

多点架橋構造を有する  
PEO ネットワークに基づいた  
高分子固体電解質の開発

令和4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  
高分子設計化学研究室  
生田 大

目次	
第1章 緒言	1
第2章 実験項	5
合成スキーム	6
合成	
2-1 Branched monomer の合成	12
2-1-1 Ethyl 4-(2-propyn-1-yloxy)benzoate (2) の合成	12
2-1-2 4-(2-Propynyloxy)benzoic acid (3) の合成	13
2-1-3 4分岐モノマー (5) の合成	14
2-1-4 3分岐モノマー (7) の合成	15
2-2 $\alpha, \omega$ -diazido polyethylene glycol (10)	16
2-2-1 $\alpha, \omega$ -ditosyl polyethylene glycol (9) の合成	16
2-2-2 $\alpha, \omega$ -diazido polyethylene glycol (10) の合成	17
2-3 alkyne-azide クリック反応を用いた多分岐型ゲルの調製	18
2-3-1 4分岐型ゲルの調製	18
2-3-2 3分岐型ゲルの調製	18
2-4 直鎖状 PEO 鎖を導入した s-IPN 型ポリマーの調製	19
2-4-1 4分岐モノマーを用いた s-IPN 型ポリマーの調製	19
2-4-2 3分岐モノマーを用いた s-IPN 型ポリマーの調製	19
2-5 直鎖状 PEO 鎖を導入した s-IPN 型ポリマー電解質の調製	20
2-5-1 4分岐モノマーを用いた s-IPN 型ポリマー電解質の調製	20
2-5-2 3分岐モノマーを用いた s-IPN 型ポリマー電解質の調製	20
2-6 示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry : DSC)	21
2-7 イオン導電率測定用のサンプル調製手順	21
2-8 イオン導電率測定	22
2-9 使用した装置	23
スペクトル集	24

第3章	結果と考察	43
3-1	Branched monomer の合成	44
3-1-1	Ethyl 4-(2-propyn-1-yloxy)benzoate (2) の合成	44
3-1-2	Ethyl 4-(2-propyn-1-yloxy)benzoate (2) の構造確認	44
3-1-3	4-(2-Propynyloxy)benzoic acid (3) の合成	45
3-1-4	4-(2-Propynyloxy)benzoic acid (3) の構造確認	45
3-1-5	4分岐モノマー (5) の合成	46
3-1-6	4分岐モノマー (5) の構造確認	46
3-1-7	3分岐モノマー (7) の合成	47
3-1-8	3分岐モノマー (7) の構造確認	47
3-2	$\alpha$ , $\omega$ -diazido polyethylene glycol (10) の合成	48
3-2-1	$\alpha$ , $\omega$ -ditosyl polyethylene glycol (9) の合成	48
3-2-2	$\alpha$ , $\omega$ -ditosyl polyethylene glycol (9) の構造確認	48
3-2-3	$\alpha$ , $\omega$ -diazido polyethylene glycol (10) の合成	49
3-2-4	$\alpha$ , $\omega$ -diazido polyethylene glycol (10) の構造確認	49
3-3	alkyne-azide クリック反応を用いた多分岐型ゲルの特性	50
3-3-1	4分岐型ゲルの調製	50
3-3-2	3分岐型ゲルの調製	51
3-3-3	DSC 測定	52
3-4	直鎖状 PEO 鎖を導入した s-IPN 型ポリマーの特性	54
3-4-1	s-IPN 型ポリマーの調製	54
3-4-2	DSC 測定	56
3-4-2-1	架橋密度の影響	56
3-4-2-2	PEO 含有量の影響	59
3-5	s-IPN 型ポリマー電解質の特性	64
3-5-1	s-IPN 型ポリマー電解質の調製	64
3-5-2	DSC 測定	67
3-5-2-1	架橋密度の影響	67
3-5-2-2	PEO 鎖長、PEO 含有量の影響	69
3-5-2-3	Li <sup>+</sup> 濃度の影響	74

3-5-3	イオン導電率測定	77
3-5-3-1	架橋密度の影響	77
3-5-3-2	PEO 鎖長、PEO 含有量の影響	78
3-5-3-3	Li <sup>+</sup> 濃度の影響	80
第4章	総括	82
	総括	83
	参考文献	85
	謝辞	86

# 第 1 章

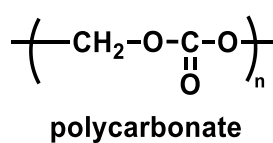
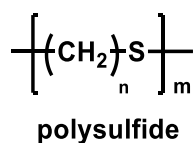
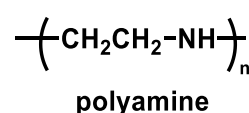
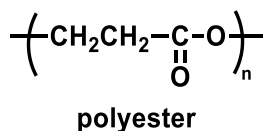
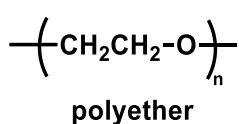
## 緒言

## 緒言

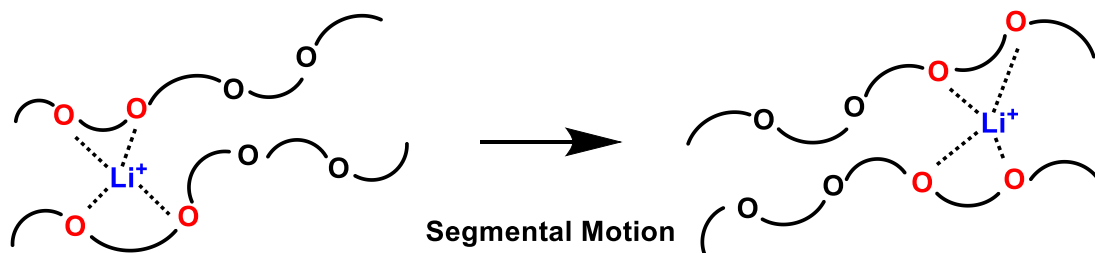
リチウム二次電池は、高エネルギー密度・高出力の高性能二次電池として期待され、ノートパソコンのような携帯電子機器などの小型用途に限らず、電気自動車などの大型用途に対しても有効である。しかし、現在、小型用途に用いられているリチウム二次電池をそのまま大型化することは安全性や信頼性において大きな不安を抱えている。特に電解質に可燃性の有機電解液を使用しているため、液漏れ、発火の危険性、充放電に伴う溶媒の分解、成型性の問題があり、より安全性に優れた電解質材料が求められている。そこで、電解質に固体のイオン伝導性高分子複合体を用いるリチウムポリマー二次電池が検討されてきた<sup>1)</sup>。その利点としては、以下の点があげられる。

- ・ 引火性の有機溶媒を含まないので、電池の作動温度範囲が広い。
- ・ 堅牢で液漏れが少なく、信頼性が高い。
- ・ 負極に金属リチウムを用いることが可能である。
- ・ 小型化が可能であり、出力密度とエネルギー密度の向上が期待される。

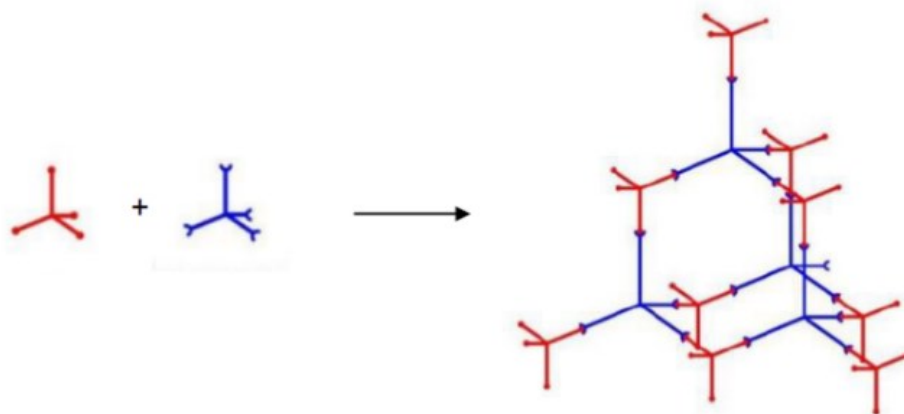
1973年に Wright らがポリエチレンオキシド (PEO) とアルカリ金属塩との錯体が固体状態でイオン伝導を示す<sup>2)</sup>ことを見出して以来、PEO はリチウムイオン二次電池用高分子固体電解質材料として注目されるようになった。エーテル系ポリマーの PEO とその誘導体は、リチウムイオンとの適度な相互作用、安定性、合成の容易さ、低コストという観点から最も研究が行われている。しかし、イオン導電率の温度依存性が高い、電極と電解質界面との抵抗が大きいなどの問題があり、ポリマーの望ましい特性を生かしながら、これらの問題点を改善する材料が探索されてきた。高分子固体電解質材料に用いられる代表的なイオン導電性ポリマーとして、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、ポリカーボネート系などが挙げられる。



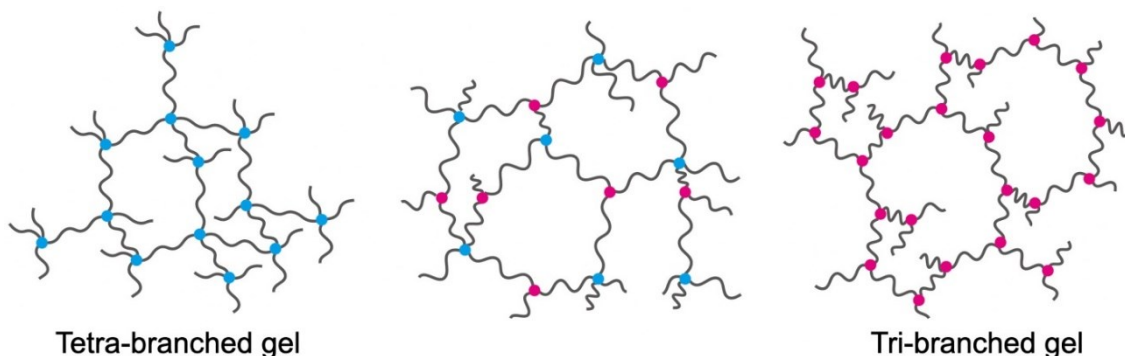
一般に、ポリマーは絶縁体であり、塩も絶縁体である。しかし、PEOなどのエーテル鎖を持つポリマーでは、このエーテル官能基がリチウムイオンに対する配位能力を持ち、塩の解離を促進し、また、この官能基側鎖の分子運動がイオンの動的輸送を助けることによりイオン導電性が発現される。しかし、PEO系の高分子固体電解質には、融点以上の高温では高いイオン導電性を示すが、融点以下ではPEOの結晶化により、イオン導電率が大きく低下するという問題がある。



そこで、これまで低温領域でのイオン導電率を改善するために架橋構造の形成や、高分岐型構造、側鎖の導入、可塑剤の添加、無機フィラーの添加、リチウム塩の改良など様々な手法が提案され、研究が行われてきた。その中でも、架橋構造の形成はPEO鎖の結晶化を抑制し、低温領域でのイオン導電率を改善するだけでなく、熱的安定性と機械的強度の向上に有効であるため、重要な手法の一つである。本研究で着目した架橋構造は、柴山らによって開発されたTetra-PEGゲルと呼ばれる高強度ヒドロゲルである。Tetra-PEGゲルは、お互い反応する官能基を末端に有する2つの4-Arm PEG化合物を共重合させたものであり、理想的には、ダイヤモンド構造を有する均一な架橋構造を与えるので、そのような構造が高い機械的強度の要因になっていると推定されている<sup>3)</sup>。

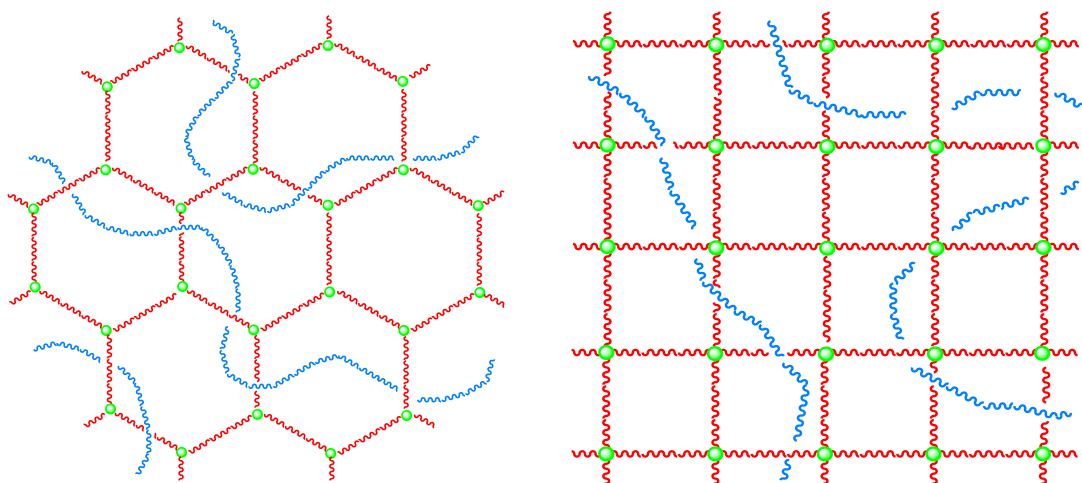


一方、ごく最近になって、酒井らは4分岐ではなく3分岐構造を有するゲルが伸長性に優れ、弾性材料として優れていることを報告した<sup>4)</sup>。しかし、これらの場合、結晶化が抑制され機械的強度が向上しても、イオン伝導に寄与する部分は減少する。



そこで、PEOの結晶性を低下させ、イオン伝導性を向上させる方法として、半相互侵入ネットワーク(s-IPN)構造に着目した。本研究では、ペンタエリトリトールもしくはトリメチロールエタンにプロパルギル基を導入し、直鎖状PEO存在下でアジド末端PEGとの熱的クリック反応によるネットワーク形成を試みた。直鎖状PEOの導入により、イオン伝導に寄与しない成分の割合が減少し、イオン伝導性の向上が期待できる。また、4分岐構造と3分岐構造でのイオン伝導性の挙動の変化についても検討した。

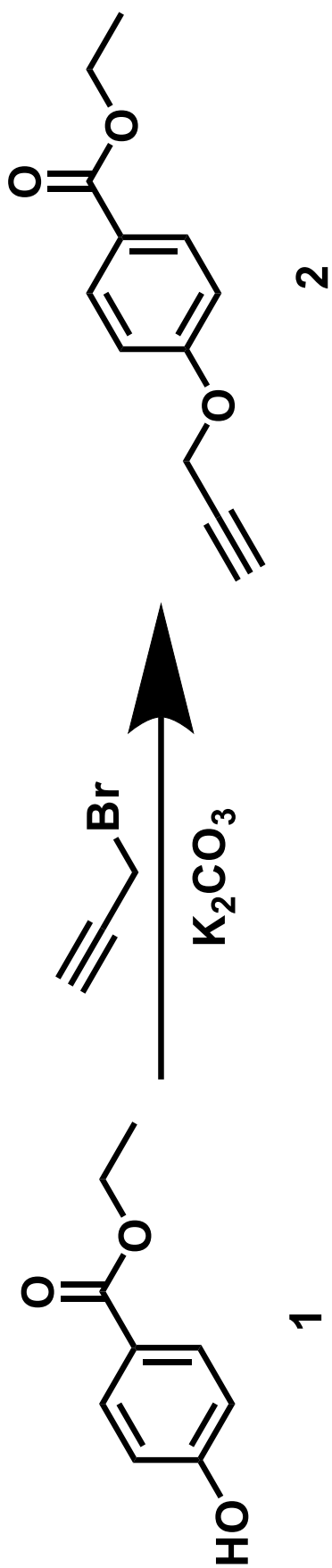
本修士論文では、ペンタエリトリトールにプロパルギル基を導入した4分岐モノマーもしくは、トリメチロールエタンにプロパルギル基を導入した3分岐モノマーの合成方法と、直鎖状PEOを導入したs-IPN型ポリマーの結晶性と導電率について調査した結果をまとめた。



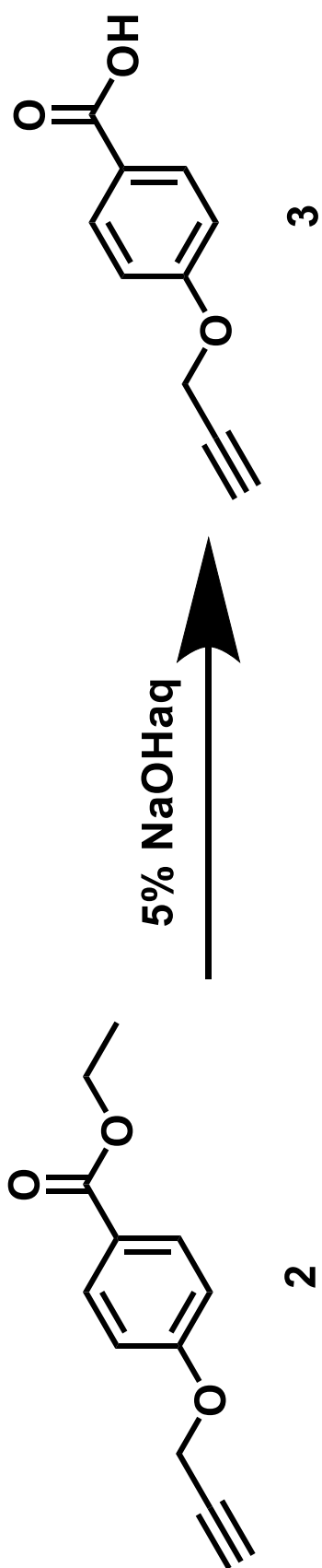


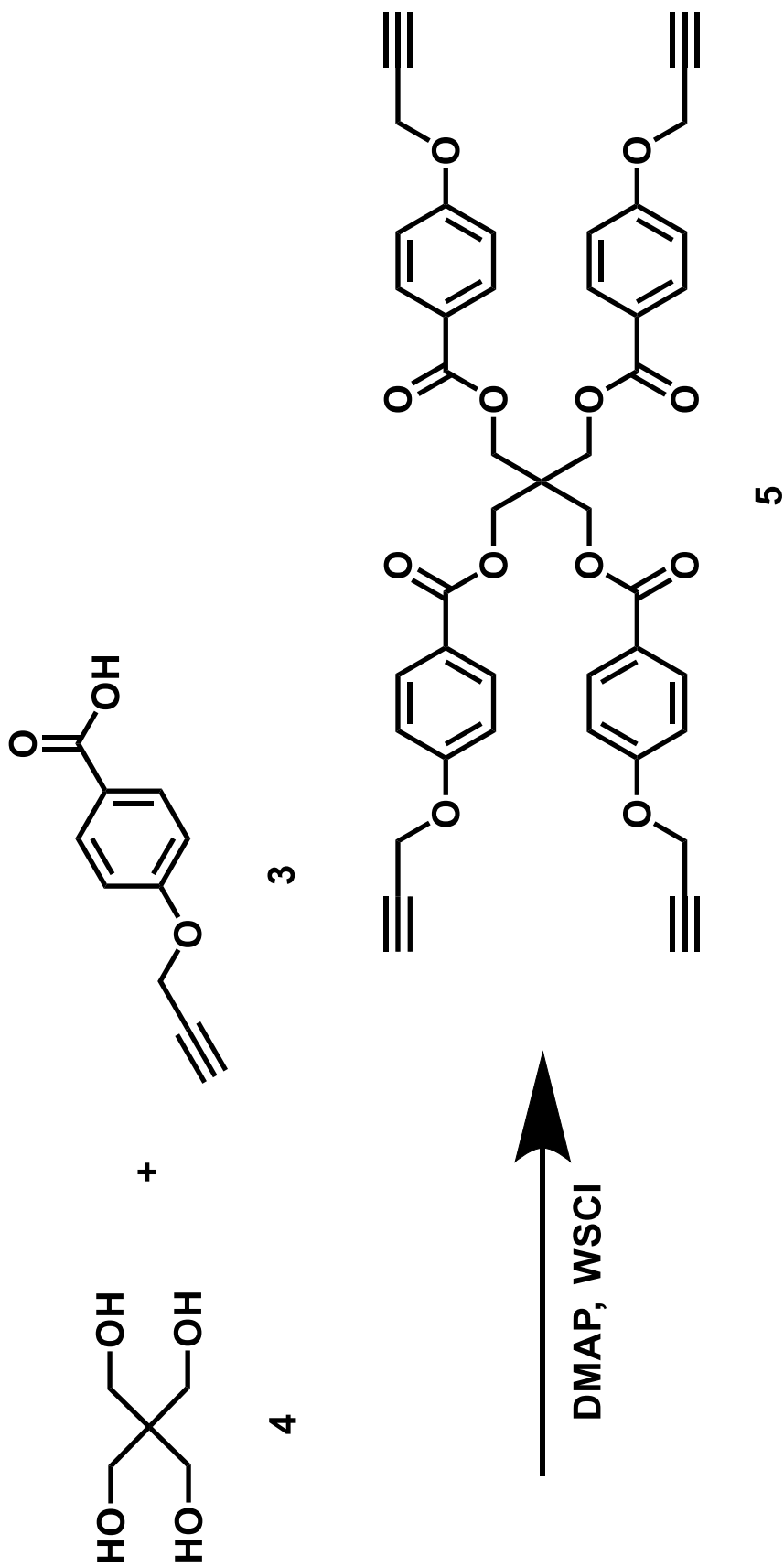
## 第 2 章

## 実験項

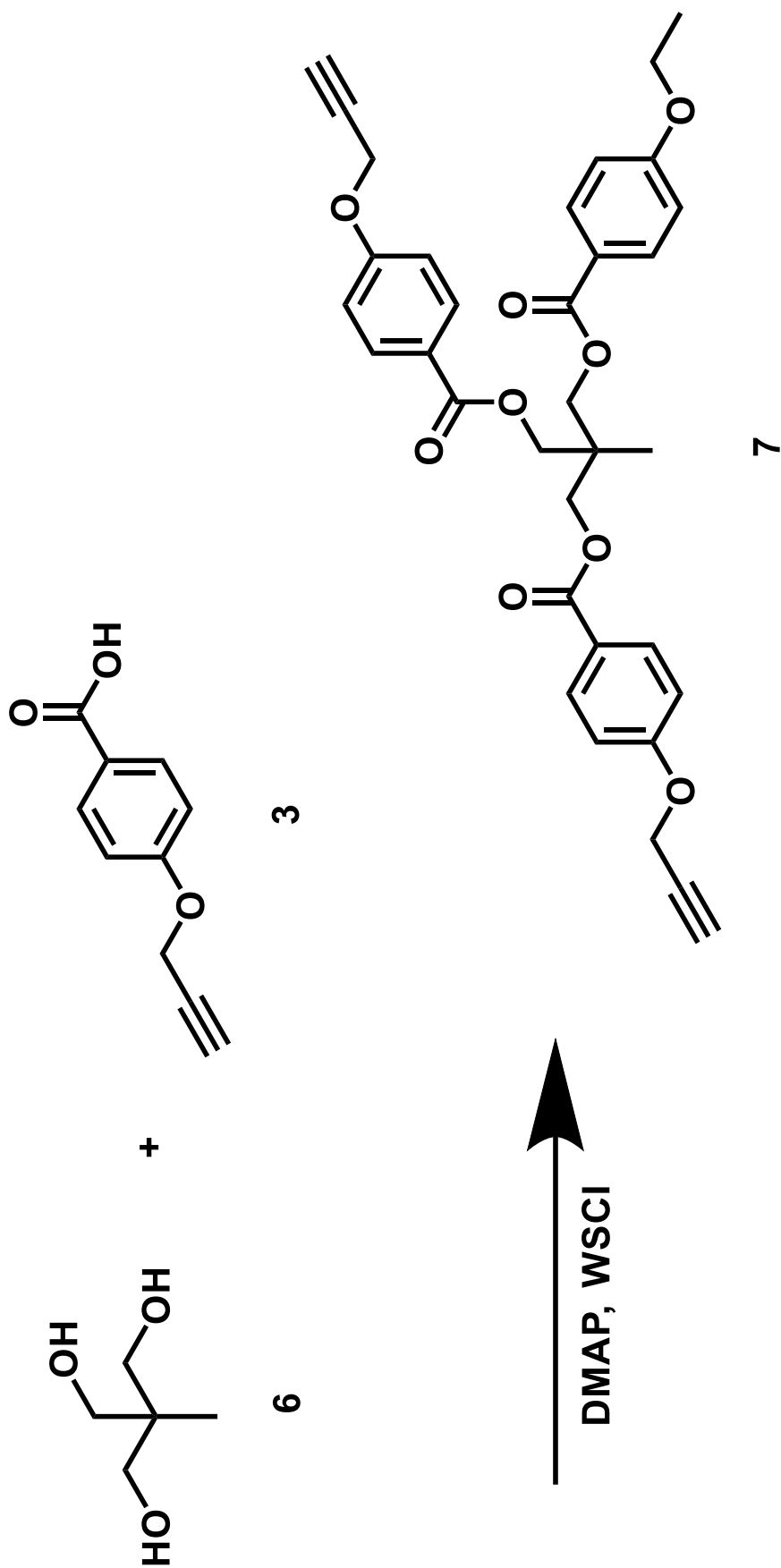


Scheme 1

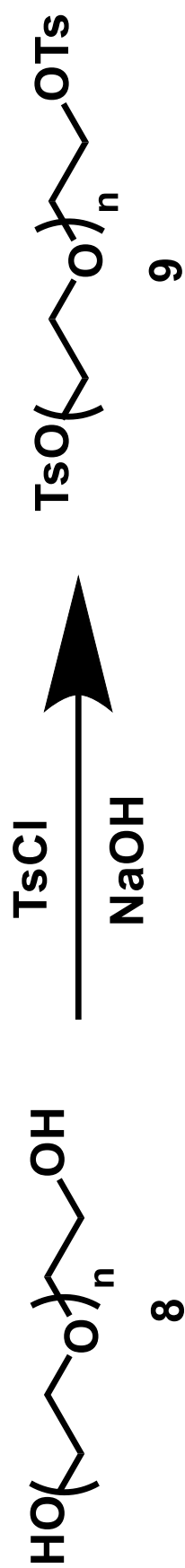
**Scheme 2**

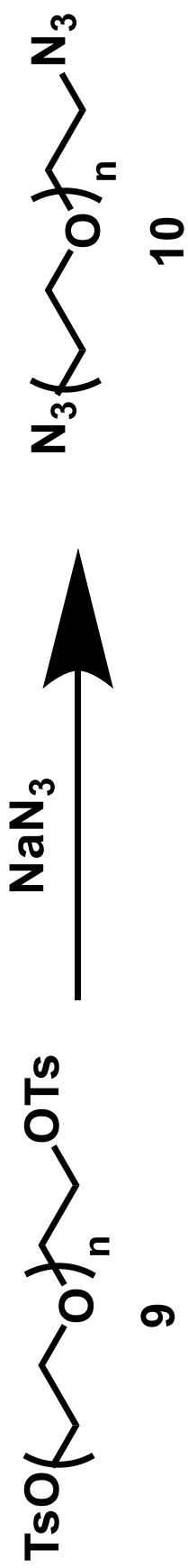


**Scheme 3**



Scheme 4

**Scheme 5**



**Scheme 6**

## 2-1 Branched monomer の合成

### 2-1-1 Ethyl 4-(2-propyn-1-yloxy)benzoate (2) の合成 <sup>5)</sup> (Scheme 1)

マグネティックスターラーを備え付けた 100 mL ナスフラスコに、Ethyl *p*-Hydroxybenzoate (1) 7.8 g (47 mmol)、Propargyl Bromide 6.2 g (52 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 13 g、DMF 35 mL を加え、60 °C で 18 時間攪拌した。反応終了後、EtOAc で抽出、無水 MgSO<sub>4</sub> で乾燥し、溶媒を減圧留去して、黄色粘性液体として 2 を得た。

