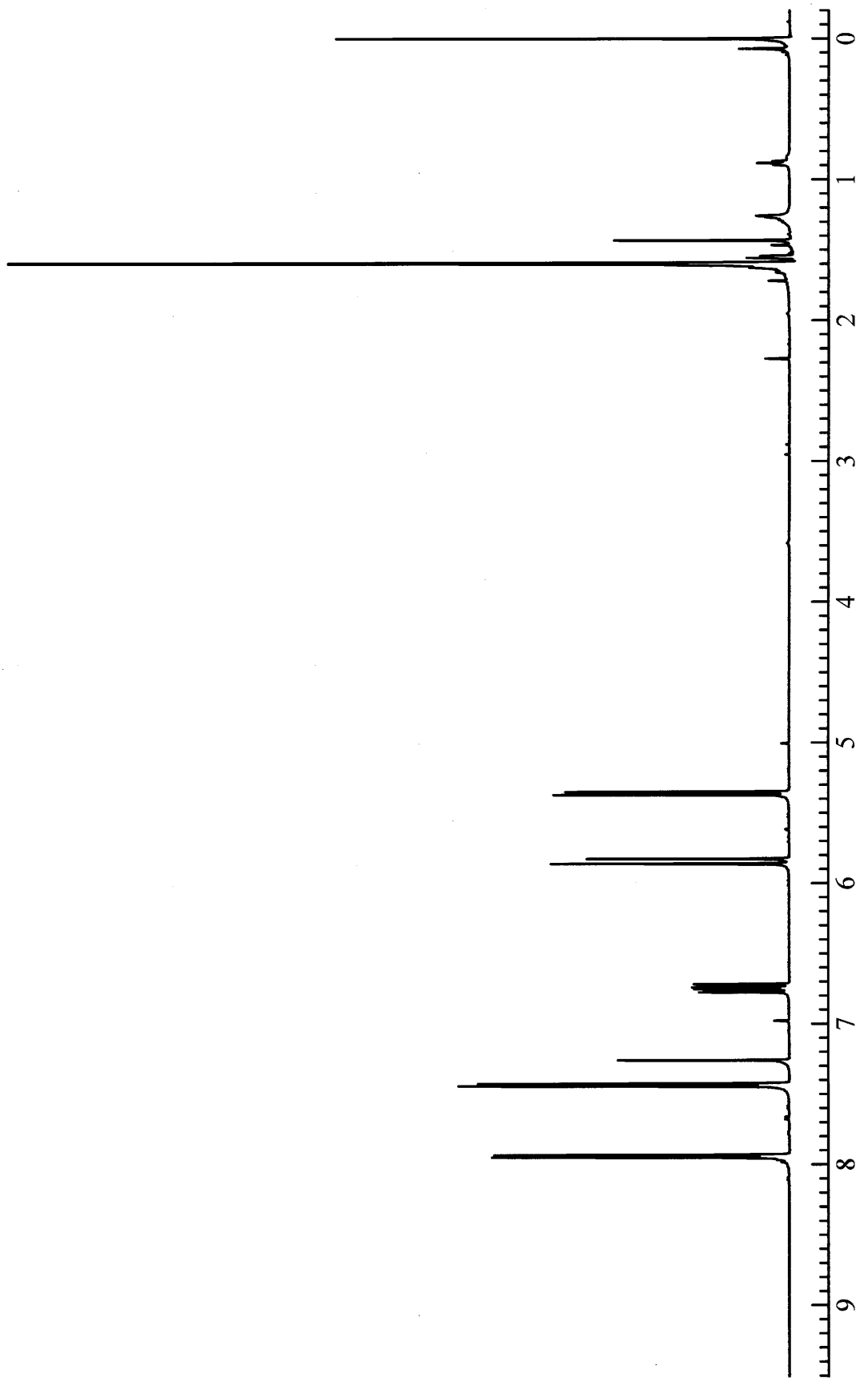


Figure 1 ^{1}H NMR spectrum of *t*-Butyl 4-Vinylbenzoate (TBVB) (**1**) ($CDCl_3$)

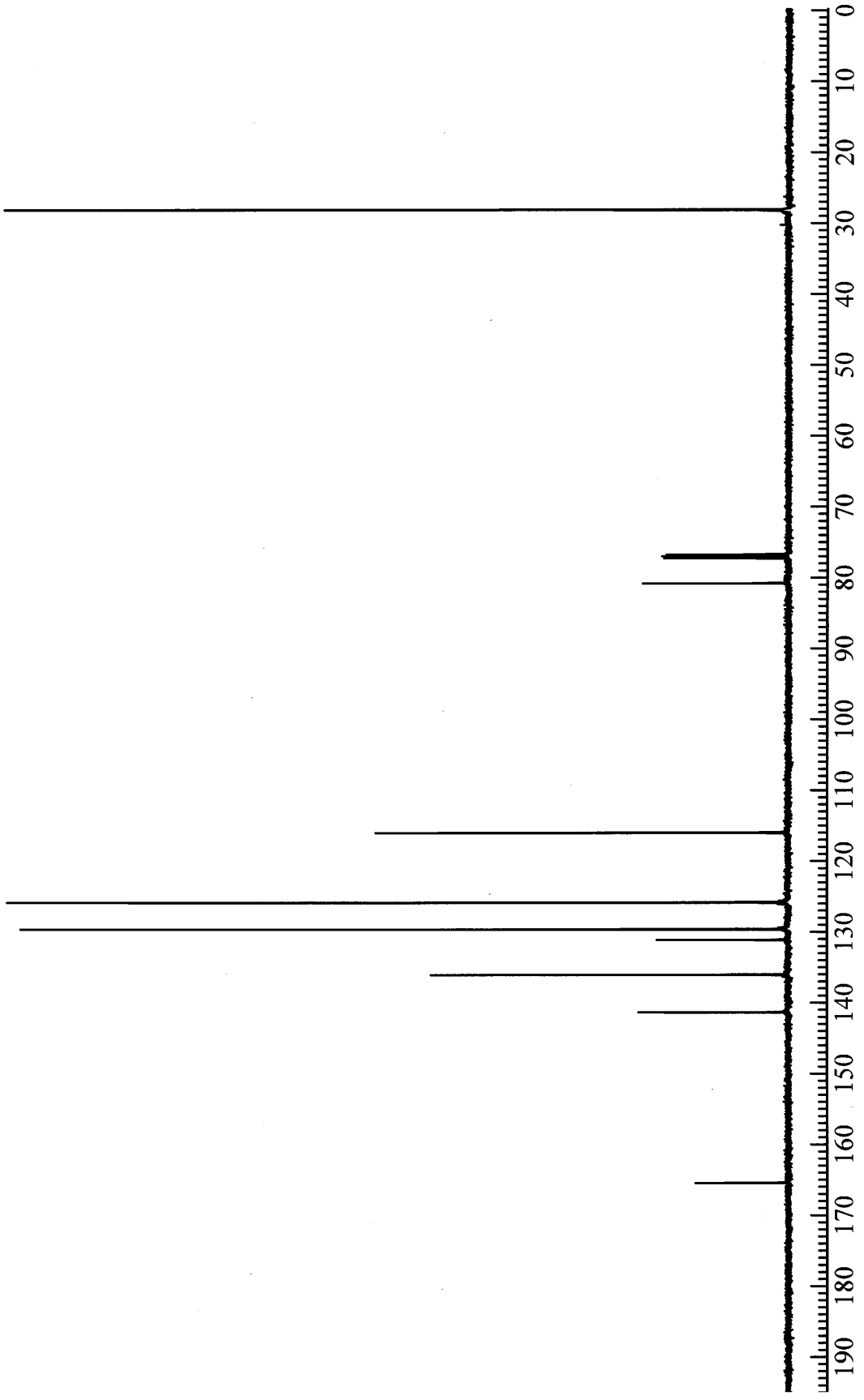


Figure 2 ^{13}C NMR spectrum of *t*-Butyl 4-Vinylbenzoate (TBVB) (**1**) ($CDCl_3$)

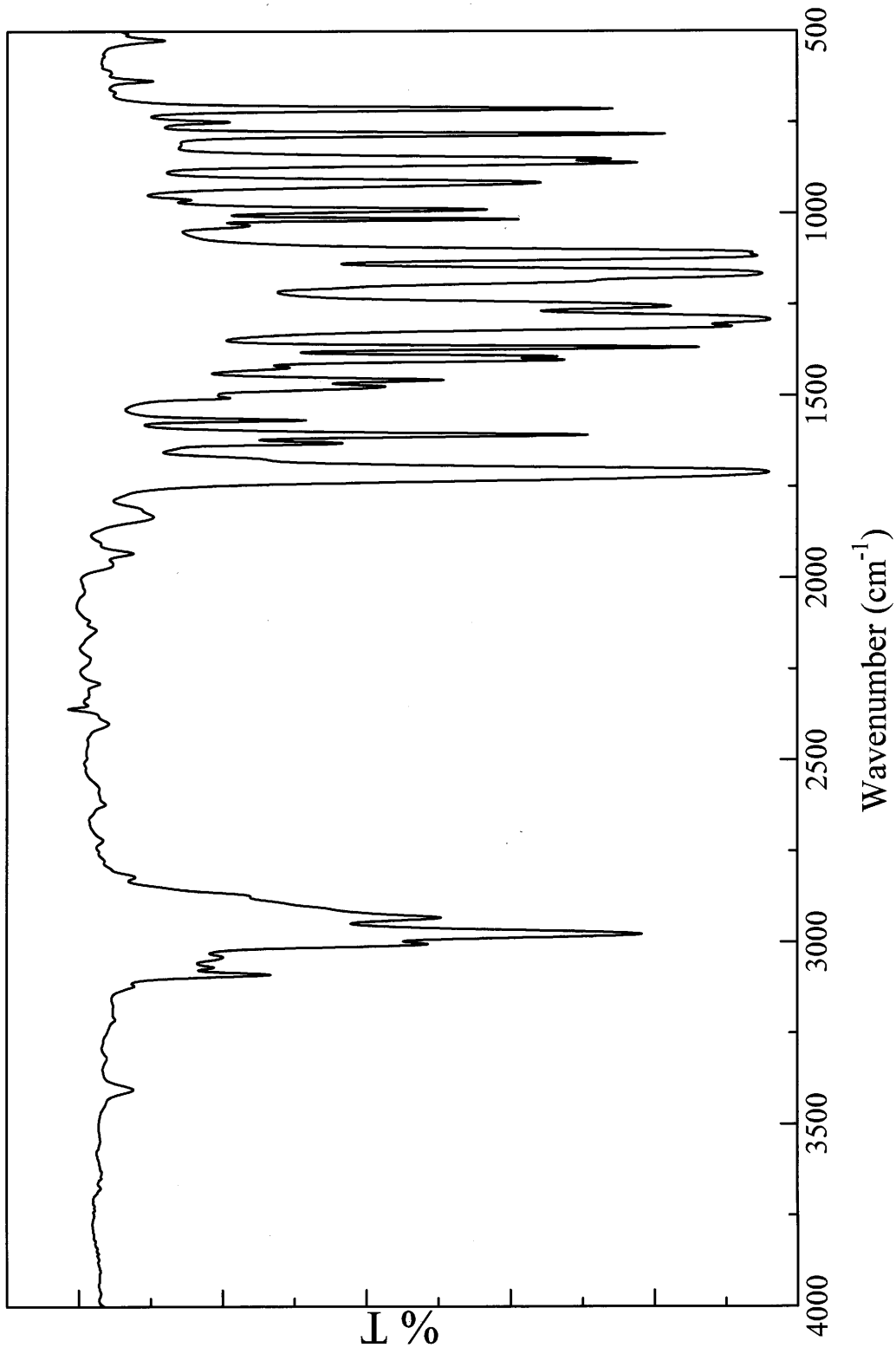


Figure 3 IR spectrum of *t*-Butyl 4-Vinylbenzoate (TBVB) (**1**) (NaCl)

三重大学大学院　工学研究科

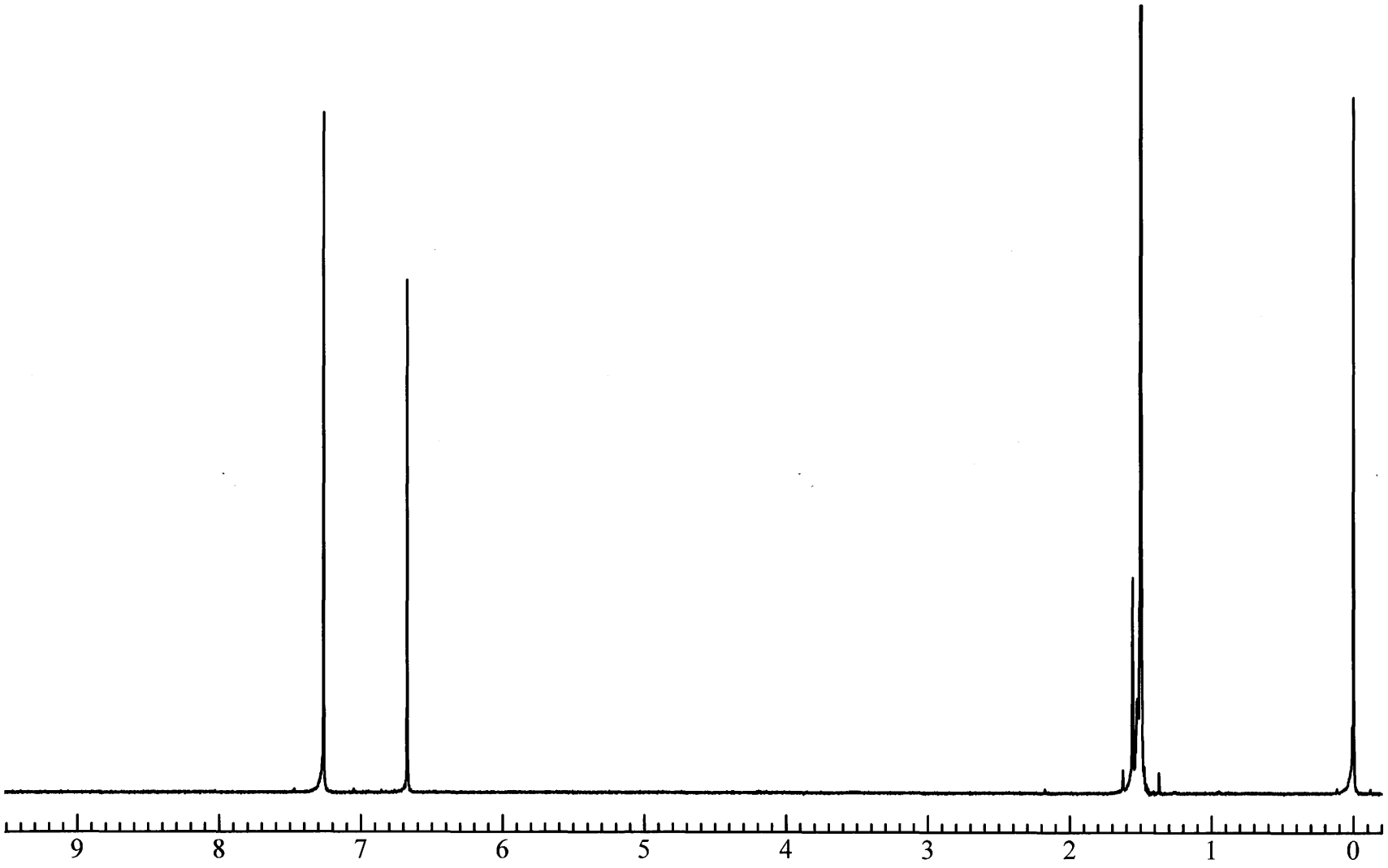


Figure 4 ^{1}H NMR spectrum of Di-*t*-butyl Fumarate (DTBF) (**2**) ($CDCl_3$)

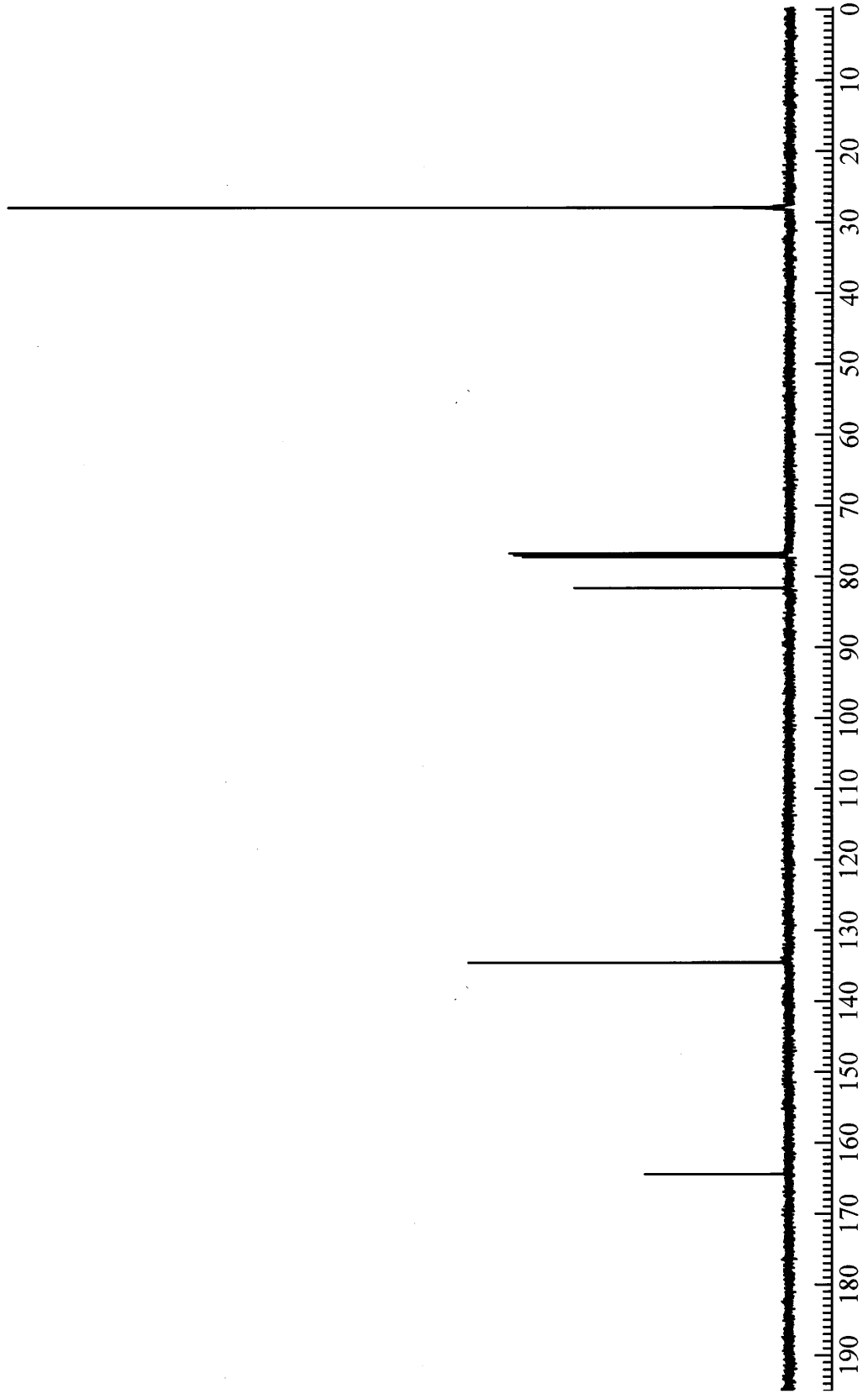


Figure 5 ^{13}C NMR spectrum of Di-*t*-butyl Fumarate (DTBF) (**2**) ($CDCl_3$)

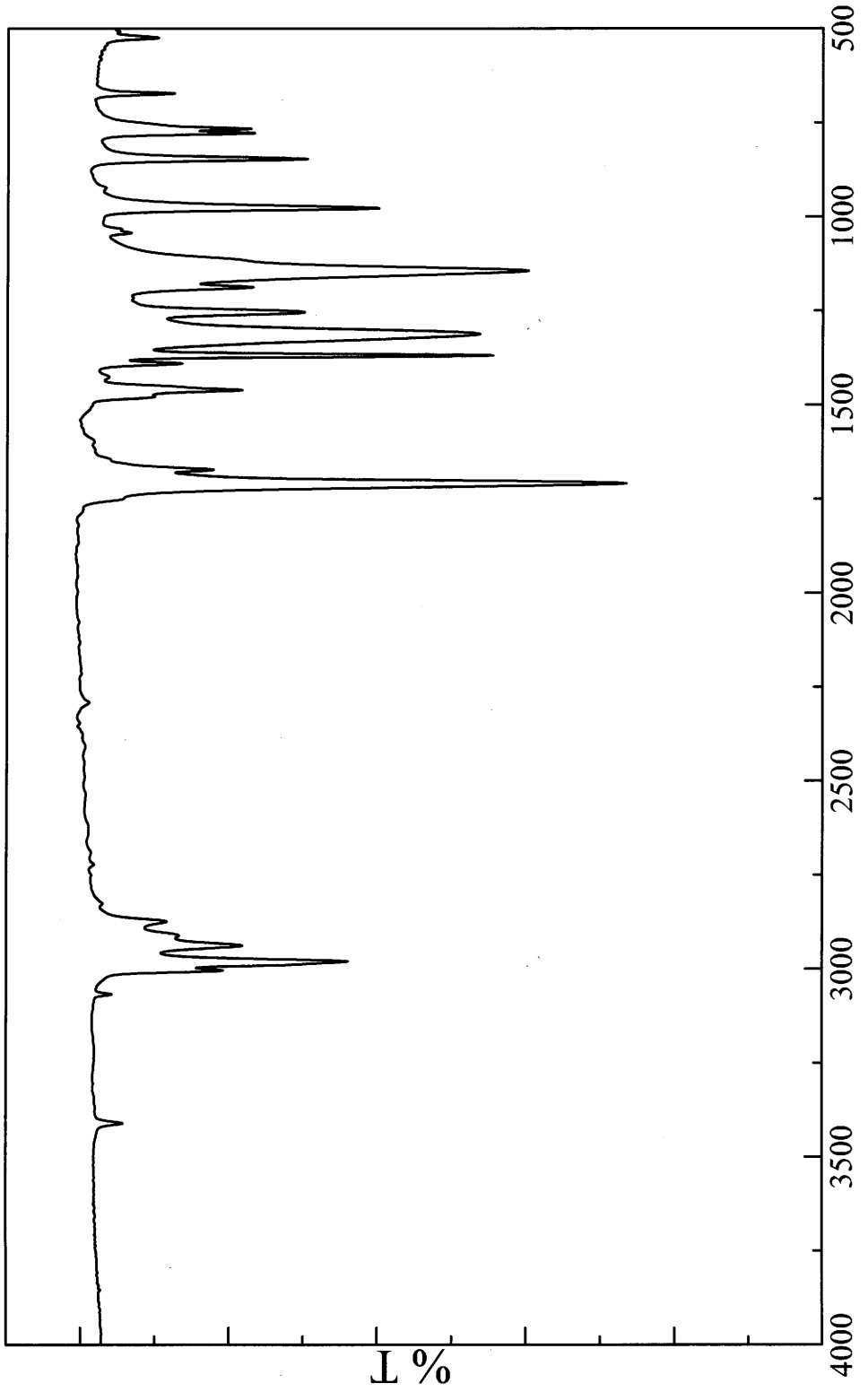


Figure 6 IR spectrum of Di-*t*-butyl Fumarate (DTBF) (**2**) (NaCl)

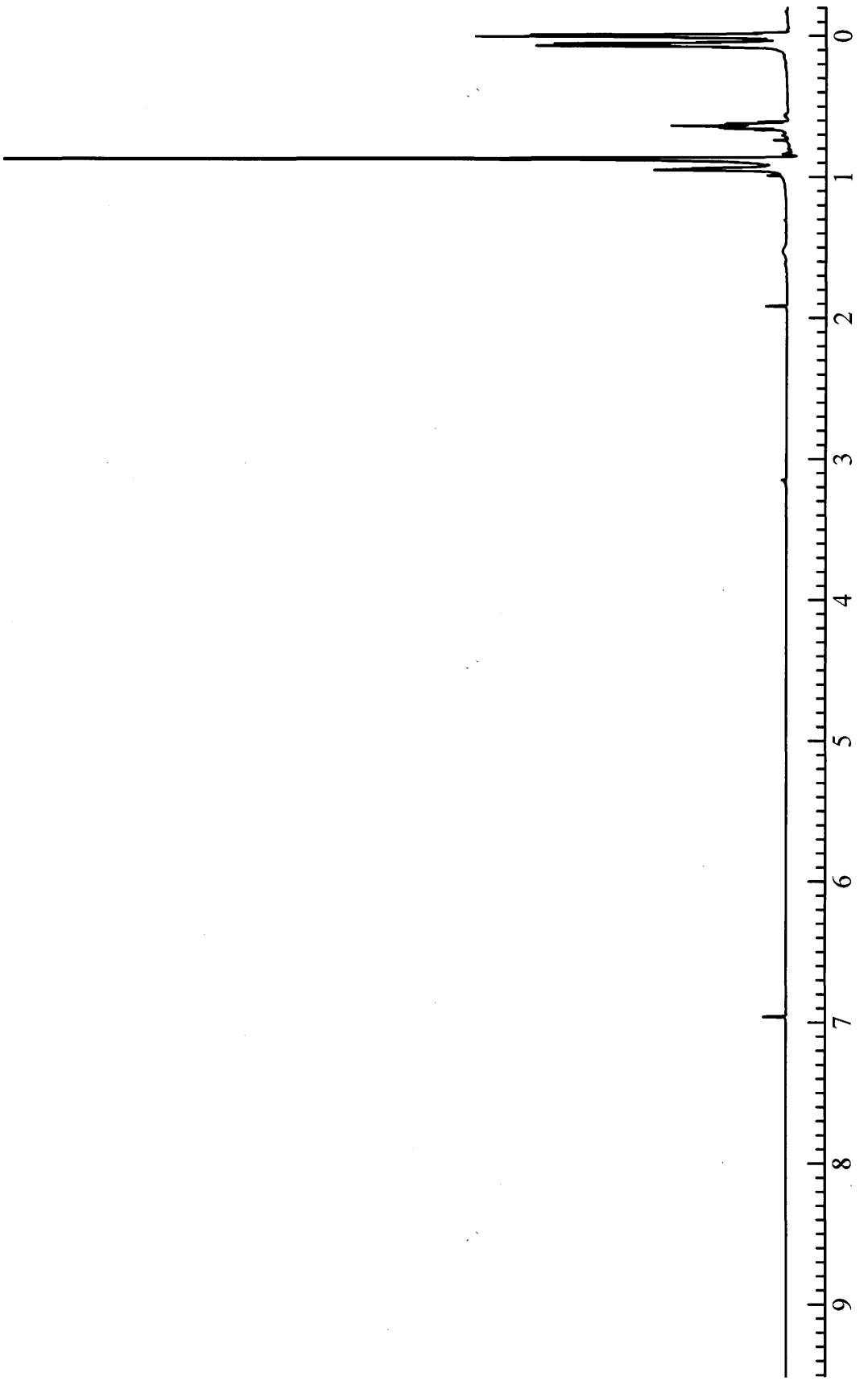


Figure 7 ^{1}H NMR spectrum of Dimethyl cyclopropyl carbinol (**3**) ($CDCl_3$)

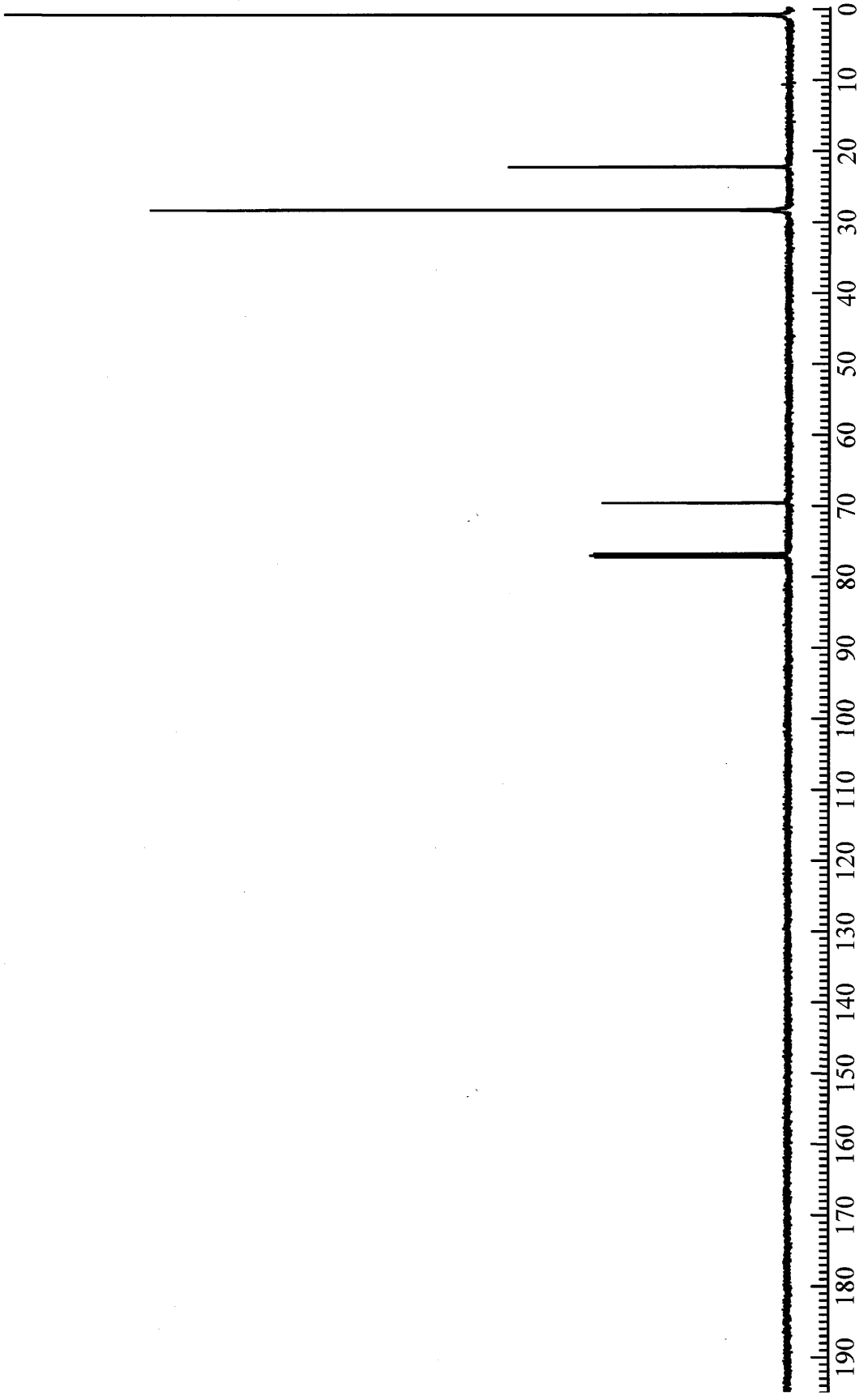


Figure 8 ^{13}C NMR spectrum of Dimethyl cyclopropyl carbinol (**3**) ($CDCl_3$)

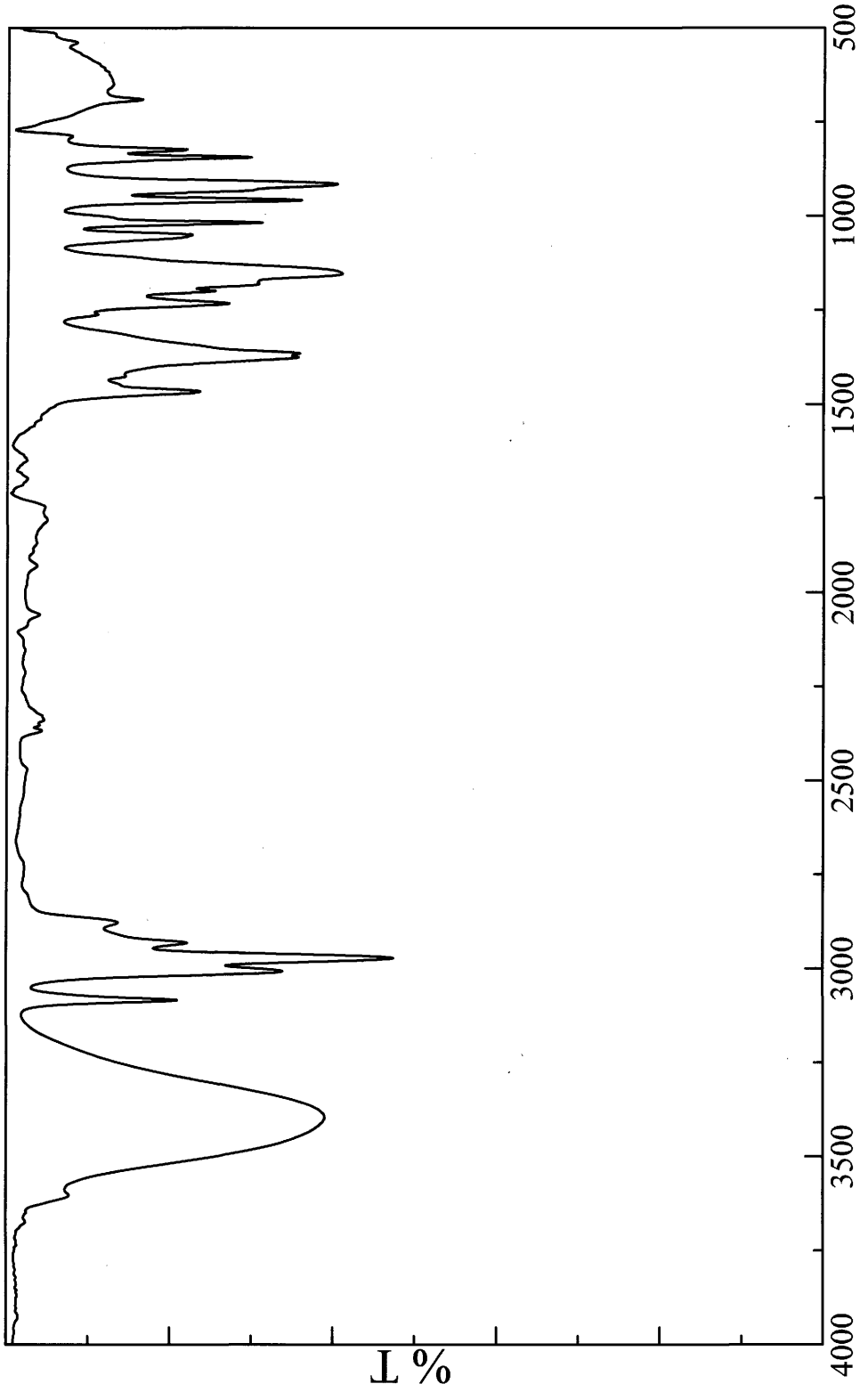


Figure 9 IR spectrum of Dimethyl cyclopropyl carbinol (**3**) (NaCl)