収量 (収率) 7.6 g (79%)

• <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm),

a) 8.00 (d, *J* = 9.5 Hz, 2H)

b) 6.98 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H)

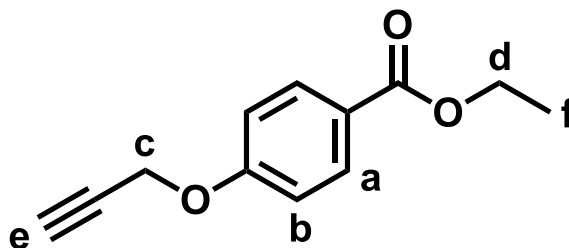
c) 4.73 (d, *J* = 2.5 Hz, 2H)

d) 4.33 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H)

e) 2.53 (t, *J* = 2.3 Hz, 1H)

f) 1.36 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H)

Figure 1



• <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm),

A) 166.30

B) 161.16

C) 131.58

D) 123.90

E) 114.52

F) 77.94

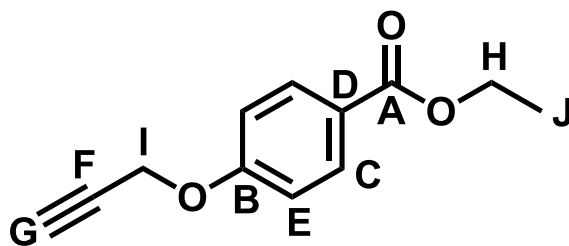
G) 76.14

H) 60.79

I) 55.90

J) 14.45

Figure 2



• IR (NaCl, cm<sup>-1</sup>)

3249 (ν=C-H), 2982 (νC-H), 1277 (νC-O-C)

Figure 3



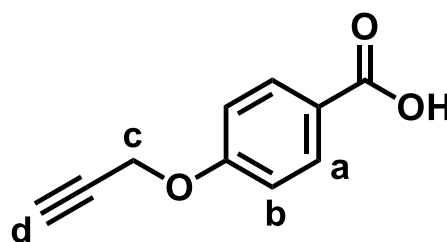
### 2-1-2 4-(2-Propynyloxy)benzoic acid (**3**) の合成 <sup>5)</sup> (Scheme 2)

マグネティックスターラーを備え付けた 200 mL ナスフラスコに、Ethyl 4-(2-propyn-1-yloxy)benzoate (**2**) 7.6 g (37 mmol)、5% NaOHaq 45 mL、EtOH 120 mL を加え、室温で 18 時間攪拌した。反応終了後、濃縮し、H<sub>2</sub>O を加え Et<sub>2</sub>O で洗浄した。その後、水層を 6N HCl で酸性にしたところ、固体が析出したので、吸引ろ過を行い、白色固体として **3** を得た。

収量 (収率) 5.6 g (86%)

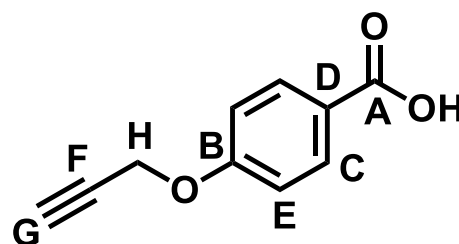
- <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, ppm),
  - a) 7.87 (d, *J* = 11.0 Hz, 2H)
  - b) 7.03 (d, *J* = 11.0 Hz, 2H)
  - c) 4.85 (d, *J* = 2.5 Hz, 2H)
  - d) 3.59 (t, *J* = 2.8 Hz, 1H)

Figure 4



- <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, ppm),
  - A) 167.43
  - B) 161.25
  - C) 131.79
  - D) 121.19
  - E) 115.18
  - F) 79.27
  - G) 79.20
  - H) 56.16

Figure 5



- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>)
  - 3269 (ν<sub>O-H</sub>), 2927 (ν<sub>C-H</sub>), 1684 (ν<sub>C=O</sub>)

Figure 6

### 2-1-3 4分岐モノマー (5) の合成 (Scheme 3)

マグネティックスターラーを備え付けた 100 mL ナスフラスコに、pentaerythritol (4) 0.51 g (3.8 mmol)、4-(2-Propynyloxy)benzoic acid (3) 3.3 g (19 mmol)、4-Dimethylaminopyridine (DMAP) 0.23 g (1.9 mmol)、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 40 mL を加え、水浴に漬け 20 分間攪拌した。その後、WSCD・HCl 3.6 g (19 mmol) を加え室温で 18 時間攪拌した。反応終了後、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> で抽出、蒸留水、5%水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、有機層を無水 MgSO<sub>4</sub> で乾燥後、溶媒を減圧留去した。その後、トルエンを用いて再結晶を行い、白色固体として 5 を得た。

収量 (収率) 2.5 g (87%)

• <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm),

a) 7.93 (d, *J* = 8.5 Hz, 8H)

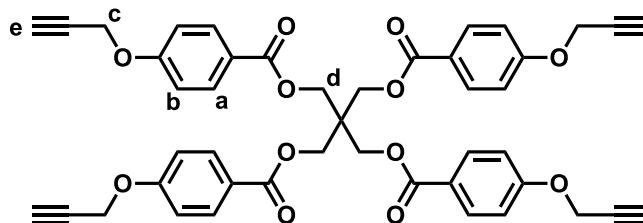
b) 6.92 (d, *J* = 8.5 Hz, 8H)

c) 4.71 (d, *J* = 2.0 Hz, 8H)

d) 4.62 (s, 1H)

e) 2.53 (t, *J* = 2.3 Hz, 4H)

Figure 7



• <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm),

A) 165.74

B) 161.53

C) 131.78

D) 122.70

E) 114.72

F) 77.78

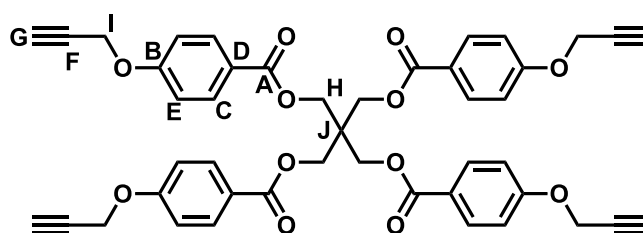
G) 76.33

H) 63.61

I) 55.93

J) 43.09

Figure 8



• IR (NaCl, cm<sup>-1</sup>)

3291 (ν=C-H), 2962 (νC-H), 1264 (νC-O-C)

Figure 9

### 2-1-4 3分岐モノマー (7) の合成 (Scheme 4)

マグネティックスターラーを備え付けた 100 mL ナスフラスコに、Trimethylolethane (6) 0.75 g (6.3 mmol)、4-(2-Propynyloxy)benzoic acid (3) 4.5 g (25 mmol)、4-Dimethylaminopyridine (DMAP) 0.38 g (3.2 mmol)、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 80 mL を加え、水浴に漬け 20 分間攪拌した。その後、WSCD・HCl 4.9 g (25 mmol) を加え室温で 18 時間攪拌した。反応終了後、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> で抽出、蒸留水、5%水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、有機層を無水 MgSO<sub>4</sub> で乾燥後、溶媒を減圧留去した。その後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (Ethyl acetate : Hexane = 2 : 3) にて精製を行い、溶媒を減圧留去して、白色固体として 7 を得た。

収量 (収率) 1.9 g (49%)

- <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm),
  - a) 7.98 (d, *J* = 8.5 Hz, 6H)
  - b) 6.96 (d, *J* = 9.5 Hz, 6H)
  - c) 4.74 (d, *J* = 2.0 Hz, 6H)
  - d) 4.43 (s, 6H)
  - e) 2.55 (t, *J* = 2.3 Hz, 3H)
  - f) 1.27 (s, 3H)

Figure 10

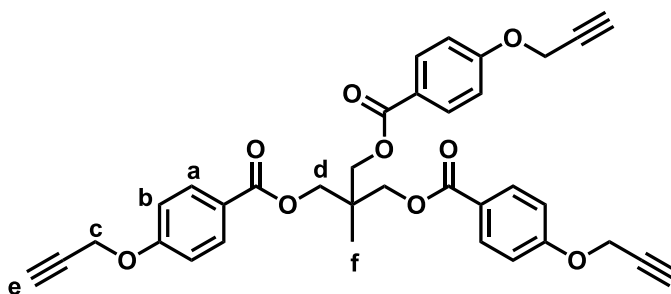
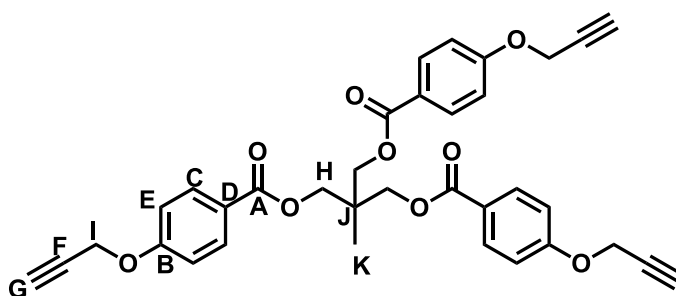


Figure 11



- <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm),
  - A) 165.93
  - B) 161.43
  - C) 131.71
  - D) 123.08
  - E) 114.69
  - F) 77.82
  - G) 76.26
  - H) 66.64
  - I) 55.93
  - J) 39.36
  - K) 17.70

- IR (NaCl, cm<sup>-1</sup>)
  - 3290 (ν=C-H), 2968 (ν<sub>C-H</sub>), 1264 (ν<sub>C-O-C</sub>)

Figure 12

## 2-2 $\alpha, \omega$ -diazido polyethylene glycol (10) の合成

### 2-2-1 $\alpha, \omega$ -ditosyl polyethylene glycol (9) の合成 <sup>6)</sup> (Scheme 5)

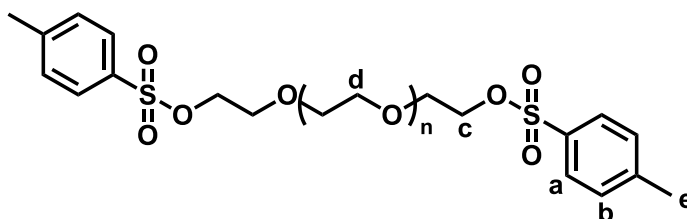
滴下漏斗、マグネティックスターラーを備え付けた 100 mL ナスフラスコに Polyethylene glycol (8) (MW = 1,000) 15 g (15 mmol)、NaOH 7.5 g (0.19 mol)、H<sub>2</sub>O 7.5 mL、THF 60 mL を加え、0 °C で攪拌した。そこへ滴下漏斗を用いて、THF 25 mL に溶解させた Tosyl chloride 11 g (60 mmol) を滴下し、さらに、室温で一晩攪拌した。反応終了後、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> で抽出、蒸留水で洗浄し、無水 MgSO<sub>4</sub> で乾燥後、溶媒を減圧留去して、黄色粘性液体として 9 を得た。

収量 (収率) 16 g (81%)

• <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , ppm),

- a) 7.74 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H)
- b) 7.30 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H)
- c) 4.10 (t,  $J = 8.0$  Hz, 4H)
- d) 3.64-3.57 (m, nH)
- e) 2.37 (s, 6H)

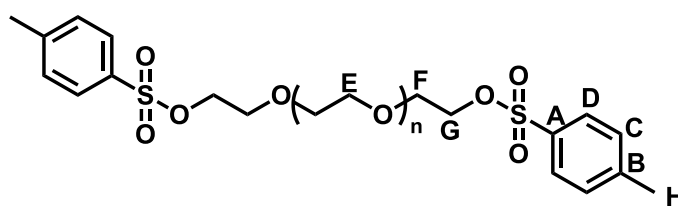
Figure 13



• <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , ppm),

- A) 144.86
- B) 133.11
- C) 129.90
- D) 128.05
- E) 70.71
- F) 69.32
- G) 68.76
- H) 21.71

Figure 14



• IR (NaCl, cm<sup>-1</sup>)

2863 ( $\nu_{C-H}$ ), 1096 ( $\nu_{C-O-C}$ )

Figure 15

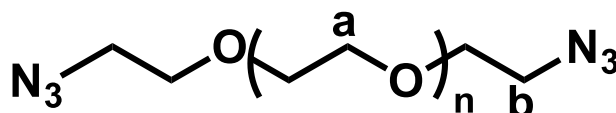
### 2-2-2 $\alpha, \omega$ -diazido polyethylene glycol (**10**) の合成 <sup>7)</sup> (Scheme 6)

マグネティックスターラーとジムロート冷却器を備え付けた 100 mL ナスフラスコに  $\alpha, \omega$ -ditosyl polyethylene glycol (**9**) (MW = 1,000) 16 g (12 mmol)、NaN<sub>3</sub> 3.1 g (48 mmol)、CH<sub>3</sub>CN 50 mL を加え、85 °C で 24 時間攪拌した。反応終了後、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> で抽出、蒸留水で洗浄し、無水 MgSO<sub>4</sub> で乾燥後、溶媒を減圧留去して、黄色固体として **10** を得た。

収量 (収率) 11 g (91%)

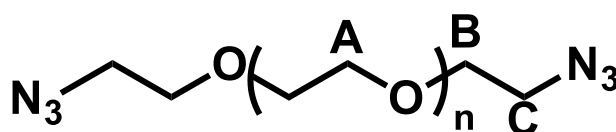
- <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , ppm),
  - a) 3.68-3.56 (m, nH)
  - b) 3.38 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4H)

Figure 16



- <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , ppm),
  - A) 70.3
  - B) 69.7
  - C) 50.4

Figure 17



- IR (NaCl, cm<sup>-1</sup>)
  - 2869 ( $\nu_{C-H}$ ), 2106 ( $\nu_{C-N}$ ), 1109 ( $\nu_{C-O-C}$ )

Figure 18

## 2-3 alkyne-azide クリック反応を用いた多分岐型ゲルの調製

### 2-3-1 4分岐型ゲルの調製

ポリプロピレンカップに 4 分岐モノマー (5) 77 mg (0.10 mmol)、 $\alpha, \omega$ -diazido polyethylene glycol (10) (MW = 1,000) 0.21 g (0.20 mmol) を加え、120 °C で 24 時間ホットプレート上で加熱することで黄色透明のゲルを得た。

### 2-3-2 3分岐型ゲルの調製

ポリプロピレンカップに 3 分岐モノマー (7) 59 mg (0.10 mmol)、 $\alpha, \omega$ -diazido polyethylene glycol (10) (MW = 1,000) 0.16 g (0.15 mmol) を加え、120 °C で 24 時間ホットプレート上で加熱することで黄色透明のゲルを得た。

## 2-4 直鎖状 PEO 鎖を導入した s-IPN 型ポリマーの調製

### 2-4-1 4 分岐モノマーを用いた s-IPN 型ポリマーの調製

ポリプロピレン製カップに 4 分岐モノマー (5) 0.12 g (0.15 mmol)、 $\alpha, \omega$ -diazido polyethylene glycol (10) (MW = 1000) 0.32 g (0.30 mmol)、polyethylene oxide (MW = 100,000) 0.18 g、CH<sub>3</sub>CN 2 mL を加え、室温で 1 時間攪拌し均一な状態にした。その後 CH<sub>3</sub>CN を揮発させてから、120 °C で 24 時間、ホットプレート上で加熱することで白濁のある黄色透明のゲルを得た。

### 2-4-2 3 分岐モノマーを用いた s-IPN 型ポリマーの調製

ポリプロピレン製カップに 3 分岐モノマー (7) 0.12 g (0.20 mmol)、 $\alpha, \omega$ -diazido polyethylene glycol (10) (MW = 1000) 0.32 g (0.30 mmol)、polyethylene oxide (MW = 100,000) 0.19 g、CH<sub>3</sub>CN 2 mL を加え、室温で 1 時間攪拌し均一な状態にした。その後 CH<sub>3</sub>CN を揮発させてから、120 °C で 24 時間、ホットプレート上で加熱することで白濁のある黄色透明のゲルを得た。

## 2-5 直鎖状 PEO 鎖を導入した s-IPN 型ポリマー電解質の調製

### 2-5-1 4 分岐モノマーを用いた s-IPN 型ポリマー電解質の調製

ポリプロピレン製カップに polyethylene oxide (MW = 100,000) 0.18 g を入れた後に、Dry box 内に搬入し、4 分岐モノマー (5) 0.12 g (0.15 mmol)、 $\alpha, \omega$ -diazido polyethylene glycol (10) (MW = 1000) 0.32 g (0.30 mmol)、CH<sub>3</sub>CN 2 mL、LiTFSI 0.21 g (0.73 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌し均一な状態にした。そして CH<sub>3</sub>CN を揮発させてから、120 °C で 24 時間、ホットプレート上で加熱することで白濁のある黄色のゲルを得た。その後、ポンチでくり抜き使用した。

### 2-5-2 3 分岐モノマーを用いた s-IPN 型ポリマー電解質の調製

ポリプロピレン製カップに polyethylene oxide (MW = 100,000) 0.19 g を入れた後に、Dry box 内に搬入し、3 分岐モノマー (7) 0.12 g (0.20 mmol)、 $\alpha, \omega$ -diazido polyethylene glycol (10) (MW = 1000) 0.32 g (0.30 mmol)、CH<sub>3</sub>CN 2 mL、LiTFSI 0.21 g (0.73 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌し均一な状態にした。そして CH<sub>3</sub>CN を揮発させてから、120 °C で 24 時間、ホットプレート上で加熱することで白濁のある黄色のゲルを得た。その後、ポンチでくり抜き使用した。



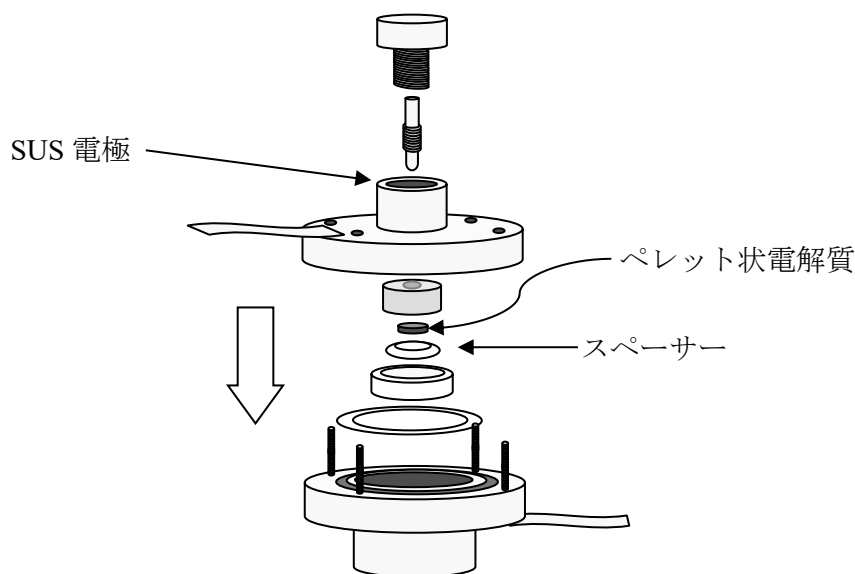
## 2-6 示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry : DSC)

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、試料のガラス転移温度 ( $T_g$ )、融点 ( $T_m$ )、結晶化温度 ( $T_c$ ) を調査するため重量 (約 5 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  $-100 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$  の範囲で、まずサンプルを  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  まで加熱して試料を完全に熔融させた後、 $-100 \text{ }^\circ\text{C}$  まで降温、さらに  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  まで昇温することで  $T_g$ 、 $T_m$ 、 $T_c$  を決定した。スキャン速度は、昇温、降温ともに  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 、窒素気流下で測定した。

## 2-7 イオン導電率測定用のサンプル調製手順

UFO 型セルに 6.0 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、セルを完成させた。

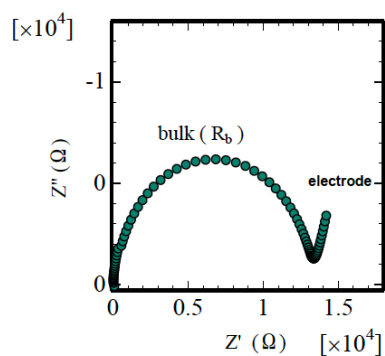


## 2-8 イオン導電率測定

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 °C 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 °C から -10 °C まで 10 °C 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  $\sigma$  (S / cm) は次のように定義される。

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

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。



## 2-9 使用した装置

(1)  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル測定

JOEL JNM-ECZ 500 型 高分解能核磁気共鳴装置

(2) FT-IR スペクトル測定

JASCO FT/IR-4100 フーリエ変換赤外分光光度計

NaCl 液膜法

KBr 錠剤法

(3) 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) 乾燥炉付グローブボックス装置

美和製作所 DBO-2LKP 型

アルゴン気流下、温度 20 °C、露点温度 -90 °C 以下に制御

# スペクトル集

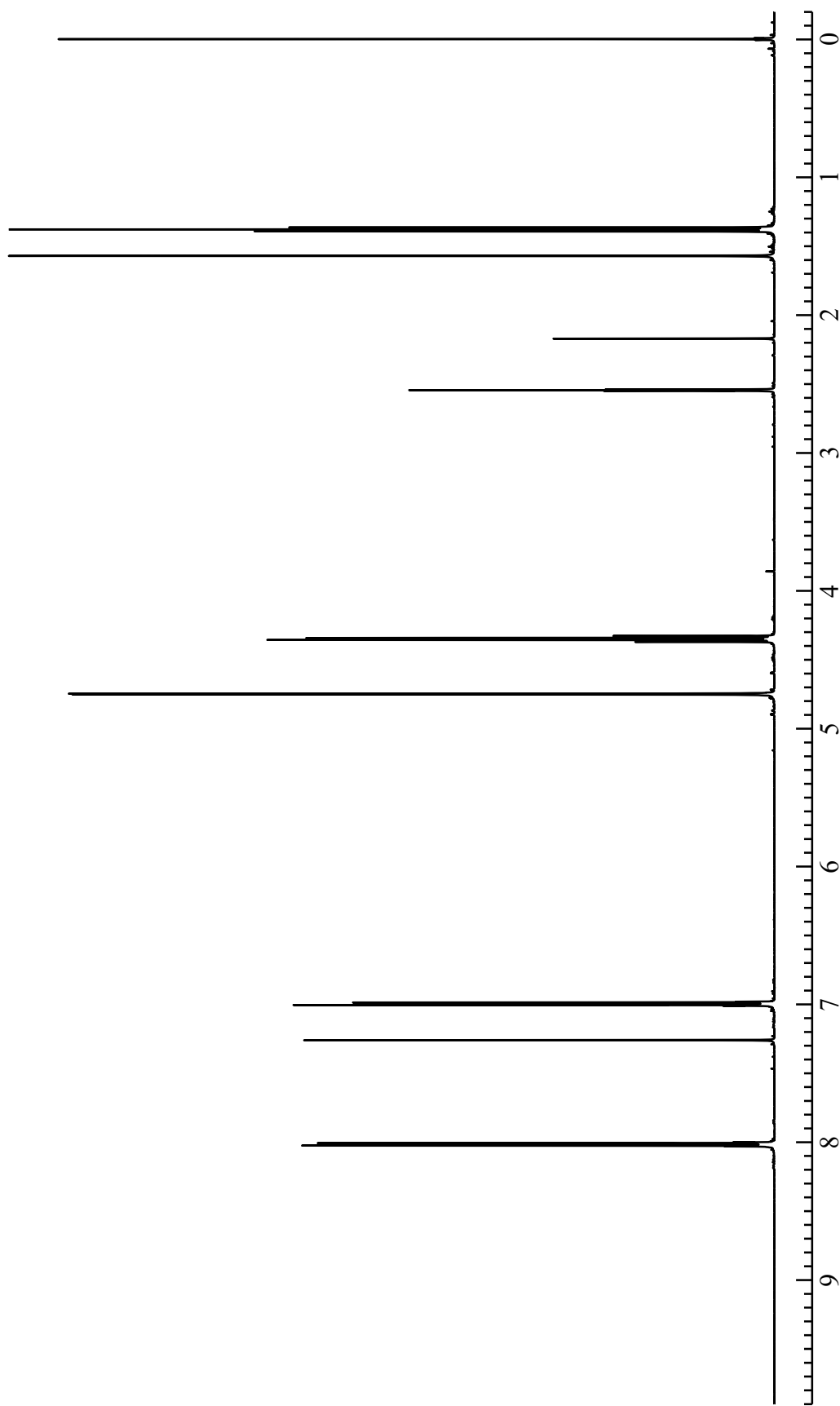


Fig. 1 <sup>1</sup>H NMR spectrum of Ethyl 4-(2-propyn-1-yloxy)benzoate (2)

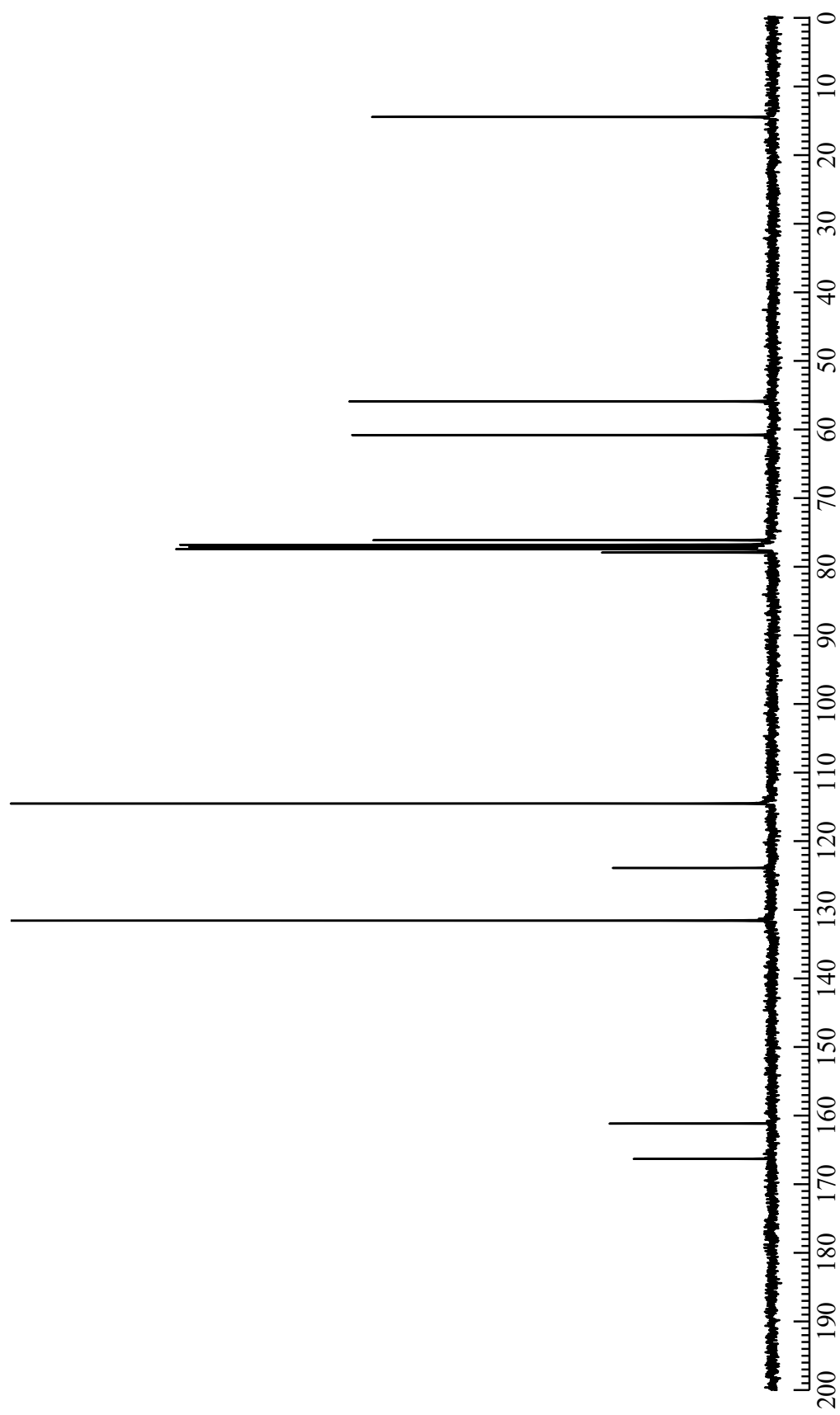


Fig. 2  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of Ethyl 4-(2-propyn-1-yloxy)benzoate (2)

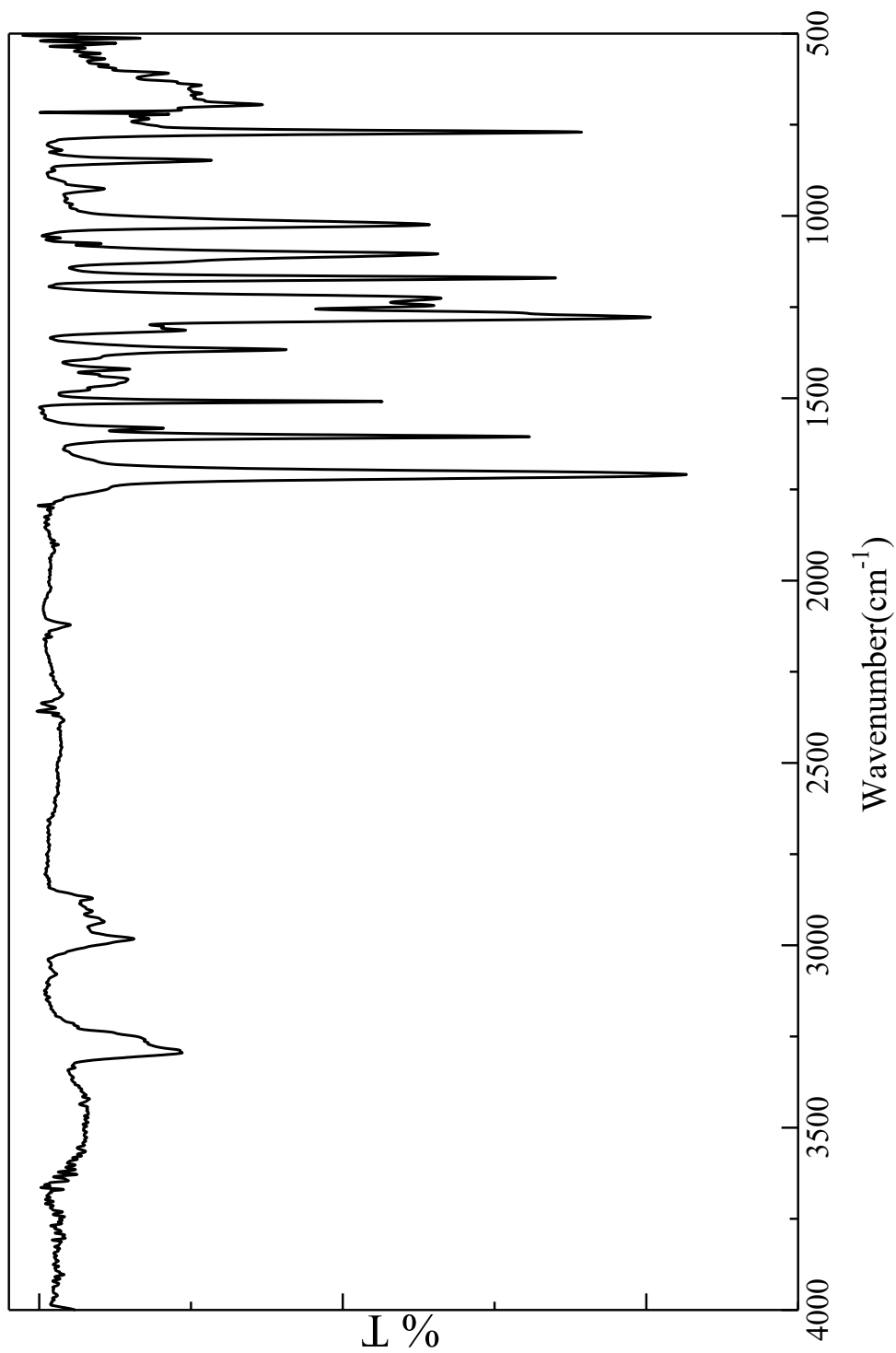
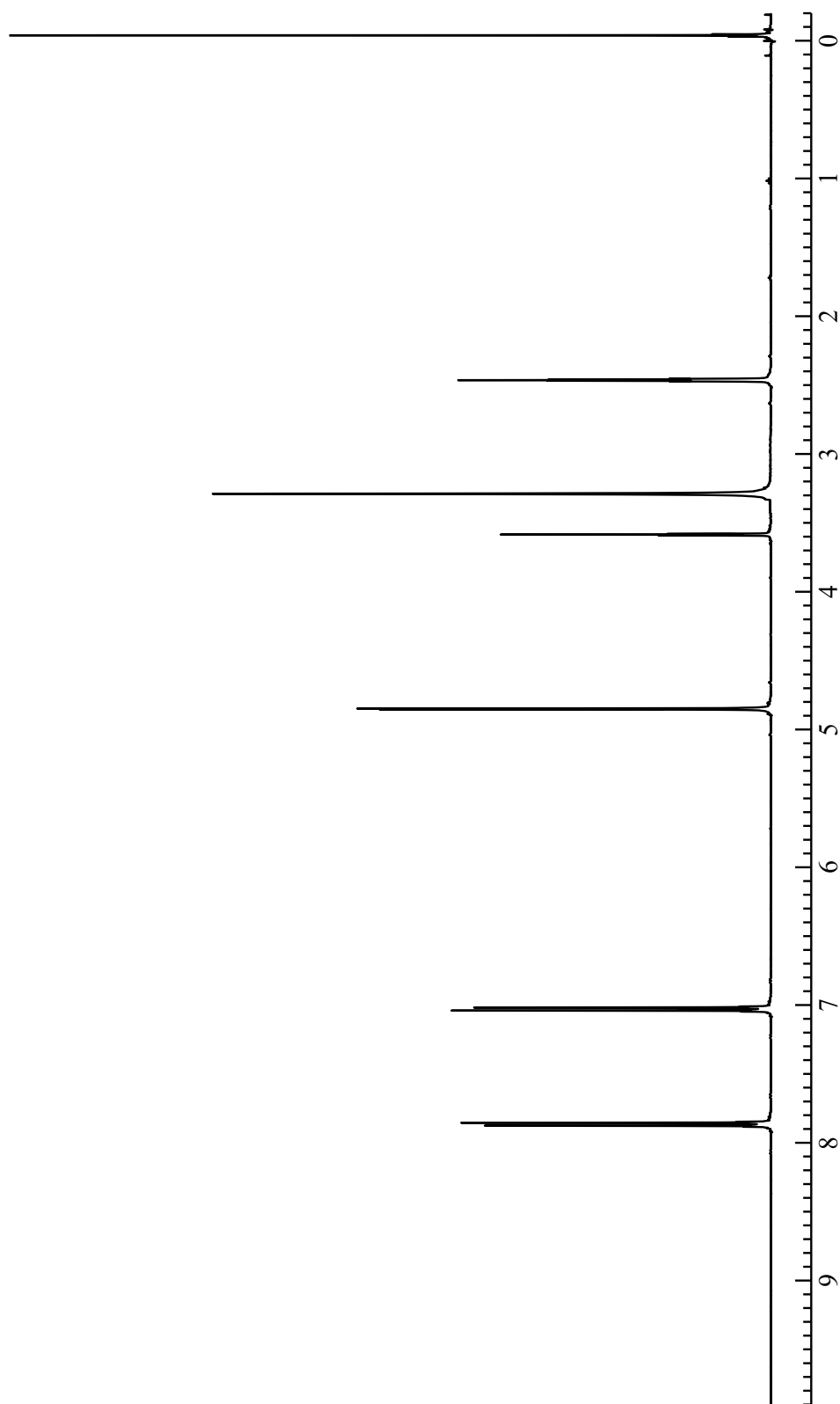


Fig. 3 FT-IR spectrum of Ethyl 4-(2-propyn-1-yloxy)benzoate (2)

Fig. 4  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 4-(2-(2-Propynyloxy)benzoic acid (3)



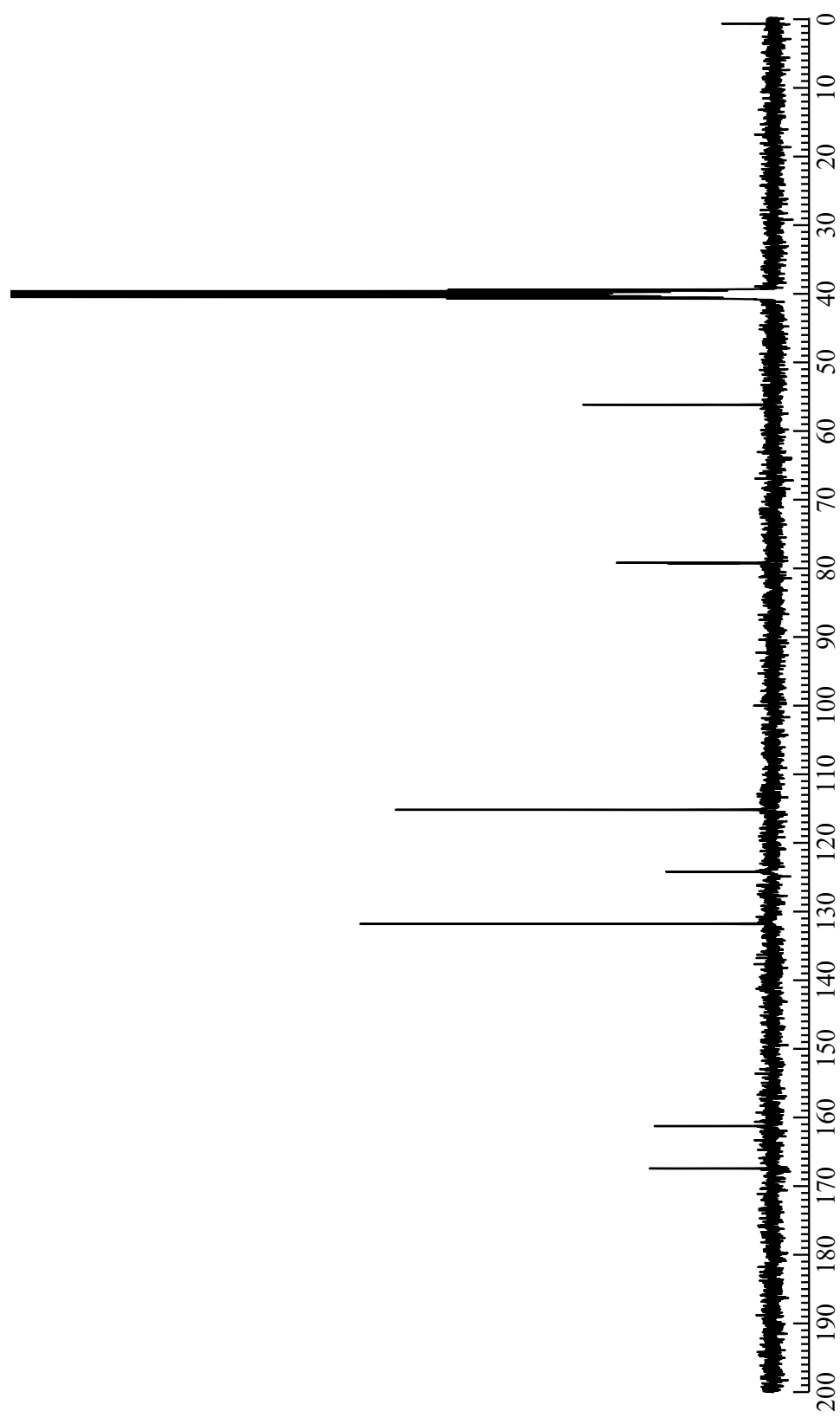


Fig. 5  $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 4-(2-Propynyloxy)benzoic acid (3)

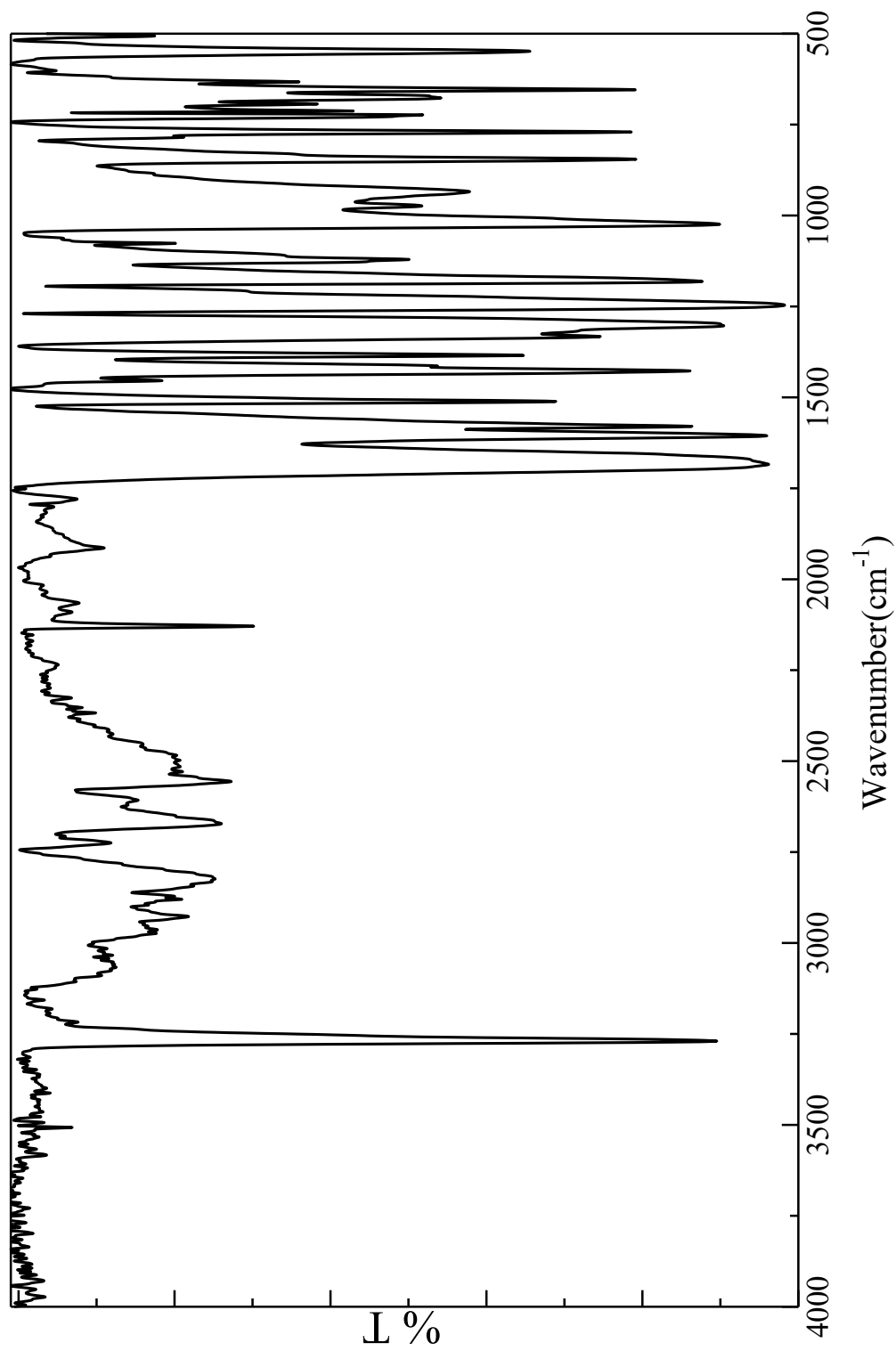
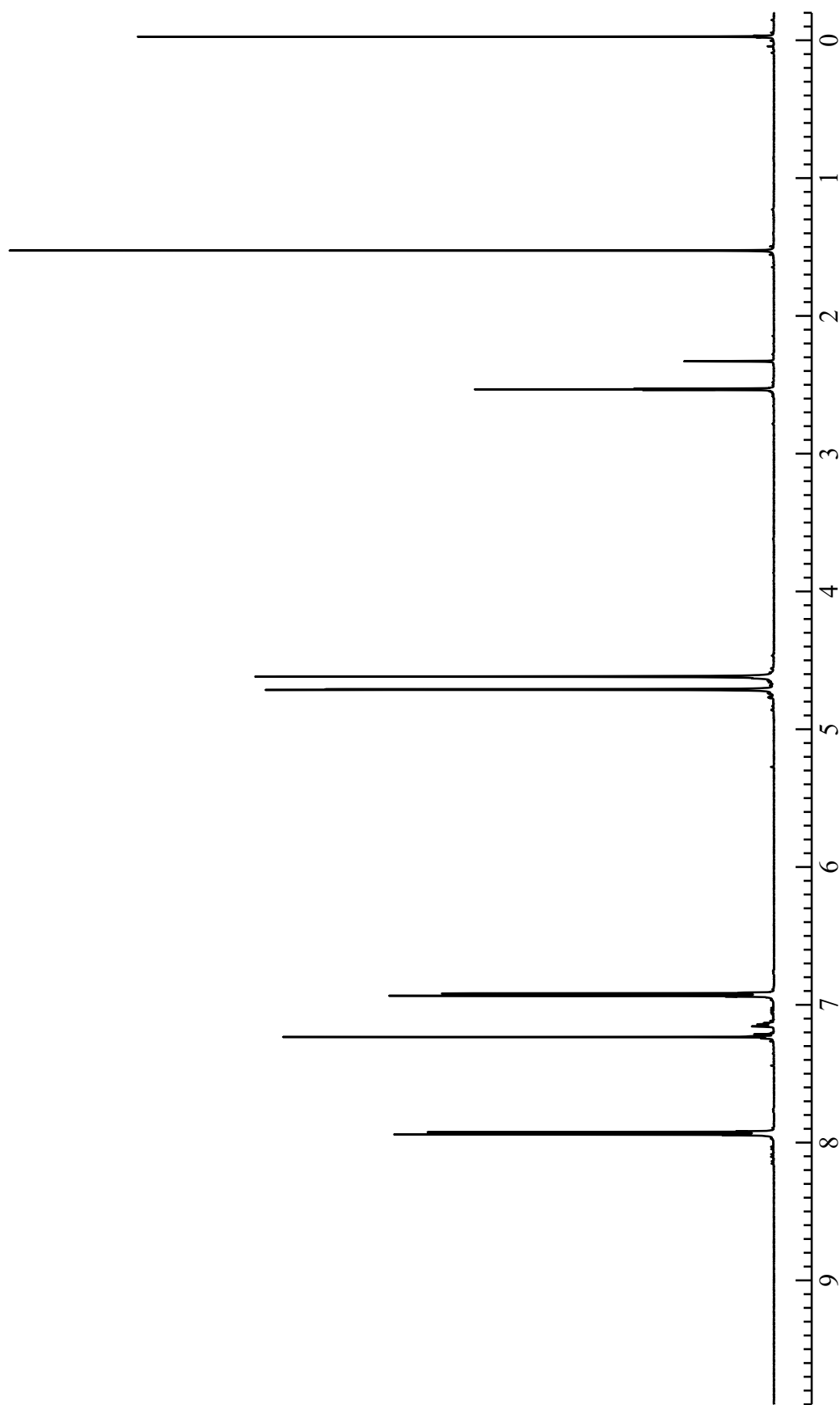
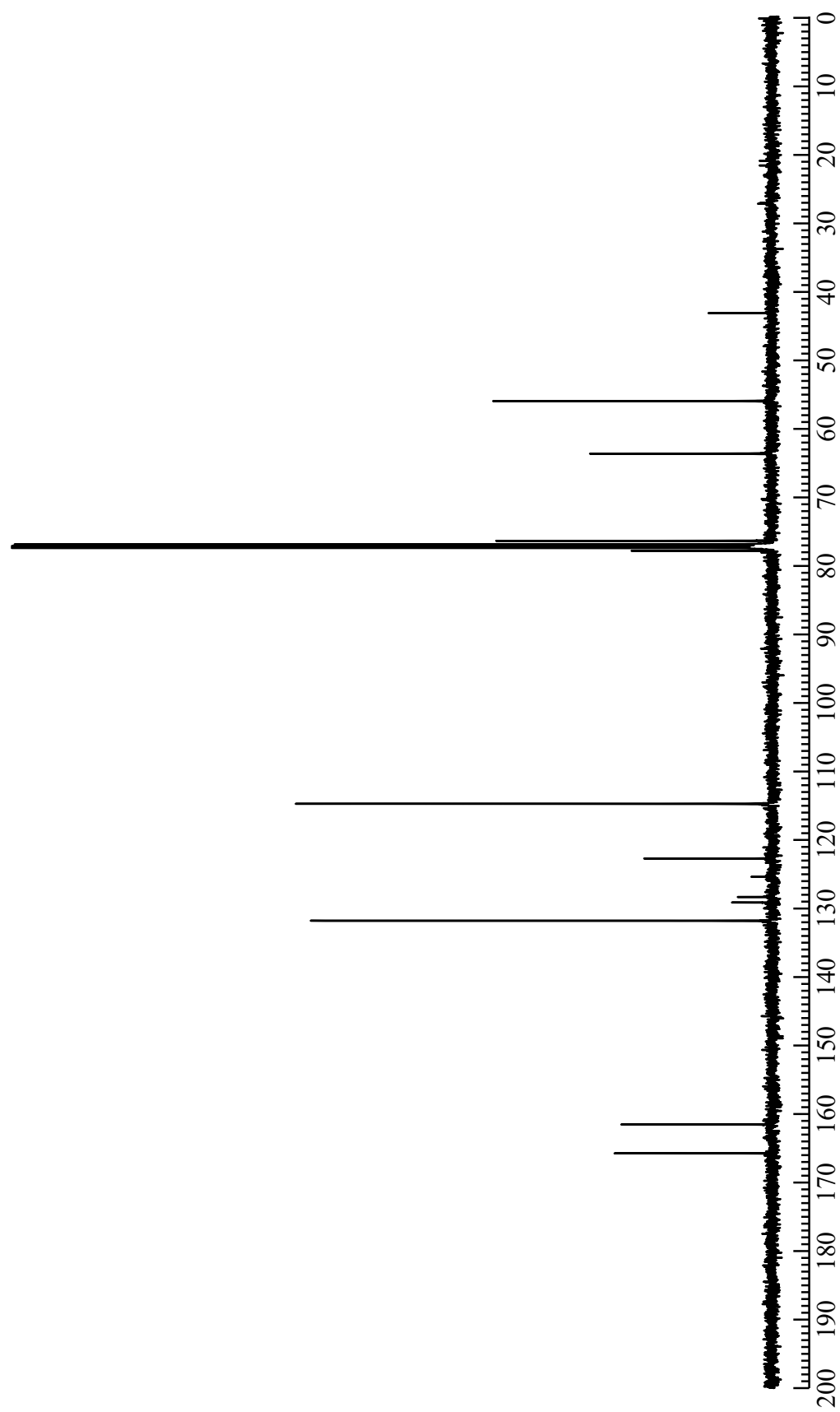