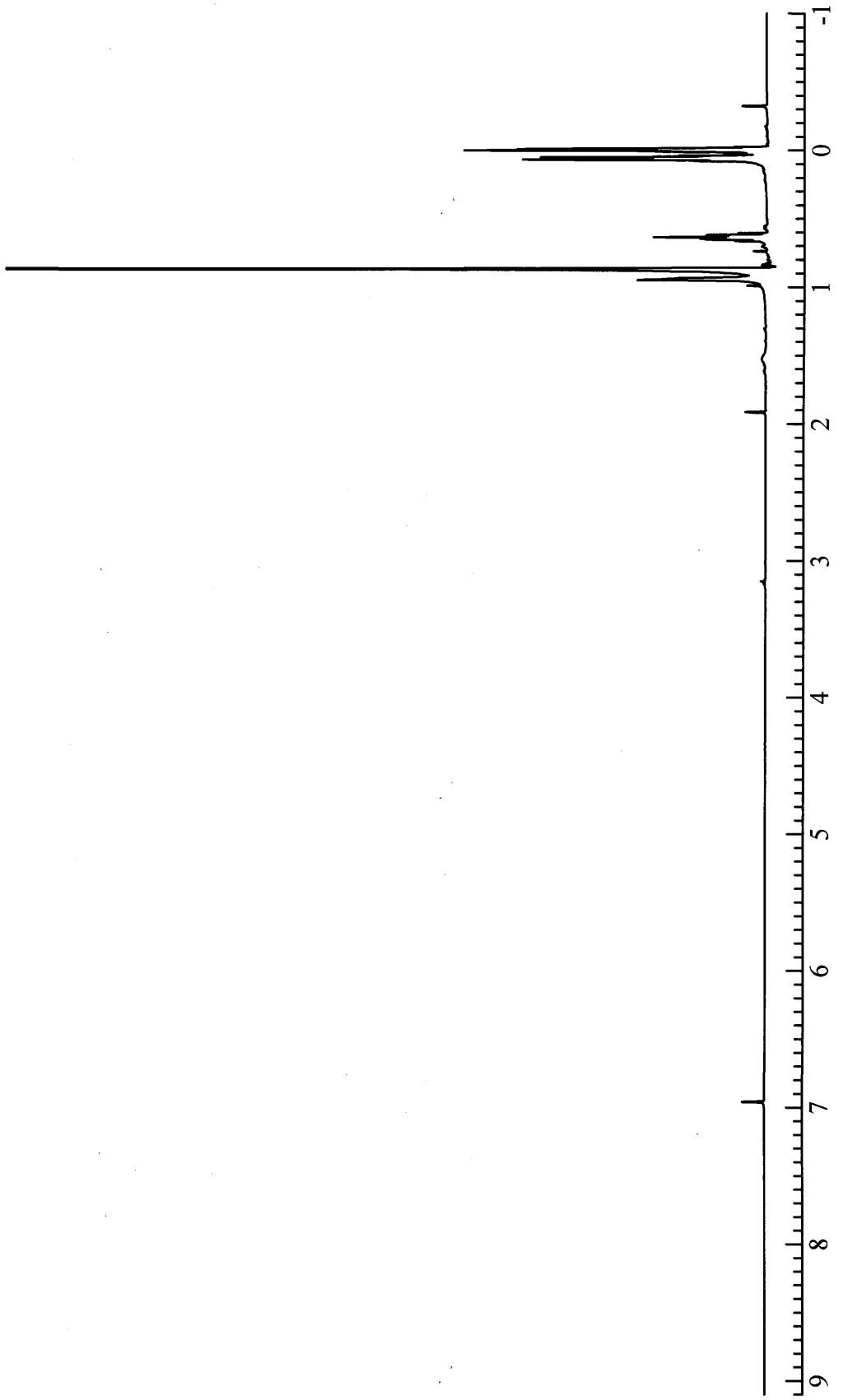


Figure 10 ^{1}H NMR spectrum of Bis(2-cyclopropylpropan-2-yl) Fumarate (BCPPF) (**4**) ($CDCl_3$)

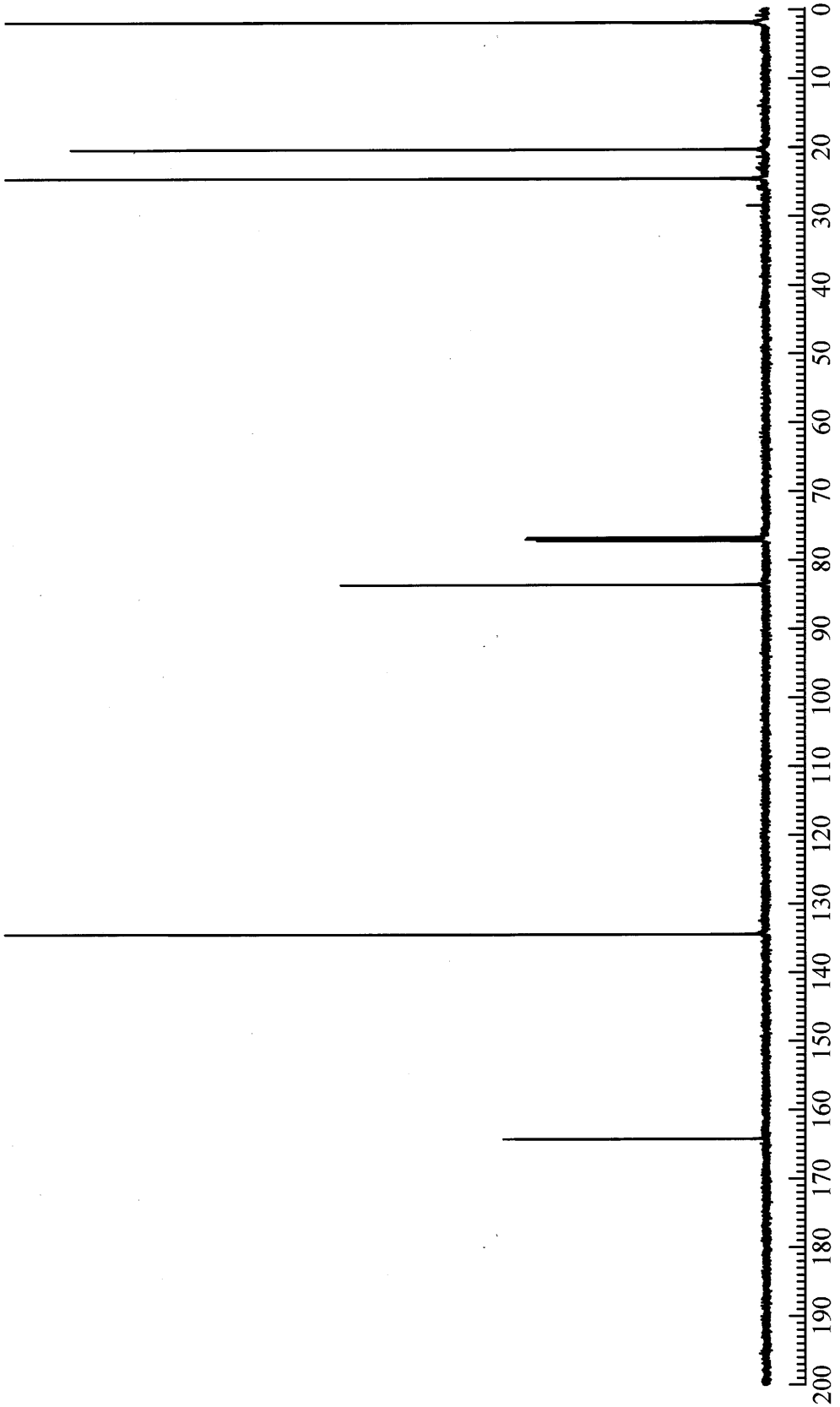


Figure 11 ^{13}C NMR spectrum of Bis(2-cyclopropylpropan-2-yl) Fumarate (BCPPF) (**4**) ($CDCl_3$)

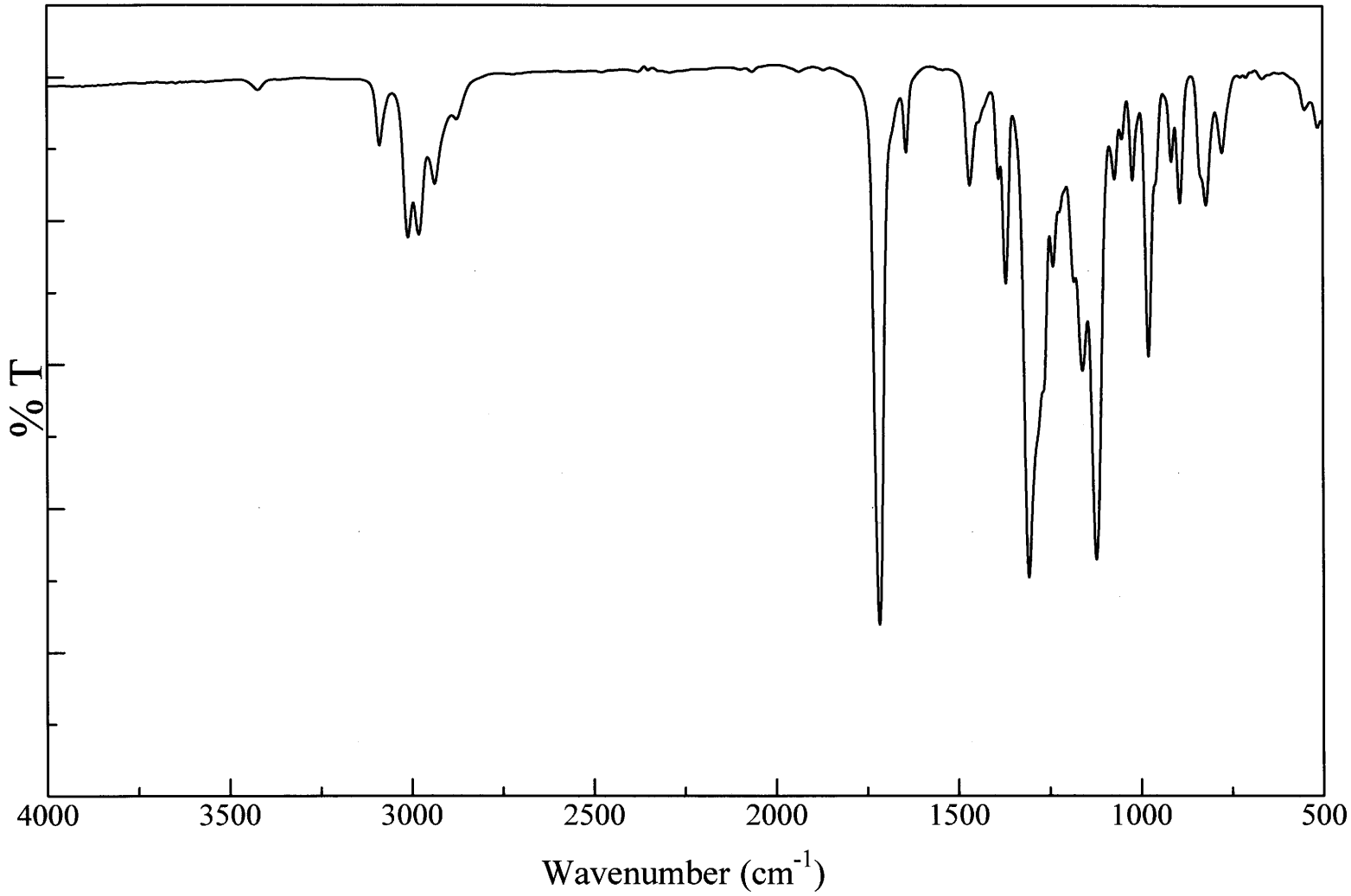


Figure 12 IR spectrum of Bis(2-cyclopropylpropan-2-yl) Fumarate (BCPPF) (**4**) (NaCl)

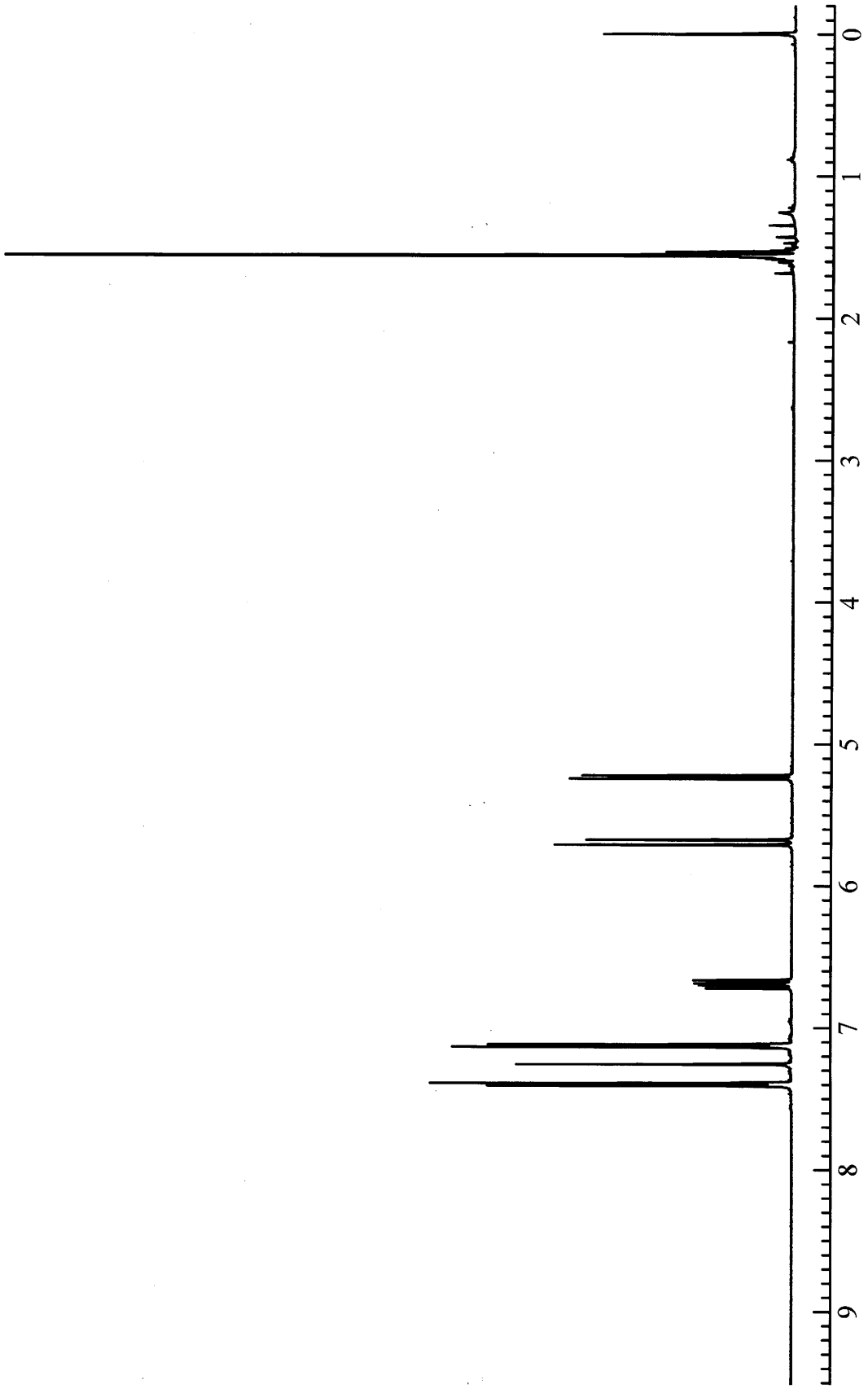


Figure 13 ^{1}H NMR spectrum of 4-*t*-Butoxycarbonylstyrene (BOCST) (**5**) ($CDCl_3$)

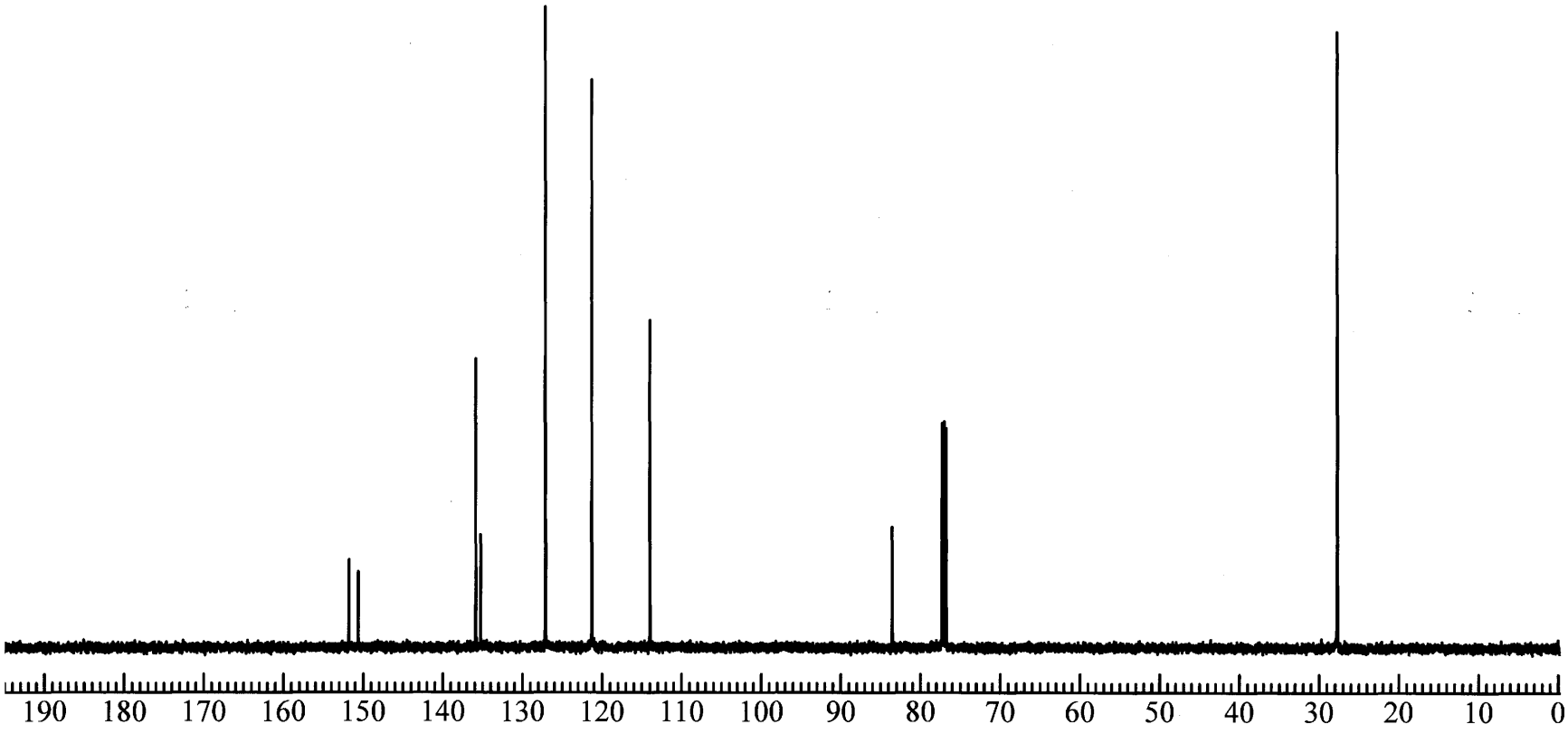


Figure 14 ^{13}C NMR spectrum of 4-*t*-Butoxycarbonylstyrene (BOCST) (**5**) ($CDCl_3$)

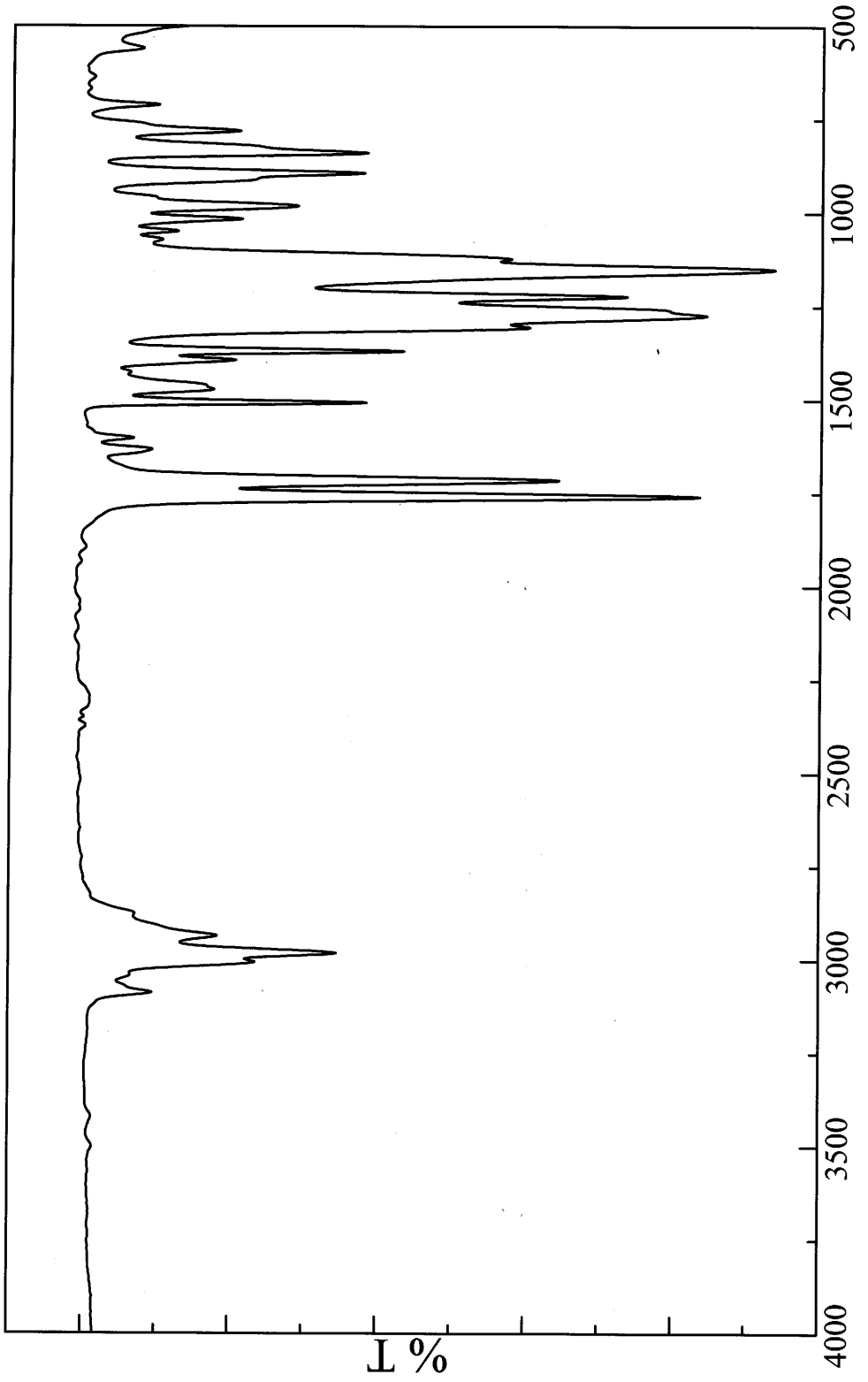


Figure 15 IR spectrum of 4-*t*-Butoxycarbonylstyrene (BOCST) (**5**) (NaCl)

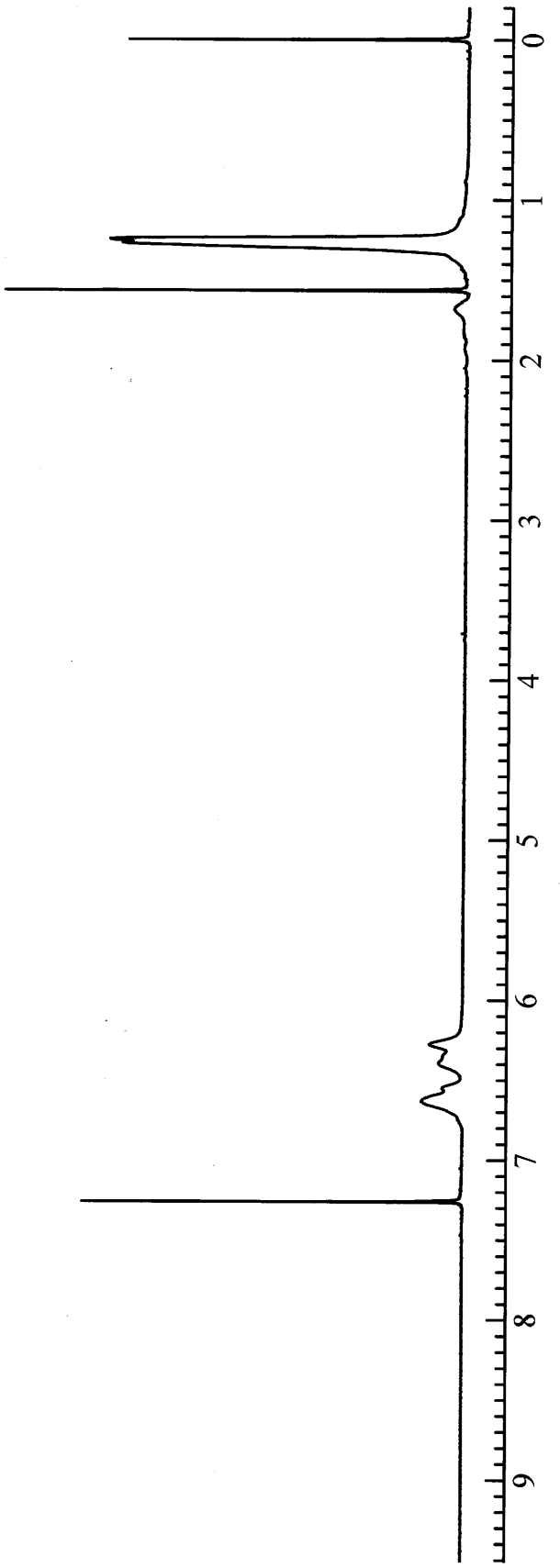


Figure 16 ^{1}H NMR spectrum of Poly(4-*t*-Butoxystyrene) (**6**) ($CDCl_3$)

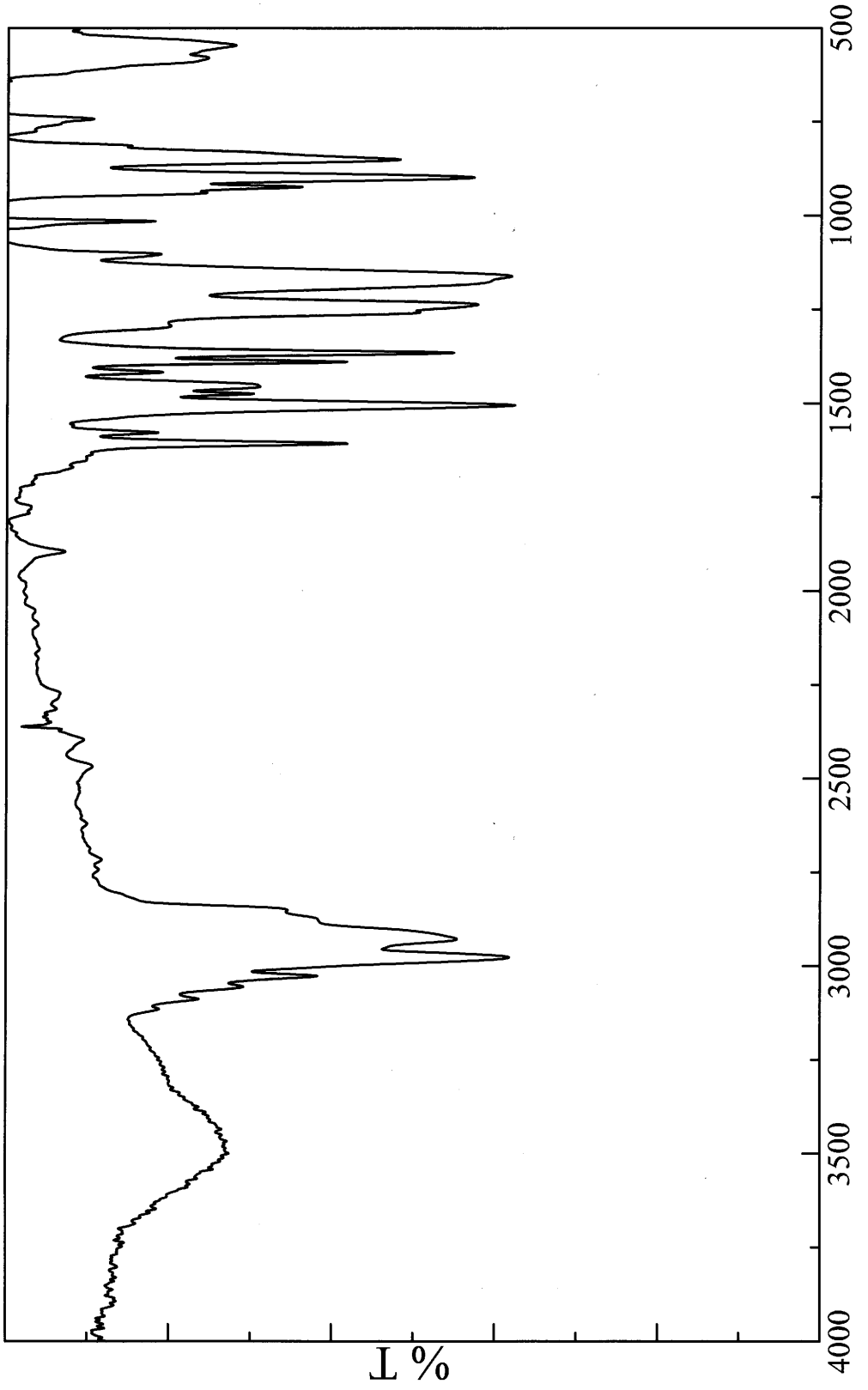


Figure 17 IR spectrum of Poly(4-*t*-Butoxystyrene) (**6**) (KBr)

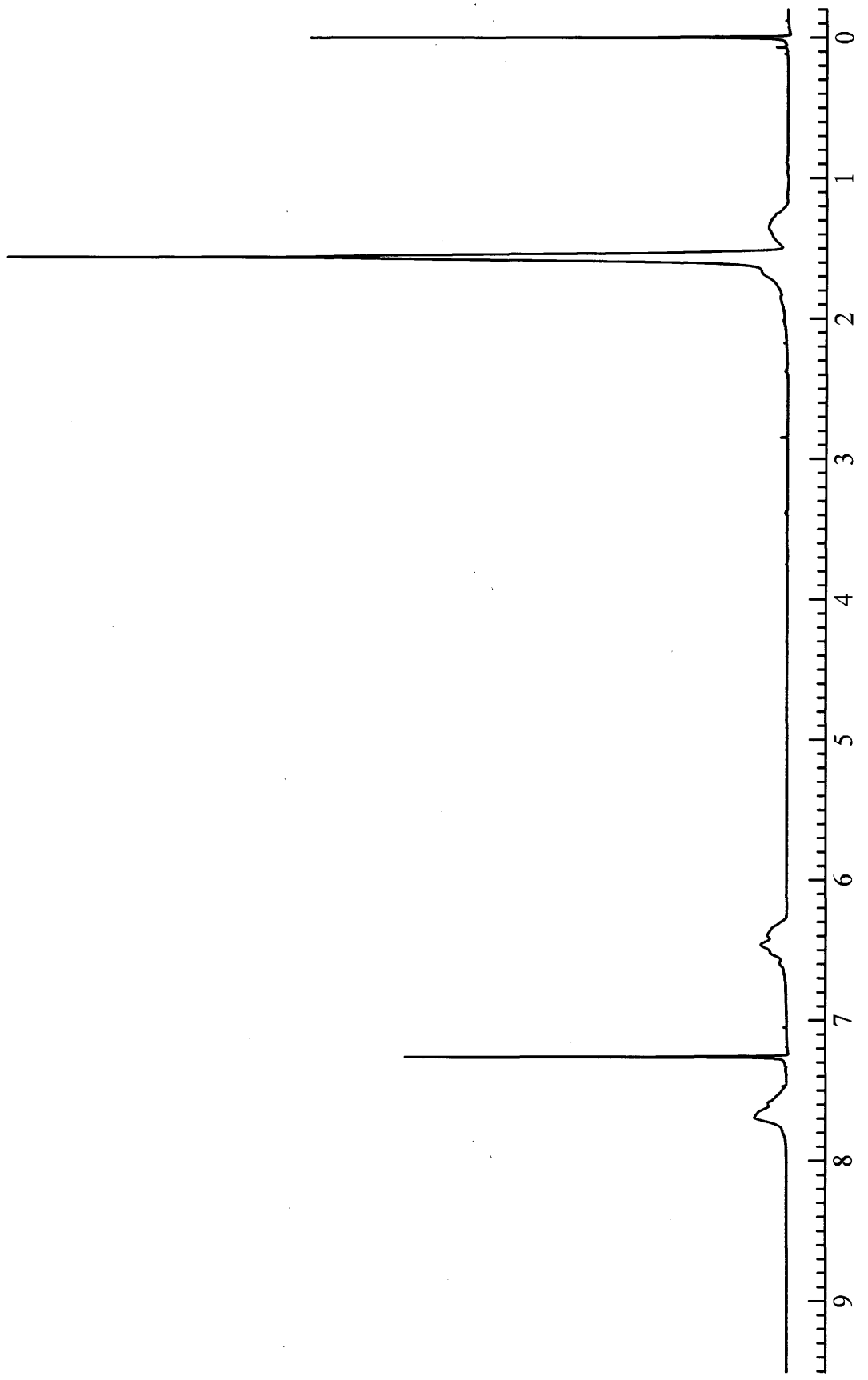


Figure 18 ^{1}H NMR spectrum of Poly(*t*-Butyl 4-Vinylbenzoate) Poly(TBVB) (**7**) ($CDCl_3$)