Fig. 6 FT-IR spectrum of 4-(2-Propynyloxy)benzoic acid (3)

Fig. 7  $^1\text{H}$  NMR spectrum of four-branched monomer (5)

Fig. 8  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of four-branched monomer (5)

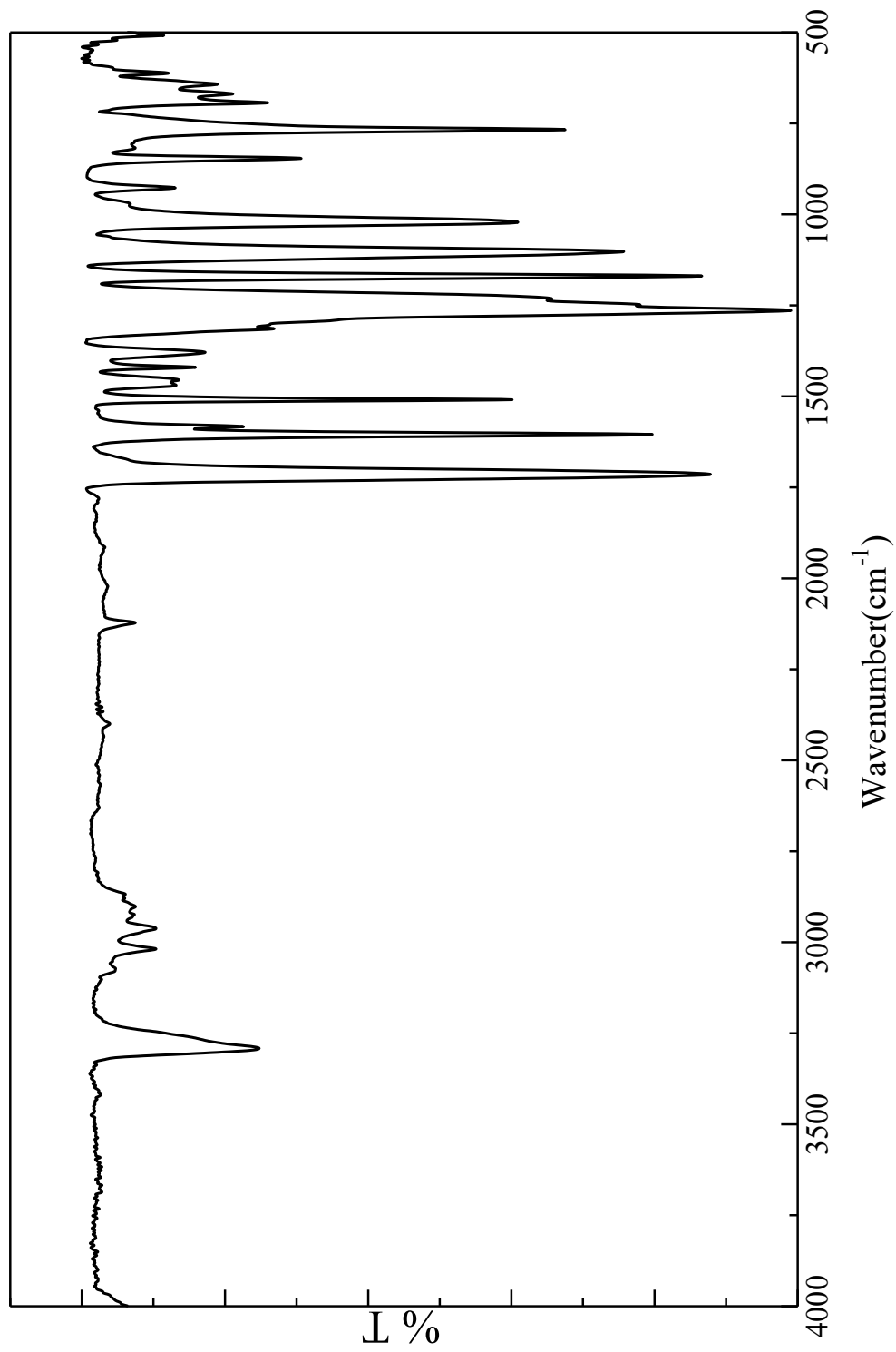


Fig. 9 FT-IR spectrum of four-branched monomer (5)

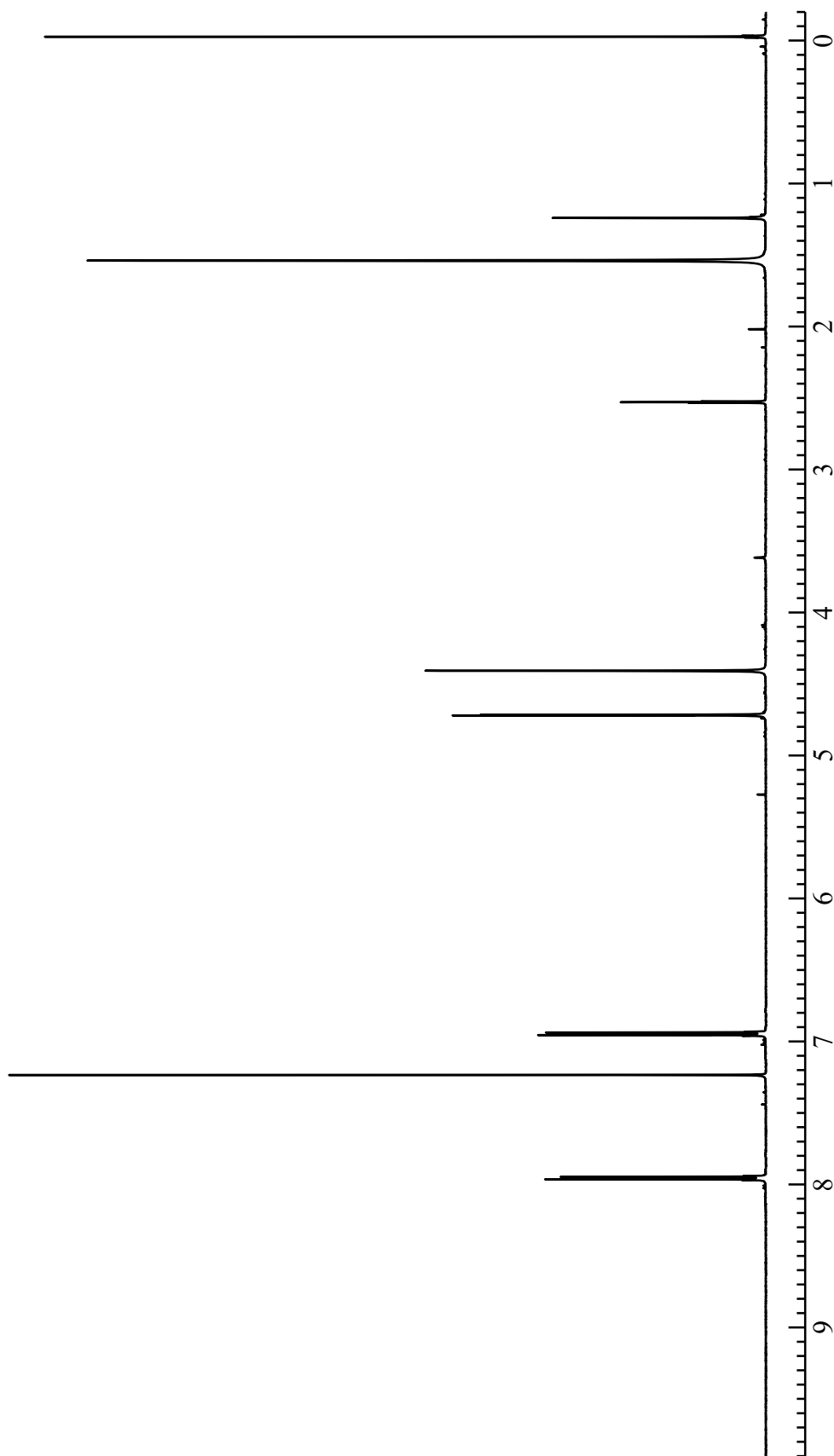
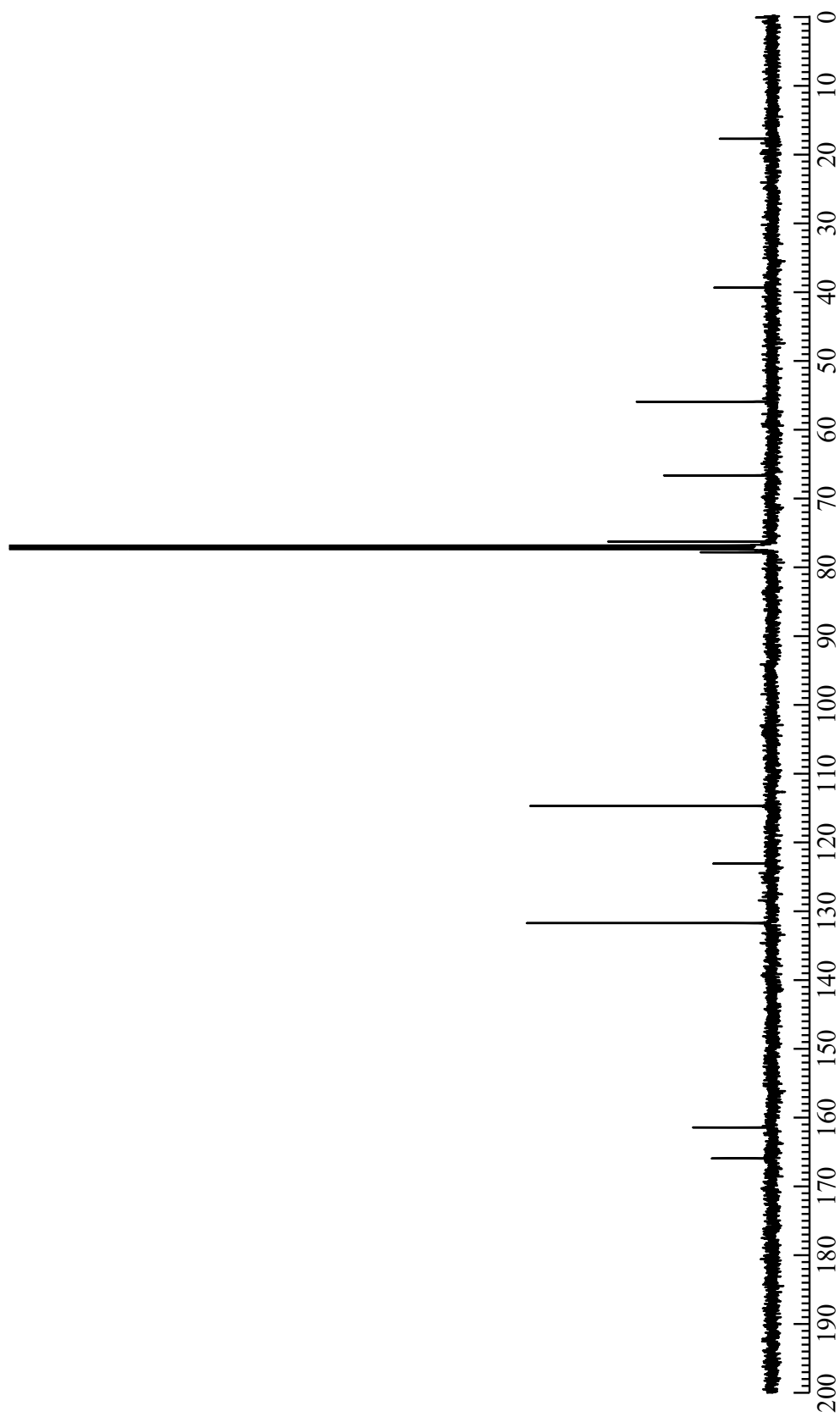


Fig. 10  $^1\text{H}$  NMR spectrum of tri-branched monomer (7)

Fig. 11  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of tri-branched monomer (7)

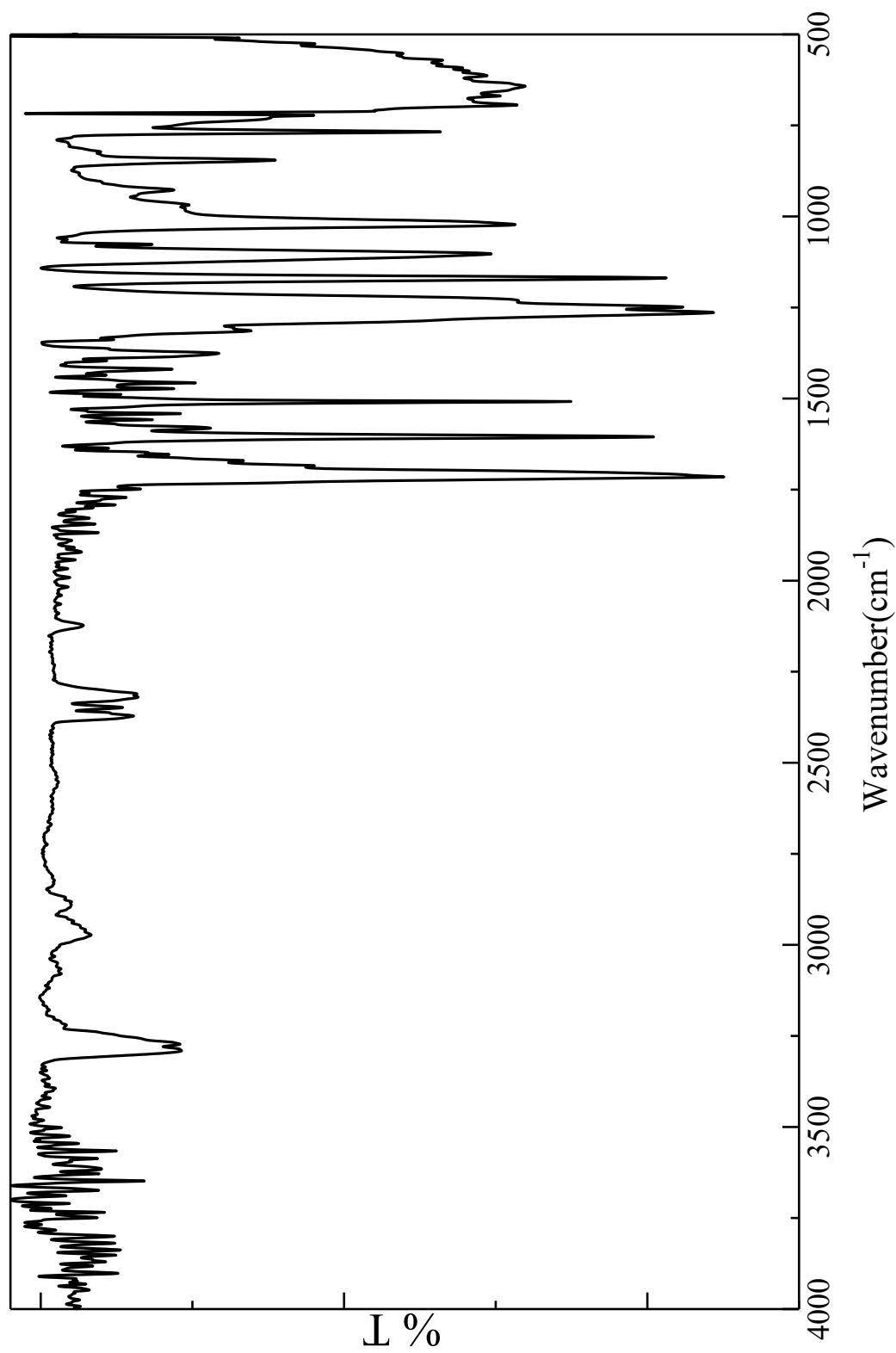


Fig. 12 FT-IR spectrum of tri-branched monomer (7)



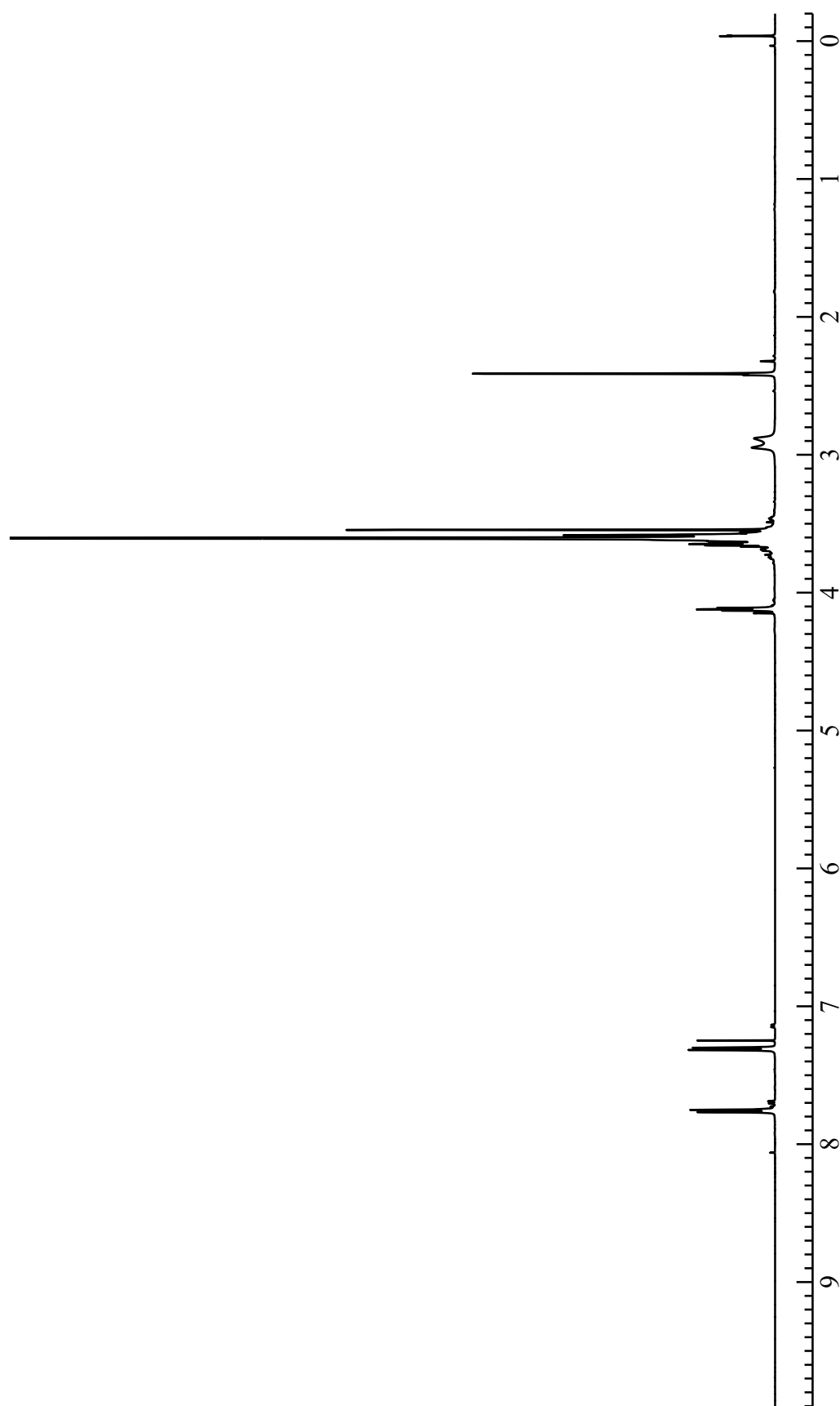


Fig. 13  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $\alpha, \omega$ -ditosyl polyethylene glycol (9)

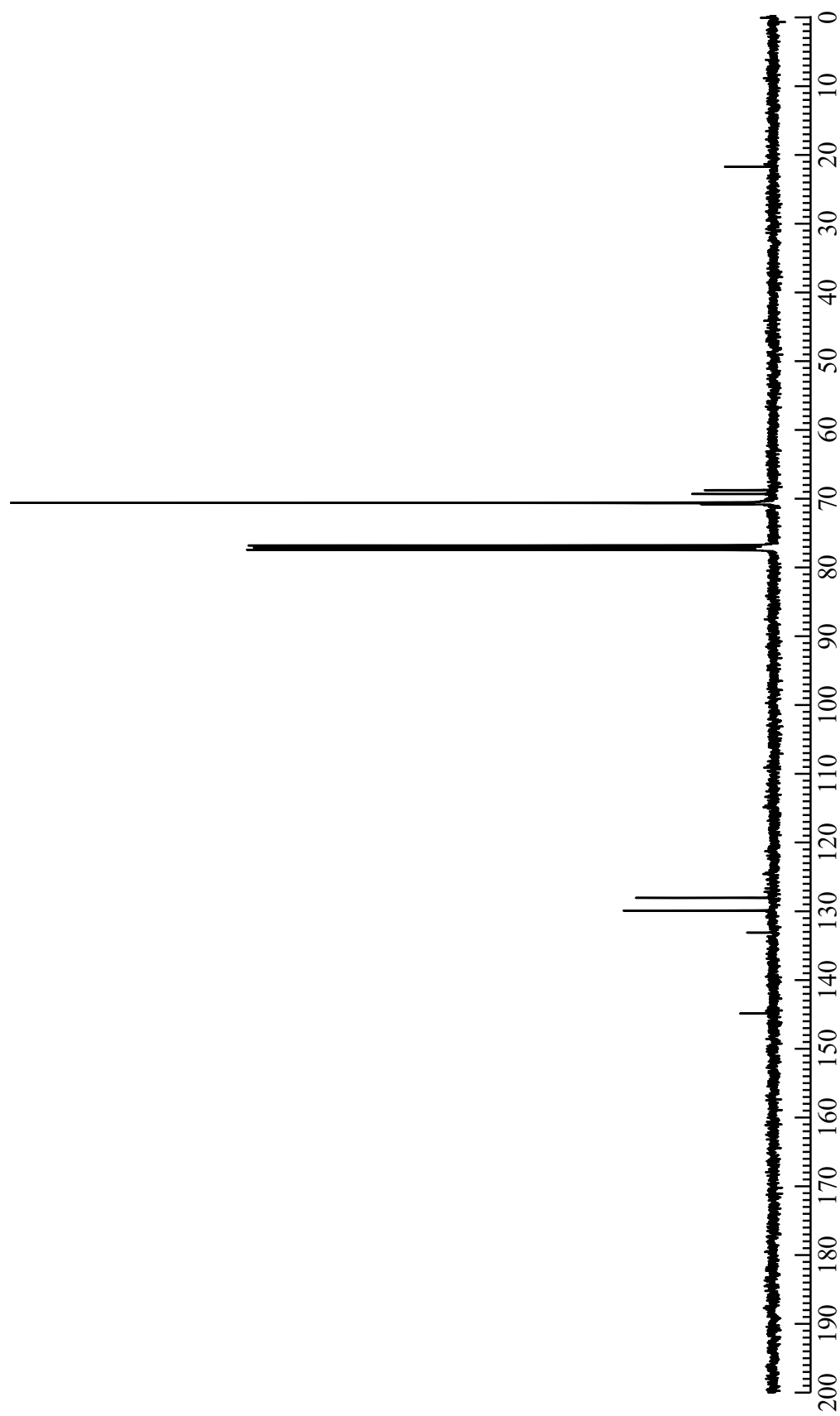


Fig. 14 <sup>13</sup>C NMR spectrum of  $\alpha, \omega$ -ditosyl polyethylene glycol (9)