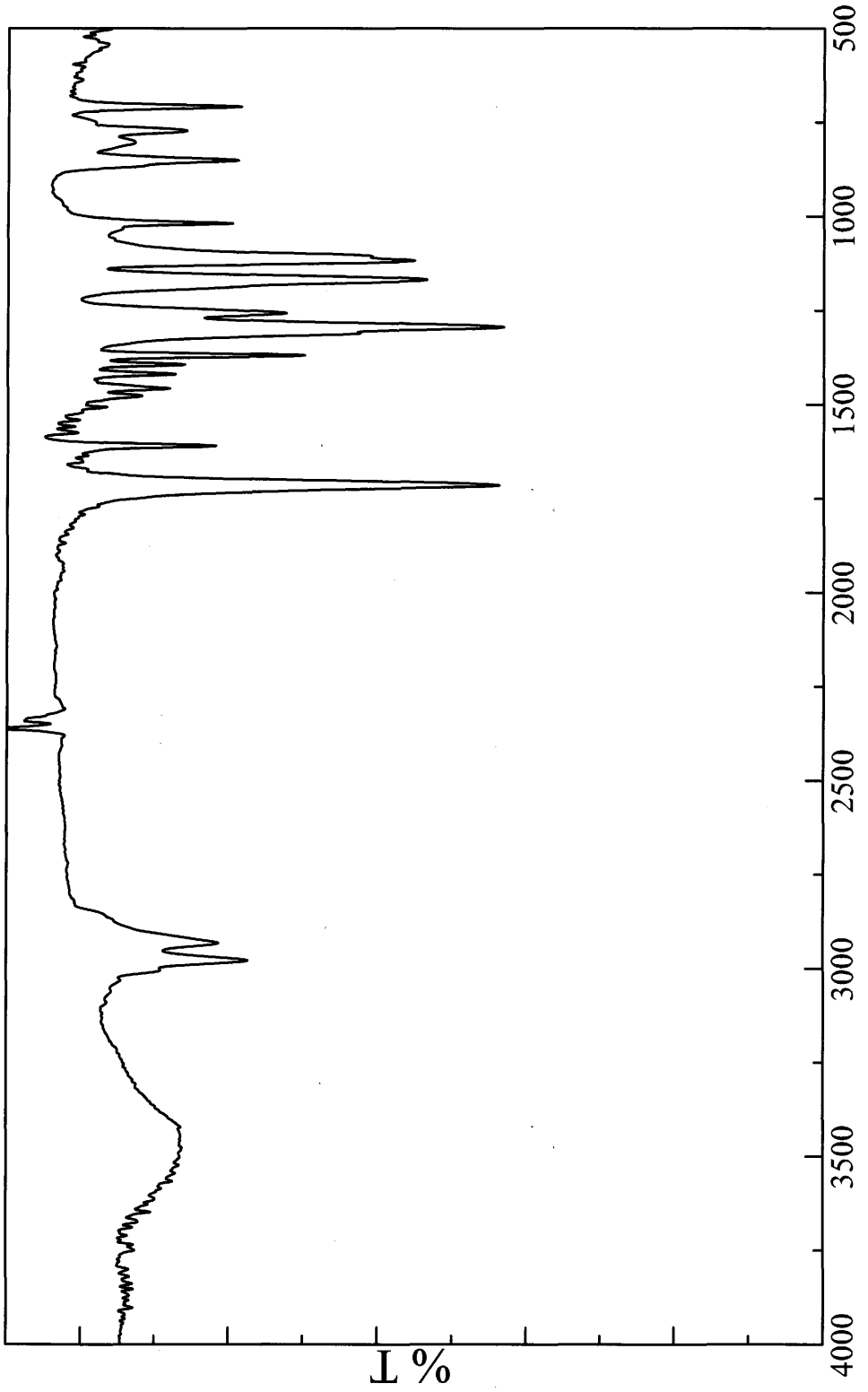


Figure 19 IR spectrum of Poly(*t*-Butyl 4-Vinylbenzoate) Poly(TBVB) (7) (KBr)

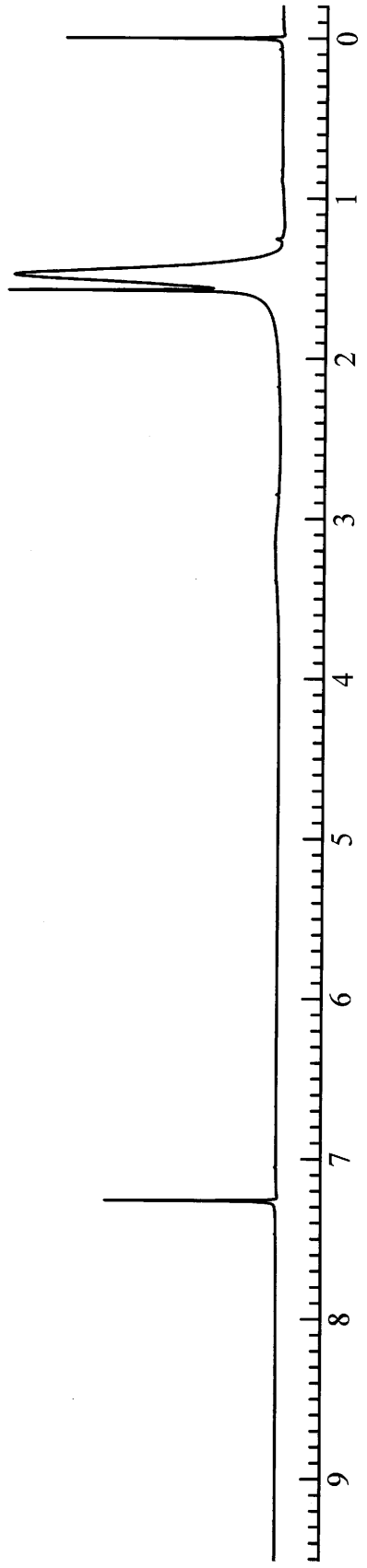


Figure 20 ^{1}H NMR spectrum of Poly(Di-*t*-butyl Fumarate) Poly(DTBF) (**8**) ($CDCl_3$)

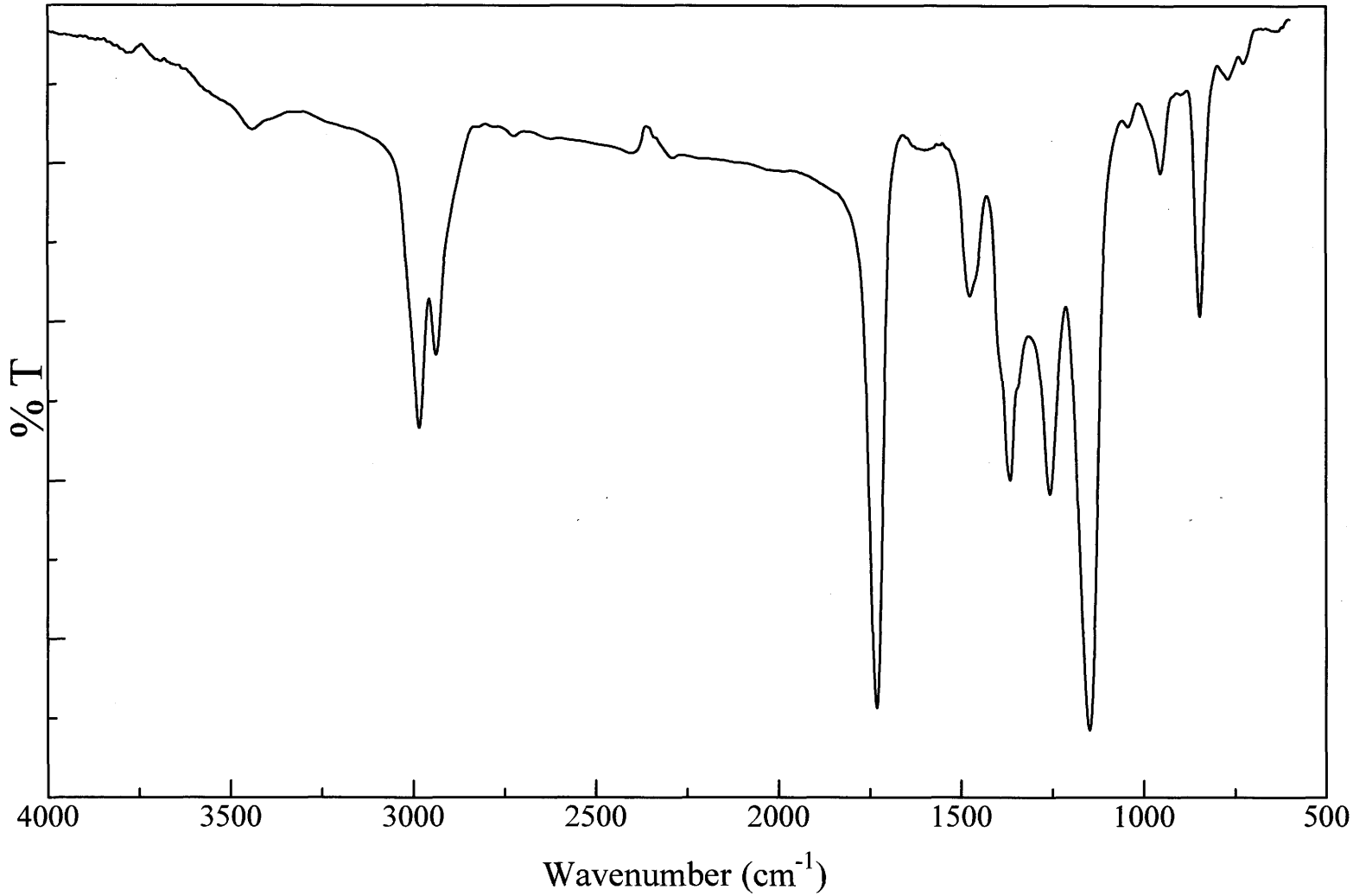


Figure 21 IR spectrum of Poly(Di-*t*-butyl Fumarate) Poly(DTBF) (**8**) (KBr)

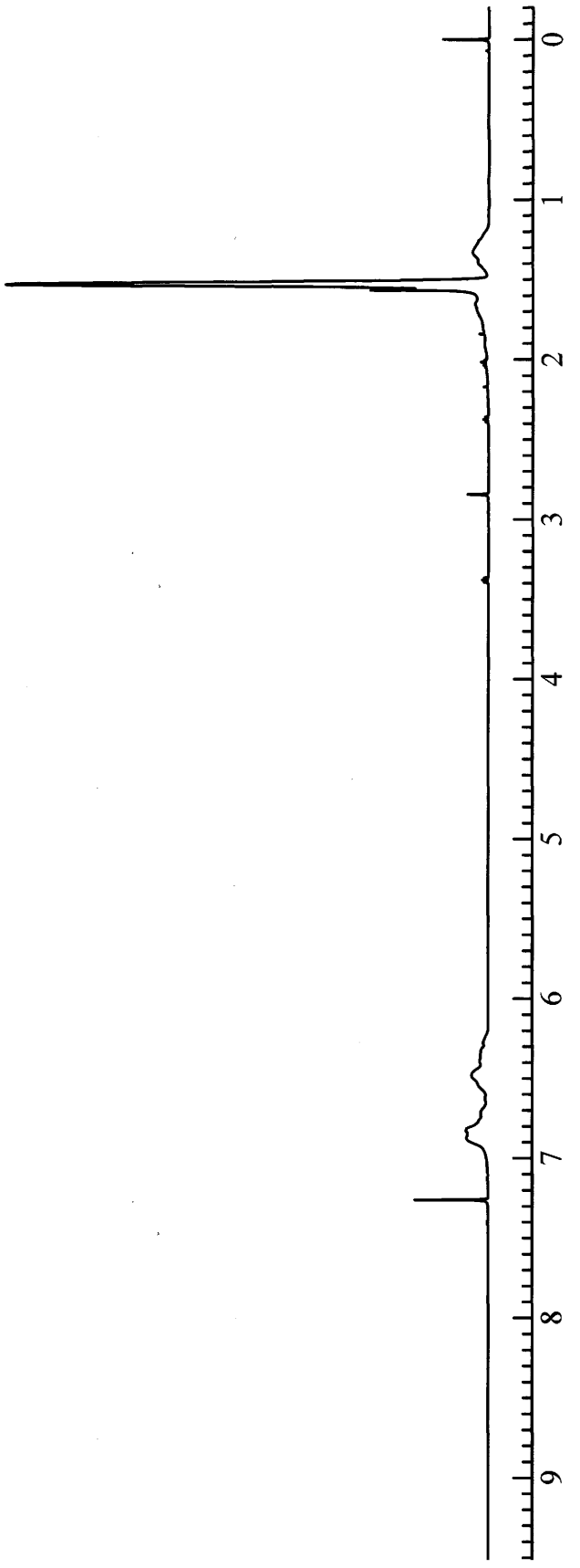


Figure 22 ^{1}H NMR spectrum of Poly(4-*t*-Butoxycarbonylstyrene) Poly(BOCST) (**9**) ($CDCl_3$)

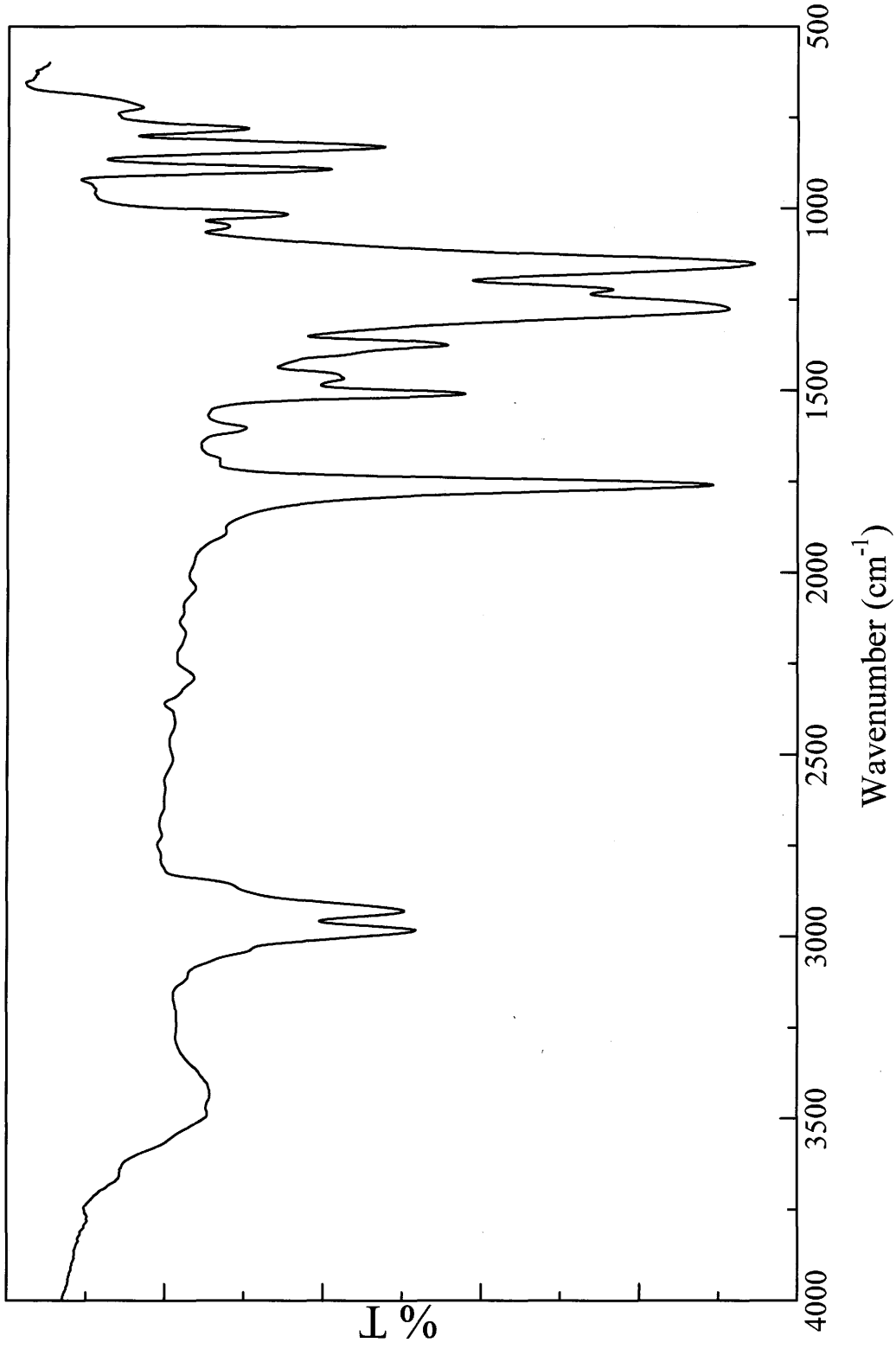


Figure 23 IR spectrum of Poly(4-*t*-Butoxycarbonylstyrene) Poly(BOCST) (**9**) (KBr)

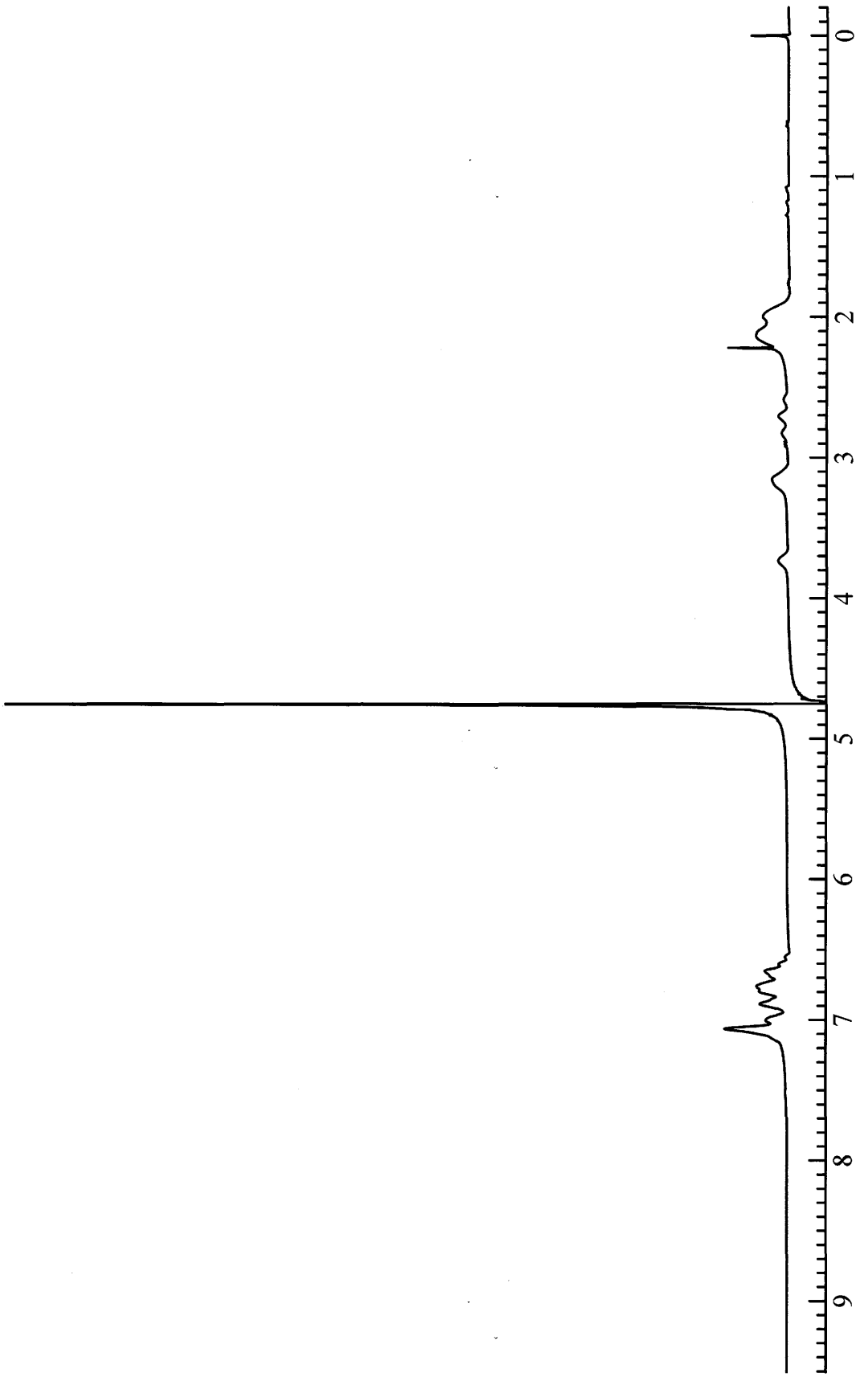


Figure 24 ^{1}H NMR spectrum of Poly(*N*-Vinylimidazole) (**10**) (D_2O)

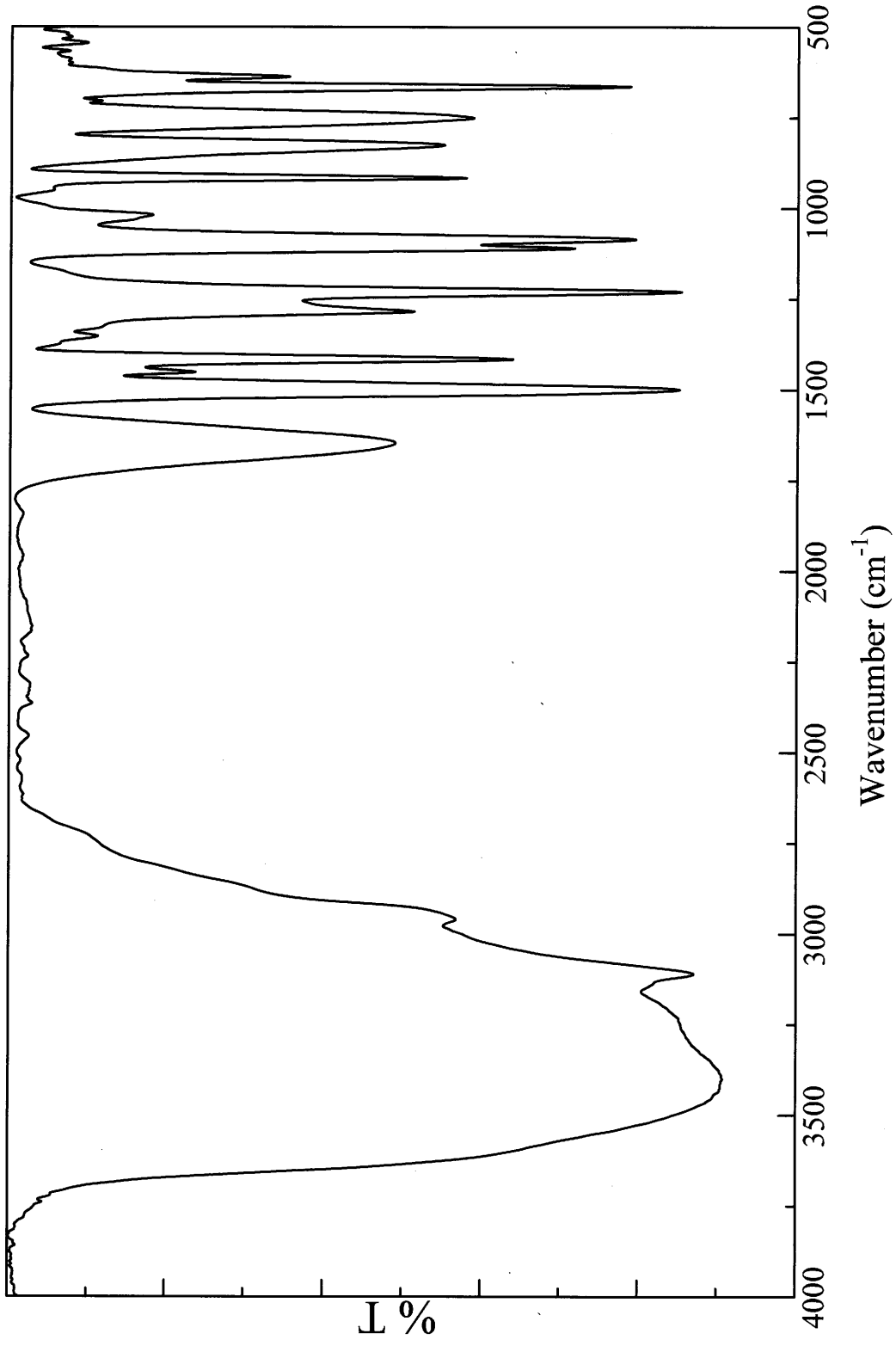


Figure 25 IR spectrum of Poly(*N*-Vinylimidazole) (**10**) (KBr)

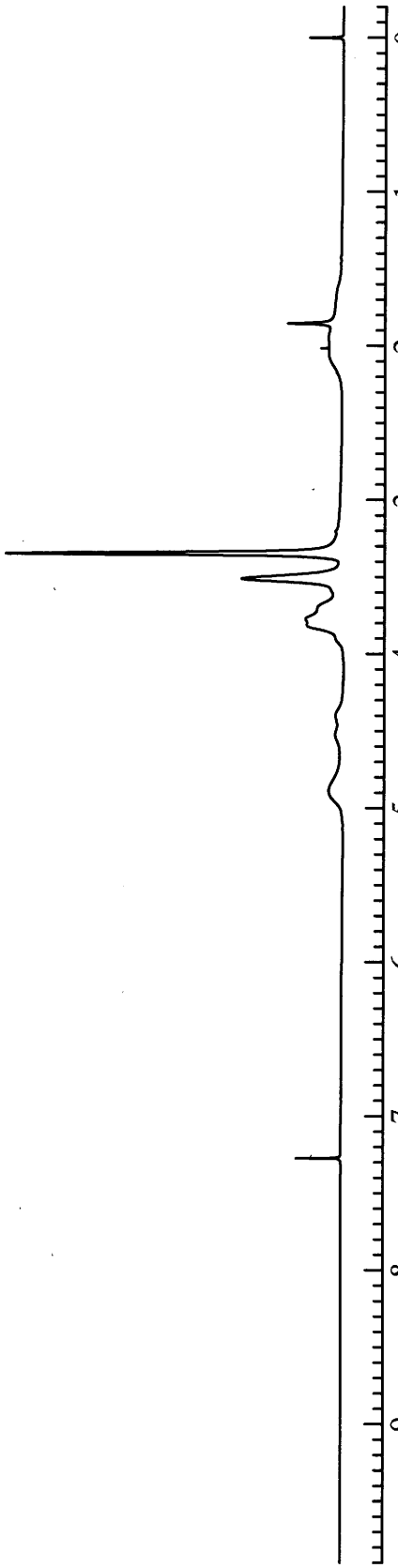


Figure 26 ^{1}H NMR spectrum of Poly(MOVE-r-VC) (**11**) ($CDCl_3$)

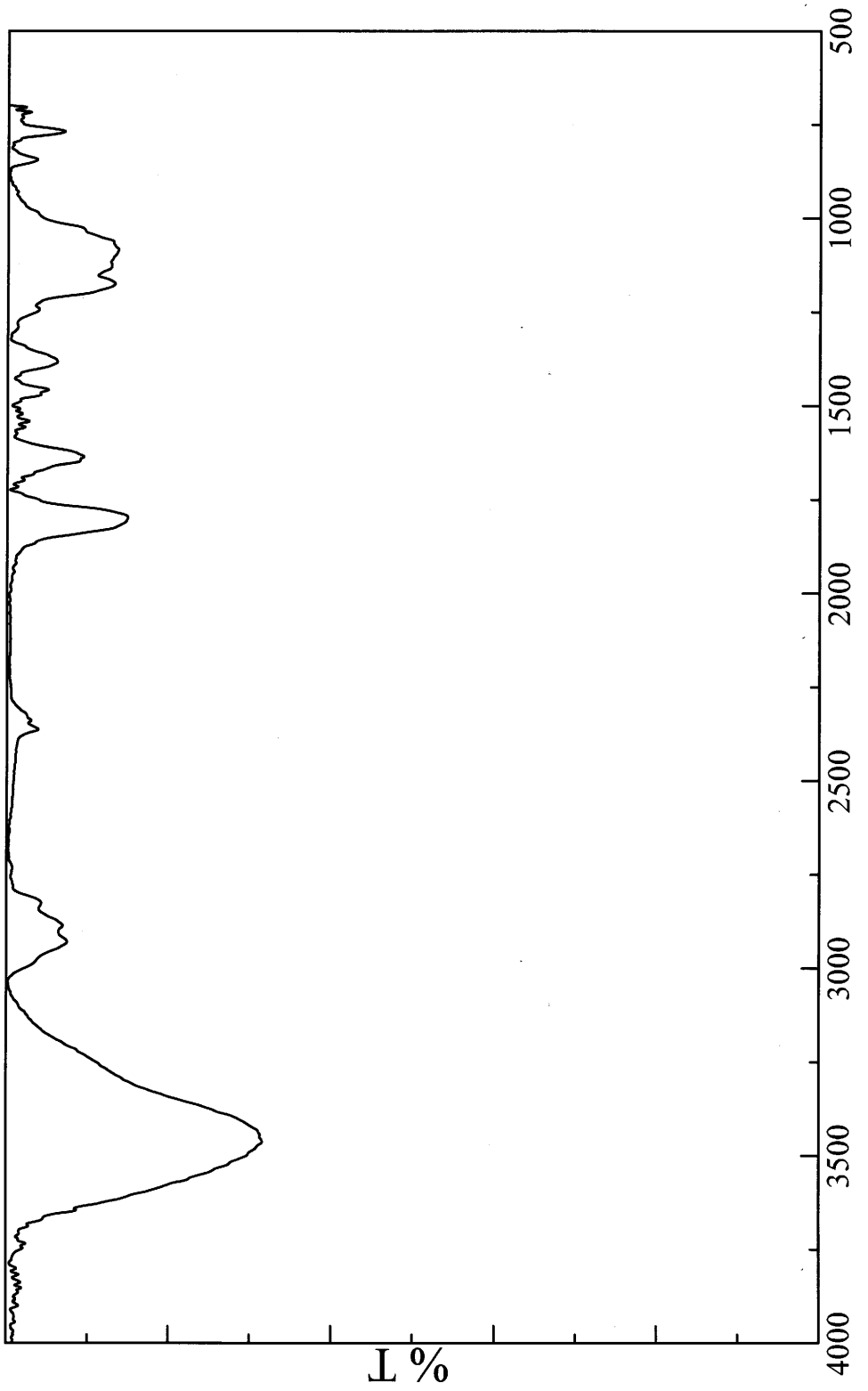
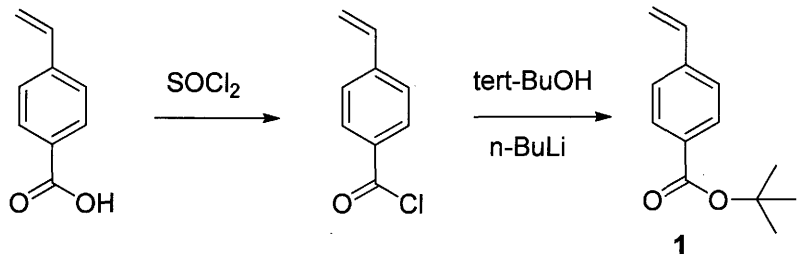


Figure 27 IR spectrum of Poly(MOVE-r-Vinylene carbonate) (**11**) (KBr)

第三章　結果と考察

＜3-1-1＞　*t*-Butyl 4-Vinylbenzoate (TBVB) (**1**) の合成



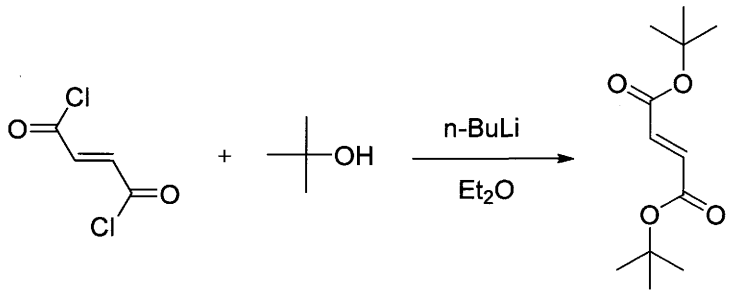
1

Table1. *t*-Butyl 4-Vinylbenzoate (TBVB) (**1**) の合成

Run	4-Vinylbenzoic Acid mg (mmol)	$SOCl_2$ ml (mmol)	*t*-butyl alchol ml (mmol)	*n*-BuLi ml (mmol)	THF ml	Temp °C	Time h	Yield g (%)
1	740 (5.0)	3 (41.3)	5 (52.6)	4 (6.5)	35	reflux	4.5→18.5	0.55 (53.9)
2	1480 (10.0)	6 (82.6)	15 (157.9)	8 (13.0)	50	reflux	4.5→14	0.86 (42.2)

反応終了後、Et_2O で抽出、蒸留水で洗浄し、無水 $MgSO_4$ で乾燥後、溶媒を減圧留去することにより、黄色透明液体を得た。^1H NMR で確認したところ、不純物を含んでいたため、シリカゲルカラム (Hex/$CHCl_3$ = 3/1 → $CHCl_3$) により精製を行い、無色透明液体の *t*-Butyl 4-Vinylbenzoate (TBVB) (**1**) を得た。

＜3-1-2＞　Di-*t*-butyl Fumarate (DTBF) (**2**) の合成



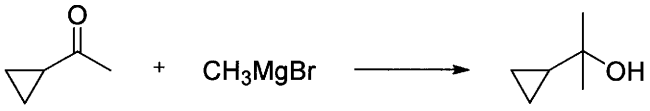
2

Table 2. Di-*t*-butyl Fumarate (DTBF) (**2**) の合成

Run	Fumaryl Chloride g (mmol)	*t*-butyl alchol ml (mmol)	*n*-BuLi ml (mmol)	Et_2O ml	Temp °C	Time min	Yield g (%)
1	3.06 (20)	3.26 (44.0)	25 (41.0)	10	0 → rt	40 → 240	3.55 (77.8)

反応終了後、Et_2O で抽出、$NaHCO_3$ 水溶液、NaCl 水溶液、蒸留水の順に洗浄し、無水 $MgSO_4$ で乾燥後、溶媒を減圧留去し、茶色固体を得た。得られた固体をシリカゲルカラム (Hex/AcOEt = 96/4 → AcOEt) により精製を行い、白色針状結晶として Di-*t*-butyl Fumarate (DTBF) (**2**) を得た。反応終了後、Et_2O で抽出、NaCl 水溶液、蒸留水の順に洗浄し、無水 $MgSO_4$ で乾燥後、溶媒を減圧留去し、淡黄色液体を得た。

＜3-1-3＞　Dimethyl Cyclopropyl Carbinol (**3**) の合成



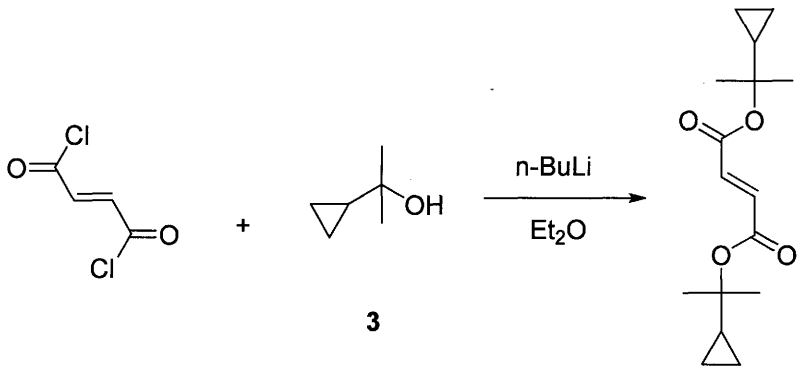
3

Table 3. Dimethyl Cyclopropyl Carbinol (**3**) の合成

Run	Cyclopropyl Methyl Ketone g (mmol)	CH_3MgBr (3M in Et_2O) ml (mmol)	Et_2O ml	Temp °C	Time h	Yield g (%)
1	3.36 (40.0)	20 (60.0)	15	rt	48	1.15 (28.8)
2	10.09 (120)	60 (180)	45	rt	48	6.07 (50.5)
3	10.09 (120)	50 (150)	45	rt	48	1.42 (11.8)
4	16.8 (200)	100 (300)	100	rt	48	7.00 (35.0)
5	16.8 (200)	100 (300)	100	rt	48	9.05 (45.3)

反応終了後、Et_2O で抽出、NaCl 水溶液、蒸留水の順に洗浄し、無水 $MgSO_4$ で乾燥後、溶媒を減圧留去し、淡黄色液体を得た。目的物の沸点が低いため (124 °C / 760 mmHg)、常圧蒸留によって精製した。Run 3 の収量が低くなった原因として CH_3MgBr が失活していた可能性が考えられた。また CH_3MgBr は Cyclopropyl Methyl Ketone に対して 1.5 当量入れるのが最適と考えられる。

＜3-1-4＞　Bis(2-cyclopropylpropan-2-yl) Fumarate (BCPPF) (**4**) の合成



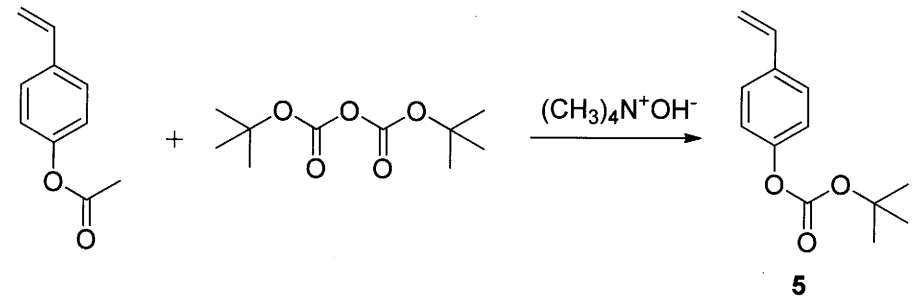
3　　**4**

Table 4. Bis(2-cyclopropylpropan-2-yl) Fumarate (BCPPF) (**4**) の合成

Run	Fumaryl Chloride g (mmol)	Dimethyl Cyclopropyl Carbinol g (mmol)	*n*-BuLi ml (mmol)	Et_2O ml	Temp °C	Time min	Yield g (%)
1	0.76 (5.0)	1.10 (11.0)	7.5 (11.63)	3	0 → rt	40 → 240	0.44 (31.4)
2	1.53 (10.0)	2.20 (11.0)	14.5 (22.5)	10	0 → rt	40 → 240	2.81 (50.4)

反応終了後、Et_2O で抽出、$NaHCO_3$ 水溶液、NaCl 水溶液、蒸留水の順に洗浄し、無水 $MgSO_4$ で乾燥後、溶媒を減圧留去し、黄色液体を得た。アルミナカラム ($CHCl_3$/Hex = 1/2) で精製後、無色透明液体として Bis(2-cyclopropylpropan-2-yl) Fumarate (BCPPF) (**4**) を得た。

＜3-1-5＞　4-*t*-Butoxycarbonyloxystyrene (BOCST) (**5**) の合成



5

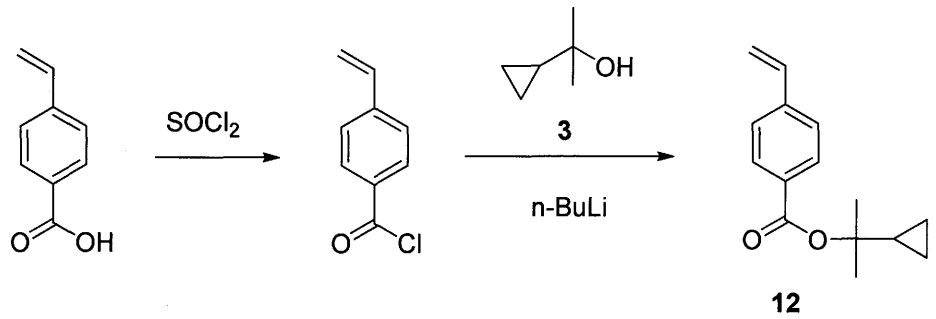
Table 5. 4-*t*-Butoxycarbonyloxystyrene (BOCST) (**5**) の合成

Run	4-Acetoxystyrene g (mmol)	Di-*t*-butyl Dicarbonate g (mmol)	$(CH_3)_4N^+OH^-$ (in MeOH) g (mmol)	Temp °C	Time h	Yield g (%)
1	1.62 (10.0)	2.18 (10.0)	4.19 (11.5)	rt	18	0.35 (15.9)
2	1.62 (10.0)	2.18 (10.0)	4.19 (11.5)	rt	18	-
3	1.62 (10.0)	2.18 (10.0)	4.19 (11.5) [a)]	rt	18	-
4	3.24 (20.0)	4.36 (20.0)	8.38 (23.0)	rt	22	2.16 (49.0)
5	3.24 (20.0)	4.36 (20.0)	8.38 (23.0)	rt	20	2.51 (56.9)

a) $(CH_3)_4N^+OH^-$ (in H_2O)

反応終了後、Et_2O で抽出、蒸留水で洗浄し、無水 $MgSO_4$ で乾燥後、溶媒を減圧留去し、白色半透明液体を得た。得られた液体をシリカゲルカラムで精製を行った。一回目 ($CHCl_3$) : 第一成分として目的物のピークを確認したが、不純物が残っていた。二回目 (アセトン : Hex = 1 : 4) : シリカを長めに積み、再度精製した結果、無色透明液体の目的物 (**5**) を得た。しかし、Run 1 では原料の Di-*t*-butyl Dicarbonate が分解していたため、文献と比較して収率がかなり低くなった。また 4-Acetoxystyrene → $(CH_3)_4N^+OH$ → Di-*t*-butyl Dicarbonate の順に試薬を加えた時、$(CH_3)_4N^+OH$ を入れたタイミングで発熱があり、反応が上手く進行していないことが確認された (Run 2)。また、$(CH_3)_4N^+OH^-$ (in H_2O) を用いた場合 (Run 3)、得られた液体をシリカゲルカラムにて精製を行ったが不純物を最後まで取り除くことができなかった。Run 2 で発熱が起こったため、4-Acetoxystyrene、Di-*t*-butyl Dicarbonate を量り取った後、滴下漏斗を用い、氷浴で冷却しながら $(CH_3)_4N^+OH^-$ (in H_2O) を滴下した。得られた液体をシリカゲルカラム (アセトン/Hex = 1/4) で精製を行い、無色透明液体として 4-*t*-Butoxycarbonyloxystyrene (BOCST) (**5**)を得た。

＜3-1-6＞　2-Cyclopropyl-2-Propyl 4-Vinylbenzoate (CPPVB) (**12**) の合成



12

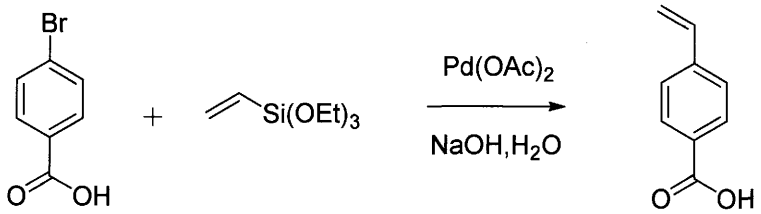
Table 6. 2-Cyclopropyl-2-Propyl 4-Vinylbenzoate (CPPVB) (**12**) の合成

Run	4-Vinylbenzoic Acid mg (mmol)	$SOCl_2$ ml (mmol)	**3** g (mmol)	*n*-BuLi ml (mmol)	THF ml	Temp °C	Time h	Yield g (%)
1	740 (5.0)	3 (41.3)	0.5 (5.0)	3.2 (5.2)	15	reflux	4.5→2	-
2	740 (5.0)	3 (41.3)	2.0 (20.0)	12.8 (20.5)	20	reflux	4.5→2	-
3	740 (5.0)	3 (41.3)	1.0 (10.0)	6.5 (10.1)	15	reflux	4.5→2	-

反応終了後、Et_2O で抽出、蒸留水で洗浄し、無水 $MgSO_4$ で乾燥後、溶媒を減圧留去することにより、淡黄色透明液体を得た。^1H NMR より未反応物が観察され、反応が上手く進行していないことが分かった (Run 1)。次に、**3** を 4 当量に増やし、反応を行った (Run 2)。Run 1 より未反応物が減少し、反応が進行していた。しかし、シリカゲルカラムで精製時に、目的物が分解している可能性が考えられた。次に、**3** を 2 当量にして反応を行った (Run 3)。Run 2 と同様に反応は進行していたが、精製時に目的物が分解していた。

これらの結果より、最適な合成条件を見つけることができなかった。

＜3-1-7＞　4-Vinylbenzoic Acid (**13**) の合成



13

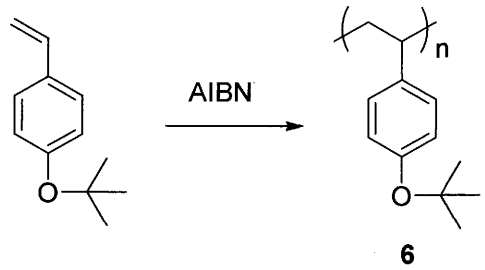
Table 7. 4-Vinylbenzoic Acid (**13**) の合成

Run	4-Bromobenzoic Acid mg (mmol)	Triethoxyvinyl Silane g (mmol)	0.5M NaOH ml	PEG g	$Pd(OAc)_2$ mg (μmol)	Temp °C	Time h	Yield g (%)
1	542 (2.7)	2.05 (10.8)	27	5.4	0.6 (2.8)	140	3	-
2	542 (2.7)	2.05 (10.8)	27	5.4	0.6 (2.8)	140	3	-
3	542 (2.7)	2.05 (10.8)	27	-	1.8 (8.4)	140	3	-
4	542 (2.7)	3.08 (16.2)	27	-	1.8 (8.4)	150	4	-

Triethoxyvinyl Silane、0.5M NaOH (w/w 20% PEG 2000) を 5 min 室温で撹拌後、4-Bromobenzoic Acid、$Pd(OAc)_2$ を加え、140 °C、3h 反応を行った。反応終了後、酢酸エチルで抽出、蒸留水で洗浄し、無水 $MgSO_4$ で乾燥後、溶媒を減圧留去した。透明粘性液体を得たが ^1H NMR より目的物でないことが分かった (Run 1)。次に、反応終了後に 1N HCl を加え、酸性状態で抽出を行った。溶媒を減圧留去後、白色固体を得たが Run 1 同様に目的物ではなかった (Run 2)。次に PEG なし、触媒を 3 倍で反応を行った。しかし、Run 2 とほとんど変化がなかった (Run 3)。次に、Triethoxyvinyl Silane を 1.5 倍、反応温度 140 °C → 150 °C、反応時間 3 h → 4 h に変更し反応を行ったが、変更前と変化が見られず目的物を得ることが出来なかった (Run 4)。これらの結果より現在の反応装置では反応が進行しないことが示唆された (文献では耐圧反応器を用いている)。

これらの結果より、最適な合成条件を見つけることができなかった。

＜3-1-8＞　4-*t*-Butoxystyrene (**6**) の重合



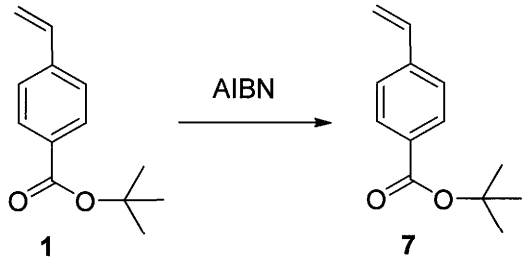
6

Table 8. 4-*t*-Butoxystyrene (**6**) の重合

Run	4-*t*-Butoxystyrene g (mmol)	AIBN mg (mmol)	[M]/[I]	Benzene ml	Temp °C	Time h	Yield g (%)	Mn	Mw/Mn
1	0.88 (5.0)	8 (0.05)	100	1	60	60	0.65 (73.8)	6,690	1.95
2	0.88 (5.0)	16 (0.1)	50	1	60	60	0.77 (87.4)	4,650	1.86
3	0.88 (5.0)	8 (0.05)	100	-	60	60	0.65 (73.8)	10 万以上	-
4	0.88 (5.0)	16 (0.1)	50	-	60	60	0.77 (87.4)	10 万以上	-

アンプル管に AIBN、4-*t*-Butoxystyrene、Benzene を量りとり、Freeze-thaw 法により脱気封管し、恒温槽に入れ、上記の条件で反応させた。反応終了後、Benzene に溶解、MeOH に沈殿後、デシケーター内で乾燥後、白色固体として Poly(4-*t*-butoxystyrene), Poly(TBS) (**6**) を得た (Run 1 - 4)。開始剤の量を 2 倍にして反応を行った結果、収率は上がったが分子量は低くなった (Run 2)。次に、溶媒を用いず反応を行った(Run 3, 4)。GPC (マルチ) 測定では、分子量が高過ぎたため正確な値を求めることができなかった。

＜3-1-9＞　*t*-Butyl 4-Vinylbenzoate (TBVB) (**1**) のラジカル重合



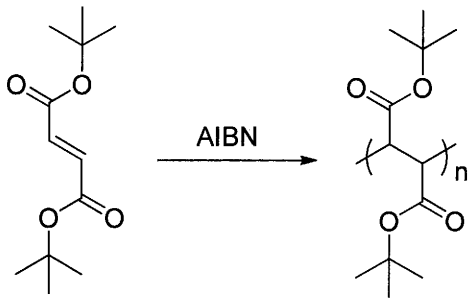
1　　**7**

Table 9. *t*-Butyl 4-Vinylbenzoate (TBVB) (**1**) のラジカル重合

Run	**1** mg (mmol)	AIBN mg (mmol)	[M]/[I]	Toluene ml	Temp °C	Time h	Yield g (%)	Mn	Mw/Mn
1	408 (2.0)	3 (0.02)	100	1	60	36	0.22 (53.9)	54,000	1.78
2	408 (2.0)	6 (0.04)	50	1	60	36	0.34 (83.3)	25,200	2.12

アンプル管に AIBN、**1**、Toluene を量りとり、Freeze-thaw 法により脱気封管し、恒温槽に入れ、上記の条件で反応後、MeOH に沈殿させ、デシケーター内で乾燥後、白色固体として Poly(*t*-butyl 4-vinylbenzoate), Poly(TBVB) (**7**) を得た (Run 1,2)。

＜3-1-10＞　Di-*t*-butyl Fumarate (DTBF) (**2**) のラジカル重合



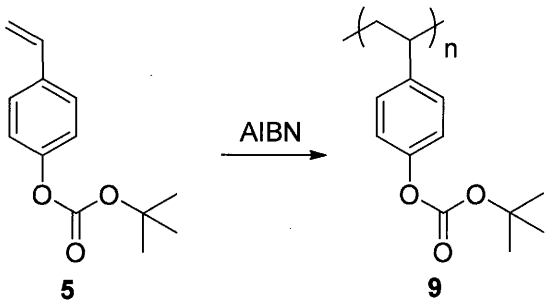
2　　**8**

Table 10. Di-*t*-butyl Fumarate (DTBF) (**2**) のラジカル重合

Run	**2** g (mmol)	AIBN mg (mmol)	[M]/[I]	Benzene ml	Temp °C	Time h	Yield g (%)	Mn	Mw/Mn
1	1.0 (4.4)	24 (0.14)	30	2	60	48	0.35 (35)	19,300	2.20
2	1.5 (6.7)	37 (0.22)	30	5	60	48	0.33 (22)	14,040	1.77

アンプル管に AIBN、**2**、Benzene を量りとり、Freeze-thaw 法により脱気封管し、恒温槽に入れ、上記の条件で反応後、MeOH に沈殿させ、デシケーター内で乾燥後、白色固体として Poly(di-*t*-butyl fumarate), Poly(DTBF) (**8**) を得た (Run 1,2)。溶媒量を増やすと収率が低くなったため、収率を上げるためには溶媒量を減らす必要があると考えられる。

＜3-1-11＞　4-*t*-Butoxycarbonyloxystyrene (BOCST) (**5**) のラジカル重合



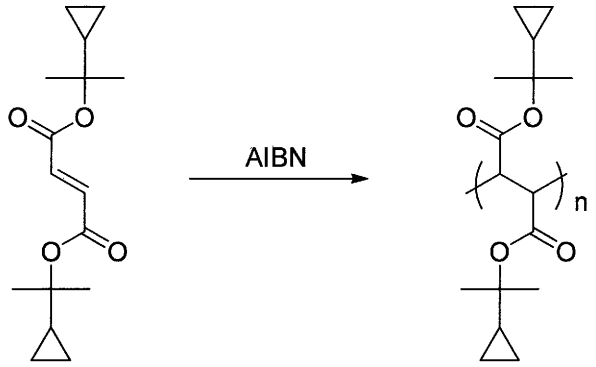
5　　**9**

Table 15. 4-*t*-Butoxycarbonyloxystyrene (BOCST) (**5**) のラジカル重合

Run	**5** mg (mmol)	AIBN mg (mmol)	[M]/[I]	Toluene ml	Temp °C	Time h	Yield mg (%)	Mn	Mw/Mn
1	440 (2.0)	3 (0.02)	100	1	60	48	380 (86.4)	41,100	2.15
2	440 (2.0)	6 (0.04)	50	1	60	48	400 (90.9)	31,500	2.11

アンプル管に AIBN、**5**、Toluene を量りとり、Freeze-thaw 法により脱気封管し、恒温槽に入れ、上記の条件で反応後、MeOH に沈殿させ、デシケーター内で乾燥後、白色固体として Poly(4-*t*-butoxycarbonyloxystyrene), Poly(BOCST) (**9**) を得た (Run 1,2)。

＜3-1-12＞　Bis(2-cyclopropylpropan-2-yl) Fumarate (BCPPF) (**4**) のラジカル重合



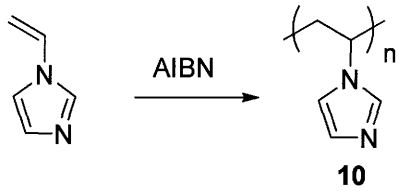
4　　**14**

Table 12. Bis(2-cyclopropylpropan-2-yl) Fumarate (BCPPF) (**4**) のラジカル重合

Run	**4** mg (mmol)	AIBN mg (mmol)	[M]/[I]	Benzene ml	Temp °C	Time h	Yield mg (%)	Mn	Mw/Mn
1	280 (1.0)	5.5 (0.03)	30	0.5	60	48	-	-	-
2	280 (1.0)	3.0 (0.02)	50	0.5	60	48	1.0 (0.4)	5,024	1.10

アンプル管に AIBN、**4**、Benzene を量りとり、Freeze-thaw 法により脱気封管し、恒温槽に入れ、上記の条件で反応を行ったが、重合が進行していなかった (Run 1)。Run 1 で重合が進行していなかったため、開始剤の量を減らし、反応を行った (Run 2)。少量のポリマーが得られたが、収率、分子量が低く、溶液重合では重合がほとんど進行しないと考えられる。

＜3-1-13＞　1-Vinylimidazole のラジカル重合



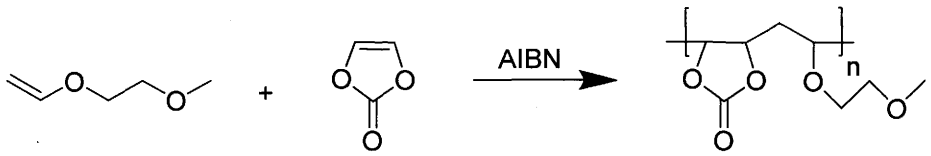
10

Table 13. 1-Vinylimidazole のラジカル重合

Run	1-Vinylimidazole g (mmol)	AIBN mg (mmol)	[M]/[I]	Benzene ml	Temp °C	Time h	Yield g (%)
1	0.94 (10.0)	8.2 (0.05)	200	5	60	48	0.93 (99)
2	0.94 (10.0)	12.3 (0.075)	133	5	60	48	0.93 (99)
3	0.94 (10.0)	31.2 (0.19)	53	5	60	48	0.91 (97)
4	0.47 (5.00)	27.3 (0.17)	30	3	60	48	0.46 (99)
5	0.47 (5.00)	54.7 (0.33)	15	3	60	48	0.43 (91)

アンプル管に AIBN、1-Vinylimidazole、Benzene の順に量りとり、Freeze-thaw 法により脱気封管し、恒温槽に入れ、上記の条件で反応させた。反応終了後、MeOH に溶解、Acetone に沈殿後、デシケーター内で乾燥後、白色固体として Poly(1-Vinylimidazole) (**10**) を得た (Run 1 - 5)。すべての条件において高い収率でポリマーを得たが、溶媒に不溶であり、分子量を測定することができなかった。

＜3-1-14＞　2-Methoxyethyl Vinyl Ether (MOVE) と Vinylene Carbonate (VC) のラジカル共重合



11

Table 14. 2-Methoxyethyl Vinyl ether (MOVE) と Vinylene Carbonate (VC) のラジカル共重合

Run	MOVE g (mmol)	Vinylene Carbonate g (mmol)	AIBN mg (mmol)	[M]/[I]	Temp °C	Time h	Yield g (%)	Mn	Mw/Mn
1	0.59 (5.8)	0.5 (5.8)	3.2 (0.02)	300	60	20	0.35 (32.4)	20,200	2.71
2	0.59 (5.8)	0.5 (5.8)	6.4 (0.04)	150	60	20	0.61 (56.1)	24,200	4.67
3	0.59 (5.8)	0.5 (5.8)	12.7 (0.08)	75	60	20	0.76 (69.9)	21,500	4.96
4	1.78 (17.4)	1.5 (17.4)	9.52 (0.06)	300	60	20	2.45 (74.8)	6,440	2.09
5	1.78 (17.4)	1.5 (17.4)	5.71 (0.04)	500	60	20	1.99 (60.7)	3,500	2.24

ガラスアンプル管に MOVE、Vinylene Carbonate、AIBN を量りとり、Freeze-thaw 法により脱気、恒温槽に入れ、上記の条件で反応させた。反応終了後、$CHCl_3$ に溶解、Et_2O に沈殿、デシケーター内で乾燥後、白色固体として Poly(2-Methoxyethyl Vinyl Ether -*alt*-Vinylene Carbonate), Poly(MOVE-*alt*-VC) (**11**) を得た (Run 1 - 5)。開始剤の量を増やすと多分散度が増加した (Run 2,3)。次に、スケールを 3 倍にして反応を行った (Run 4,5)。分子量が低くなってしまったが、高い収率でポリマーを得た。

＜3-2＞　バインダーの熱的性質

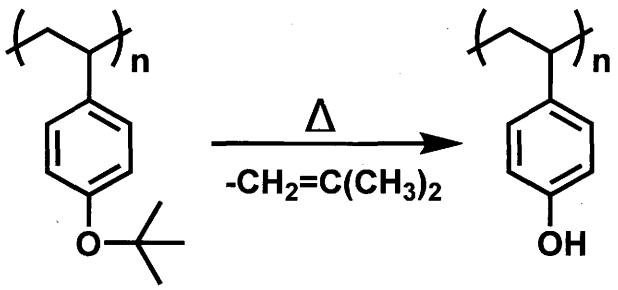
＜3-2-1＞　TGA 測定

本研究では、高温でポリマーからイソブテンが脱離することにより、集電体と活物質、または活物質同士を剥離させ、熱暴走を防止するリチウム二次電池用のバインダーの開発が目的である。そのため、各バインダーのイソブテンの熱脱離温度を調査するために、TGA 測定を行った。昇温速度 10 °C / min で窒素気流下、室温 (30 °C) から 500 °C の温度範囲で測定を行い、イソブテンの熱脱離温度 (T_e) を総重量からの重量損失率により求め、同時に分解温度を 5%重量損失温度 ($T_{d5\%}$) から求めた。得られた結果を Table 15 に、TGA 曲線を Fig. 28-31 に示す。

Table 15. 熱分解ポリマーの分解温度

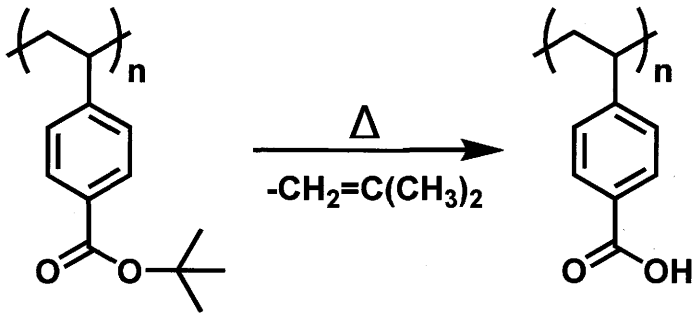
Polymer	T_e (°C)	$T_{d5\%}$ (°C)
Poly(TBS)	365	342
Poly(TBVB)	240	232
Poly(DTBF)	195	194
Poly(BOCST)	187	181

Poly(TBS) は 365 °C 付近と 370 °C 付近の二段階で分解している。第一段階の分解の重量損失は 40 wt%であり、これは $CH_2=C(CH_3)_2$ の重量に相当している。この段階で、4-*t*-butoxystyrene 単位からのイソブテン部位が脱離していると考えられる。(Scheme 12)



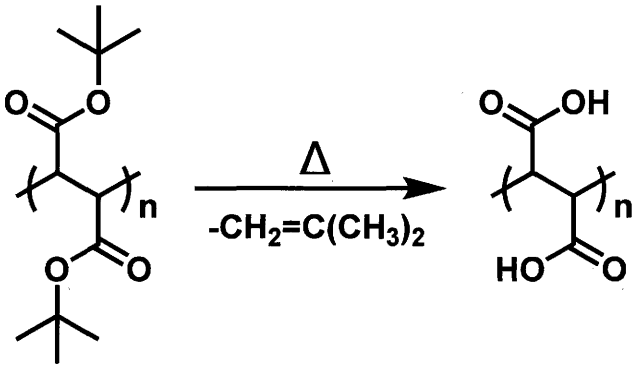
Scheme 12

Poly(TBVB) は 240 °C 付近と 460 °C 付近の二段階で分解している。第一段階の分解の重量損失は 28 wt%であり、これは $CH_2=C(CH_3)_2$ の重量に相当している。この段階で、*t*-Butyl 4-Vinylbenzoate 単位からのイソブテン部位が脱離していると考えられる。(Scheme 13)



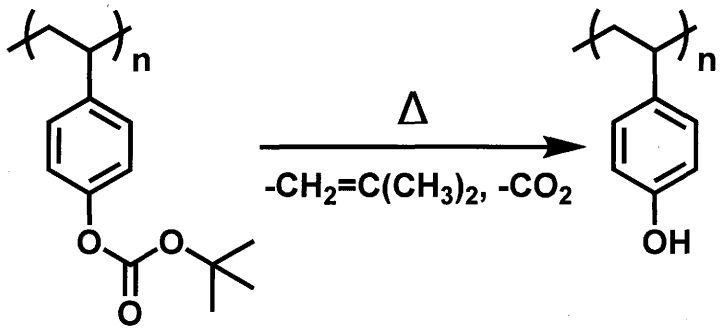
Scheme 13

Poly(DTBF) は 195 °C 付近と 310 °C 付近の二段階で分解している。第一段階の分解の重量損失は 51 wt%であり、これは $CH_2=C(CH_3)_2$ の重量に相当している。この段階で、Di-*t*-butyl Fumarate 単位からのイソブテン部位が脱離していると考えられる。(Scheme 14)



Scheme 14

Poly(BOCST) は 187 °C 付近と 370 °C 付近の二段階で分解している。第一段階の分解の重量損失は 45 wt%であり、これは $CH_2=C(CH_3)_2$ と CO_2 の重量に相当している。この段階で、4-*t*-Butoxycarbonylstyrene 単位からのイソブテン部位と同時に二酸化炭素が脱離していると考えられる。(Scheme 15)



Scheme 15

ポリスチレン類のイソブテンの脱離温度を比較すると、*tert*-ブチルエーテル基を有する Poly(TBS) が最も高く、*tert*-ブチルエステル基の Poly(TBVB), *tert*-ブチルカーボネート基の Poly(BOCST) の順に脱離温度は低下することが分かった。また、Poly(BOCST) は重量損失率より、イソブテンの脱離と同時に二酸化炭素の脱離も進行することが確認された。一方、同じ *tert*-ブチルエステル基を有するポリスチレン誘導体 (Poly(TBVB))とポリフマル酸エステル (Poly(DTBF)) を比較すると、ポリフマル酸エステルの方が 50 °C 程度低い脱離温度を示し、ポリマーの主鎖骨格の影響が観察された。

以上の結果から、*tert*-ブチル基を導入する官能基の種類およびポリマー主鎖骨格を適切に選択することにより、イソブテンの脱離温度を大きく変化させることが可能であることが明らかとなった。

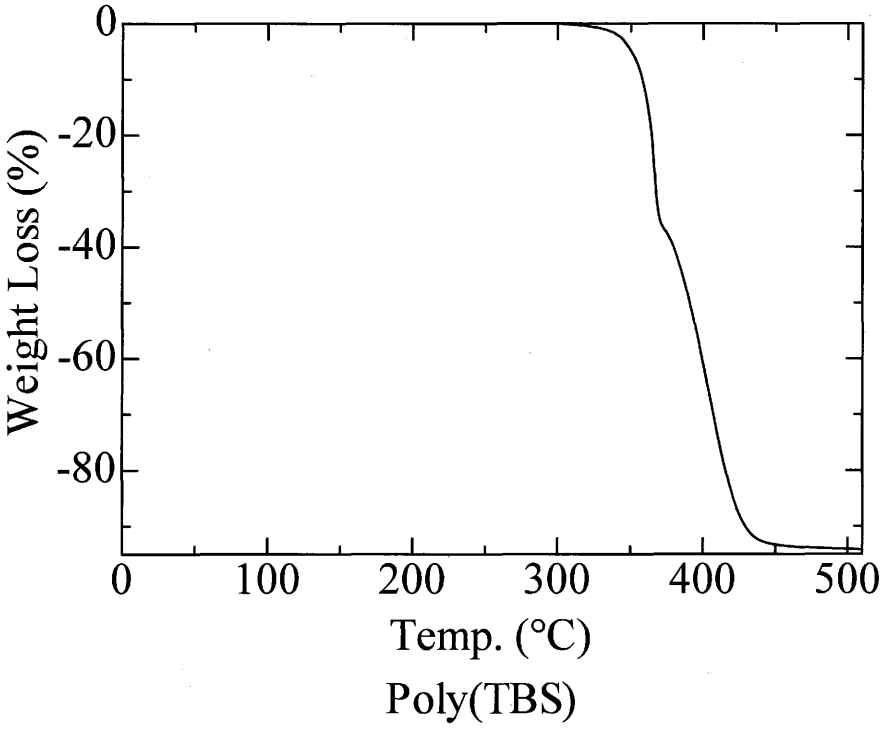


Fig. 28 TGA curve of Poly(TBS)

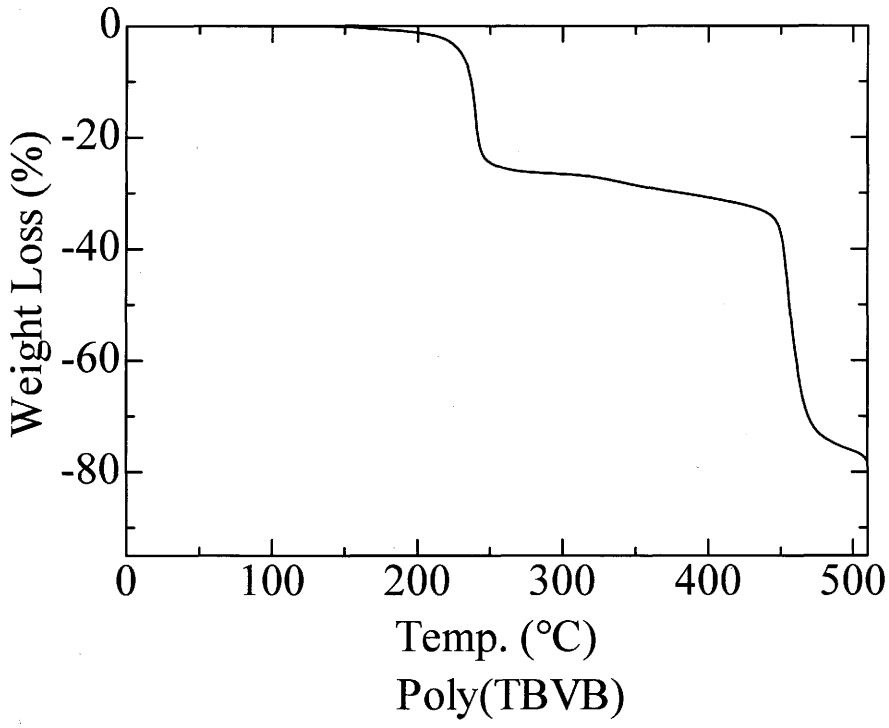


Fig. 29 TGA curve of Poly(TBVB)

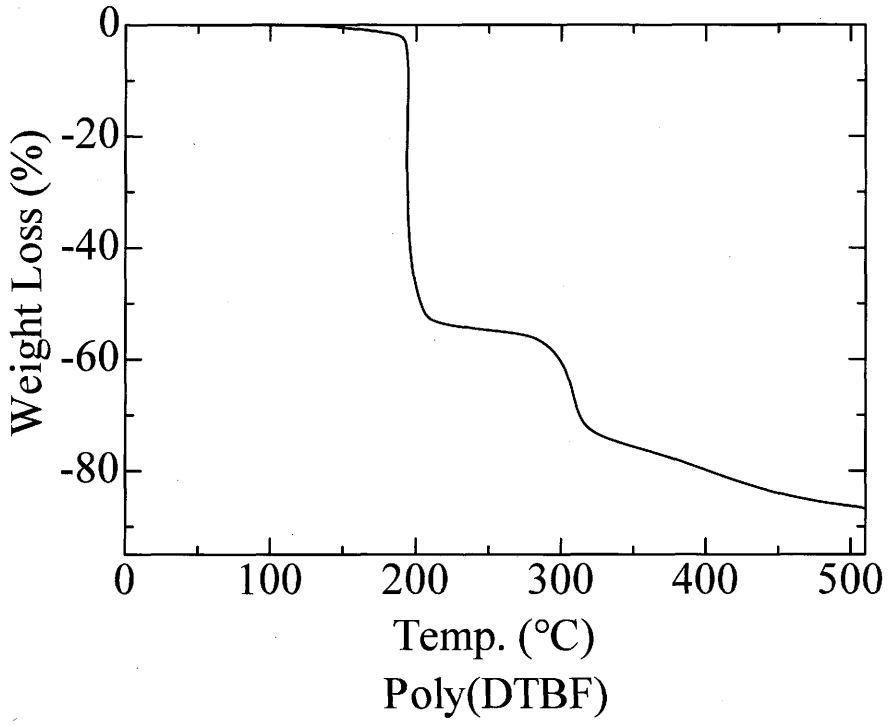


Fig. 30 TGA curve of Poly(DTBF)