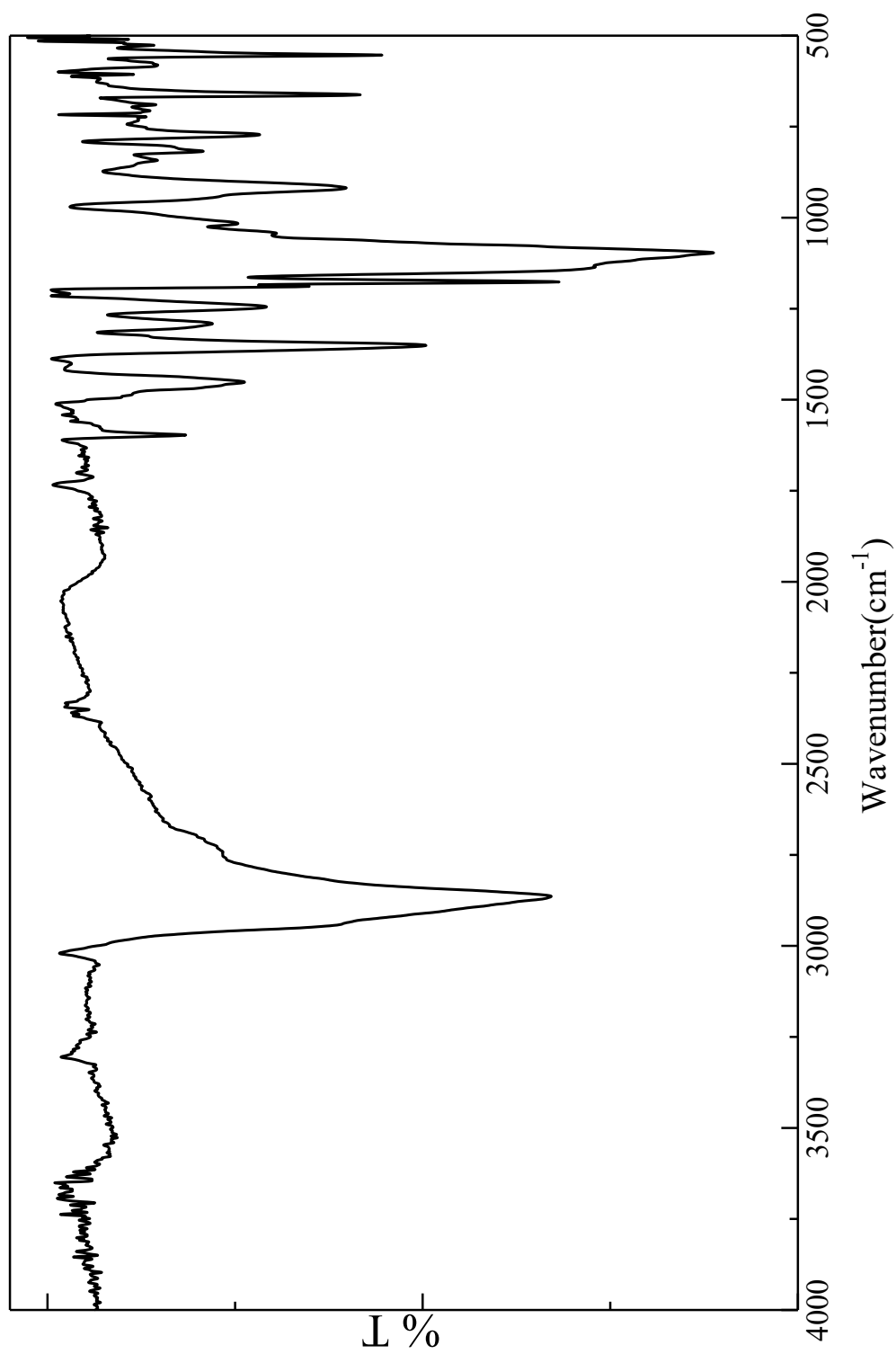
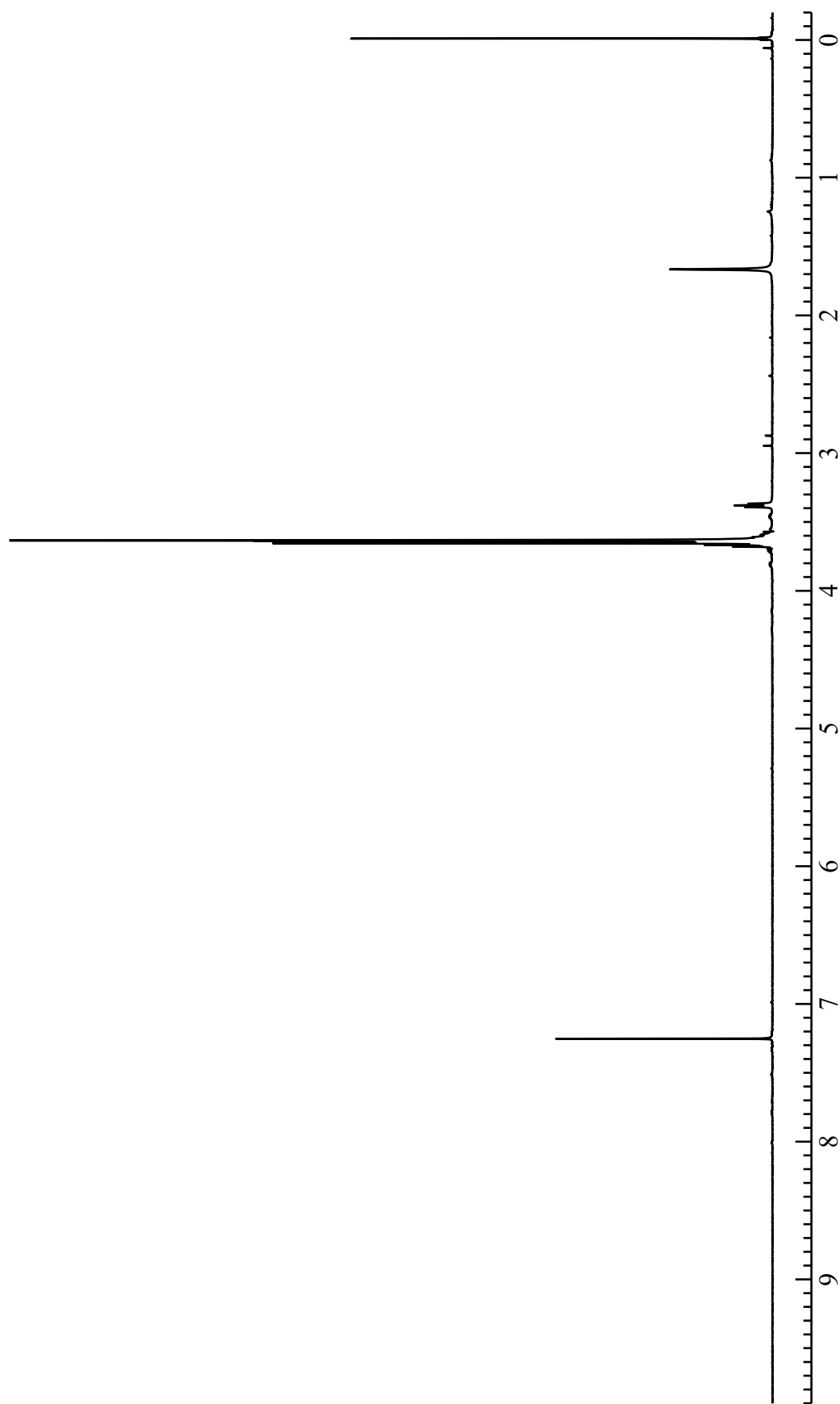


Fig. 15 FT-IR spectrum of  $\alpha, \omega$ -ditosyl polyethylene glycol (9)

Fig. 16  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $\alpha, \omega$ -diaziido polyethylene glycol (10)

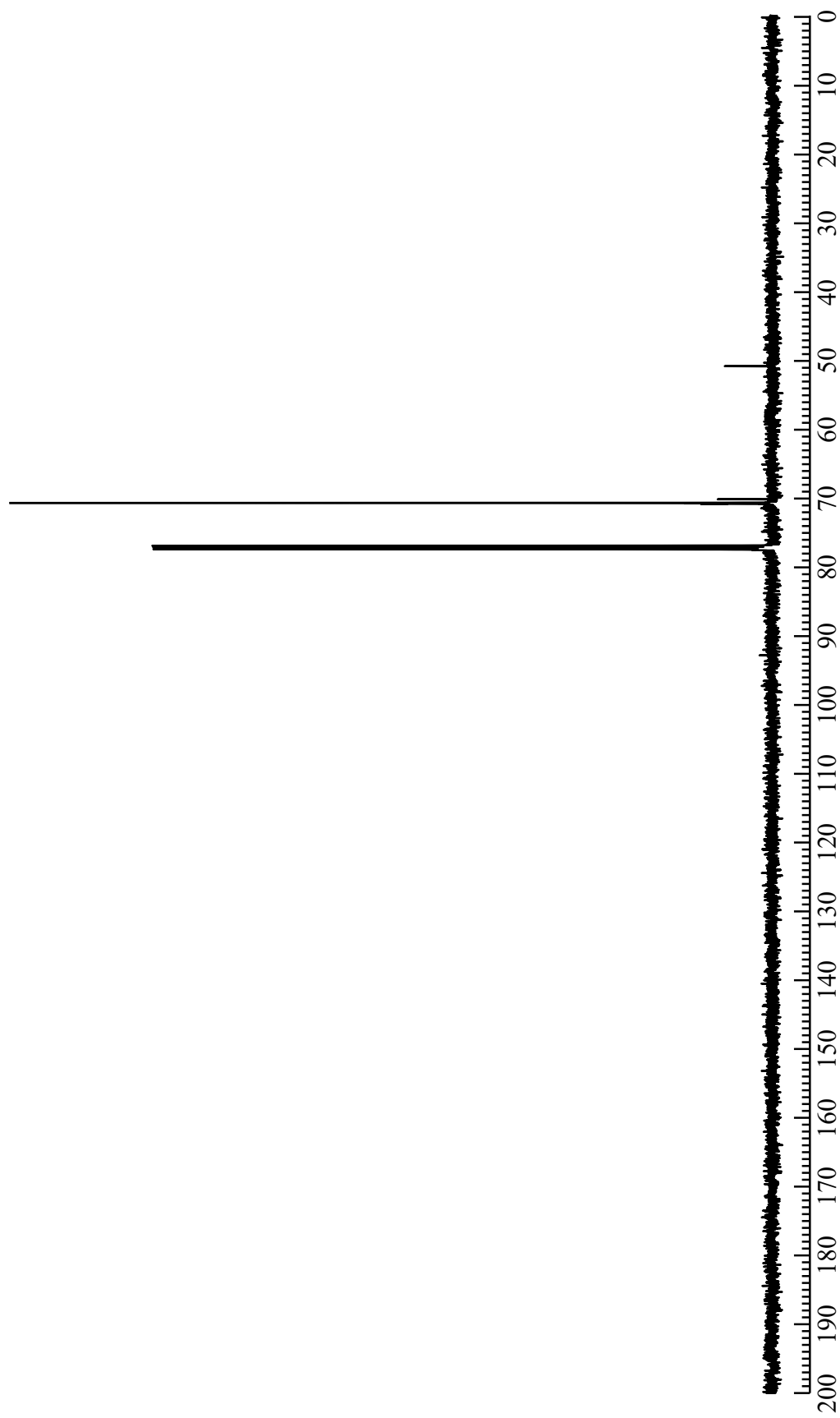


Fig. 17  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of  $\alpha$ ,  $\omega$ -diazo polyethylene glycol (**10**)

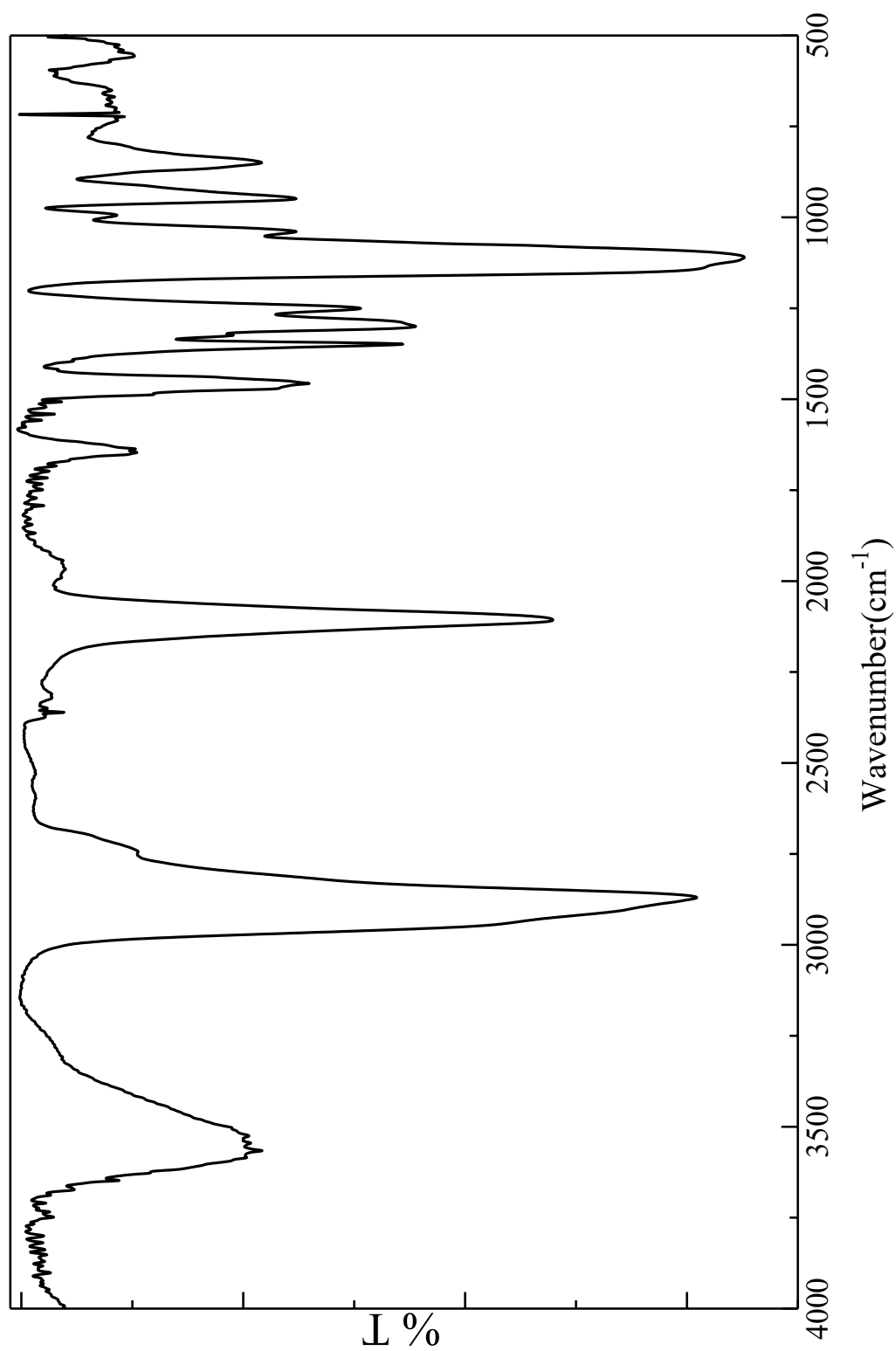


Fig. 18 FT-IR spectrum of  $\alpha, \omega$ -diazo polyethylene glycol (10)

## 第3章

### 結果と考察

### 3-1 Branched monomer の合成

#### 3-1-1 Ethyl 4-(2-propyn-1-yloxy)benzoate (2) の合成

Ethyl 4-(2-propyn-1-yloxy)benzoate (2) の合成は文献<sup>5)</sup>記載の方法に従い、Ethyl p-Hydroxybenzoate (1) の hydroxy 基と Propargyl Bromide の Bromo 基を反応させることで行った。

#### 3-1-2 Ethyl 4-(2-propyn-1-yloxy)benzoate (2) の構造確認

Ethyl 4-(2-propyn-1-yloxy)benzoate (2) の構造は<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR、IR スペクトルにより確認した。以下に<sup>1</sup>H NMR スペクトルを示す。

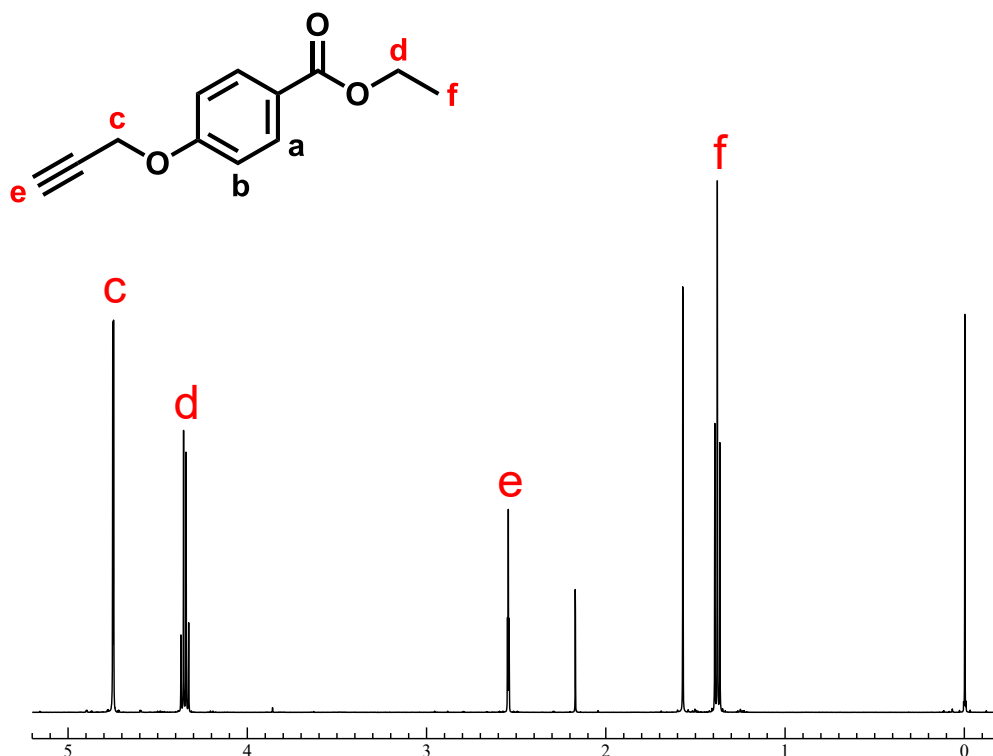


Fig.19 <sup>1</sup>H NMR spectrum of Ethyl 4-(2-propyn-1-yloxy)benzoate (2)

反応終了後、新たに propargyl 基に由来するピーク (c, e) が出現したことから、反応の進行を確認した。



### 3-1-3 4-(2-Propynyloxy)benzoic acid (3) の合成

4-(2-Propynyloxy)benzoic acid (3) の合成は文献<sup>5)</sup>記載の方法に従い、Ethyl 4-(2-propynyloxy)benzoate (2) の ethyl 基を加水分解することで行った。

### 3-1-4 4-(2-Propynyloxy)benzoic acid (3) の構造確認

4-(2-Propynyloxy)benzoic acid (3) の構造は<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR、IR スペクトルにより確認した。以下に<sup>1</sup>H NMR スペクトルを示す。

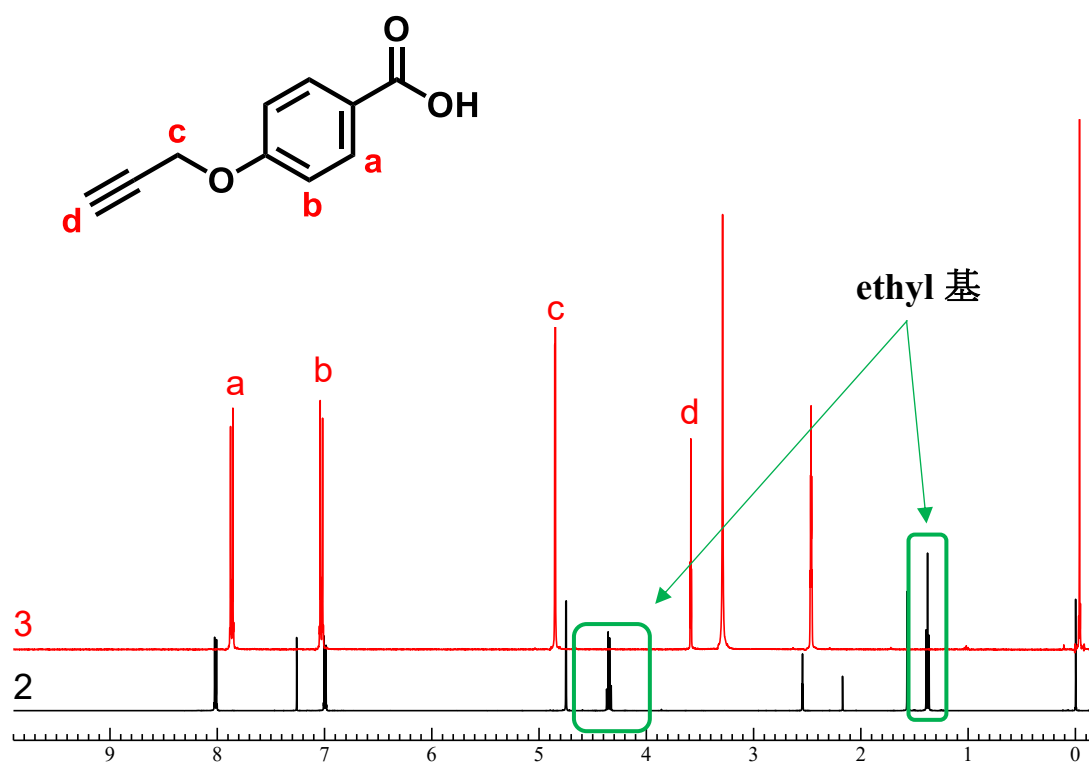


Fig.20 <sup>1</sup>H NMR spectrum of 4-(2-Propynyloxy)benzoic acid (3)

反応終了後、ethyl 基に由来するピークが消失したことから、反応の進行を確認した。

### 3-1-5 4分岐モノマー (5) の合成

4分岐モノマー (5) の合成は、4-(2-Propynyloxy)benzoic acid (3) の carboxyl 基と pentaerythritol (4) の hydroxy 基の脱水縮合を用いることで行った。

### 3-1-6 4分岐モノマー (5) の構造確認

4分岐モノマー (5) の構造は  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR、IR スペクトルにより確認した。以下に  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示す。

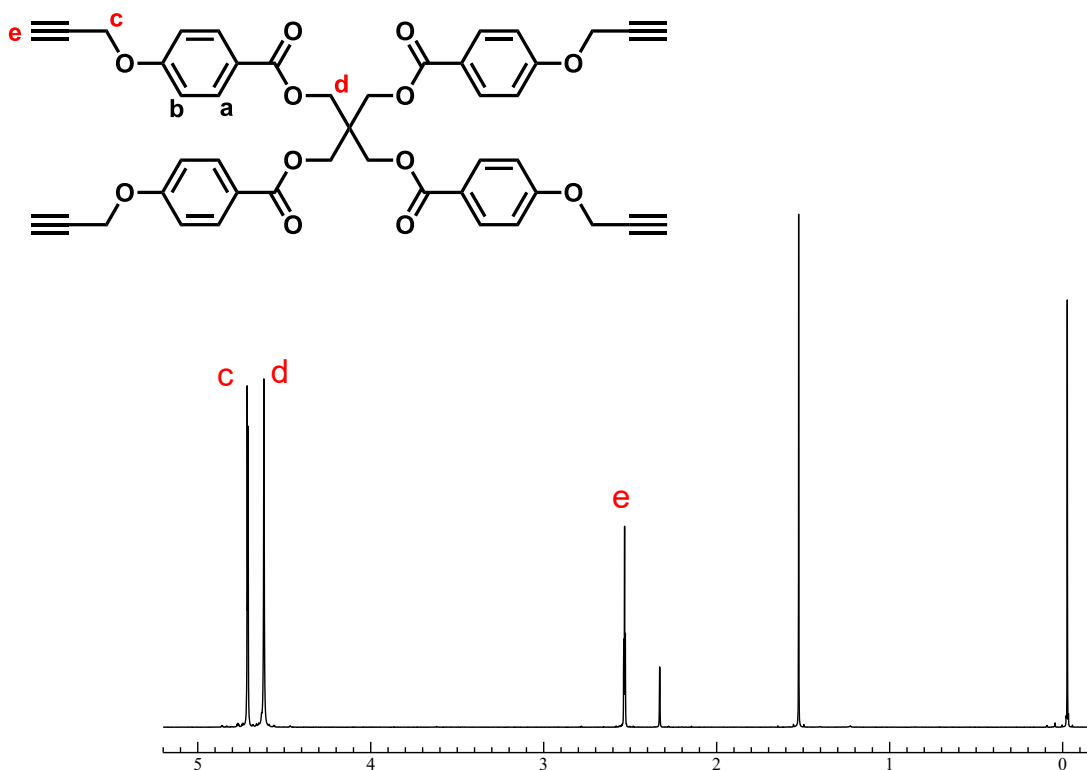


Fig.21  $^1\text{H}$  NMR spectrum of four-branched monomer (5)

反応終了後、新たに pentaerythritol に由来するピーク (d) が出現したことから、反応の進行を確認した。

### 3-1-7 3分岐モノマー (7) の合成

3分岐モノマー (7) の合成は、4-(2-Propynyloxy)benzoic acid (3) の carboxyl 基と Trimethylolethane (6) の hydroxy 基の脱水縮合を用いることで行った。

### 3-1-8 3分岐モノマー (7) の構造確認

3分岐モノマー (7) の構造は  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR、IR スペクトルにより確認した。以下に  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示す。

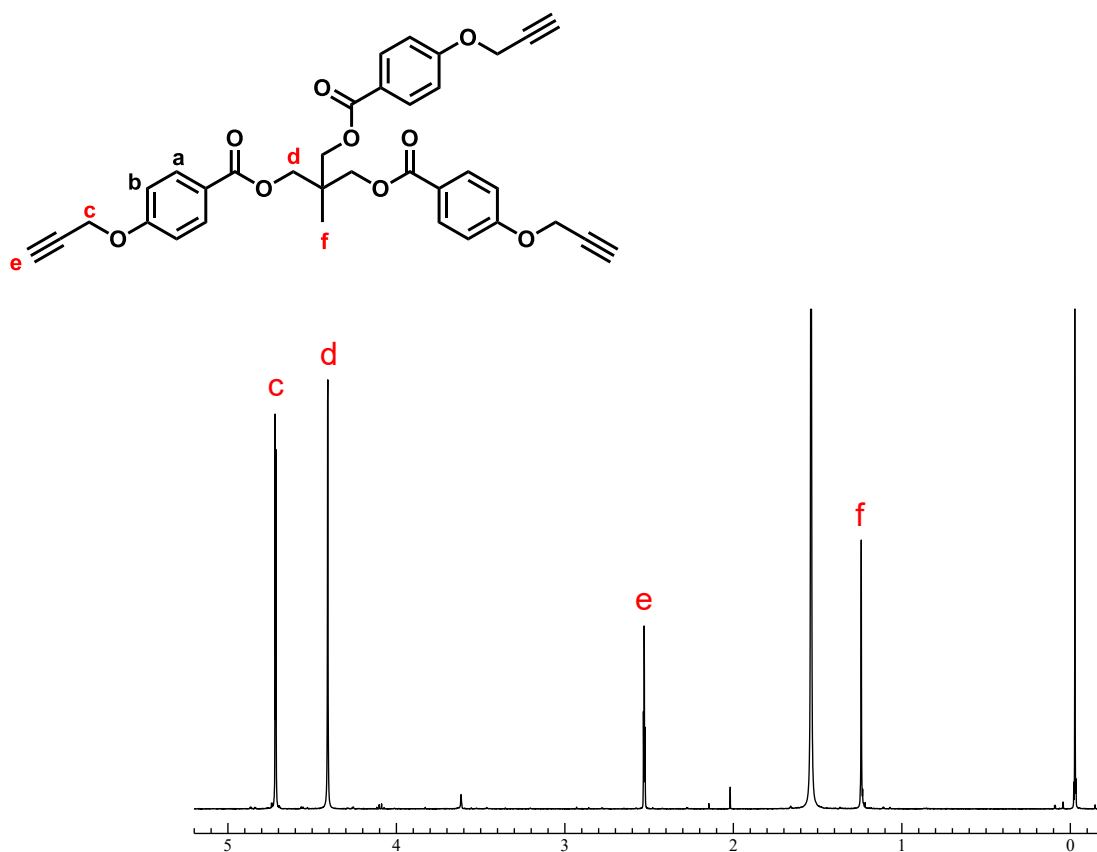


Fig.22  $^1\text{H}$  NMR spectrum of tri-branched monomer (7)

反応終了後、新たに Trimethylolethane に由来するピーク (d, f) が出現したことから、反応の進行を確認した。

### 3-2 $\alpha, \omega$ -diazido polyethylene glycol (10) の合成

#### 3-2-1 $\alpha, \omega$ -ditosyl polyethylene glycol (9) の合成

$\alpha, \omega$ -ditosyl poly(ethylene glycol) (9) の合成は文献<sup>6)</sup>記載の方法に従い、polyethylene glycol (8) (MW = 1,000) の両末端に Tosyl 基を導入することで行った。

#### 3-2-2 $\alpha, \omega$ -ditosyl poly(ethylene glycol) (9) の構造確認

$\alpha, \omega$ -ditosyl polyethylene glycol (9) の構造は  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR、IR スペクトルにより確認した。以下に  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示す。

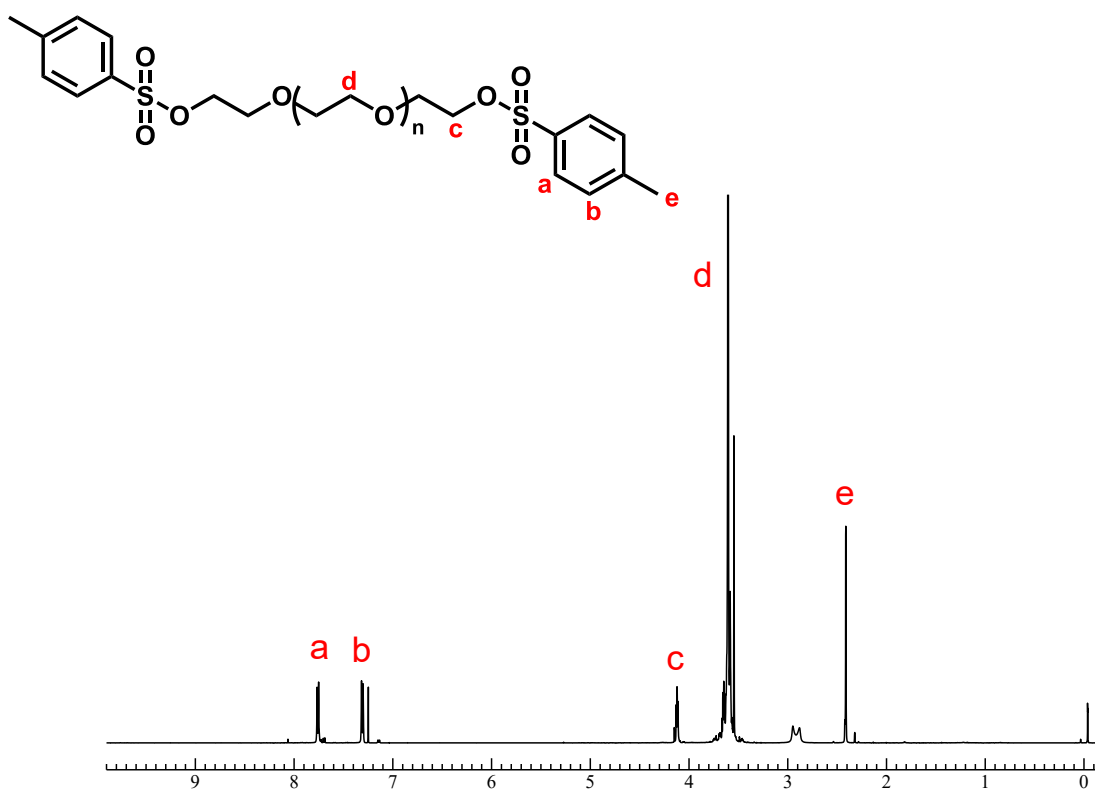


Fig.23  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $\alpha, \omega$ -ditosyl polyethylene glycol (9)

反応終了後、新たに Tosyl 基に由来するピーク (a, b, e) が出現したことから、反応の進行を確認した。

### 3-2-3 $\alpha, \omega$ -diazido polyethylene glycol (**10**) の合成

$\alpha, \omega$ -diazido polyethylene glycol (**10**) の合成は文献<sup>7)</sup>記載の方法に従い、 $\alpha, \omega$ -ditosyl polyethylene glycol (**9**) (MW = 1,000) の両末端に azido 基を導入することで行った。

### 3-2-4 $\alpha, \omega$ -diazido polyethylene glycol (**10**) の構造確認

$\alpha, \omega$ -diazido polyethylene glycol (**10**) の構造は  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR、IR スペクトルにより確認した。以下に  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示す。

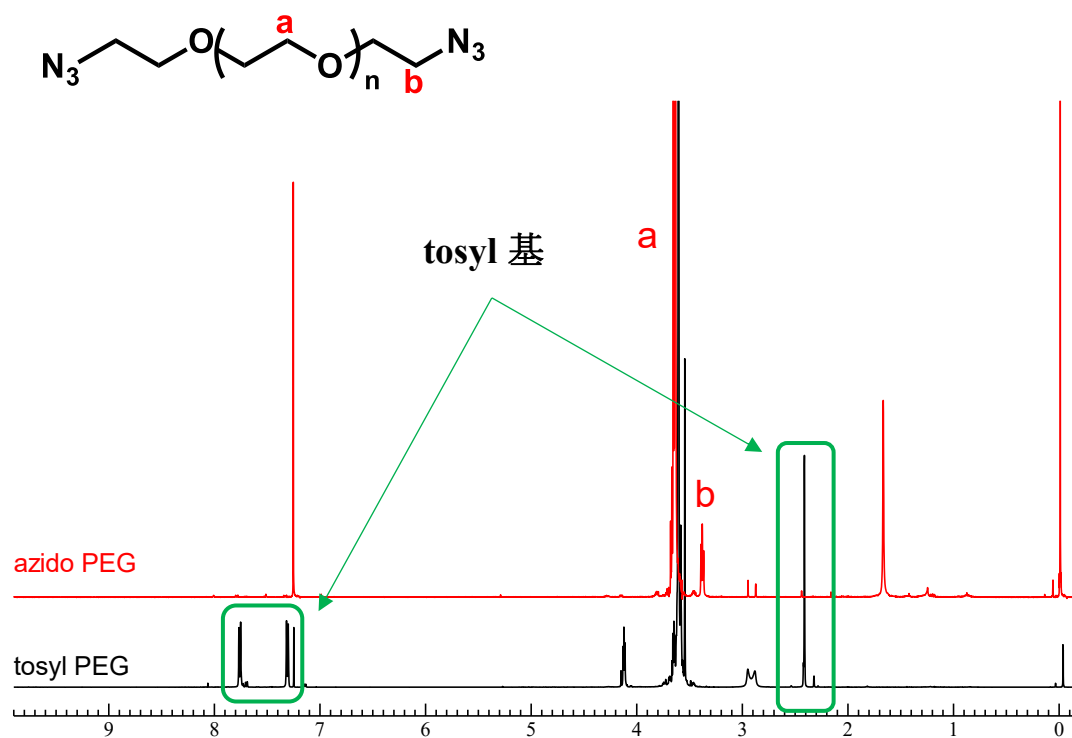


Fig.24  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $\alpha, \omega$ -diazido polyethylene glycol (**10**)

反応終了後、tosyl 基に由来するピークが消失したことから、反応の進行を確認した。

### 3-3 alkyne-azide クリック反応を用いた多分岐型ゲルの特性

#### 3-3-1 4分岐型ゲルの調製

4分岐モノマー (**5**) と  $\alpha, \omega$ -diazido polyethylene glycol (**10**) (MW = 1,000) を熱的クリック反応させることで、4分岐型ゲルを調製した。反応後、蒸留水 50 mL に一晩つけ、ゲル化の有無を確認した。比較のために、分子量が 2,000、3,000 の  $\alpha, \omega$ -diazido polyethylene glycol を用いて実験を行った。以下に結果を示す。

Table 1 : alkyne-azide クリック反応を用いた 4分岐型ゲルの調製

Run	<b>5</b> , mg (mmol)	<b>10</b> , g (mmol) (MW = 1,000)	Gel Yield, %	Swelling Ratio in H <sub>2</sub> O (%)
1	77 (0.10)	0.21 (0.20) (MW = 1,000)	38	240
2	77 (0.10)	0.41 (0.20) (MW = 2,000)	0	n.d.
3	77 (0.10)	0.61 (0.20) (MW = 3,000)	0	n.d.

Temp. = 120 °C; Time = 24h

分子量 1,000 の両末端アジド化 PEG を用いた場合、黄色透明なゲルが得られたが、PEG 鎖長を 2,000、3,000 と長くするとゲル化が進行しなかった。これは両末端アジド化 PEG の鎖長が長くなると、クリック反応するための末端濃度が低下し、反応が進行しにくくなったためだと考えられる。

### 3-3-2 3分岐型ゲルの調製

3分岐モノマー (7) と  $\alpha, \omega$ -diazido polyethylene glycol (10) (MW = 1,000) を熱的クリック反応させることで、4分岐型ゲルを調製した。反応後、蒸留水 50mL に一晩つけ、ゲル化の有無を確認した。比較のために、分子量が 2,000、3,000 の  $\alpha, \omega$ -diazido polyethylene glycol でも実験を行った。以下に結果を示す。

Table 2 : alkyne-azide クリック反応を用いた 3分岐型ゲルの調製

Run	7, mg (mmol)	10, g (mmol)	Gel Yield, %	Swelling Ratio in H <sub>2</sub> O (%)
1	59 (0.10)	0.16 (0.15) (MW = 1,000)	27	260
2	59 (0.10)	0.31 (0.15) (MW = 2,000)	0	n.d.
3	59 (0.10)	0.46 (0.15) (MW = 3,000)	0	n.d.

Temp. = 120 °C; Time = 24h

4分岐モノマーを用いたときと同様、分子量 1,000 の両末端アジド化 PEG を用いた場合、黄色透明なゲルが得られたが、PEG 鎖長を 2,000、3,000 と長くするとゲル化が進行しなかった。また、4分岐型ゲルに比べ、3分岐型ゲルは膨潤度が高い値をとった。これにより、3分岐型ゲルが4分岐型ゲルよりも架橋密度が低く、伸長性が高いことが確認された。

### 3-3-3 DSC 測定

得られた 4 分岐型、3 分岐型ゲルのガラス転移温度 ( $T_g$ )、結晶化温度 ( $T_c$ )、融点 ( $T_m$ ) を調査するため、 $-100\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$  の温度範囲で DSC 測定を行った。

Table 3 : 多分岐型ゲルの  $T_g$ ,  $T_c$ ,  $T_m$

試料	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )
4 分岐型	-34.5	n.d.	n.d.
3 分岐型	-34.6	n.d.	n.d.

直鎖状の PEO は  $40^\circ\text{C}$  付近に結晶化温度、 $60^\circ\text{C}$  付近に融点が存在するが、熱的クリック反応により得られたゲルは、結晶化に由来する発熱ピーク、融点に由来する吸熱ピークともに示さないことがわかった。これは架橋構造の形成によりポリマー鎖の末端を固定することで、ポリマー鎖の凝集が抑制されたと考えられる。以上の結果から、完全にアモルファスなネットワーク構造を形成することができた。



<DSC 測定データ>

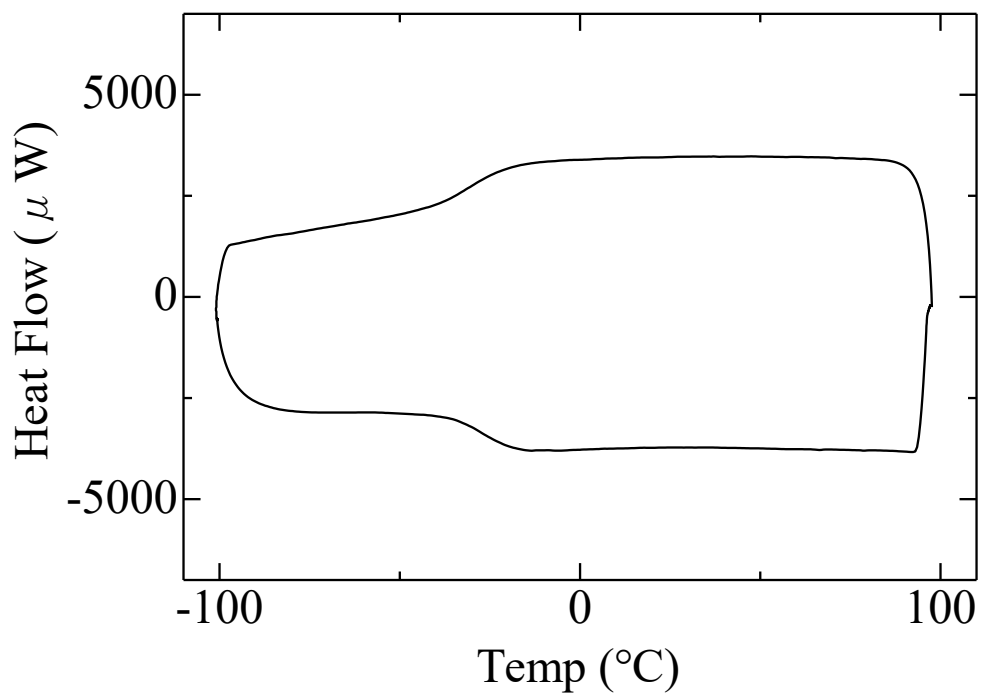


Fig. 25 DSC curve of four-branched gel

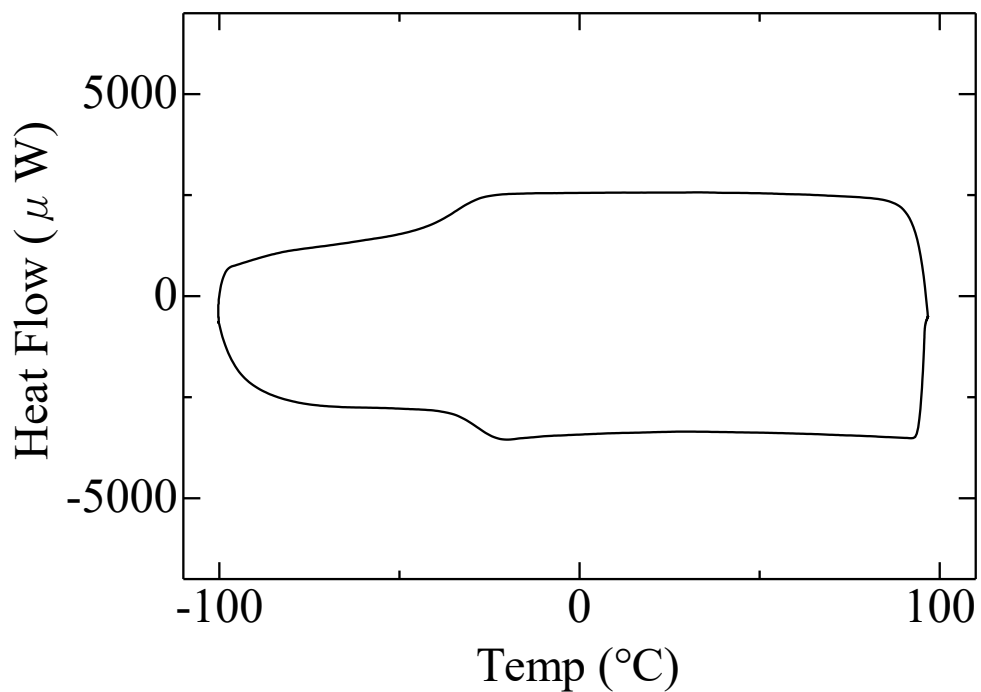


Fig. 26 DSC curve of tri-branched gel

### 3-4 直鎖状 PEO 鎖を導入した s-IPN 型ポリマーの特性

#### 3-4-1 s-IPN 型ポリマーの調製

4 分岐モノマー (**5**) もしくは、3 分岐モノマー (**7**) と  $\alpha, \omega$ -diazido polyethylene glycol (**10**) (MW = 1,000) を直鎖状 PEO 鎖の存在下で熱的クリック反応させることで、s-IPN 型ポリマーを得た。架橋密度や PEO 鎖長、PEO 含有量の違いから生じる、s-IPN 型ポリマーへの影響を調査するため、Table 4 に示した 10 種類の s-IPN 型ポリマーを調製した。以下に結果を示す。

Table 4 : alkyne-azide クリック反応を用いた s-IPN 型ポリマーの調製

Run	monomer, mg (mmol)	<b>10</b> , g (mmol)	PEO, g (MW)	monomer + <b>10</b> : PEO, wt%
1	<b>5</b> , 120 (0.15)	0.32 (0.30)	0.18 (100,000)	70 : 30
2	<b>7</b> , 120 (0.20)	0.32 (0.30)	0.19 (100,000)	70 : 30
3	<b>5</b> , 77 (0.10)	0.21 (0.20)	0.29 (100,000)	50 : 50
4	<b>5</b> , 54 (0.070)	0.15 (0.14)	0.47 (100,000)	30 : 70
5	<b>5</b> , 120 (0.15)	0.32 (0.30)	0.18 (20,000)	70 : 30
6	<b>5</b> , 77 (0.10)	0.21 (0.20)	0.29 (20,000)	50 : 50
7	<b>5</b> , 54 (0.070)	0.15 (0.14)	0.47 (20,000)	30 : 70
8	<b>5</b> , 120 (0.15)	0.32 (0.30)	0.18 (6,000)	70 : 30
9	<b>5</b> , 77 (0.10)	0.21 (0.20)	0.29 (6,000)	50 : 50
10	<b>5</b> , 54 (0.070)	0.15 (0.14)	0.47 (6,000)	30 : 70

Temp. = 120 °C; Time = 24h; CH<sub>3</sub>CN = 2 mL

Table 5 : 調製した s-IPN 型ポリマーの性状

Run	性状
1	白濁で淡黄色の少し柔らかい固体
2	白濁で淡黄色の少し柔らかい固体
3	白濁で淡黄色の硬く脆い固体
4	白濁で淡黄色の硬く脆い固体
5	白濁で淡黄色の柔らかい固体
6	白濁で淡黄色の少し柔らかい固体
7	白濁で淡黄色の少し柔らかい固体
8	白濁で淡黄色の柔らかい固体
9	白濁で淡黄色の少し柔らかい固体
10	白濁で淡黄色の少し柔らかい固体

Run 1, 2, 5~10 では柔軟性に多少の違いはあるが、柔らかい固体が得られた。しかし、PEO の分子量が 10 万で含有量を増加させた Run 3, 4 では、硬く脆い固体が得られたので、今後の測定では用いなかった。

### 3-4-2 DSC 測定

#### 3-4-2-1 架橋密度の影響

得られた s-IPN 型ポリマー (Table 5 : Run 1, 2) のガラス転移温度 ( $T_g$ )、結晶化温度 ( $T_c$ )、融点 ( $T_m$ ) を調査するため、 $-100\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$  の温度範囲で DSC 測定を行った。また、比較のために直鎖状 PEO 鎖 (MW = 100,000) の DSC 測定も行った。

Table 6 : s-IPN 型ポリマーの  $T_g$ ,  $T_c$ ,  $T_m$

試料	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )
PEO	n.d.	39.6	66.4
Run 1 (4 分岐型)	-42.8	31.4	57.2
Run 2 (3 分岐型)	-38.7	35.6	59.6

Table 6 より、s-IPN 型ポリマーの場合、直鎖状 PEO 鎖と比べ、融点と結晶化温度が低下しており、結晶化の抑制が確認できた。また、4 分岐型と 3 分岐型を比べると、4 分岐型構造を有する方が、結晶化温度が低く、結晶化の抑制効果がより高いことがわかった。これは、4 分岐型の方が、架橋密度が高く、より密なネットワーク中に PEO 鎖が取り込まれていることに起因していると考えられる。