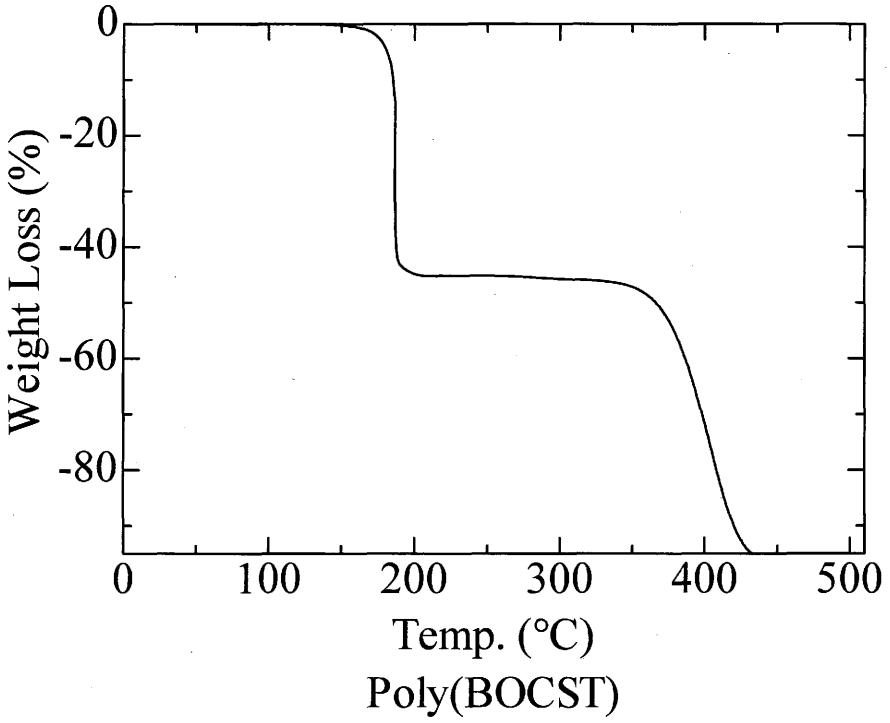


Fig. 31 TGA curve of Poly(BOCST)

＜3-2-2＞　DTA 測定

各バインダーのイソブテンの熱脱離時の吸熱または発熱現象を調査するために、DTA 測定を行った。昇温速度 10 °C / min で窒素気流下、室温 (30 °C) から 500 °C の温度範囲で測定を行い、イソブテンの熱脱離時の吸熱、発熱現象を調査し、熱量を求めた。得られた結果を Table 16 に、DTA 曲線を Fig. 32-35 に示す。

Table 16. 熱分解ポリマーのイソブテン脱離時の熱量

Polymer	熱量 (μV.s/mg)	現象
Poly(TBS)	201	吸熱
Poly(TBVB)	244	吸熱
Poly(DTBF)	1062	吸熱
Poly(BOCST)	176	吸熱

いずれのポリマーもイソブテンの脱離は吸熱反応であることが分かった。

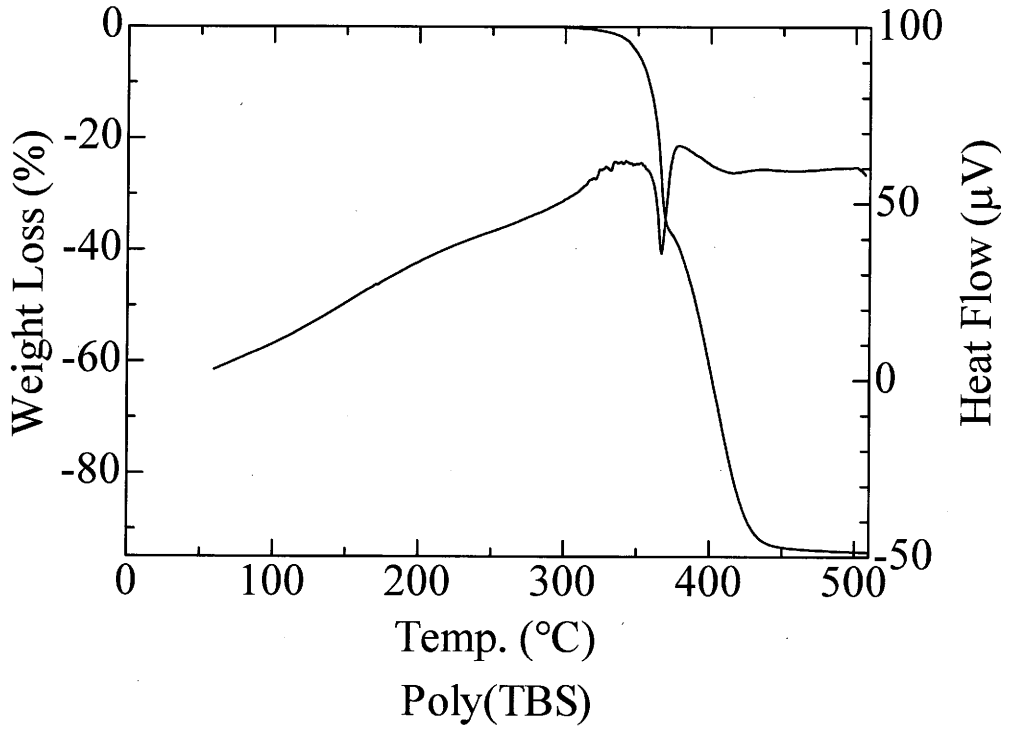


Fig. 32 DTA curve of Poly(TBS)

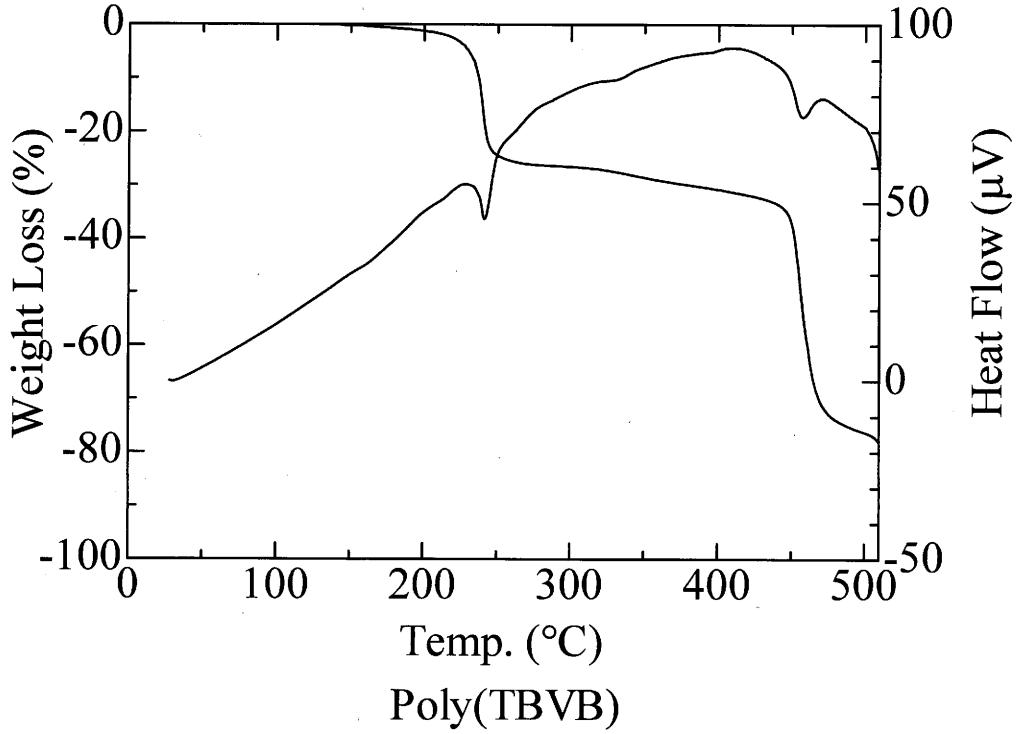


Fig. 33 DTA curve of Poly(TBVB)

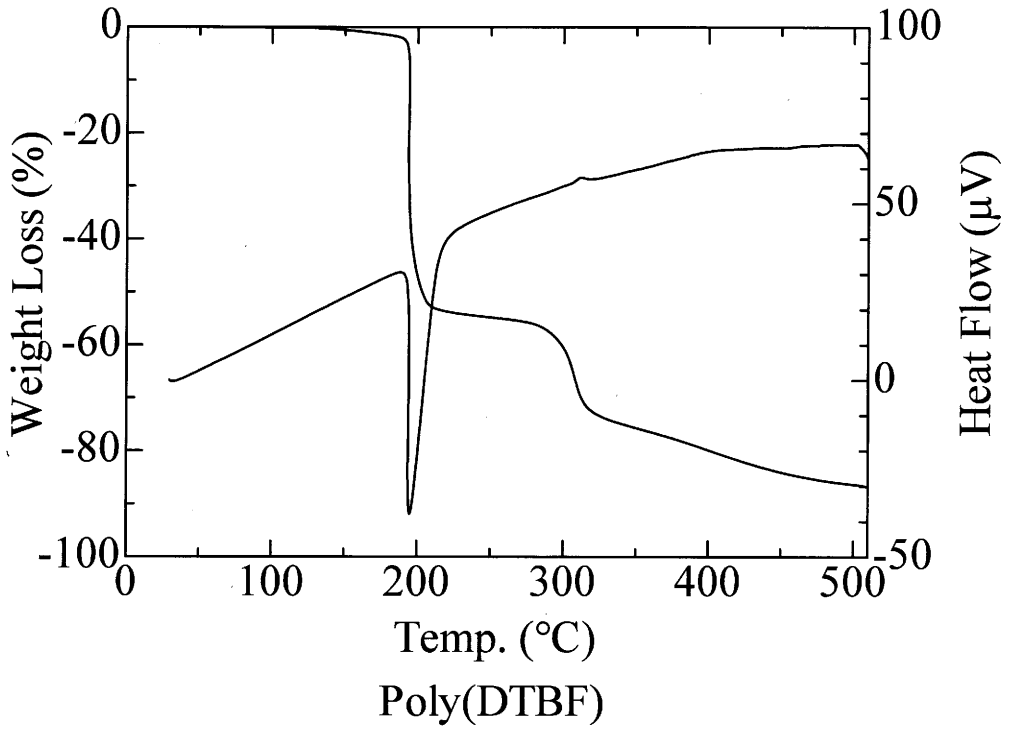


Fig. 34 DTA curve of Poly(DTBF)

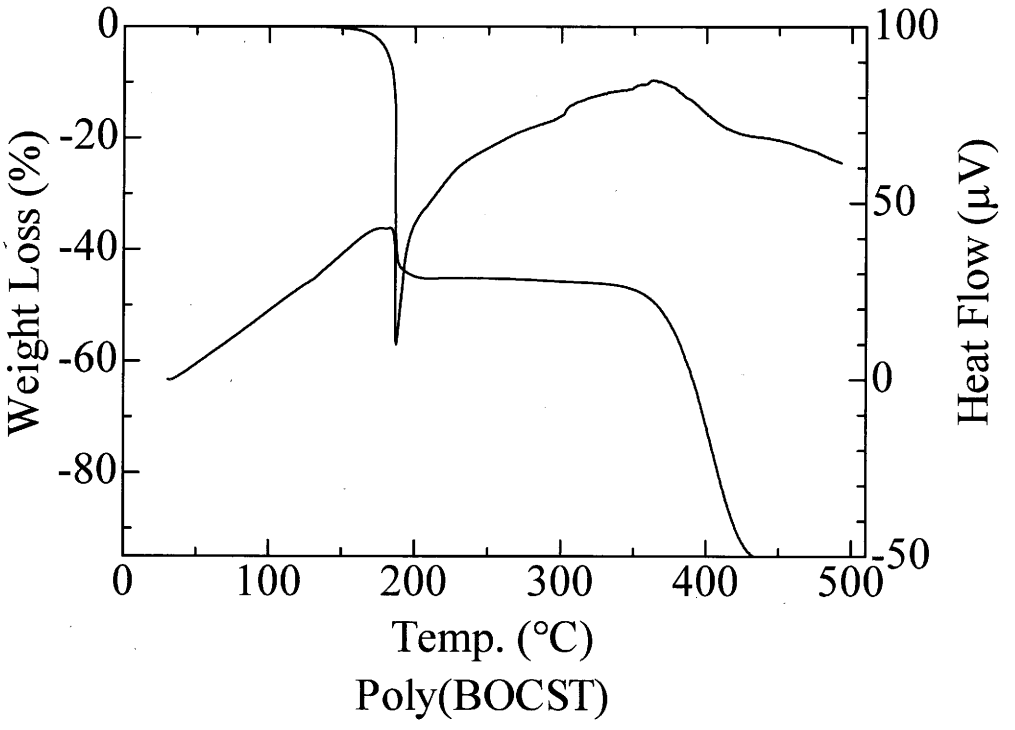


Fig. 35 DTA curve of Poly(TBVB)

＜3-2-3＞　DSC 測定

種々のモノマーのラジカル重合から得られた熱分解ポリマーの熱的特性を調査するために、-100～200 °C において示差走査熱量測定 (DSC) を行い、ガラス転移温度 (T_g)、融点 (T_m) を求めた。測定結果を Table 17 に、DSC 曲線を Fig. 36-39 に示す。

Table 17. 熱分解ポリマーの T_g, T_m

Polymer	T_g (°C)	T_m (°C)
Poly(TBS)	102	N.D
Poly(TBVB)	156	N.D
Poly(DTBF)	114	N.D
Poly(BOCST)	119	N.D

いずれの熱分解ポリマーにも融点 (T_m) は観測されず、非晶質であることが分かった。ガラス転移温度 (T_g) は Poly(TBVB) が最も高くなる結果となった。またリチウム二次電池の一般的なバインダーとして用いられる PVDF (T_g = -40°C) と比較して、いずれのバインダーも T_g が高いため、柔軟性と結着力が低くなると考えられるが、加工性には優れていることが示唆される。

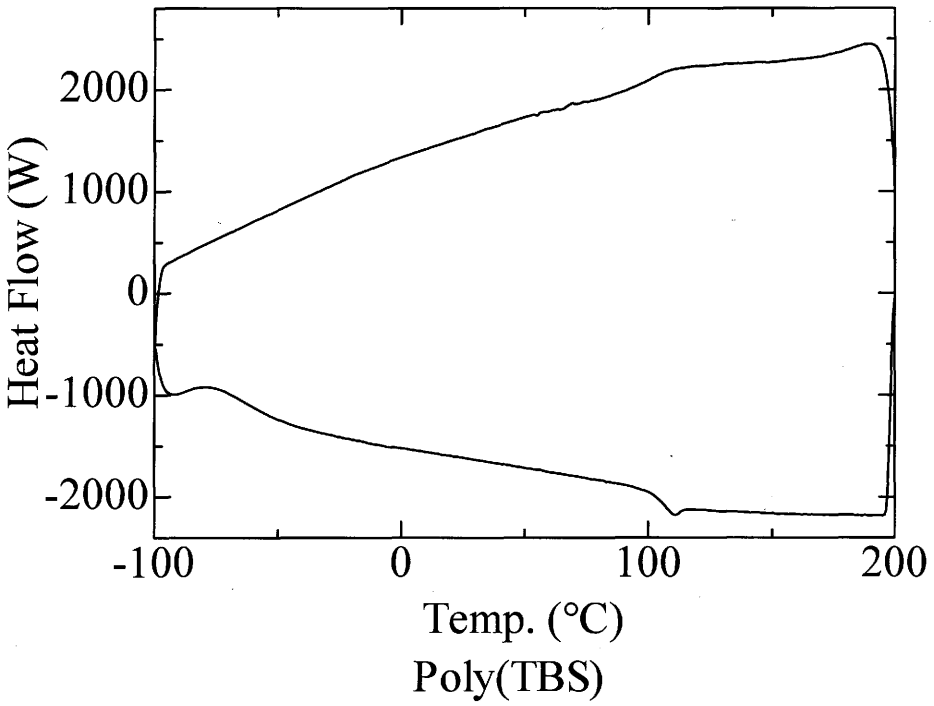


Fig. 36 DSC curve of Poly(TBS)

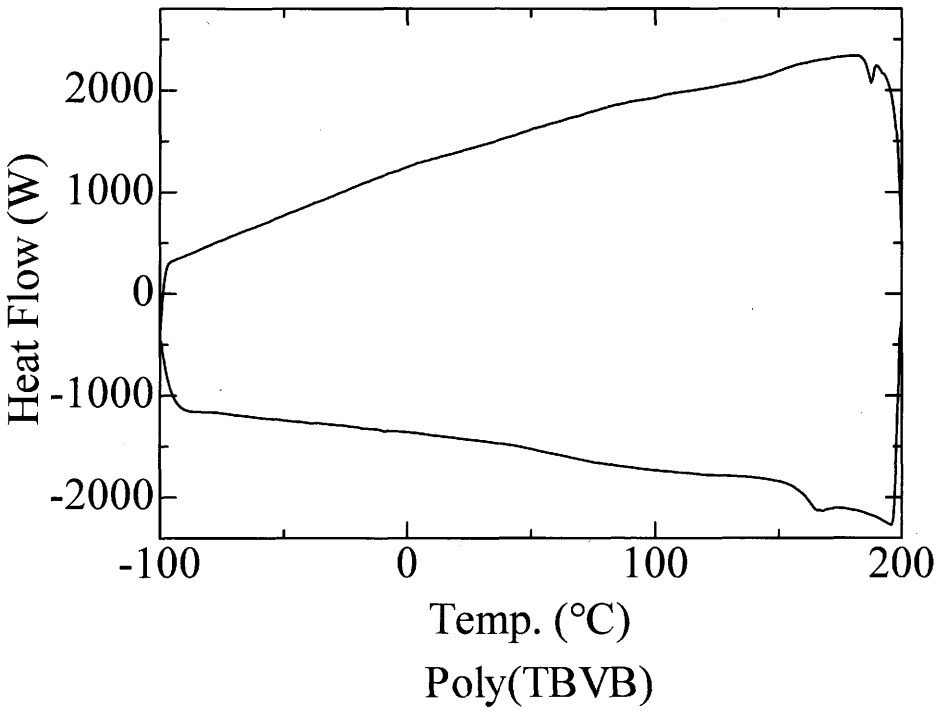


Fig. 37 DSC curve of Poly(TBVB)

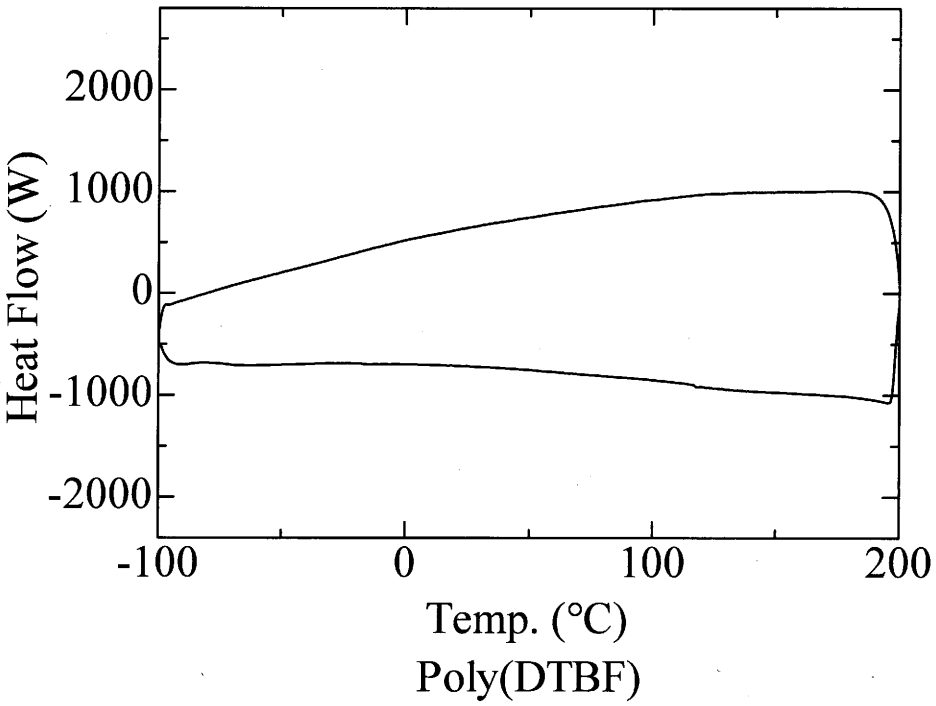


Fig. 38 DSC curve of Poly(DTBF)

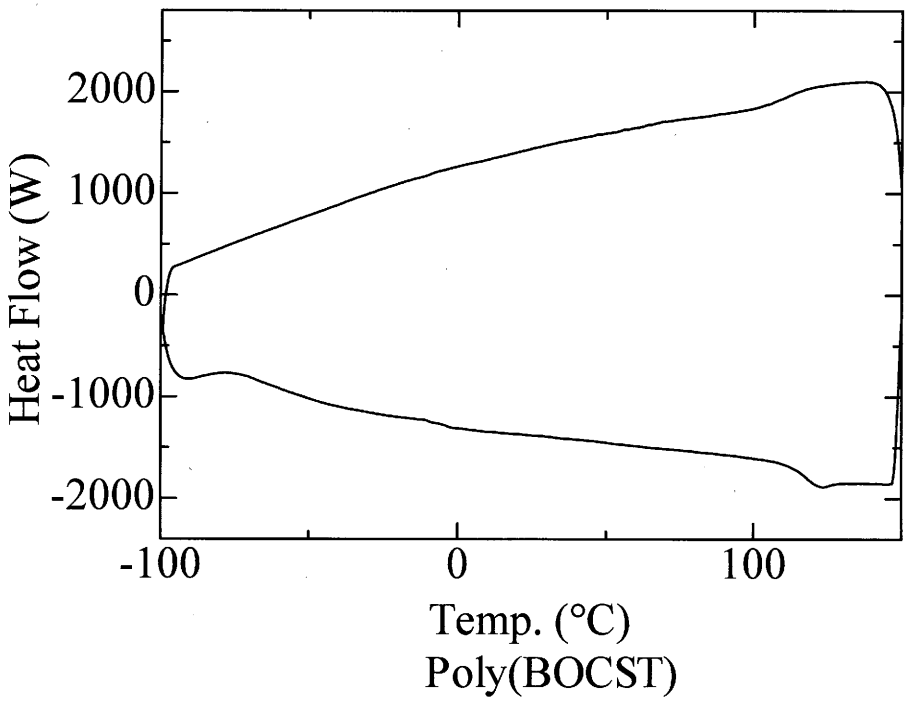


Fig. 39 DSC curve of Poly(BOCST)

今回合成した Poly(*t*-butyl 4-vinylbenzoate), Poly(TBVB) (**7**) および Poly(di-*t*-butyl fumarate), Poly(DTBF) (**8**) を正極、負極のバインダーとしての応用について検討するために熱分解ポリマーと充電正負極の反応について調査するため、熱分解ポリマーをバインダーとして使用し、ペレット電極を作成後、満充電した電極を取り出し、DSC 測定を行った。比較として、Poly(vinylidene difluoride), (PVDF), Poly(α-methylstyrene), (PMS) の DSC 測定も同時に行った。DSC 曲線を Fig. 40, 41 に示す。

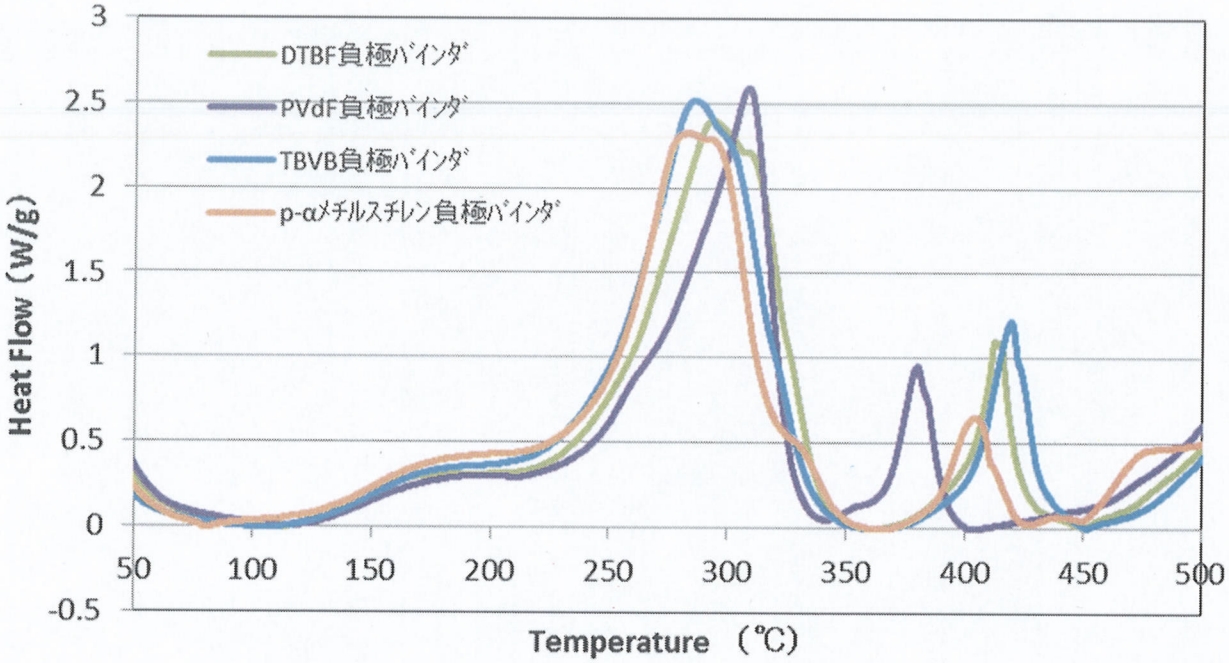


Fig. 40 DSC curve of binder (Anode)

Poly(TBVB) (**7**) および Poly(DTBF) (**8**) は PVDF と比較したとき発熱のピークがわずかに低温に観測され、また発熱量は大きくなった。

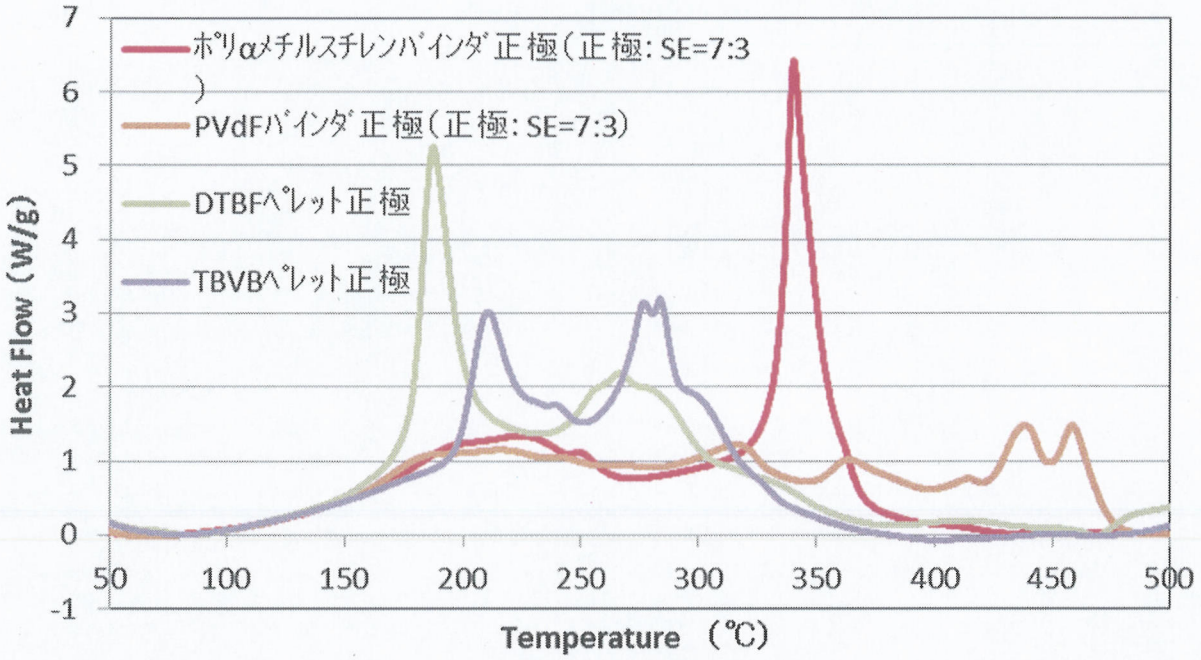


Fig. 41 DSC curve of binder (Cathode)

Poly(TBVB) (**7**) および Poly(DTBF) (**8**) は PVDF 比較したとき低温での発熱量が大きく、イソブテンの脱離温度に大きな発熱のピークが観測された。これによりポリマーの分解物が電極と反応している可能性が考えられ、PVDF と比較すると今回合成したバインダーは熱を与えたときに大きな発熱反応が起こるため、実際の電池に用いた場合には悪影響を与える可能性が示唆された。

＜3-3＞　バインダーの電気的特性

＜3-3-1＞　充放電試験

今回合成した Poly(*t*-butyl 4-vinylbenzoate), Poly(TBVB) (**7**) および Poly(di-*t*-butyl fumarate), Poly(DTBF) (**8**) を正極、負極のバインダーとしての応用について検討するために充放電試験を行った。比較として、Poly(vinylidene difluoride), (PVDF), Poly(α-methylstyrene), (PMS) の充放電試験を同時に行った。

負極活物質と固体電解質の混合物に、活物質に対して 1.2wt%のバインダーを加えて負極合材を作製し、セルを組み、25 °C、0.1 C サイクルで充放電試験を行った。初回充放電試験の結果を Table 18 に、充放電曲線を Fig. 42 に示す。サイクル試験の結果を Table 19 に、サイクル曲線を Fig. 43 に示す。

Table 18. 負極バインダーとして用いたセルの初回充放電試験

Binder	Initial Discharge Capacity (mAh/g)	Initial Charge Capacity (mAh/g)	Charge–Discharge Efficiency (%)
PVDF	134	160	83.8
PMS	148	164	90.2
Poly(TBVB)	146	168	86.9
Poly(DTBF)	152	168	90.5

一般的にリチウム二次電池に使用されている PVDF と比較して、PTBVB と PDTBF、PMS はいずれも初回容量に大きな差は見られず、いずれのバインダーも高い充放電効率を示し、バインダーとして電池特性を損なわないことが確認された。

Table 19 負極バインダーとして用いたセルのサイクル試験

Binder	Initial Discharge Capacity (mAh/g)	10 Cycles after (mAh/g)	Capacity ratio (%)
PVDF	134	122	91.0
PMS	148	139	93.9
Poly(TBVB)	146	138	94.5
Poly(DTBF)	152	145	95.4

充放電サイクル試験より、いずれのバインダーを用いた場合でも 10 サイクルの間、容量に大きな低下は見られず、良好なサイクル特性を示した。

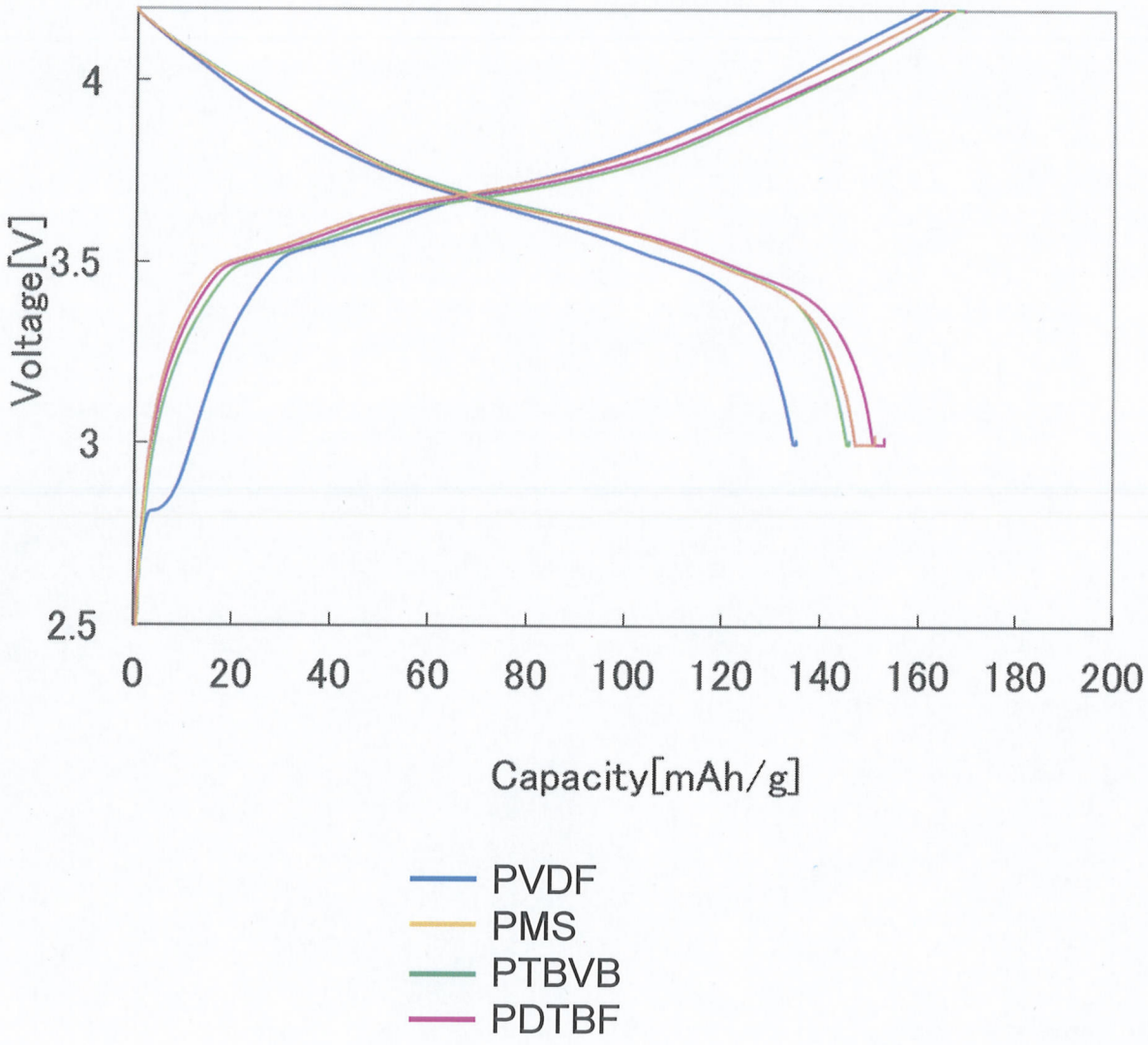


Fig. 42 Charge-Discharge curve of cell using the binder for anode

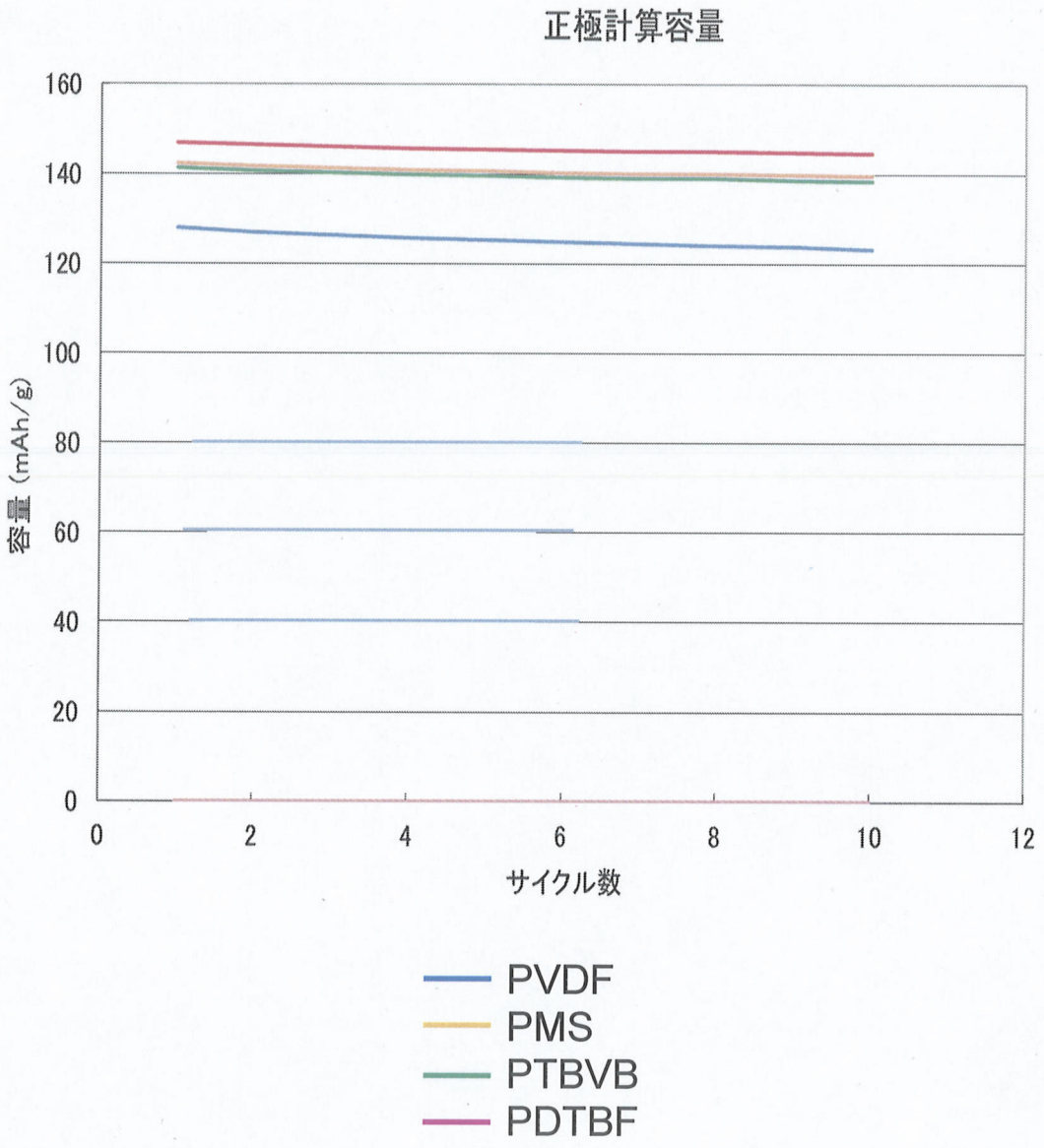


Fig. 43 Charge-Discharge cycle curve of cell using the binder for anode

正極活物質と固体電解質と導電助剤の混合物に、活物質に対して2wt%のバインダーを加えて正極合材を作製し、セルを組み、25 °C、0.1 C サイクルで充放電試験を行った。初回充放電試験の結果を Table 20 に、充放電曲線を Fig. 44 に示す。サイクル試験の結果を Table 21 に、サイクル曲線を Fig. 45 に示す。

Table 20. 正極バインダーとして用いたセルの初回充放電試験

Binder	Initial Discharge Capacity (mAh/g)	Initial Charge Capacity (mAh/g)	Charge–Discharge Efficiency (%)
PVDF	142	157	90.4
PMS	142	163	87.1
Poly(TBVB)	142	163	87.1
Poly(DTBF)	142	160	88.8

一般的にリチウム二次電池に使用されている PVDF と比較して、PTBVB と PDTBF、PMS はいずれも初回容量に大きな差は見られず、いずれのバインダーも高い充放電効率を示し、バインダーとして電池特性を損なわないことが確認された。

Table 21. 正極バインダーとして用いたセルのサイクル試験

Binder	Initial Discharge Capacity (mAh/g)	10 Cycles after (mAh/g)	Capacity ratio (%)
PVDF	142	134	94.4
PMS	142	134	94.4
Poly(TBVB)	142	134	94.4
Poly(DTBF)	142	132	93.0

充放電サイクル試験より、いずれのバインダーを用いた場合でも 10 サイクルの間、容量に大きな低下は見られず、良好なサイクル特性を示した。

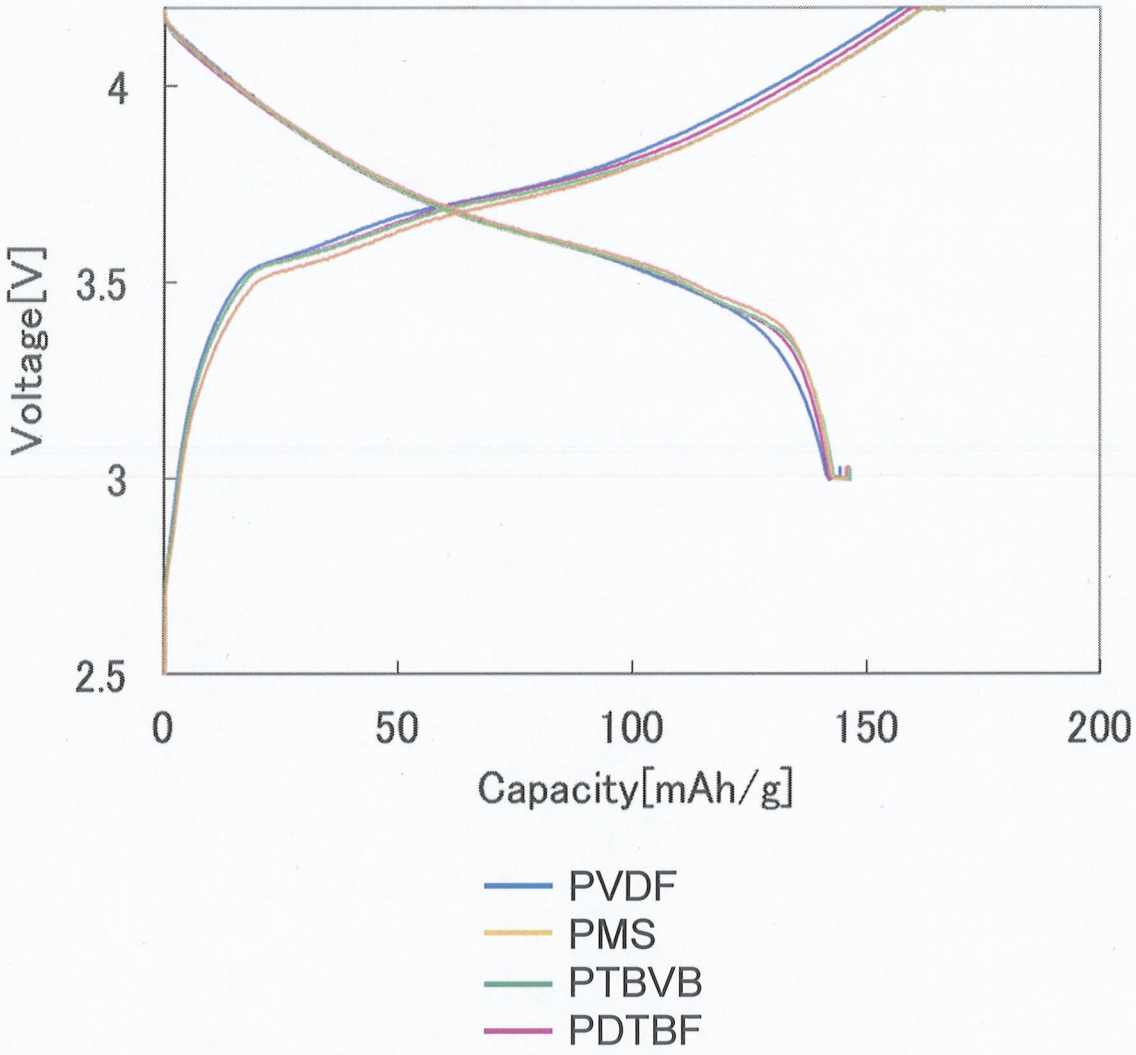


Fig. 44 Charge-Discharge curve of cell using the binder for cathode

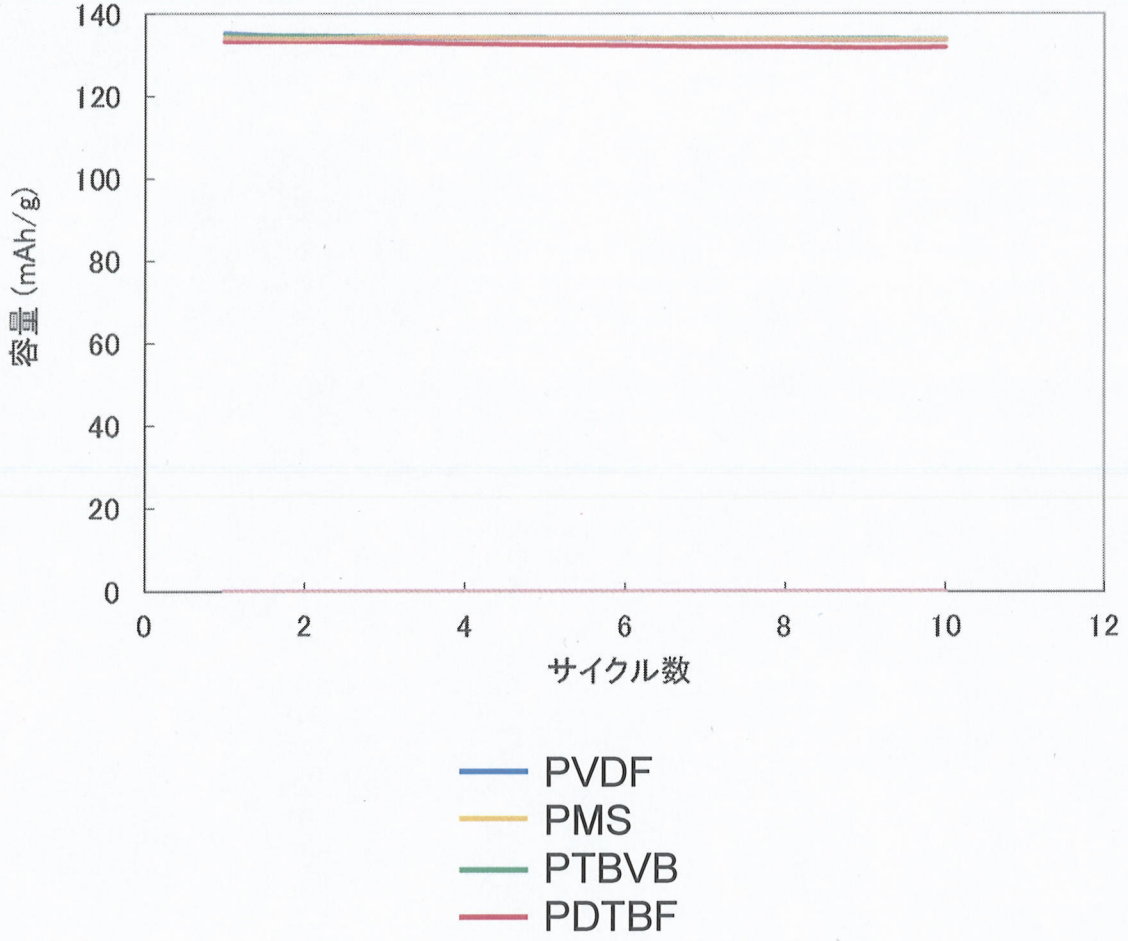


Fig. 45 Charge-Discharge cycle curve of cell using the binder for cathode

＜3-3-2＞　シャットダウン検討

温度が過剰に上昇した時に熱暴走を抑制するシャットダウン効果について検討するために、正極または負極合材層のみを加熱して導電率測定を行った。その結果を Fig. 46,47 に示す。

・負極にバインダーを用いた場合

いずれのバインダーを用いた場合も、温度の上昇とともに導電率は向上し、250 ℃ で大きく低下した。これは、シャットダウン効果ではなく、セル部材の膨張によるものであると考えられ、バインダーの違いによる影響を明確に観測することができなかった。この結果から、負極バインダーとして用いた場合には、イソブテンの脱離によるシャットダウン効果を評価することはできなかった。

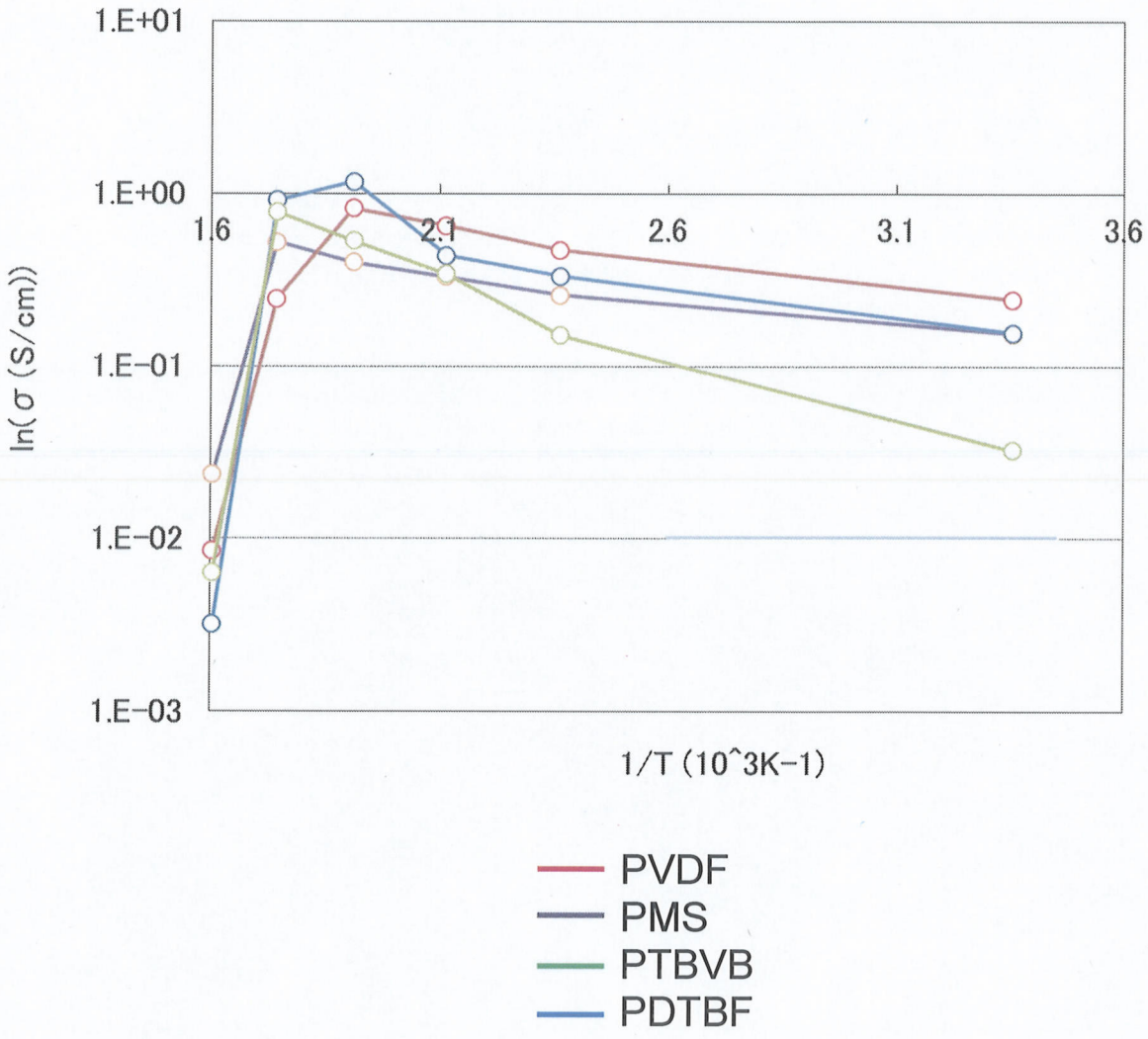


Fig. 46 Temperature Dependence of Ionic Conductivity for binder (Anode)

・正極にバインダーを用いた場合

PVDF、PMS は、温度上昇により導電率が増加し、200 °C 以上では急激に増加する傾向を示した。一方、PTBVB も温度の上昇と共に導電率は増加したが、230 °C 以上での導電率の増加の割合は、PVDF や PMS と比較して小さくなり、わずかなシャットダウン効果が認められた。また、PDTBF は、230 °C 付近までは温度の上昇に伴い導電率が増加したが、それ以上の温度では急激な導電率の低下が観測され、大きなシャットダウン効果が見られた。PDTBF のイソブテンの脱離温度の 195 °C 程度であることから、イソブテンの脱離によるガス発生とポリマー生成がシャットダウン効果を示したものと考えられた。これらの結果より、正極バインダーとして用いた場合に、特に PDTBF で大きなシャットダウン効果を示すことが明らかとなった。

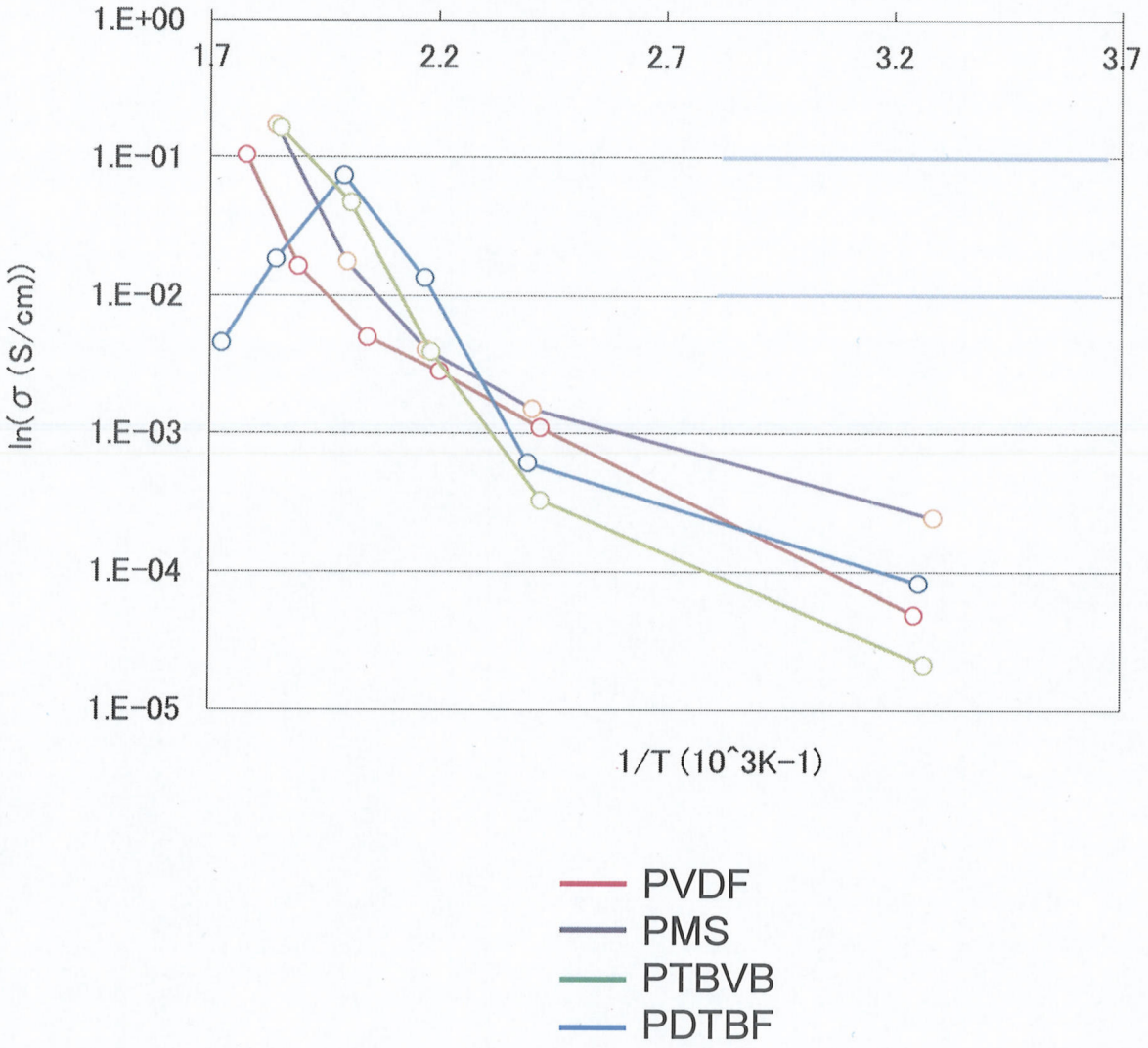


Fig. 47 Temperature Dependence of Ionic Conductivity for binder (Cathode)

＜3-4＞　Poly(1-vinylimidazole) + BF_3 / $LiBF_4$ 系高分子固体電解質

＜3-4-1＞　Poly(1-vinylimidazole) (**10**) と BF_3・OEt_2 の反応性の調査

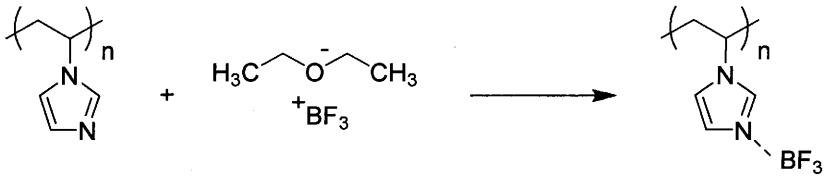


Table 22. Poly(1-vinylimidazole) (**10**) と BF_3・OEt_2 の反応性

Run	Poly(1-vinylimidazole) mg (mmol)	BF_3・OEt_2 g (mmol)	MeOH ml	DMF ml	Time h	yield mg
1	100 (0.11)	0.15 (0.11)	4	-	12	115
2	100 (0.11)	0.15 (0.11)	4	-	12	109
3	200 (0.22)	0.3 (0.22)	-	5	12	411

Poly(1-vinylimidazole) (**10**) と BF_3・OEt_2 を反応させた後、ガラスフィルターにろ過し、Et_2O で洗浄後、デシケーター内で減圧乾燥し、白色固体の Poly(1-vinylimidazole) + BF_3 を得た。

電解質として溶媒に溶解させ、Li 塩と混合する必要があるため、初めに Poly(1-vinylimidazole) (**10**) と Poly(1-vinylimidazole) + BF_3 の溶解性の調査を行った。溶解性の結果を Table 23 に示す。

Table 23. Poly(1-vinylimidazole), Poly(1-vinylimidazole) + BF_3 の溶解性

	γBL	EtOH	MeOH	DMSO	CH_3CN	DMF	H_2O	THF	$CHCl_3$	Et_2O
poly(1-vinylimidazole)	△	○	○	○	×	○	○	×	×	×
poly(1-vinylimidazole) + BF_3	×	×	×	○	△	○	○	×	×	×

○：溶解、△：微溶、×：不溶

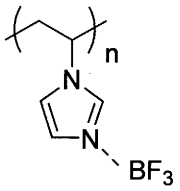
Poly(1-vinylimidazole) (**10**) と Poly(1-vinylimidazole) + BF_3 の溶解性調査より DMF が電解質調製に最適であると考えられた。

＜3-4-2＞　ペレット状電解質の調製

Poly(1-vinylimidazole) + BF_3 と $LiBF_4$ を $LiBF_4$ のモル数 ([Li]) に対して Poly(1-vinylimidazole) + BF_3 の繰り返し単位のモル数 ([RU(**10**)]) が [Li]/[RU(**10**)] = 1/1, 1/5, 1/10, 1/15 となる様に混合し、Li 塩濃度の異なる 4 種類の電解質を調製した。その結果を Table 24 に示す。テフロンシャーレにキャスティングし、膜状電解質を得ようと試みたが、生成した電解質は、硬く脆い膜であったため、乳鉢で粉砕した後に、60 MPa の圧力でプレスすることにより、ペレット状の電解質を作製した。電解質の性状は、Li 塩濃度による違いはなく茶色固体であった。

Table 24. Poly(1-vinylimidazole) + BF_3 / $LiBF_4$ 系高分子固体電解質の調製

Run	**10** mg (mmol)	$BF_3 \cdot OEt_2$ mg (mmol)	$LiBF_4$ mg (mmol)	[Li]/[RU(**10**)]	性状
1	**10** のみ	-	-	-	白色固体
2	141.2 (1.5)	212.9 (1.5)	140.6 (1.5)	1/1	茶色固体
3	188.2 (2.0)	283.9 (2.0)	37.5 (0.4)	1/5	
4	188.2 (2.0)	283.9 (2.0)	18.8 (0.2)	1/10	
5	282.3 (3.0)	428.8 (3.0)	18.8 (0.2)	1/15	



※RU (**10**) : Repeating Unit (**10**)

＜3-5＞　高分子固体電解質の熱的性質

＜3-5-1＞　TGA 測定

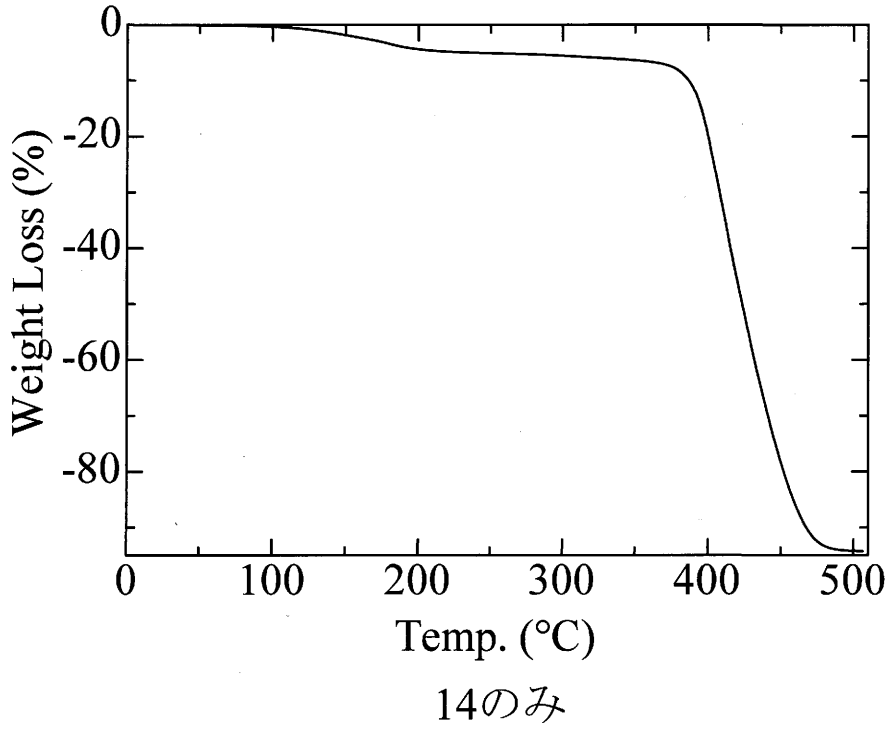
調製した電解質の熱的安定性を調査するため、TGA 測定を行った。昇温速度 10 °C / min で窒素気流下、室温 (30 °C) から 500 °C の温度範囲で測定を行い、分解温度を 5%重量損失温度 ($T_{d5\%}$) から求めた。得られた結果を Table 25 に、TGA 曲線を Fig. 48-50 に示す。

Table 25. Poly(1-vinylimidazole) + BF_3 / $LiBF_4$ 系高分子固体電解質の分解温度

Polymer Electrolyte	[Li]/[RU(**10**)]	$T_{d5\%}$ (°C)
Poly(1-vinylimidazole) + BF_3	Polymer only	236.9
Poly(1-vinylimidazole) + BF_3 / $LiBF_4$	1/1	178.1
	1/5	199.8
	1/10	209.4
	1/15	224.1

Poly(1-vinylimidazole) + BF_3 / $LiBF_4$ 系電解質の 5%重量損失温度 $T_{d5\%}$は温度範囲 178 °C – 225 °C を示し、いずれの電解質においても比較的高い熱的安定性を有している。またリチウム塩濃度が高くなるほど $T_{d5\%}$ の低下が見られた。

以上の結果よりこれらの高分子固体電解質を実際に電池に使用する場合、十分な熱的安定性を有していることが分かった。



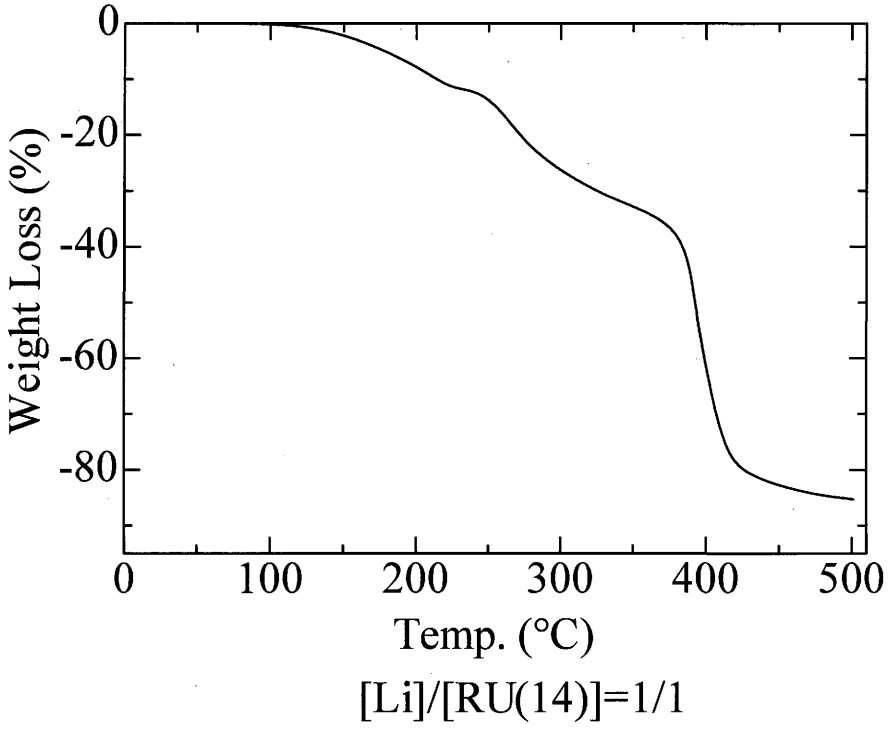
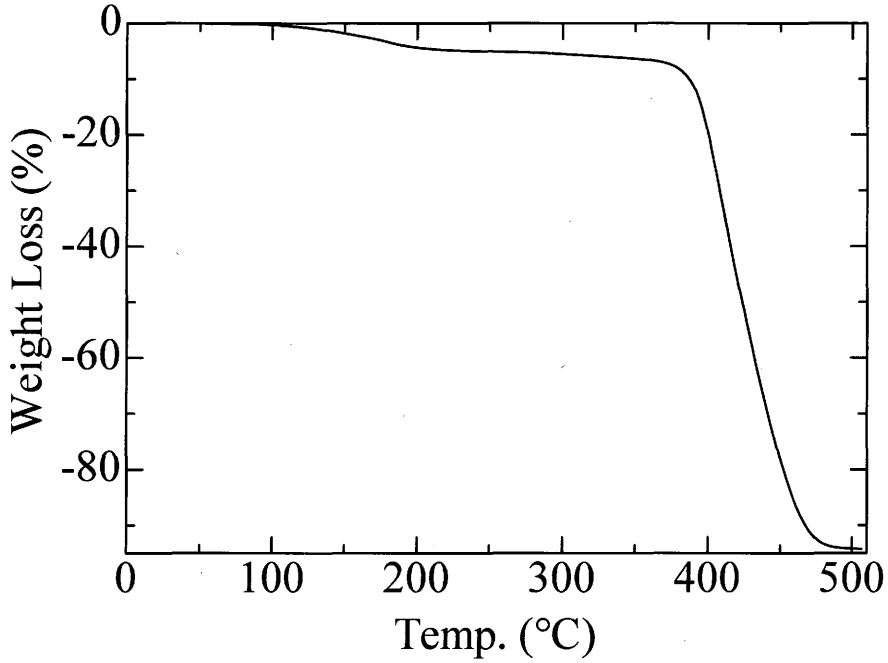
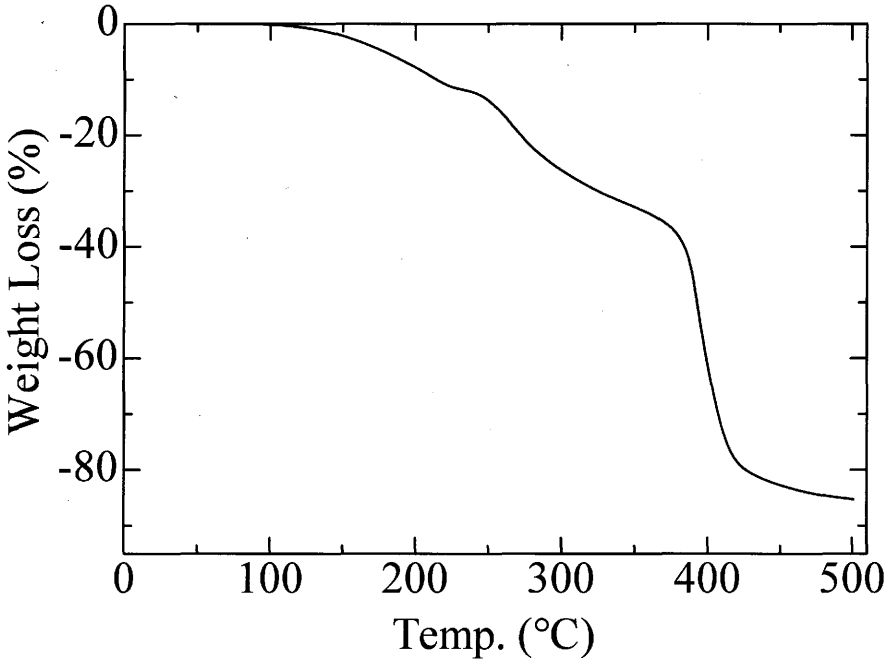