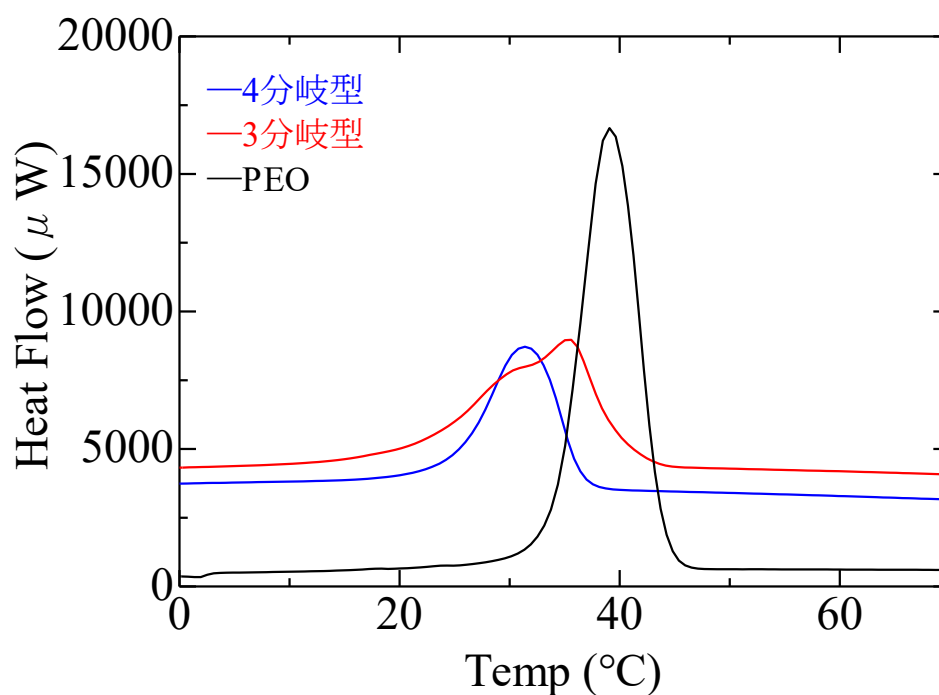


Fig. 27 DSC curve of s-IPN

<DSC 測定データ>

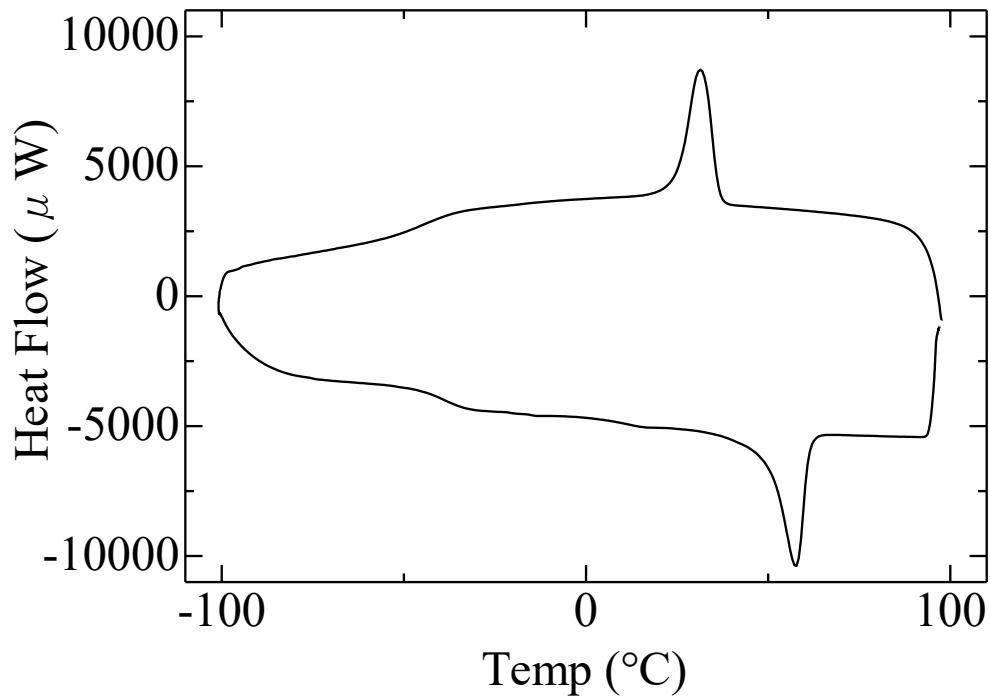


Fig. 28 DSC curve of four-branched s-IPN

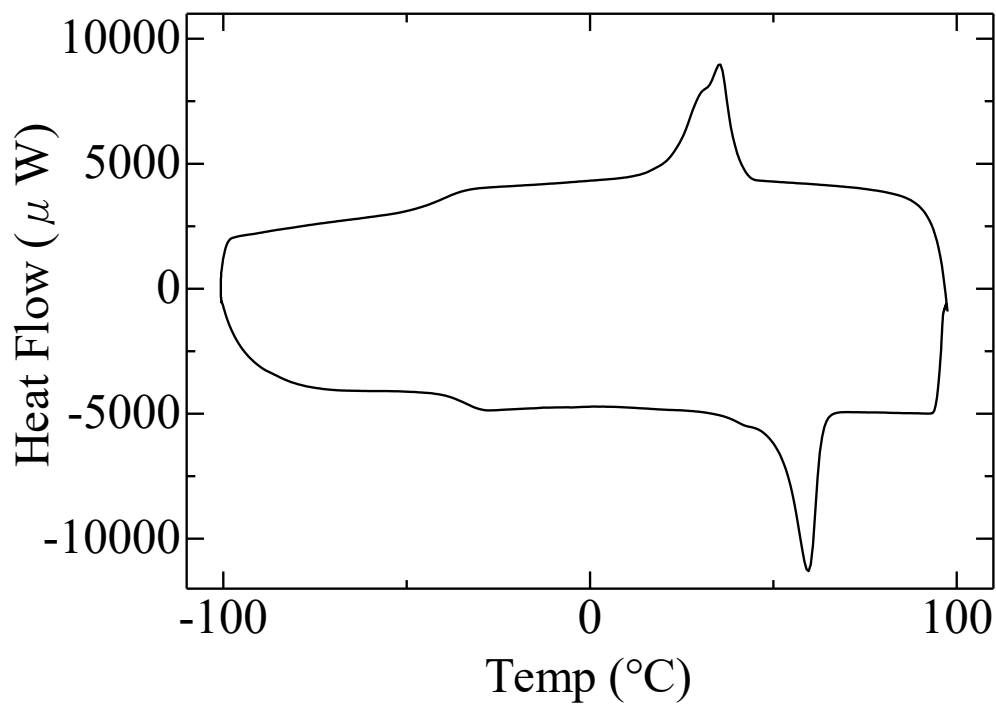


Fig. 29 DSC curve of tri-branched s-IPN

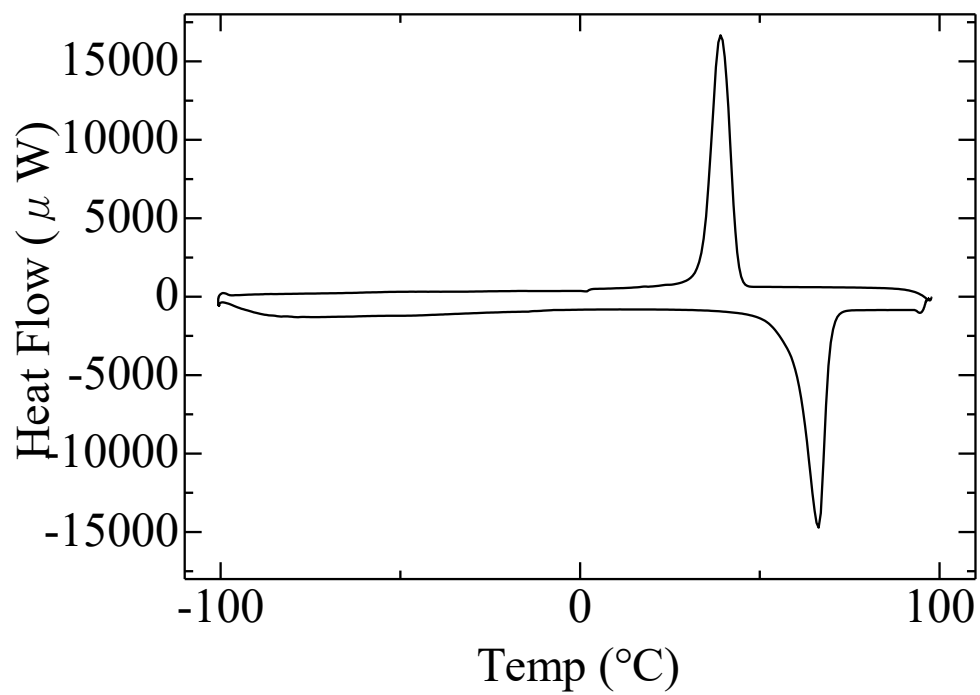


Fig. 30 DSC curve of PEO (MW = 100,000)

### 3-4-2-2 PEO 含有量の影響

得られた4分岐 s-IPN 型ポリマー (Table 5 : Run 5~10) のガラス転移温度 ( $T_g$ )、結晶化温度 ( $T_c$ )、融点 ( $T_m$ ) を調査するため、-100~100 °C の温度範囲で DSC 測定を行った。

Table 7 : 4 分岐 s-IPN 型ポリマーの  $T_g$ ,  $T_c$ ,  $T_m$

試料	PEO (MW)	monomer + 10 : PEO	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)
Run 5	20,000	70 : 30	-48.8	-5.8	49.3
Run 6	20,000	50 : 50	-49.7, -6.0	18.4	54.4
Run 7	20,000	30 : 70	-55.9, -13.5	19.2	52.6
Run 8	6,000	70 : 30	-44.6	7.1	53.9
Run 9	6,000	50 : 50	-45.2, -7.2	23.1	56.1
Run 10	6,000	30 : 70	-49.5, -9.3	25.3	57.0

Table 7 より、2 万 PEO を用いた Run 5~7 の s-IPN 型ポリマーで比較すると、PEO 含有量が少なくなるにつれて、結晶化温度も下がることが分かった。分子量が 6 千の PEO を用いた Run 8~10 の s-IPN 型ポリマーの場合も同様の結果を得た。Fig. 31, 32 から PEO 含有量が少なくなるにつれて、結晶化温度が下がり、さらにピーク強度が低下していることが確認できた。また、PEO 含有量が増加するとガラス転移温度のピークが 2 か所に観測された。これは、PEO 含有量が増加することで、ネットワーク中に取り込めない直鎖状 PEO 鎖が増加したためだと考えられる。

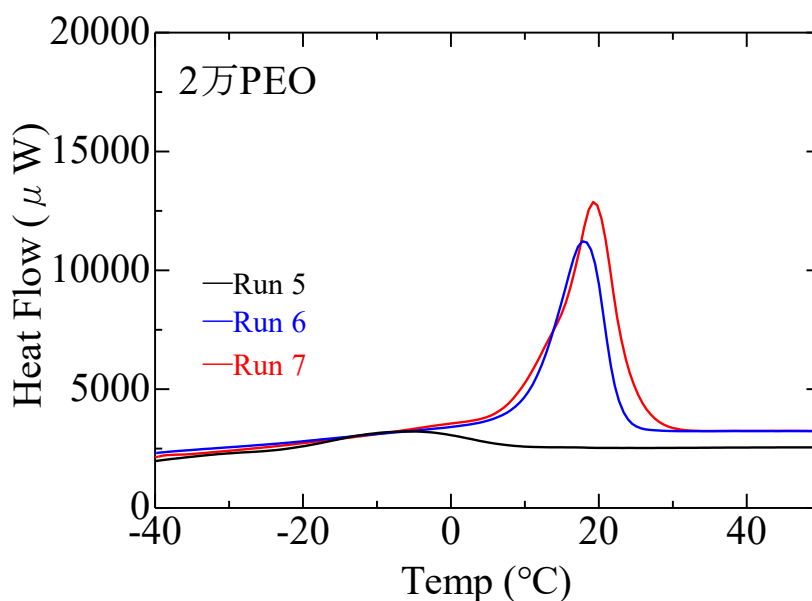


Fig. 31 DSC curve of four-branched s-IPN (PEO MW = 20,000)

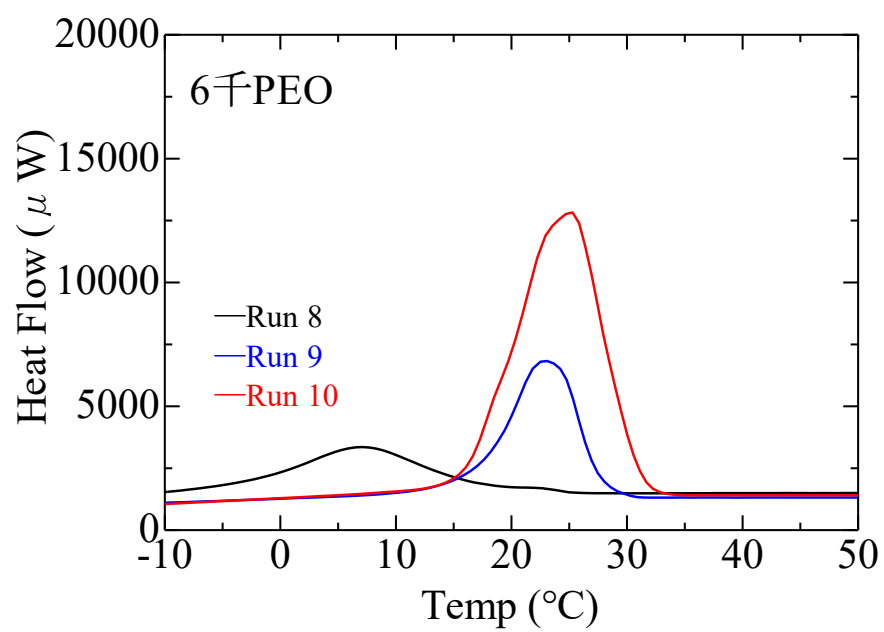


Fig. 32 DSC curve of four-branched s-IPN (PEO MW = 6,000)



<DSC 測定データ>

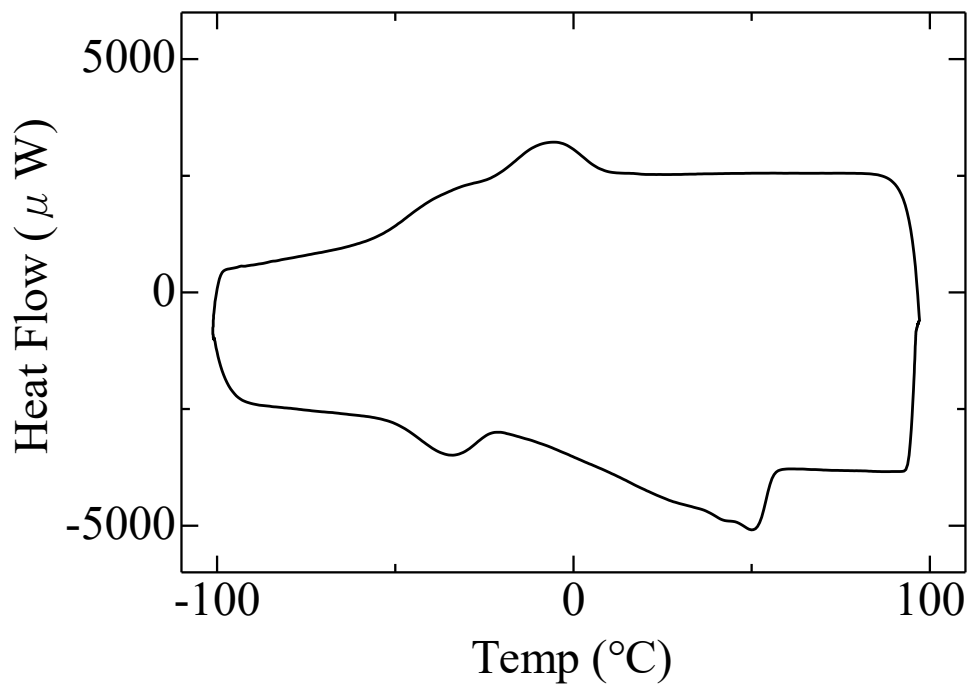


Fig. 33 DSC curve of four-branched s-IPN (PEO MW = 20,000) (5 + 10 : PEO = 70 : 30)

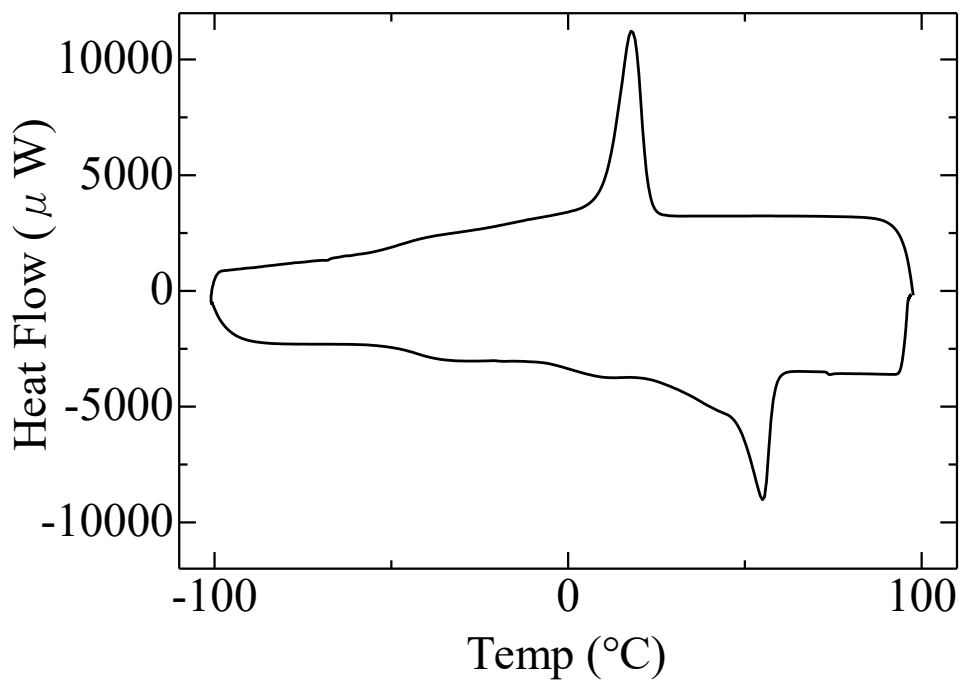


Fig. 34 DSC curve of four-branched s-IPN (PEO MW = 20,000) (5 + 10 : PEO = 50 : 50)

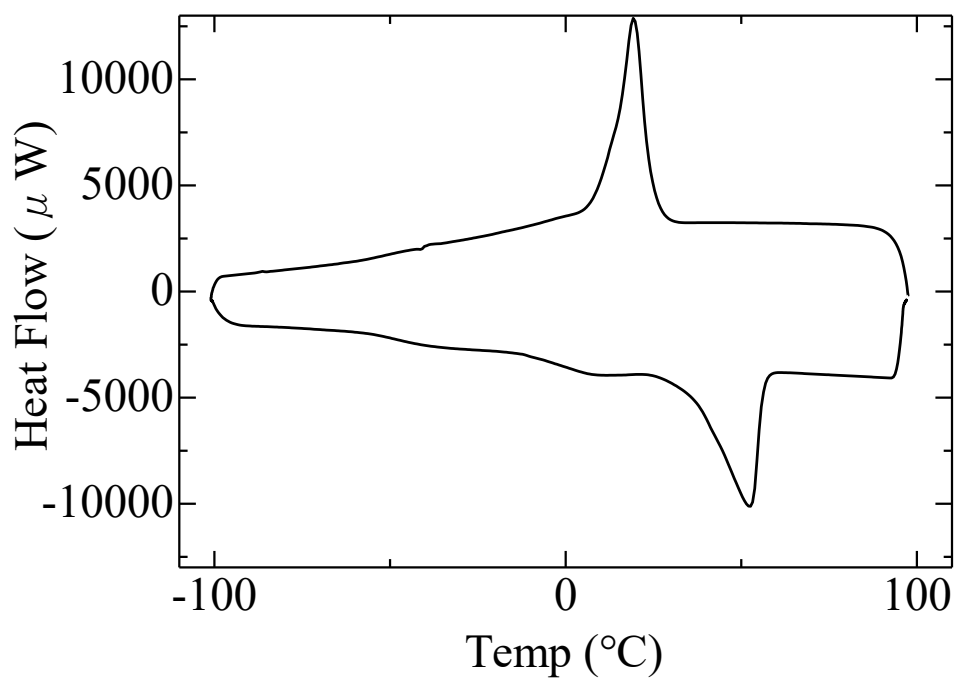


Fig. 35 DSC curve of four-branched s-IPN (PEO MW = 20,000) (5 + 10 : PEO = 30 : 70)

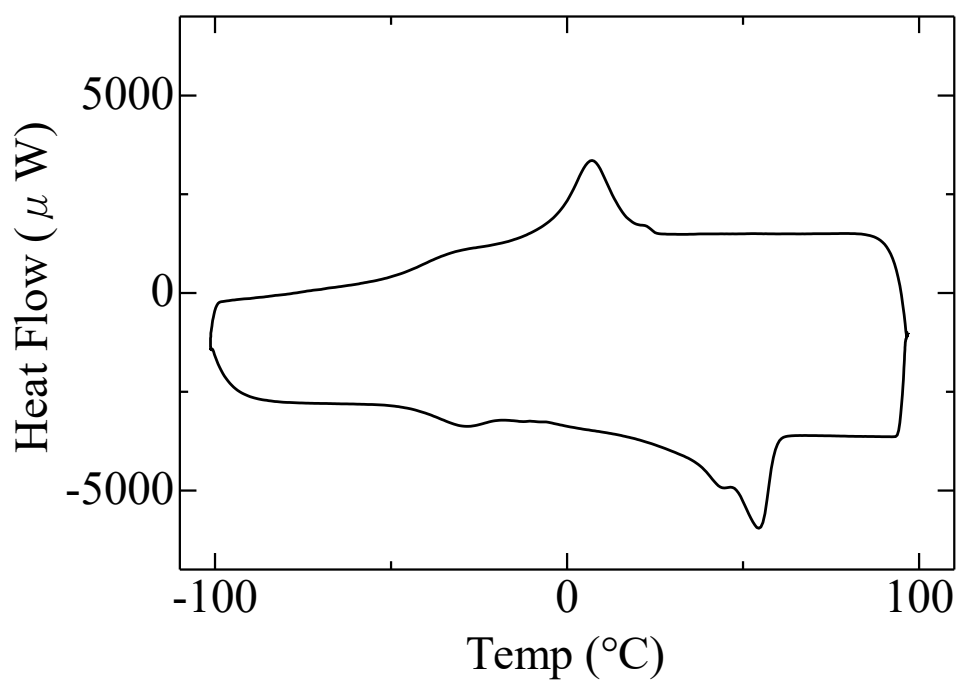


Fig. 36 DSC curve of four-branched s-IPN (PEO MW = 6,000) (5 + 10 : PEO = 70 : 30)

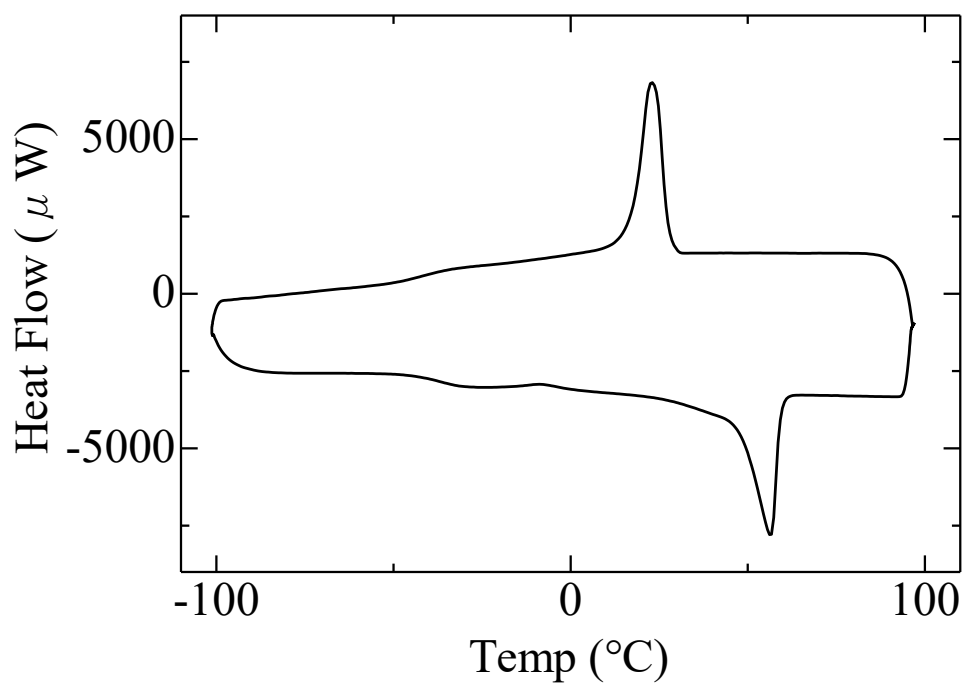


Fig. 37 DSC curve of four-branched s-IPN (PEO MW = 6,000) (5 + 10 : PEO = 50 : 50)

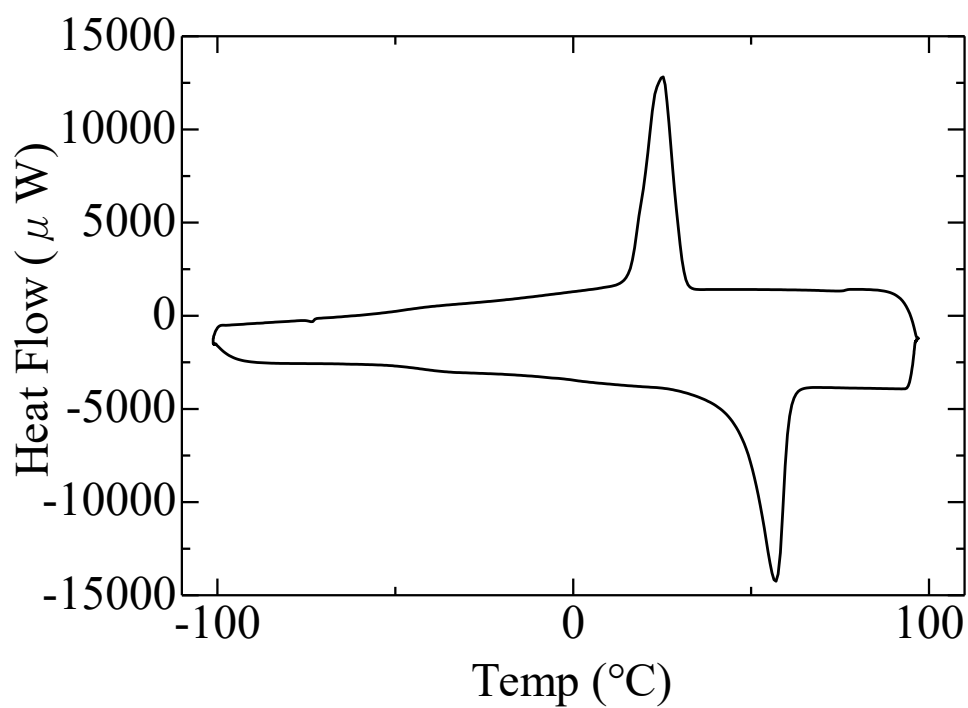


Fig. 38 DSC curve of four-branched s-IPN (PEO MW = 6,000) (5 + 10 : PEO = 30 : 70)

### 3-5 s-IPN 型ポリマー電解質の特性

#### 3-5-1 s-IPN 型ポリマー電解質の調製

4 分岐モノマー (5) もしくは、3 分岐モノマー (7) と  $\alpha, \omega$ -diazido polyethylene glycol (10) (MW = 1,000) を直鎖状 PEO 鎖、LiTFSI の存在下で熱的クリック反応させることで、s-IPN 型ポリマー電解質を得た。架橋密度や PEO 鎖長、PEO 含有量、リチウム塩濃度の違いから生じる、s-IPN 型ポリマー電解質への影響を調査するため、Table 8 に示した 14 種類の s-IPN 型ポリマー電解質を調製した。次ページに結果を示す。