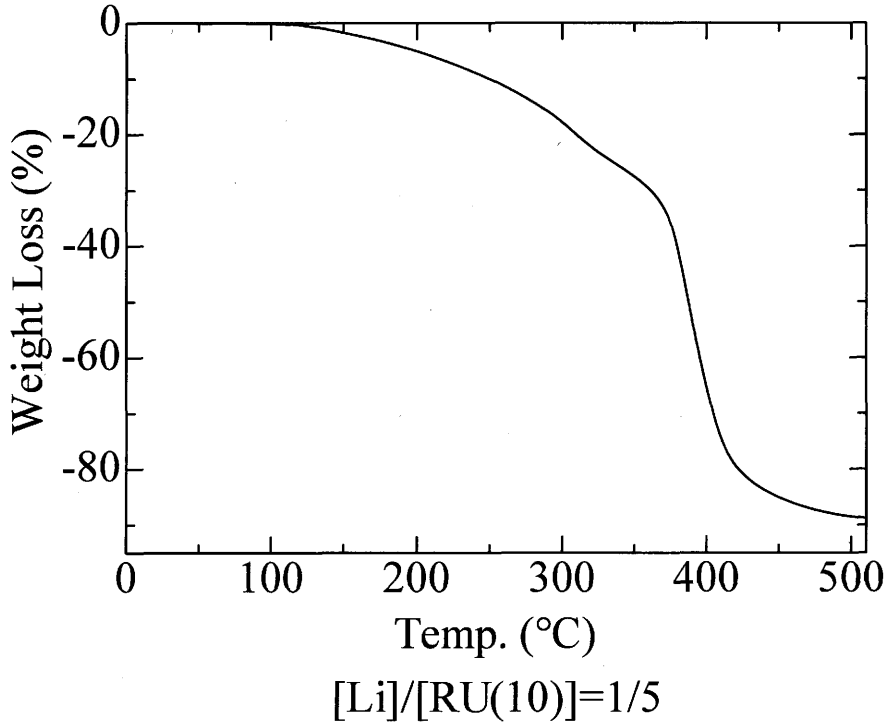
Fig. 48 TGA curve of Poly(1-vinylimidazole) + BF_3 / $LiBF_4$ Electrolyte



10のみ



[Li]/[RU(10)]=1/1



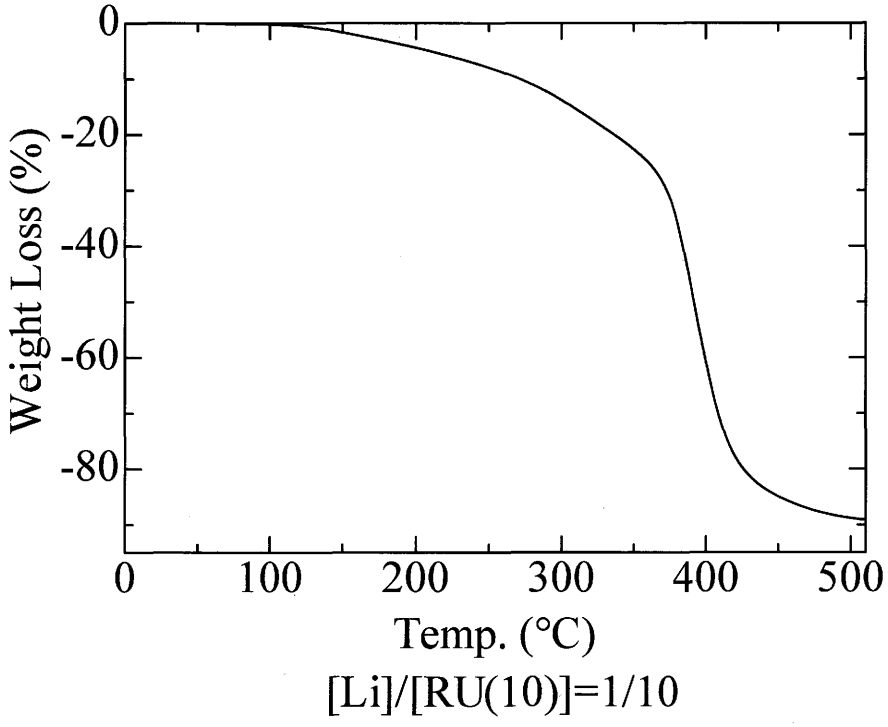


Fig. 49 TGA curve of Poly(1-vinylimidazole) + BF_3 / $LiBF_4$ Electrolyte

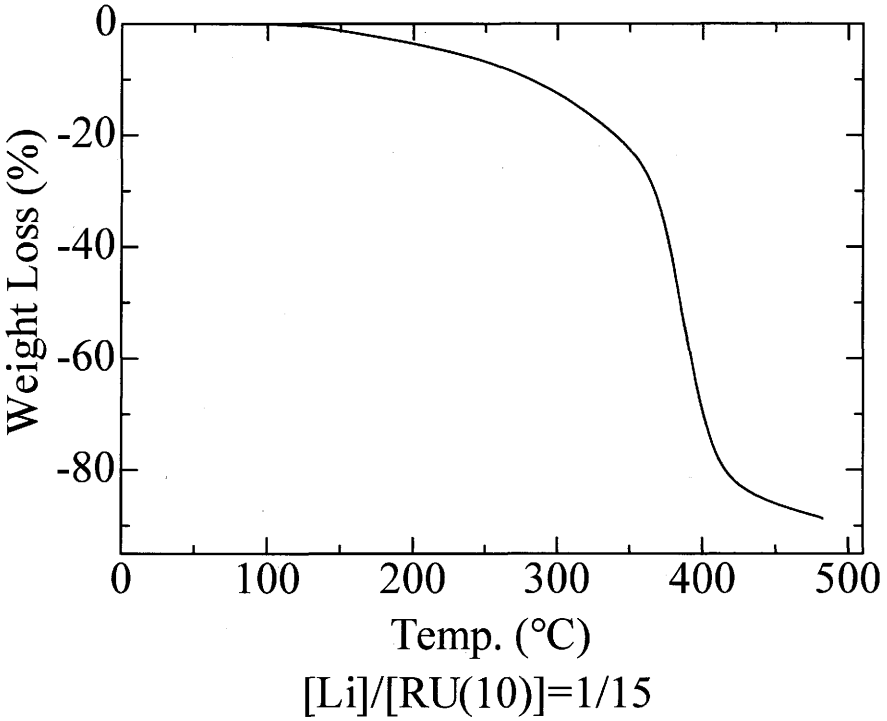


Fig. 50 TGA curve of Poly(1-vinylimidazole) + BF_3 / $LiBF_4$ Electrolyte

＜3-5-2＞　DSC 測定

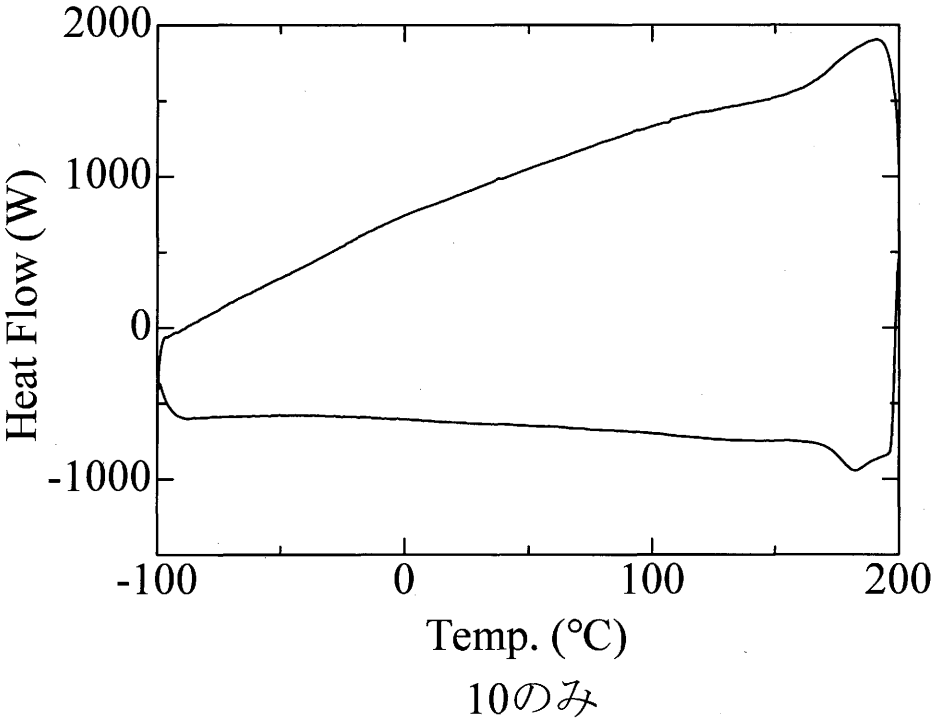
高分子固体電解質中でのイオン輸送が、ポリマー鎖のセグメント運動に起因する場合、ポリマー鎖のミクロブラウン運動が凍結される温度であるガラス転移温度 (T_g) 以下ではイオン輸送は起こらない。本研究で調製した種々の高分子固体電解質のガラス転移温度 (T_g) や融点 (T_m) を調査するため、-100～200 °C において示差走査熱量測定 (DSC) を行った。測定結果を Table 26 に、DSC 曲線を Fig. 51-53 に示す。

Table 26. Poly(1-vinylimidazole) + BF_3 / $LiBF_4$ 系高分子固体電解質の T_g と T_m

Polymer Electrolyte	[Li]/[RU(**10**)]	T_g (°C)	T_m (°C)
Poly(1-vinylimidazole) + BF_3	Polymer only	180	N.D
Poly(1-vinylimidazole) + BF_3 / $LiBF_4$	1/1	87.9	N.D
	1/5	146.2	N.D
	1/10	162.0	N.D
	1/15	163.4	N.D

いずれの電解質にも融点 (T_m) は観測されず、非晶質であった。[Li]/[RU(**10**)] = 1/1, 1/5, 1/10, 1/15 の電解質ではガラス転移温度 (T_g) はそれぞれ 88、146、162、163 °C 付近に観測され、リチウム塩の濃度が増加するにつれ、T_g の低下が見られた。

この高分子固体電解質において Li 塩濃度が増加するほど T_g が低下する傾向は、$LiBF_4$ 塩による可塑化効果に起因していると考えられる。つまり、嵩高い Li 塩がポリマー鎖間の空間を拡げることでポリマー鎖の自由体積が大きくなり、また、絡まりも抑制されることでセグメント運動がより容易になり、T_g が低下すると考えられる。



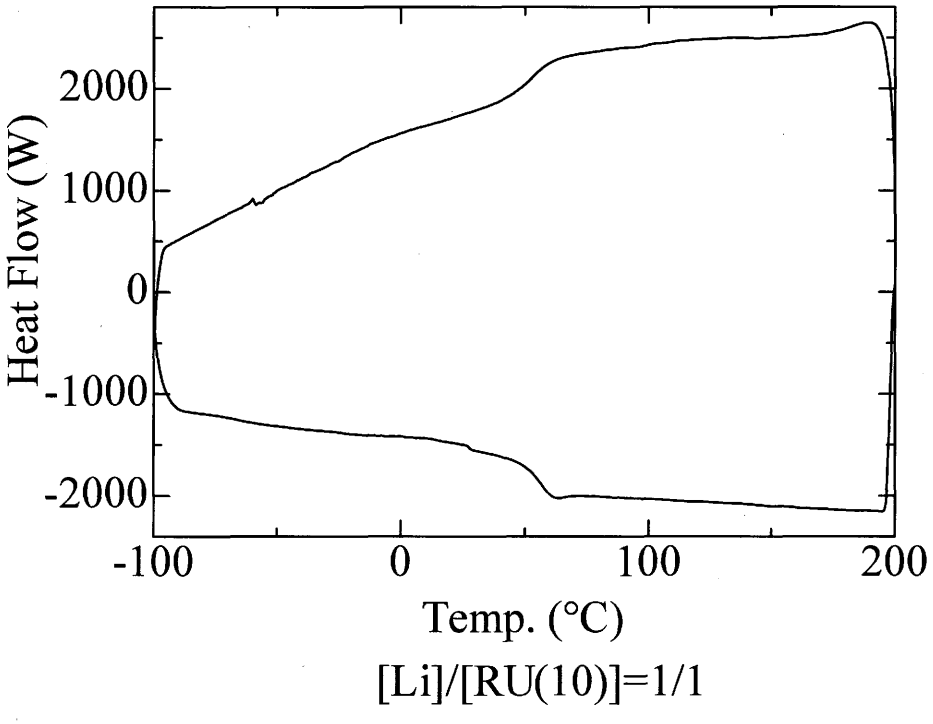
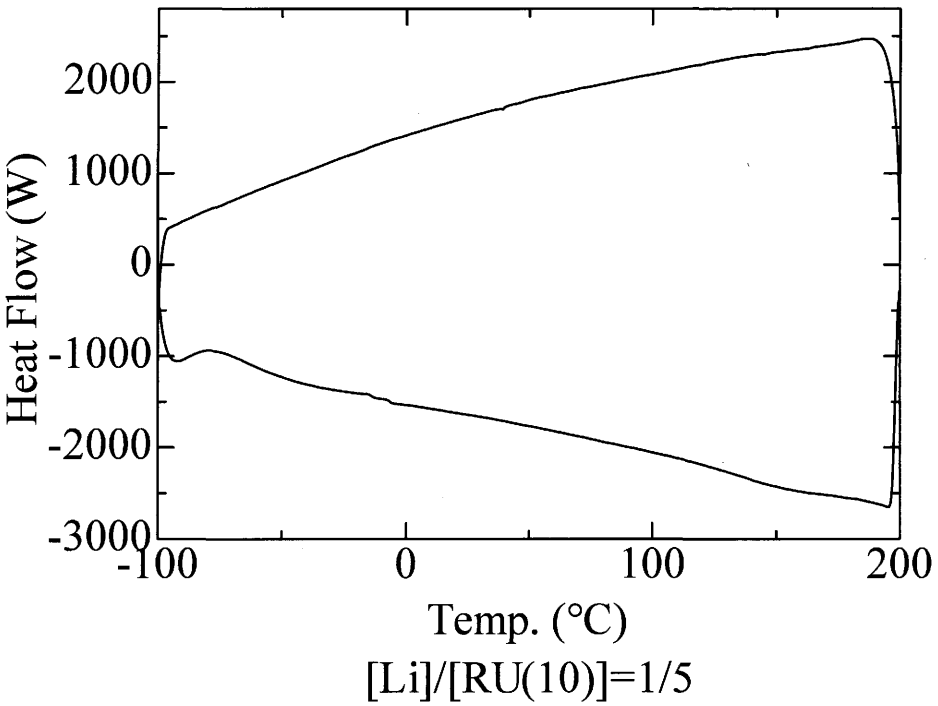


Fig. 51 DSC curve of Poly(1-vinylimidazole) + BF_3 / $LiBF_4$ Electrolyte



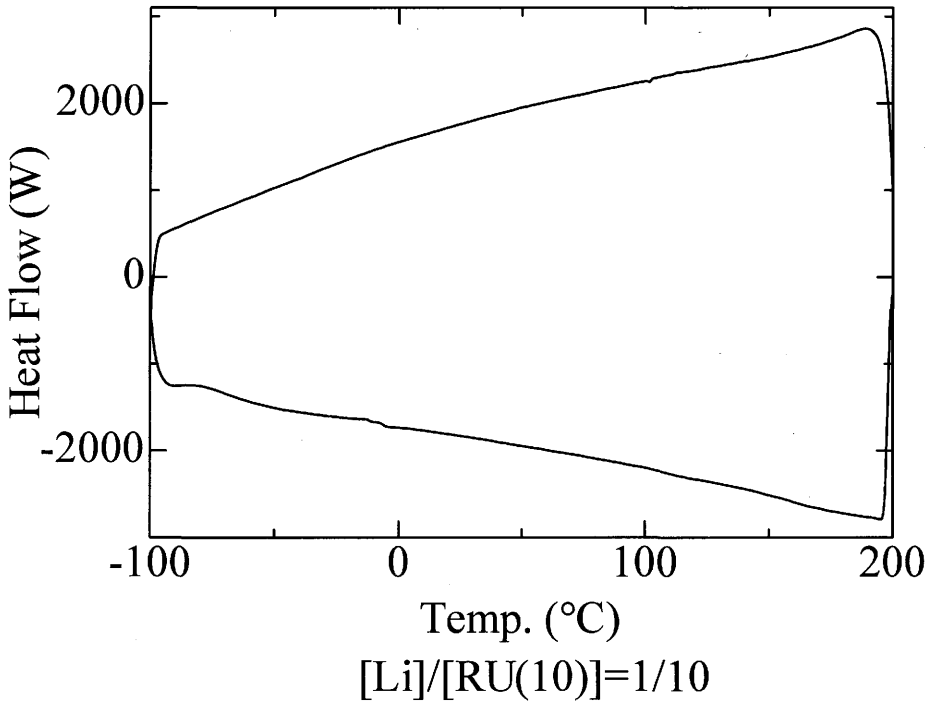


Fig. 52 DSC curve of Poly(1-vinylimidazole) + BF_3 / $LiBF_4$ Electrolyte

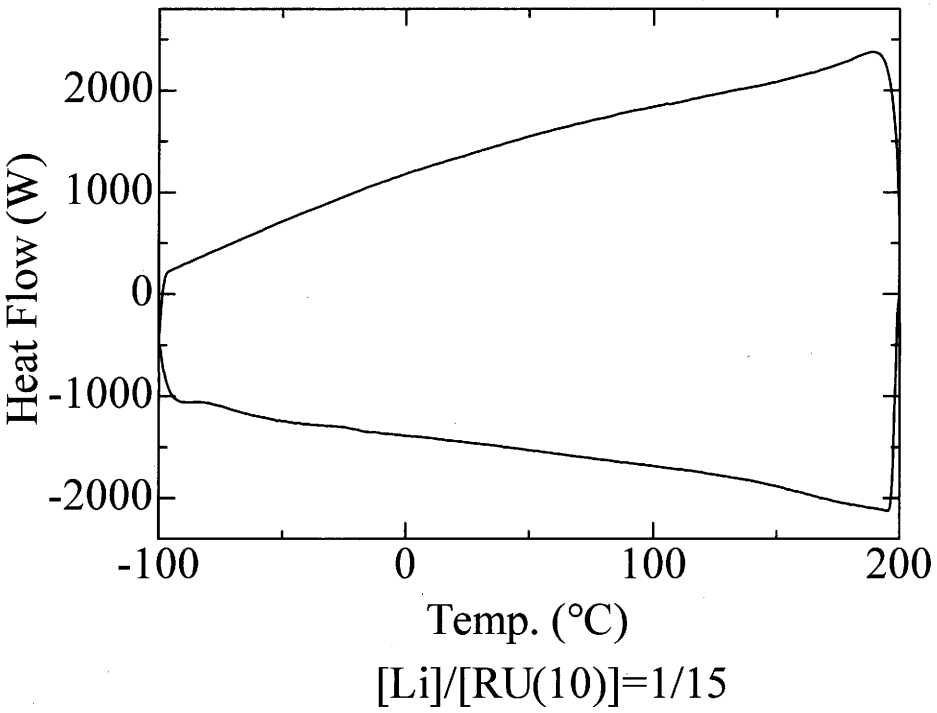


Fig. 53 DSC curve of Poly(1-vinylimidazole) + BF_3 / $LiBF_4$ Electrolyte

＜3-6＞　高分子固体電解質のイオン導電率

各高分子固体電解質のイオン導電率を 100 °C から-10 °C の温度範囲で測定した。その結果を Fig. 54 に示す。

いずれの高分子固体電解質も温度の上昇と共にイオン導電率は増加している。また、Li 塩濃度の影響に関しては、高温領域では[Li]/[RU(**10**)] = 1/1 が最も高いイオン導電率を示し、低温領域では[Li]/[RU(**10**)] = 1/5 が最も高くなる結果となった。[Li]/[RU(**10**)] = 1/1 以外の電解質では Li 塩濃度が低く、イオン導電率にほとんど変化が見られず、Li 塩の影響が小さいと考えられる。

また[Li]/[RU(**10**)] = 1/1 では、T_g である 88 °C 以下の温度領域においてもイオン導電率が維持されており、同様に[Li]/[RU(**10**)] = 1/5, 1/10, 1/15 のすべての高分子固体電解質においても T_g 以下でイオン導電性が確認されることから、これらの高分子固体電解質のイオン輸送はセグメント運動に起因しないデカップリング系の機構であることを示している。

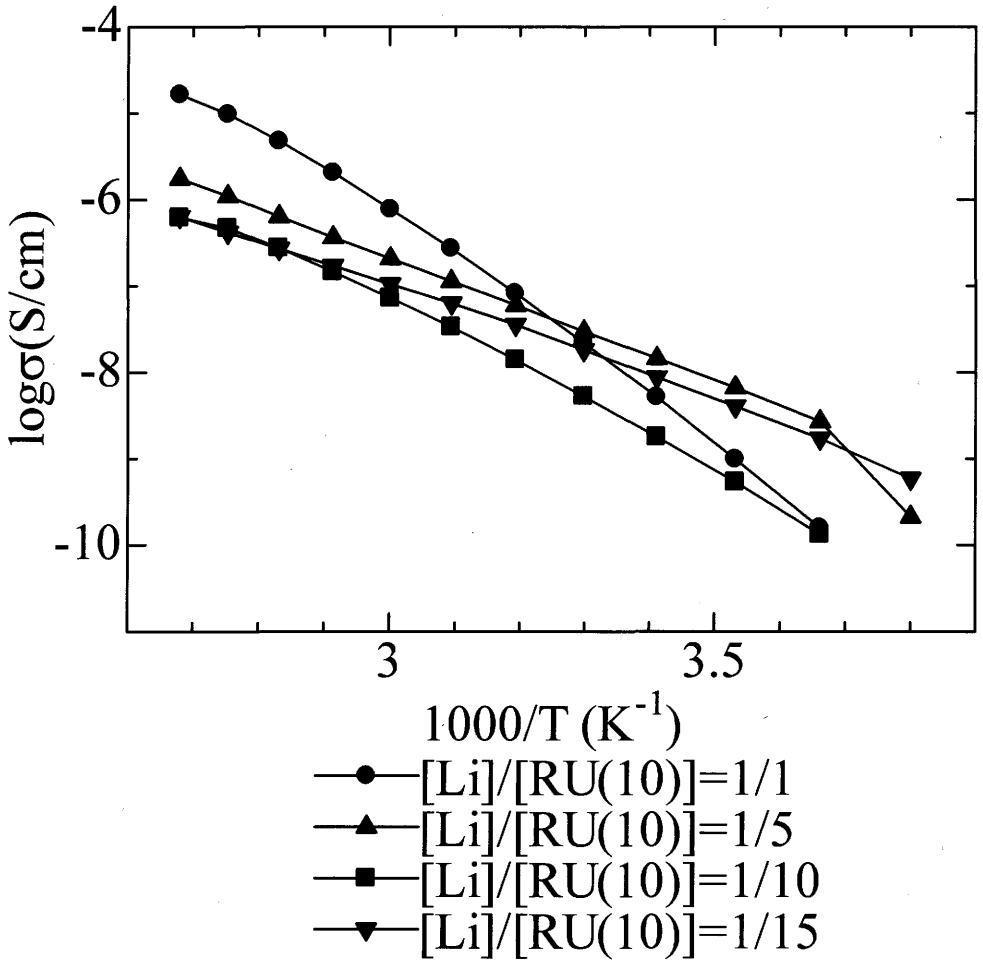


Fig. 54 Temperature Dependence of Ionic Conductivity for Poly(1-vinylimidazole) + BF_3 / $LiBF_4$ Electrolyte

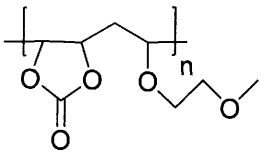
＜3-7＞　Poly(MOVE-*alt*-VC) / LiTFSI 系高分子固体電解質

＜3-7-1＞　ペレット状電解質の調製

Poly(MOVE-*alt*-VC) (**11**) と LiTFSI を LiTFSI のモル数 ([Li]) に対して Poly(MOVE-*alt*-VC) (**11**) の繰り返し単位の酸素数 ([O]) が [Li]/ [O] = 1/8, 1/12, 1/16, 1/20 となる様に混合し、Li 塩濃度の異なる 4 種類の電解質を調製した。その結果を Table 27 に示す。テフロンシャーレにキャスティングし、膜状電解質を得ようと試みたが、生成した電解質は、硬く脆い膜であったため、乳鉢で粉砕した後に、60 MPa の圧力でプレスすることにより、ペレット状の電解質を作製した。電解質の性状は、Li 塩濃度による違いはなく白色固体であった。

Table 27. Poly(MOVE-*alt*-VC) / LiTFSI 系高分子固体電解質の調製

Run	**11** mg (mmol)	LiTFSI mg (mmol)	[Li]/[O]	性状
1	**11** のみ	-	-	白色固体
2	451.6 (2.4)	430.7 (1.5)	1/8	
3	541.9 (2.9)	344.5 (1.2)	1/12	
4	602.2 (3.2)	287.1 (1.0)	1/16	
5	752.7 (4.0)	287.1 (1.0)	1/20	



Poly(MOVE-*alt*-VC) (**11**)

＜3-8＞　高分子固体電解質の熱的性質

＜3-8-1＞　TGA 測定

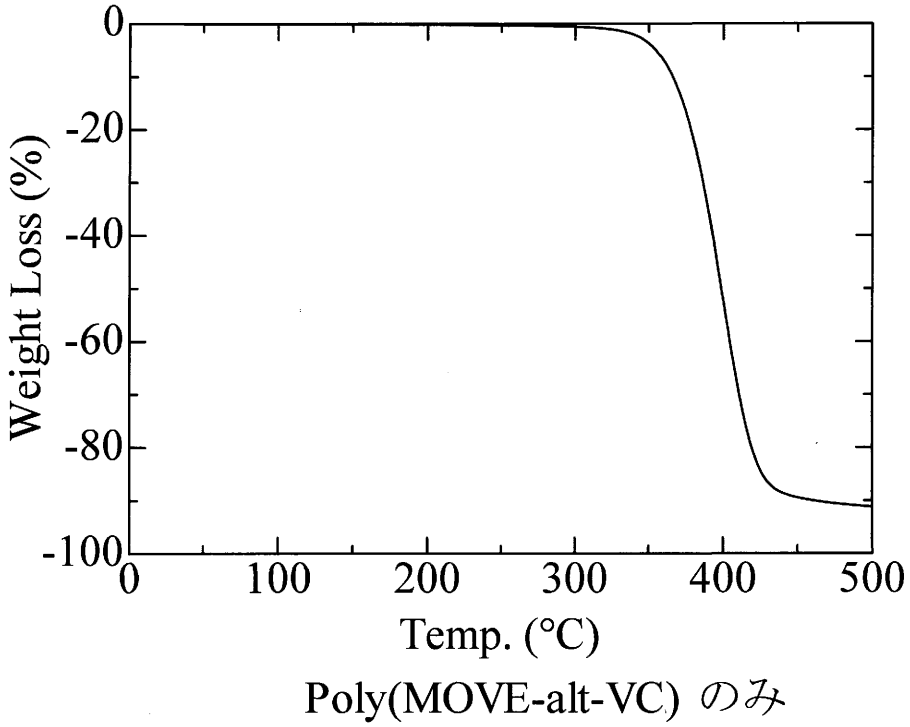
調製した電解質の熱的安定性を調査するため、TGA 測定を行った。昇温速度 10 °C / min で窒素気流下、室温 (30 °C) から 500 °C の温度範囲で測定を行い、分解温度を 5%重量損失温度 ($T_{d5\%}$) から求めた。得られた結果を Table 28 に、TGA 曲線を Fig. 55-57 に示す。

Table 28. Poly(MOVE-*alt*-VC) / LiTFSI 系高分子固体電解質の分解温度

Polymer Electrolyte	[Li]/[O]	$T_{d5\%}$ (°C)
Poly(MOVE-*alt*-VC)	Polymer only	354.6
Poly(MOVE-*alt*-VC) / LiTFSI	1/8	291.6
	1/12	297.6
	1/16	299.7
	1/20	301.2

Poly(MOVE-*alt*-VC) / LiTFSI 系電解質の 5%重量損失温度 $T_{d5\%}$は温度範囲 291 °C – 302 °C を示し、いずれの電解質においても比較的高い熱的安定性を有している。またリチウム塩濃度が高くなるほど $T_{d5\%}$の低下が見られた。

以上の結果よりこれらの高分子固体電解質を実際に電池に使用する場合、十分な熱的安定性を有していることが分かった。



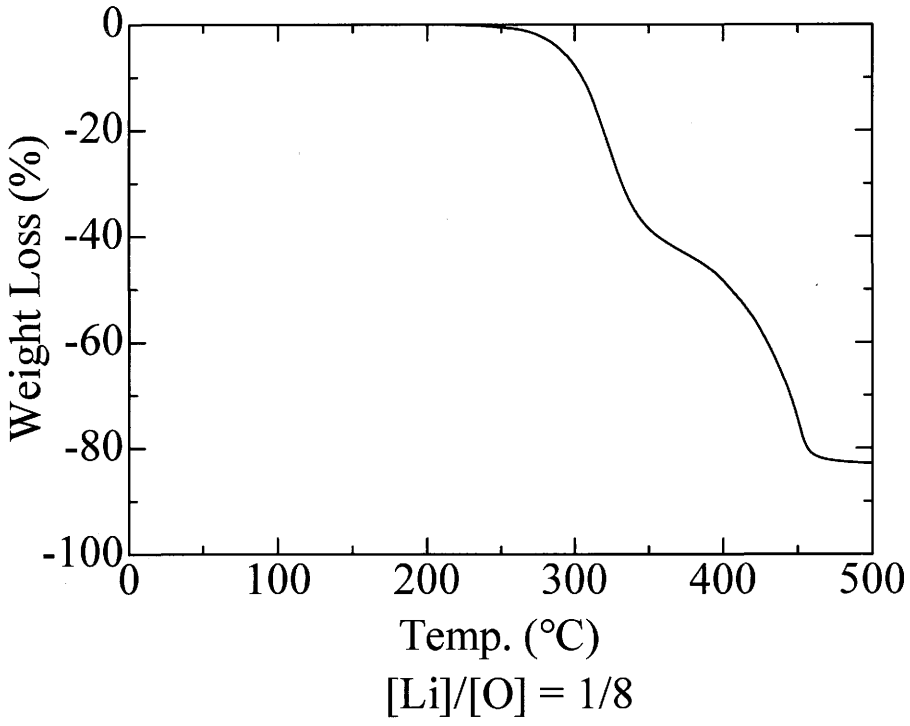
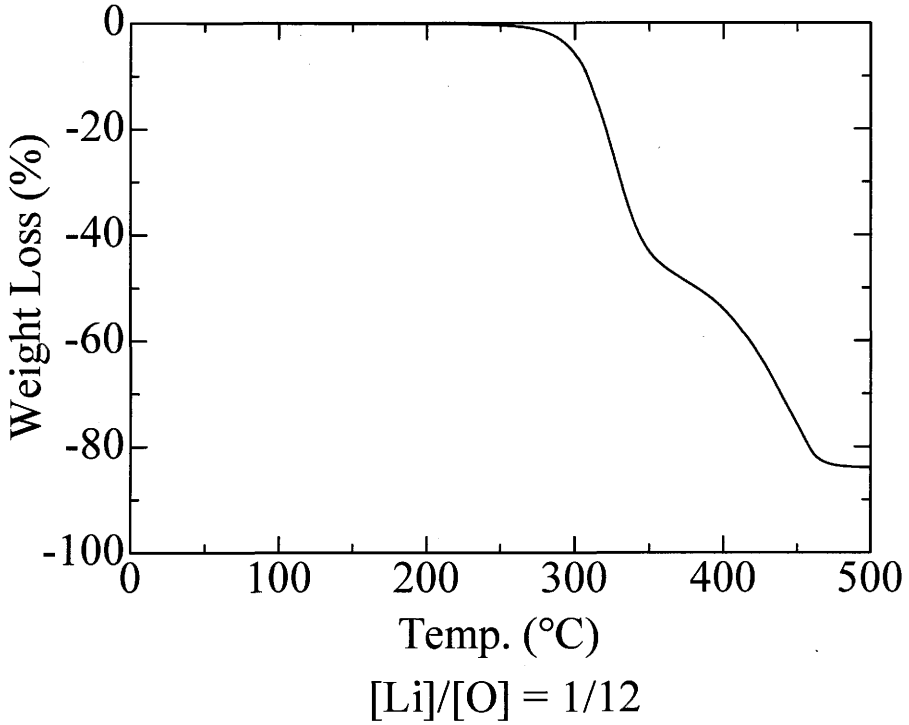


Fig. 55 TGA curve of Poly(MOVE-*alt*-VC) / LiTFSI Electrolyte



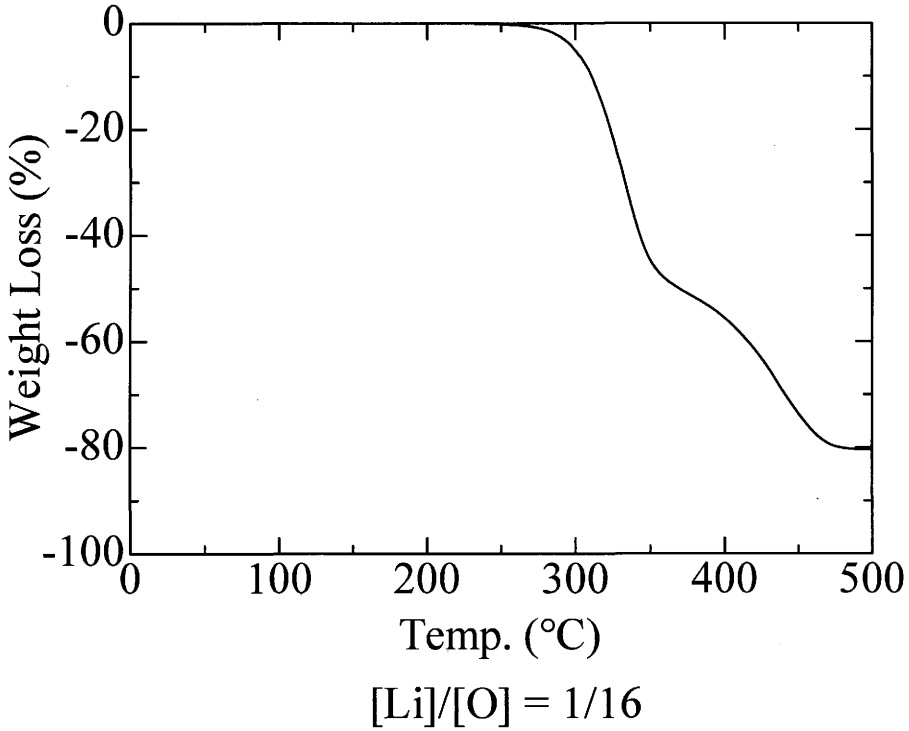


Fig. 56 TGA curve of Poly(MOVE-*alt*-VC) / LiTFSI Electrolyte

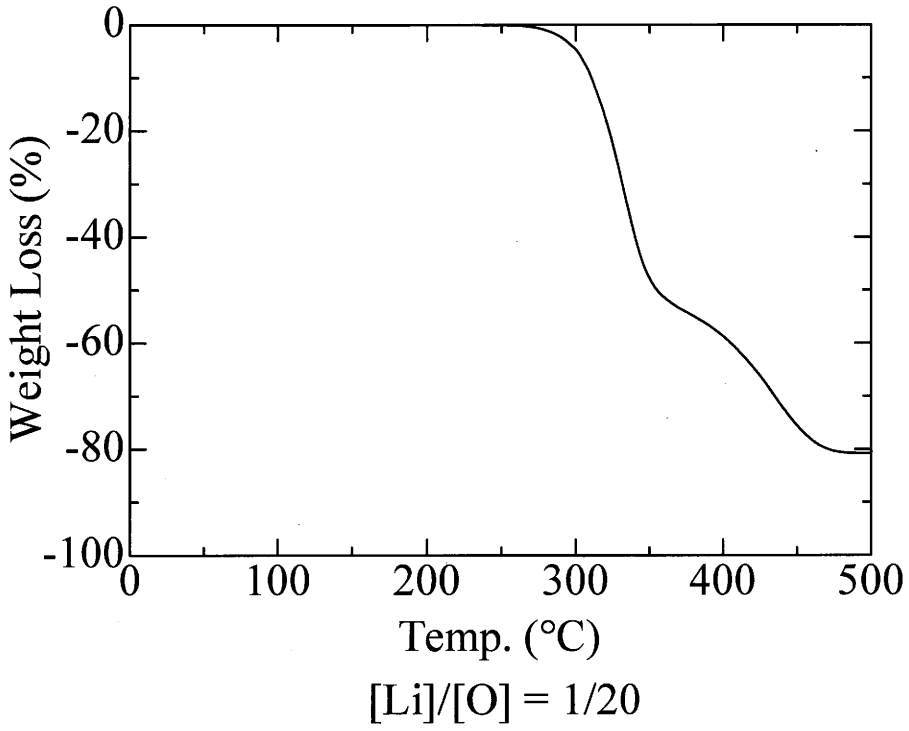


Fig. 57 TGA curve of Poly(MOVE-*alt*-VC) / LiTFSI Electrolyte

＜3-8-2＞　DSC 測定

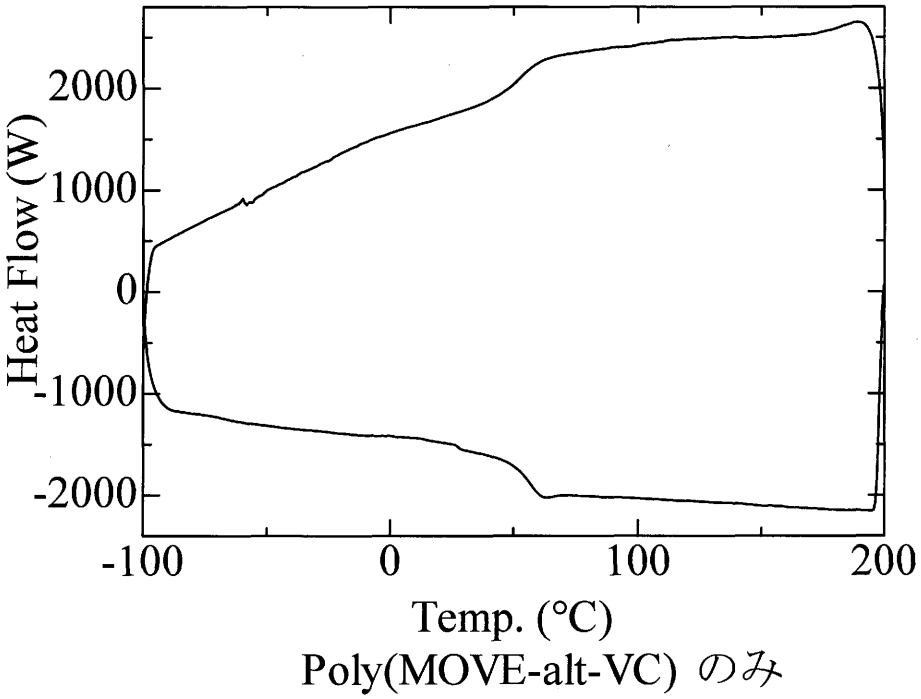
高分子固体電解質中でのイオン輸送が、ポリマー鎖のセグメント運動に起因する場合、ポリマー鎖のミクロブラウン運動が凍結される温度であるガラス転移点 (T_g) 以下ではイオン輸送は起こらない。本研究で調製した種々の高分子固体電解質のガラス転移点 (T_g) や融点 (T_m) を調査するため、-100 ~ 200 ˚C において示差走査熱量測定 (DSC) を行った。測定結果を Table 29 に、DSC 曲線を Fig. 58-60 に示す。

Table 29. Poly(MOVE-*alt*-VC) / LiTFSI 系高分子固体電解質 T_g と T_m

Polymer Electrolyte	[Li]/[O]	T_g (°C)	T_m (°C)
Poly(MOVE-*alt*-VC)	Polymer only	60.1	N.D
Poly(MOVE-*alt*-VC) / LiTFSI	1/8	42.1	N.D
	1/12	66.2	N.D
	1/16	70.3	N.D
	1/20	70.1	N.D

いずれの電解質にも融点 (T_m) は観測されず、非晶質であった。[Li]/[O] = 1/8, 1/12, 1/16, 1/20 の電解質ではガラス転移温度 (T_g) がそれぞれ 42、66、70、70 °C 付近に観察された。Li 塩濃度の増加に伴って、T_g の低下が確認されたが、[Li]/[O] = 1/12, 1/16, 1/20 のサンプルの T_g がポリマーのみの T_g より高くなったのは、疑似的架橋効果と可塑化効果のバランスによるものと考えられる。

この高分子固体電解質において Li 塩濃度が増加するほど T_g が低下する傾向は、LiTFSI 塩による可塑化効果に起因していると考えられる。つまり、嵩高い Li 塩がポリマー鎖間の空間を拡げることでポリマー鎖の自由体積が大きくなり、また、絡まりも抑制されることでセグメント運動がより容易になり、T_g が低下すると考えられる。



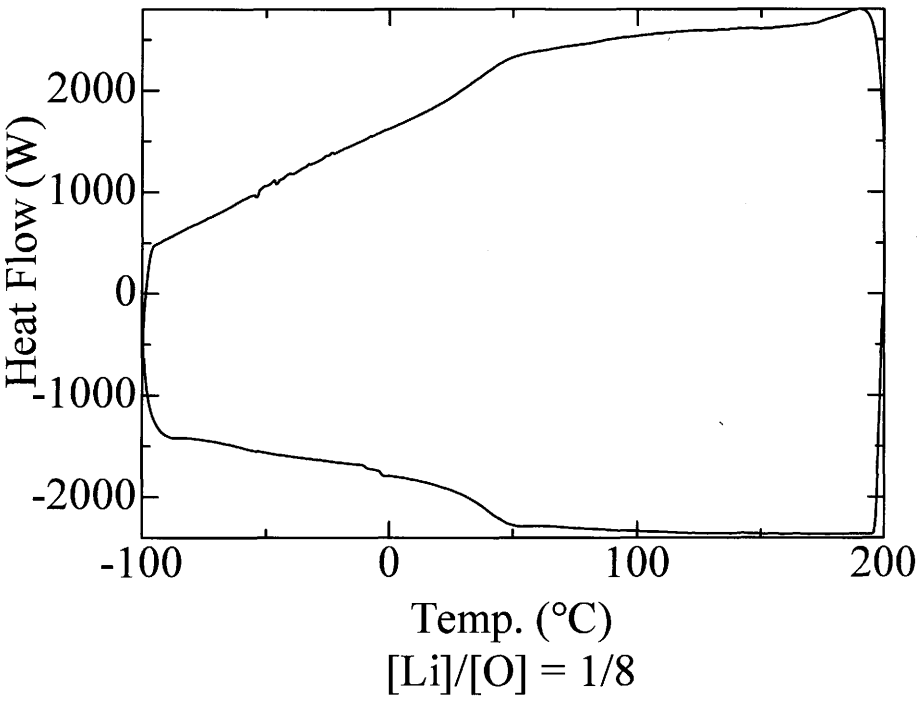
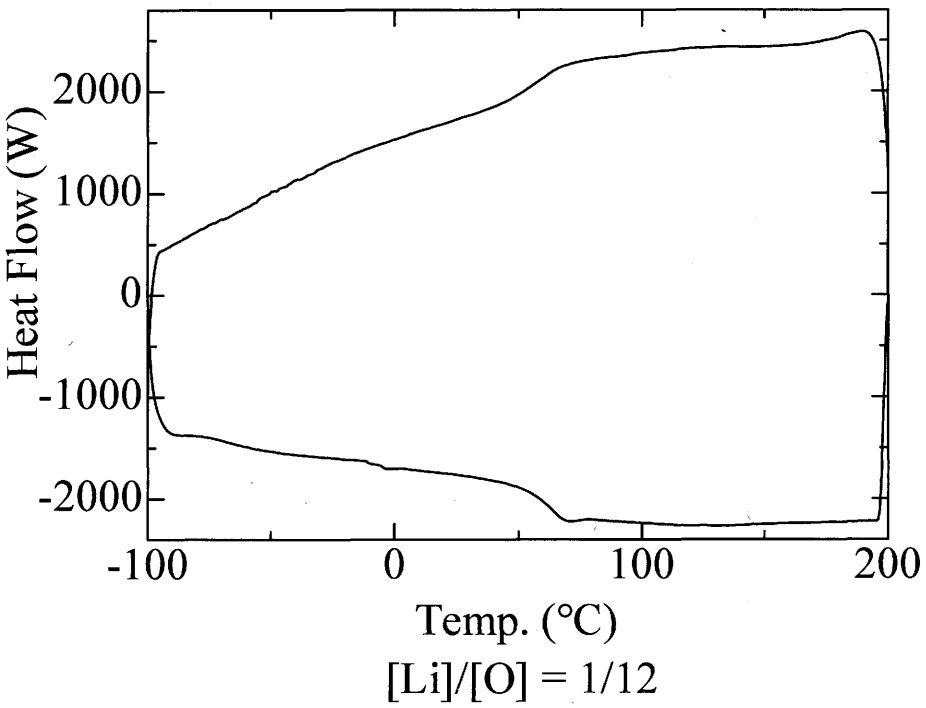


Fig. 58 DSC curve of Poly(MOVE-*alt*-VC) / LiTFSI Electrolyte



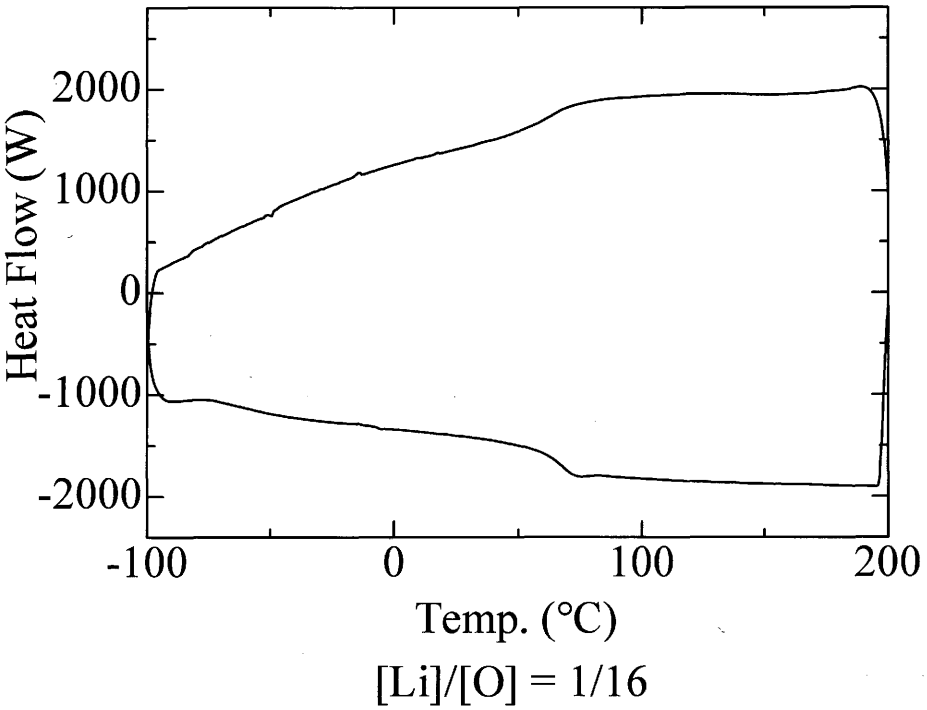


Fig. 59 DSC curve of Poly(MOVE-*alt*-VC) / LiTFSI Electrolyte

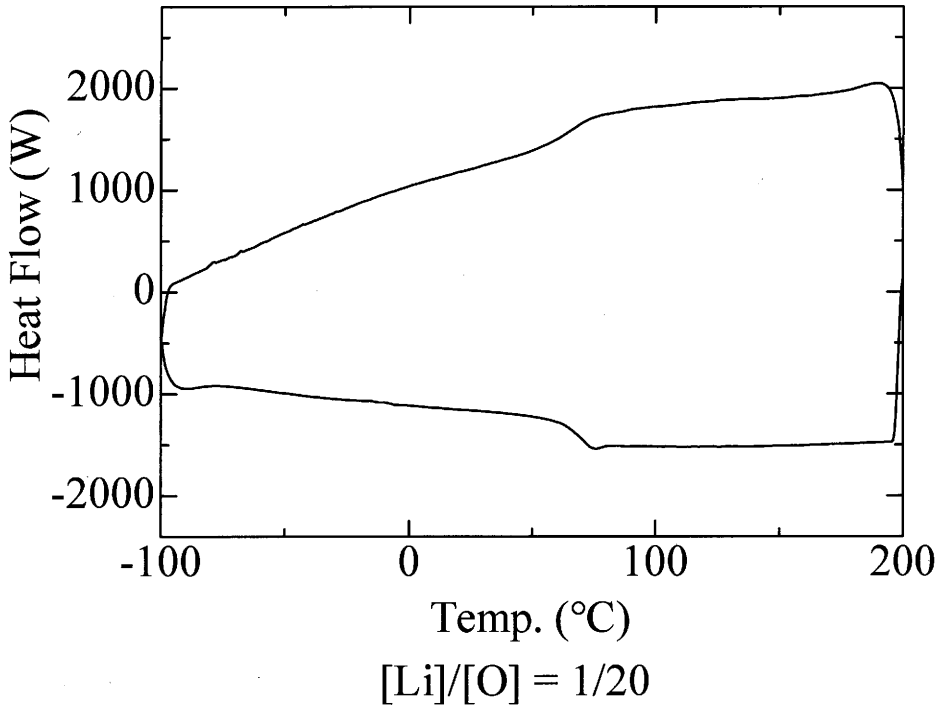


Fig. 60 DSC curve of Poly(MOVE-*alt*-VC) / LiTFSI Electrolyte

＜3-9＞　高分子固体電解質のイオン導電率

各高分子固体電解質のイオン導電率を 100 °C から 20 °C の温度範囲で測定した。その結果を Fig.61 に示す。

いずれの高分子固体電解質も温度の上昇と共にイオン導電率は増加している。また、LiTFSI 塩濃度の影響に関しては、[Li]/[O] = 1/8 の電解質が最も高いイオン導電率を示し、[Li]/[O] = 1/20 の電解質が最も低いイオン導電率を示し、全温度範囲において Li 塩濃度が高くなるにつれ、導電率が高くなる傾向が見られた。Li 塩濃度の低い [Li]/[O] = 1/12, 1/16, 1/20 の電解質においてはイオン導電率にあまり差は見られず、この Li 塩濃度の範囲では、イオン導電率に対する Li 塩濃度の効果は小さいことが分かった。

また、[Li]/[O] = 1/8, 1/12, 1/16, 1/20 のすべての電解質の T_g 付近でイオン導電率に大きな低下が見られないことから、これらの高分子固体電解質のイオン輸送はセグメント運動に起因しないデカップリング系の機構であることを示している。

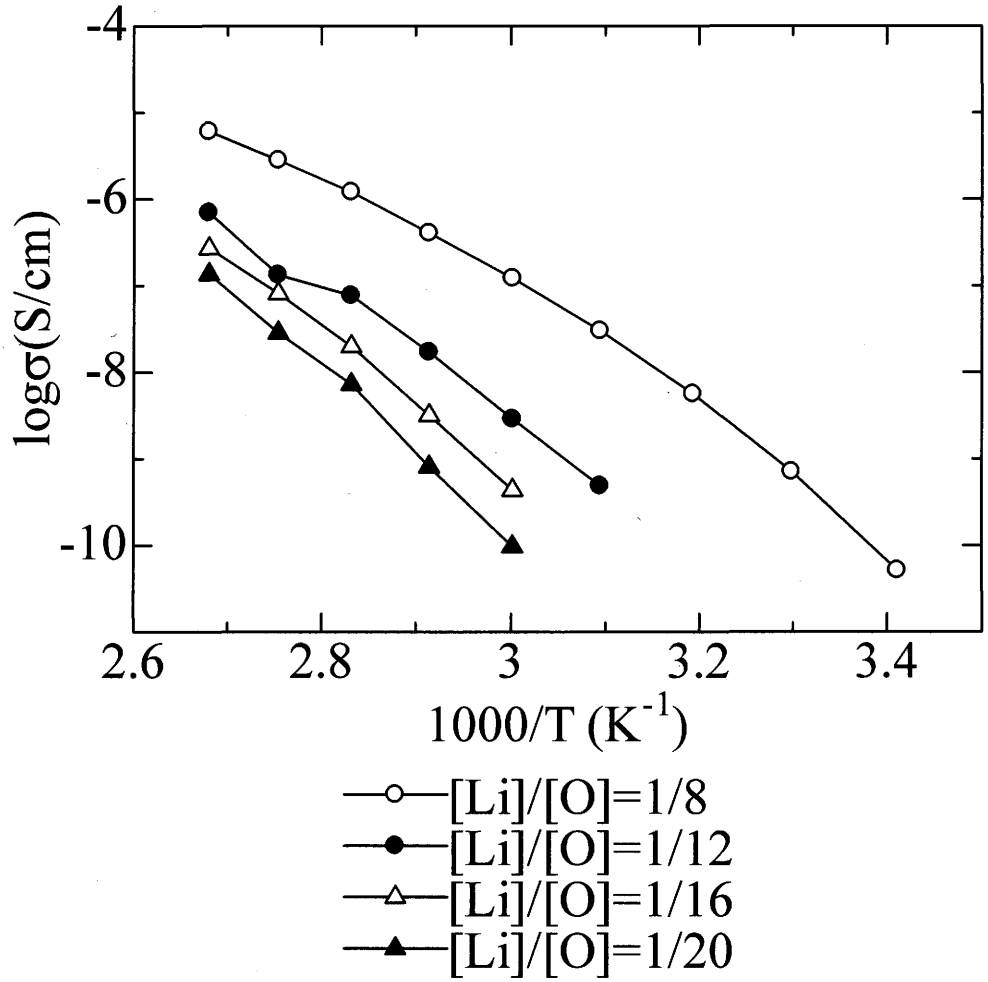
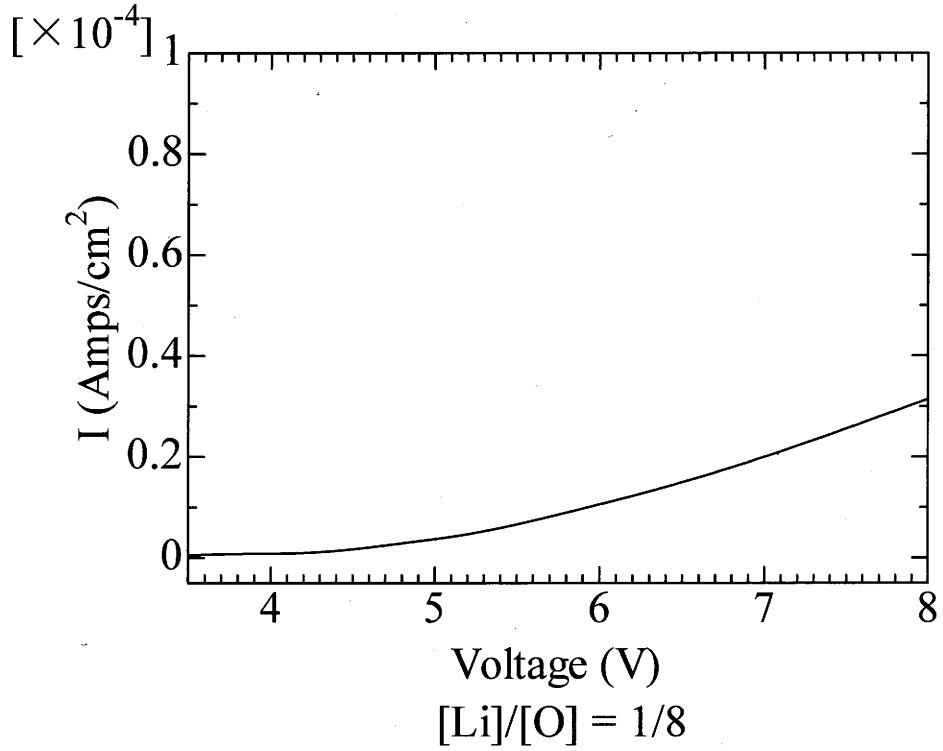


Fig. 61 Temperature Dependence of Ionic Conductivity for Poly(MOVE-*alt*-VC) / LiTFSI Electrolyte

＜3-10＞　分解電圧の測定

Poly(MOVE-*alt*-VC) を用いた高分子固体電解質の 80 °C における酸化分解電圧を調査するために、Li / 電解質 / SS の非対称セルを組み、80 °C、電位範囲 3.5 – 8 V で CV 測定を行った。サイクリックボルタモグラムを Fig. 62, 63 に示す。

いずれの電解質も、電位の上昇による電流の上昇は非常に小さく分解電圧は確認されなかった。このことから、Poly(MOVE-*alt*-VC) を用いた電解質は高い電気的安定性を有しており、5 V 級電池への応用が期待される。



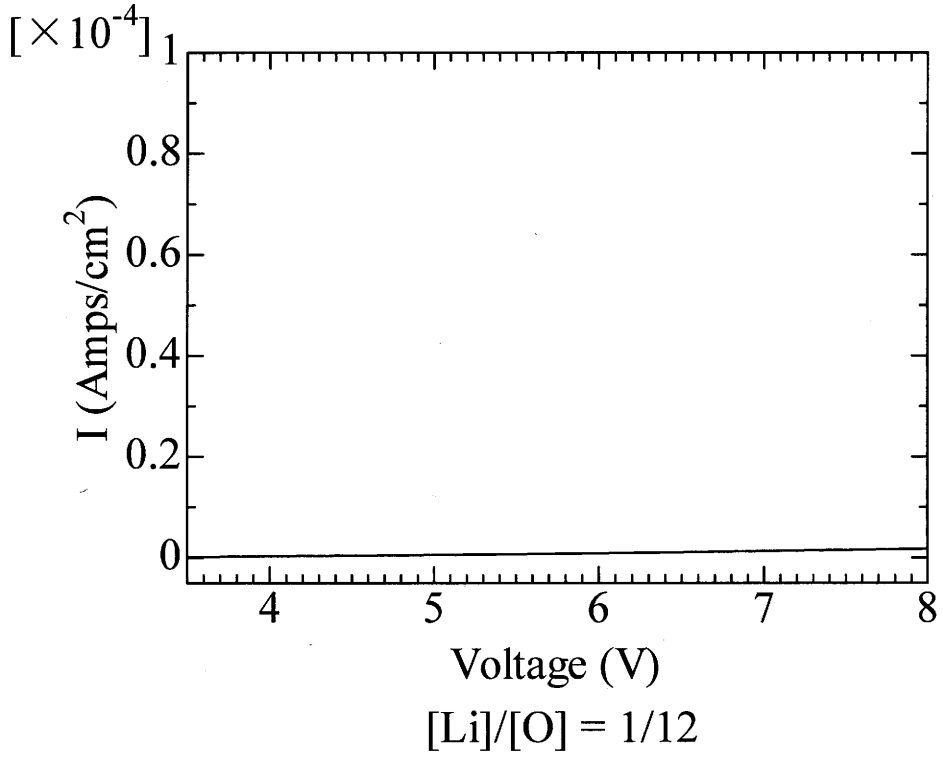
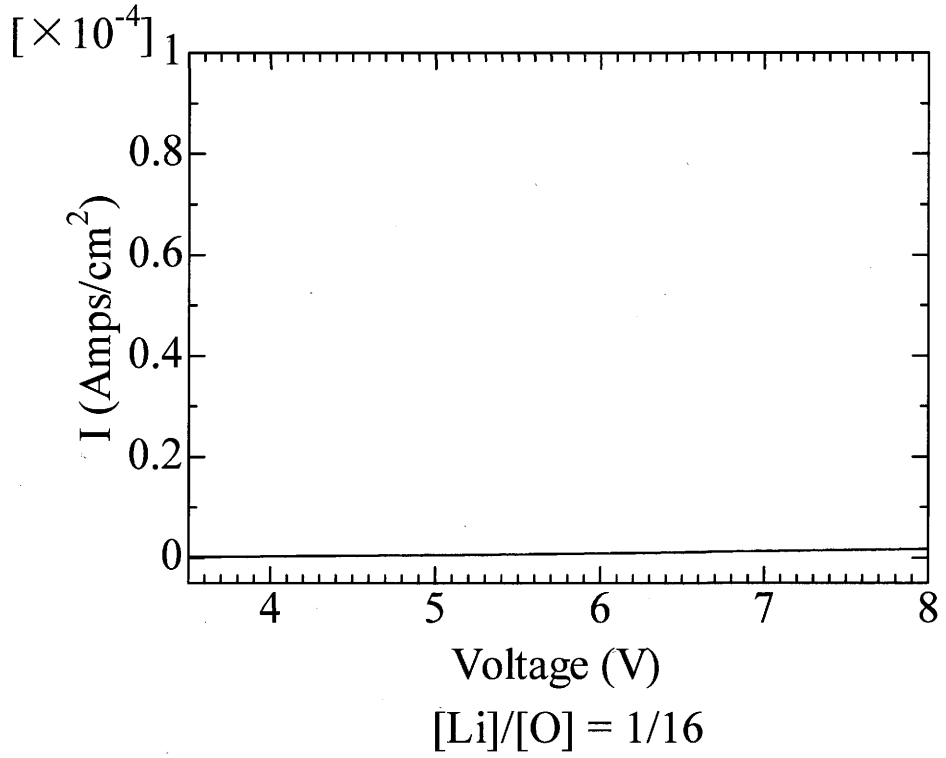


Fig. 62 CV curve of Poly(MOVE-*alt*-VC) / LiTFS Electrolyte



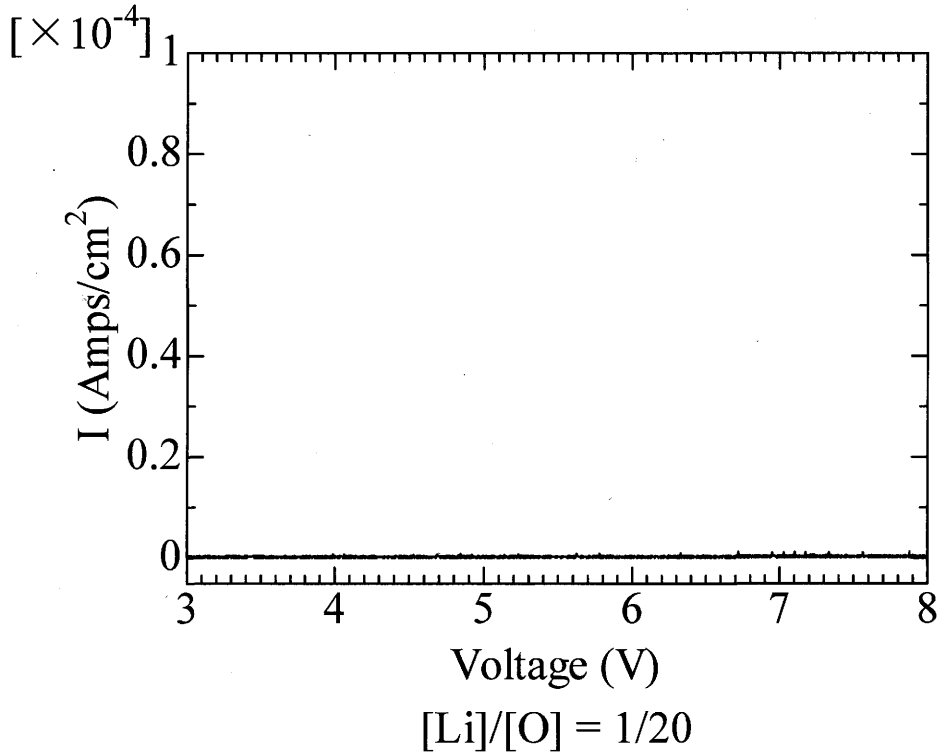


Fig. 63 CV curve of Poly(MOVE-*alt*-VC) / LiTFS Electrolyte

第四章　総括

三重大学大学院　工学研究科

1. 本研究では、PVDF や SBR に替わる新たなバインダーの開発を目的に、新規ポリマーを合成し、評価を行った。具体的には、嵩高い *t*-Butyl 基を有するポリスチレン類 (Poly(4-*t*-butoxystyrene) (PTBS), Poly(*t*-butyl 4-vinylbenzoate) (PTBVB), Poly(4-*t*-butoxycarbonylstyrene) (PBOSCT))、ポリフマル酸エステル (Poly(di-*t*-butyl fumarate) (PDTBF)) を合成し、その熱的特性に関する検討した結果、以下のことが明らかとなった。

TGA 測定より各バインダーの熱的特性を評価した結果、いずれのバインダーも二段階で分解していることが明らかとなった。また PTBS, PTBVB, PDTBF の重量損失率より一段階目の熱分解でイソブテンの脱離が起きていることが分かった。PBOSCT は重量損失率より一段階目の熱分解でイソブテンの脱離と同時に二酸化炭素の脱離が起きていることが分かった。PTBS, PTBVB, PBOSCT, PDTBF のイソブテンの脱離温度はそれぞれ 365, 240, 187, 195 °C であった。ポリスチレン類 (PTBS, PTBVB, PBOSCT) の比較より、カーボネート基を有する PBOSCT が最も脱離温度が低く、エステル基を有する PTBVB、エーテル基を有する PTBS の順となった。一方、同じ *tert*-ブチルエステル基を有するポリスチレン誘導体 (PTBVB) とポリフマル酸エステル (PDTBF) を比較すると、ポリフマル酸エステルの方が 50 °C 程度低い脱離温度を示し、ポリマーの主鎖骨格の影響が観察された。

以上の結果から、*tert*-ブチル基を導入する官能基の種類およびポリマー主鎖骨格を適切に選択することにより、イソブテンの脱離温度を大きく変化させることが可能であることが明らかとなった。

2. 本研究では、より高いイオン導電性を示す新しいデカップリング系高分子固体電解質の開発を目的に、新たなベースポリマー材料の探索を行った。具体的には、繰り返し単位の Imidazole に高極性基のフッ化ホウ素を有する Poly(1-vinylimidazole) + BF_3 を合成し、高分子固体電解質のイオン導電性、熱的安定性について調査を行った結果、以下のことが明らかとなった。

TGA 測定より電解質の熱的特性を評価した結果、いずれの電解質も 175 °C 以上の 5%重量損失温度を示し、熱安定性が高いことが明らかとなった。

イオン導電率を測定した結果、いずれの電解質も温度の上昇と共にイオン導電率は増加した。高温領域では[Li]/[RU(**10**)] = 1/1 が最も高いイオン導電率を示し、低温領域では[Li]/[RU(**10**)] = 1/5 が最も高くなる結果となった。またガラス転移温度以下の温度においてもイオン伝導性を示したことから、これらの電解質がデカップリング系の固体電解質であることが確認された。

3. 本研究では、より広い温度範囲で高いイオン伝導性を示すハイブリッド型高分子固体電解質の開発を目的に、以前の研究よりもPEO鎖長の短いn = 1 (PEOVE) の2-Methoxyethyl vinyl ether (MOVE) とVCの交互共重合体 (Poly(MOVE-*alt*-VC)) を用いた高分子固体電解質のイオン導電性、熱的安定性、電気化学的安定性について調査を行った結果、以下のことが明らかとなった。

TGA測定より電解質の熱的特性を評価した結果、いずれの電解質も290 °C以上の5%重量損失温度を示し、熱安定性が高いことが明らかとなった。

イオン導電率を測定した結果、[Li]/[O] = 1/8の電解質が最も高いイオン導電率を示し、[Li]/[O] = 1/20の電解質が最も低いイオン導電率を示し、全温度範囲においてLi塩濃度が高くなるにつれ、導電率が高くなる結果となった。またガラス転移温度以下の温度においてもイオン伝導性を示したことから、これらの電解質がデカップリング系の固体電解質であることが確認された。また以前の検討を行なった(Poly(PEOVE-*alt*-VC)) (n = 2) を用いた電解質と比較すると、今回合成した電解質はすべての塩濃度で、より小さな温度依存性を示したが、導電率は低くなった。この結果より、デカップリングによる輸送は起こるようになったものの、逆にセグメント運動による輸送が減少し、導電率の低下に繋がり、ハイブリッド型高分子固体電解質の開発には至らなかった。

CV測定より電気化学的安定性を評価した結果、いずれの電解質も、電位の上昇による電流の上昇は非常に小さく8 Vまでに明確な分解電圧は確認されず、高い電気化学的安定性を有している可能性が示唆された。

参考文献

1) D. B. Fenton, J. M. Parker, and P. V. Wright, *Polymer,* **14**, 589 (1973).

2) P. V. Wright, *Polymer. J.*, **7**, 319 (1975).

3) M. B. Armand, 'Fast ion transport in solids', Amsterdam, pp. 131 – 136 (1979),

4) M. Watanabe, M. Rikukawa, K. Sanui, and N. Ogata, *Macromolecules*, **17**, 2908 (1984).

5) C. K. Chiang, G. T. Davis, C. A. Harding, and T. Takahashi, *Macromolecules*, **18**, 825 (1985).

6) S. Clancy, D. S. Shriver, and L. A. Ochymowycz, *Macromolecules*, **19**, 606 (1986).

7) F. Cupuano, F. Croce, and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1918 (1991).

8) M. Forsyth, J. Sun, and D. R. MacFarlane, *Solid State Ionics*, **112**, 161 (1998).

9) T. Ymamoto, M. Inai, and T. Kambara, *Chem. Master.*, **6**, 44 (1994).

10) X. Wei and D. F. Shriver, *Chem. Master.*, **10**, 2307 (1994).

11) H. Mitsuda, T. Uno, M. Kubo, and T. Itoh, *Polym. Bull.*, **57**, 313 (2006).

12) S. Zhang, Z. Chang, K. Ku, and C. A. Angell, *Electrochim. Acta*, **45**, 1229 (2000).

13) D. Uei, T. Uno, M. Kubo, and T. Itoh, *Kobunshi Ronbunshu*, **70**, 29 (2013).

14) 近藤健作　平成 18 年度　三重大学卒業論文

15) 岩間大樹　平成 19 年度　三重大学卒業論文

16) H. Ito, M. Ueda, and W. P. England, *Macromolecules,* **23**, 2589 (1990).

17) 丹羽洸貴　平成 22 年度　三重大学卒業論文

18) H. Ito and M. Ueda, *Macromolecules,* **21**, 1475 (1988).

謝辞

本研究を行うにあたり、多大なるご指導をいただいた伊藤敬人教授、久保雅敬教授、宇野貴浩助教、田村雅史技術専門員に心より感謝致します。

また、研究室の先輩、後輩、同期の皆様には大変お世話になりました。本当にありがとうございました。