Table 8 : alkyne-azide クリック反応を用いた s-IPN 型ポリマー電解質の調製

Run	monomer, mg (mmol)	<b>10</b> , g (mmol)	PEO, g (MW)	LiTFSI, g (mmol)	[Li <sup>+</sup> /O]
1	<b>5</b> , 120 (0.15)	0.32 (0.30)	0.18 (100,000)	0.21 (0.73)	1/15
2	<b>7</b> , 120 (0.20)	0.32 (0.30)	0.19 (100,000)	0.21 (0.73)	1/15
3	<b>5</b> , 120 (0.15)	0.32 (0.30)	0.18 (20,000)	0.21 (0.73)	1/15
4	<b>5</b> , 77 (0.10)	0.21 (0.20)	0.29 (20,000)	0.21 (0.73)	1/15
5	<b>5</b> , 54 (0.070)	0.15 (0.14)	0.47 (20,000)	0.27 (0.92)	1/15
6	<b>5</b> , 120 (0.15)	0.32 (0.30)	0.18 (6,000)	0.21 (0.73)	1/15
7	<b>5</b> , 77 (0.10)	0.21 (0.20)	0.29 (6,000)	0.21 (0.73)	1/15
8	<b>5</b> , 54 (0.070)	0.15 (0.14)	0.47 (6,000)	0.27 (0.92)	1/15
9	<b>7</b> , 120 (0.20)	0.32 (0.30)	0.19 (6,000)	0.21 (0.73)	1/15
10	<b>7</b> , 83 (0.14)	0.22 (0.21)	0.30 (6,000)	0.22 (0.78)	1/15
11	<b>5</b> , 77 (0.10)	0.21 (0.20)	0.29 (6,000)	0.27 (0.93)	1/12
12	<b>5</b> , 77 (0.10)	0.21 (0.20)	0.29 (6,000)	0.35 (1.2)	1/9
13	<b>7</b> , 83 (0.14)	0.22 (0.21)	0.30 (6,000)	0.28 (0.98)	1/12
14	<b>7</b> , 83 (0.14)	0.22 (0.21)	0.30 (6,000)	0.37 (1.3)	1/9

Temp. = 120 °C; Time = 24h; CH<sub>3</sub>CN = 2 mL

Table 9: 調製した s-IPN 型ポリマー電解質の組成比と性状

Run	monomer	monomer + 10 : PEO,			性状
		PEO	wt%	[Li <sup>+</sup> /O]	
1	5	100,000	70 : 30	1/15	白濁のある橙色ゲル
2	7	100,000	70 : 30	1/15	白濁のある橙色ゲル
3	5	20,000	70 : 30	1/15	白濁のある淡黄色透明ゲル
4	5	20,000	50 : 50	1/15	白濁のある淡黄色ゲル
5	5	20,000	30 : 70	1/15	白色ゲル
6	5	6,000	70 : 30	1/15	白濁のある黄色透明ゲル
7	5	6,000	50 : 50	1/15	白濁のある黄色透明ゲル
8	5	6,000	30 : 70	1/15	白濁のある淡黄色ゲル
9	7	6,000	70 : 30	1/15	橙色透明ゲル
10	7	6,000	50 : 50	1/15	白濁のある淡黄色透明ゲル
11	5	6,000	50 : 50	1/12	橙色透明ゲル
12	5	6,000	50 : 50	1/9	淡黄色透明ゲル
13	7	6,000	50 : 50	1/12	橙色透明ゲル
14	7	6,000	50 : 50	1/9	黄色透明ゲル

全ての s-IPN 型ポリマー電解質において、柔軟性のある固体が得られた。Run 1, 3~8 で比較すると、直鎖状 PEO 鎖の鎖長が短く、含有量の少ない Run 3, 6, 7 において透明の固体が得られた。また、Run 7, 11, 12 で比較するとリチウム塩濃度が高い Run 11, 12 の方がより白濁が少なく、透明であることが分かった。

### 3-5-2 DSC 測定

#### 3-5-2-1 架橋密度の影響

得られた s-IPN 型ポリマー電解質 (Table 8 : Run 1, 2) のガラス転移温度 ( $T_g$ )、結晶化温度 ( $T_c$ )、融点 ( $T_m$ ) を調査するため、-100~100 °C の温度範囲で DSC 測定を行った。

Table 10 : s-IPN 型ポリマー電解質の  $T_g$ ,  $T_c$ ,  $T_m$

試料	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)
Run 1 (4 分岐型)	-48.0, -26.5	n.d.	36.2
Run 2 (3 分岐型)	-44.8, -24.5	n.d.	37.5

Table 10 より、4 分岐型構造を有する Run 1 の方が、ガラス転移温度が低いことが分かった。これは、4 分岐型の方が、架橋密度が高く、より密なネットワークを形成していることで、PEO 鎖の結晶性が抑制され、ガラス転移温度が低下したと考えられる。

<DSC 測定データ>

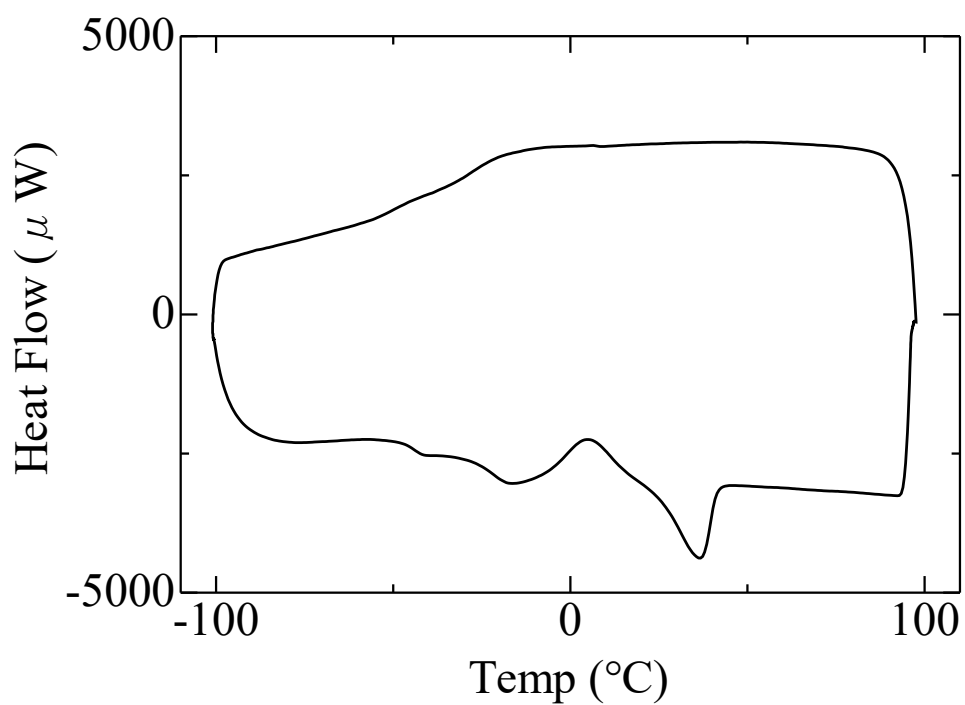


Fig. 39 DSC curve of four-branched s-IPN electrolyte (PEO MW = 100,000) (Run 1)

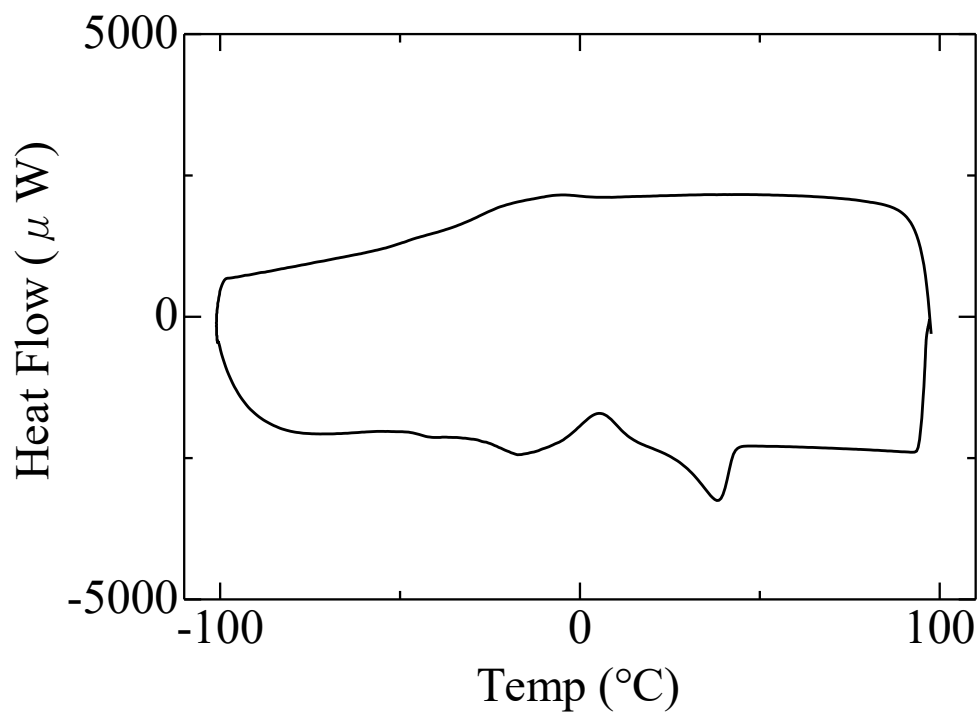


Fig. 40 DSC curve of tri-branched s-IPN electrolyte (PEO MW = 100,000) (Run 2)



### 3-5-2-2 PEO 鎖長、PEO 含有量の影響

得られた s-IPN 型ポリマー電解質 (Table 8 : Run 3~10) のガラス転移温度 ( $T_g$ )、結晶化温度 ( $T_c$ )、融点 ( $T_m$ ) を調査するため、-100~100 °C の温度範囲で DSC 測定を行った。

Table 11 : s-IPN 型ポリマー電解質の  $T_g$ ,  $T_c$ ,  $T_m$

試料	monomer	PEO	monomer + 10 : PEO	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)
Run 3	5	20,000	70 : 30	-42.9, -23.9	n.d.	n.d.
Run 4	5	20,000	50 : 50	-48.8	-7.5	31.5
Run 5	5	20,000	30 : 70	-52.6, -22.4	4.9	38.6
Run 6	5	6,000	70 : 30	-42.8	n.d.	n.d.
Run 7	5	6,000	50 : 50	-50.1	-6.8	37.4
Run 8	5	6,000	30 : 70	-52.3	-5.5	33.7
Run 9	7	6,000	70 : 30	-41.2	n.d.	n.d.
Run 10	7	6,000	50 : 50	-46.7	n.d.	n.d.

Table 11 より、4 分岐/PEO20,000 で比較した、Run 3~5 では PEO の含有量が増える  
と、結晶化温度が高くなることが分かった。4 分岐/PEO6,000 で比較した、Run 6~8 の  
s-IPN 型ポリマー電解質の場合も同様の結果を得た。また、4 分岐型の Run 6~8 では  
PEO 含有量を増加させると結晶化温度、融点が観測されたが、3 分岐型の Run9, 10 の  
場合は、結晶化温度、融点ともに観測されなかった。これは 3 分岐型に比べ、4 分岐  
型は密なネットワークを形成しているがために、PEO 含有量を増加させたとき、ネッ  
トワーク中に入り込めない PEO 鎖が増加し、結晶化温度と融点が観測されたと考えら  
れる。

<DSC 測定データ>

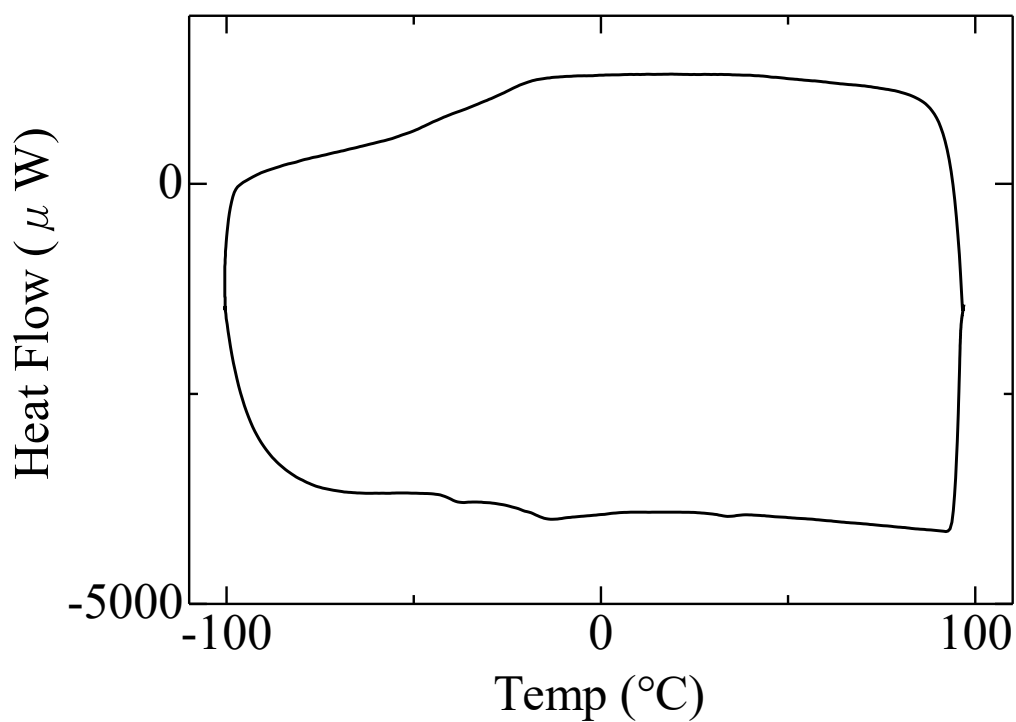


Fig. 41 DSC curve of four-branched s-IPN electrolyte (PEO MW = 20,000) (Run 3)

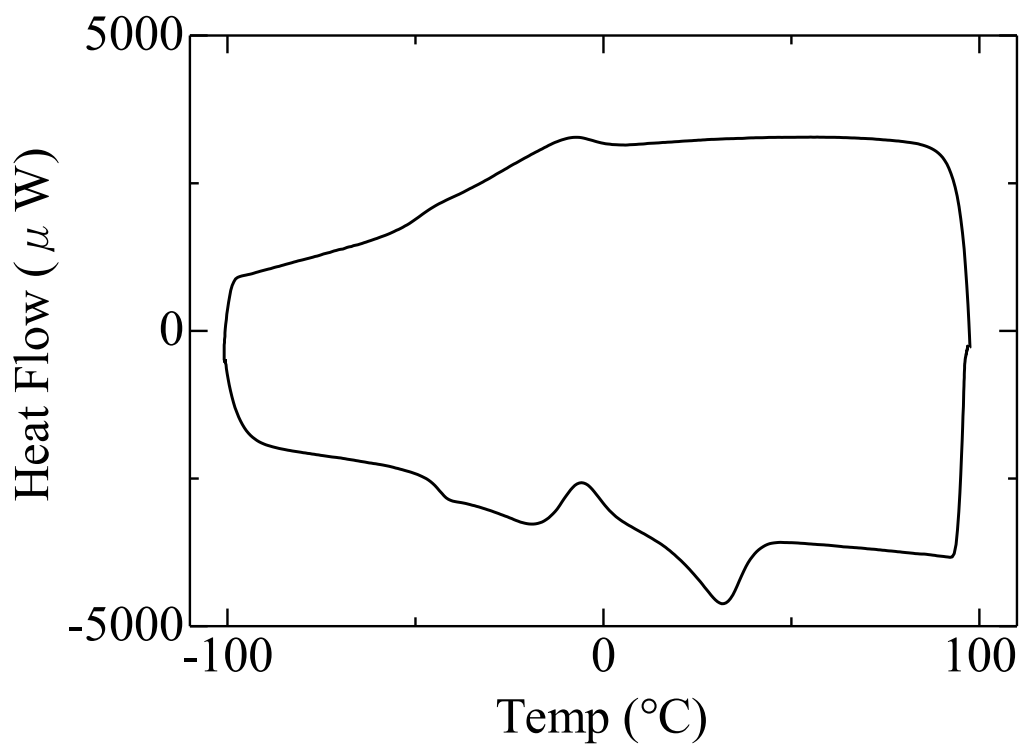


Fig. 42 DSC curve of four-branched s-IPN electrolyte (PEO MW = 20,000) (Run 4)

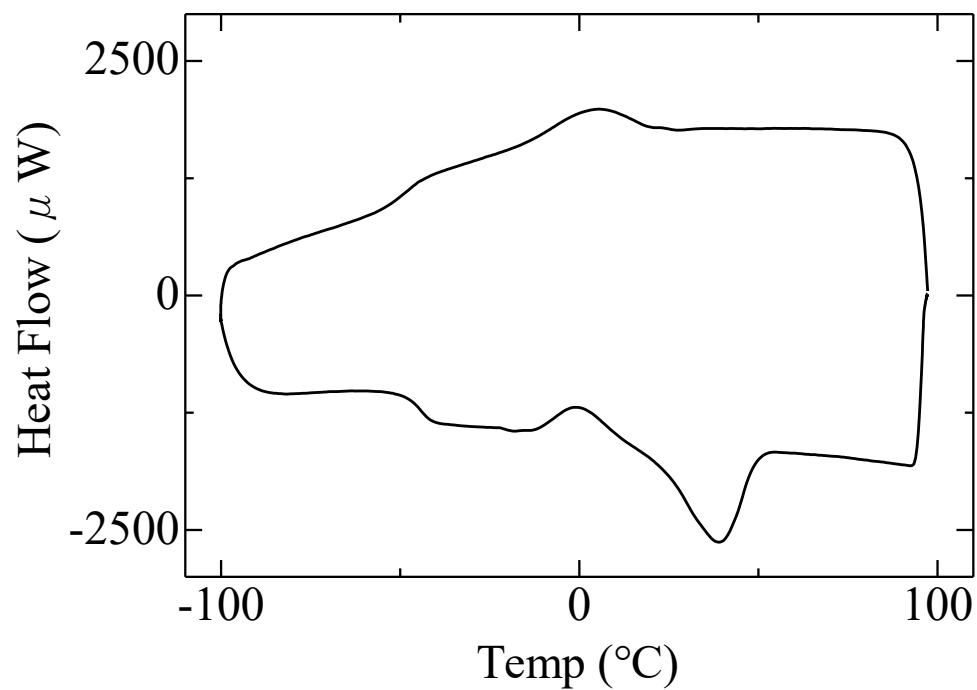


Fig. 43 DSC curve of four-branched s-IPN electrolyte (PEO MW = 20,000) (Run 5)

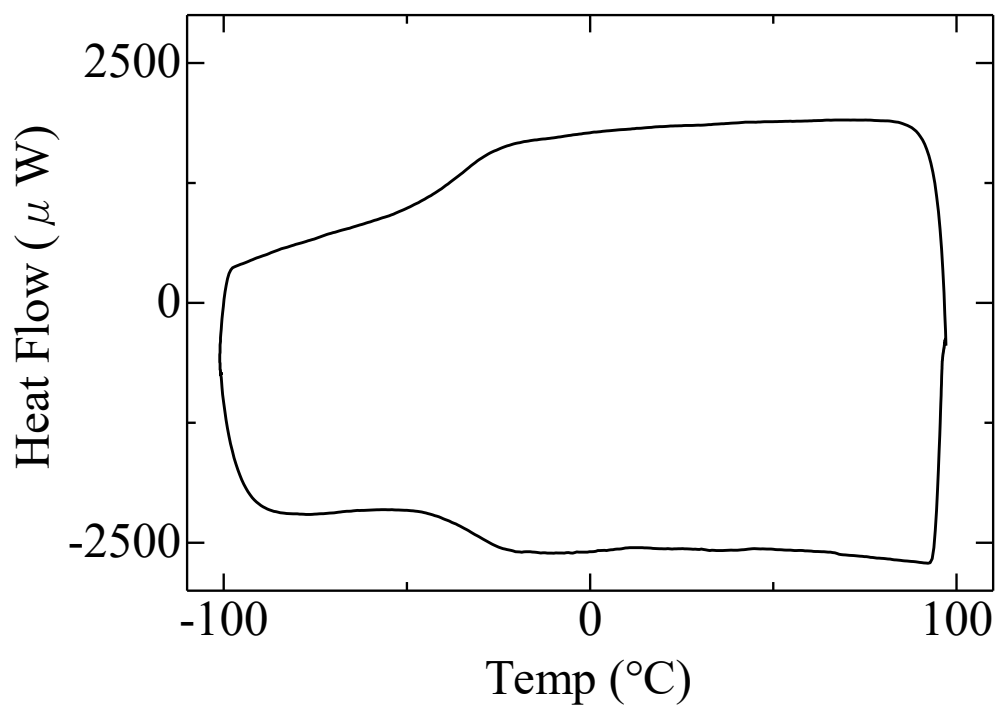


Fig. 44 DSC curve of four-branched s-IPN electrolyte (PEO MW = 6,000) (Run 6)

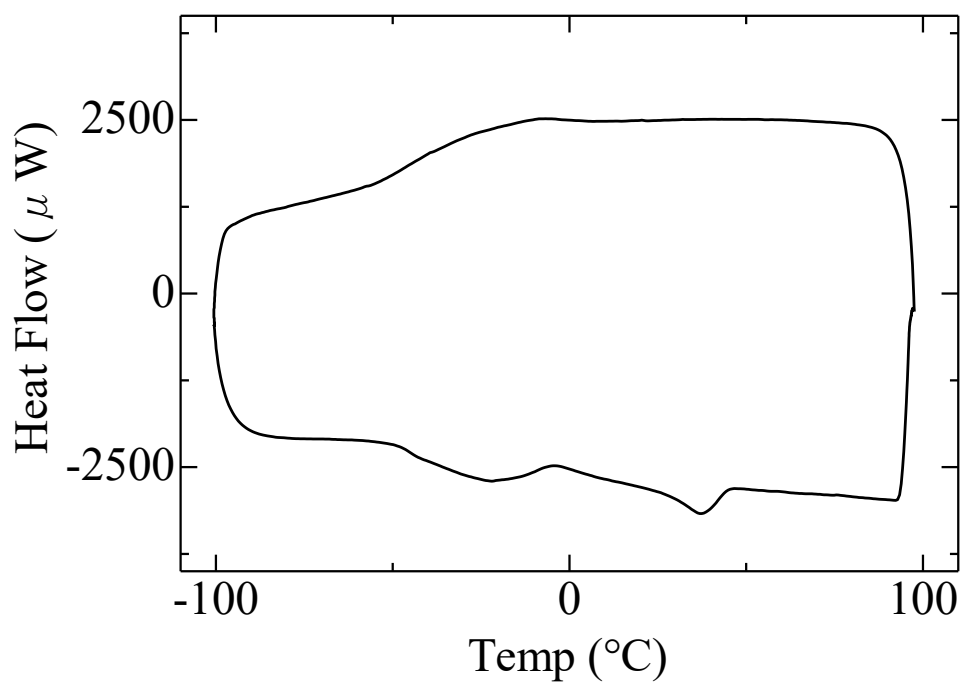


Fig. 45 DSC curve of four-branched s-IPN electrolyte (PEO MW = 6,000) (Run 7)

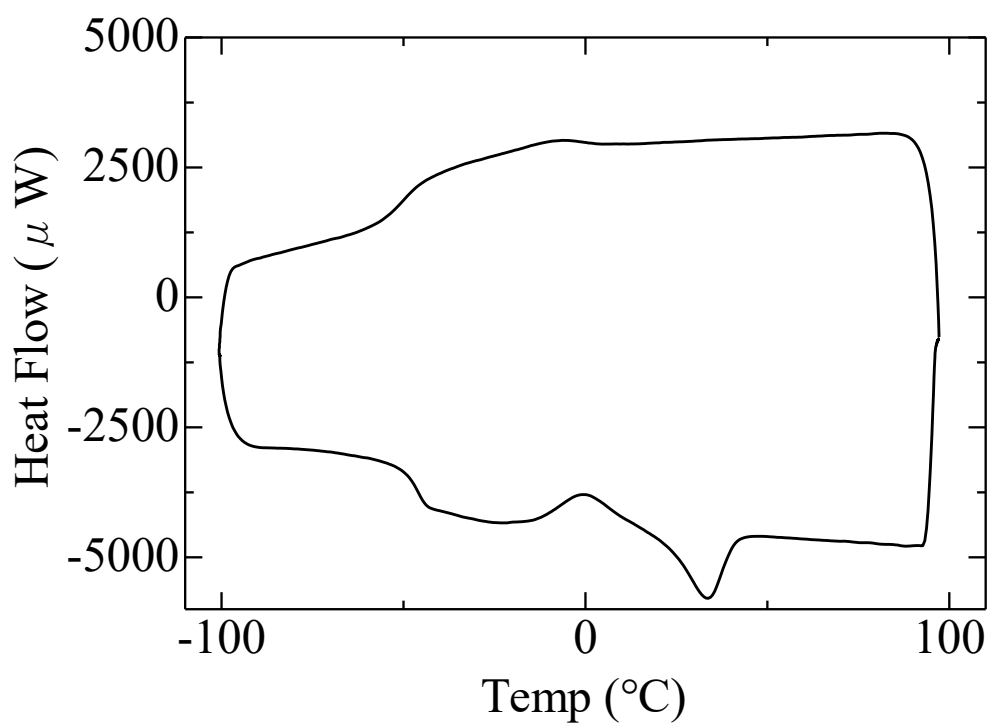


Fig. 46 DSC curve of four-branched s-IPN electrolyte (PEO MW = 6,000) (Run 8)

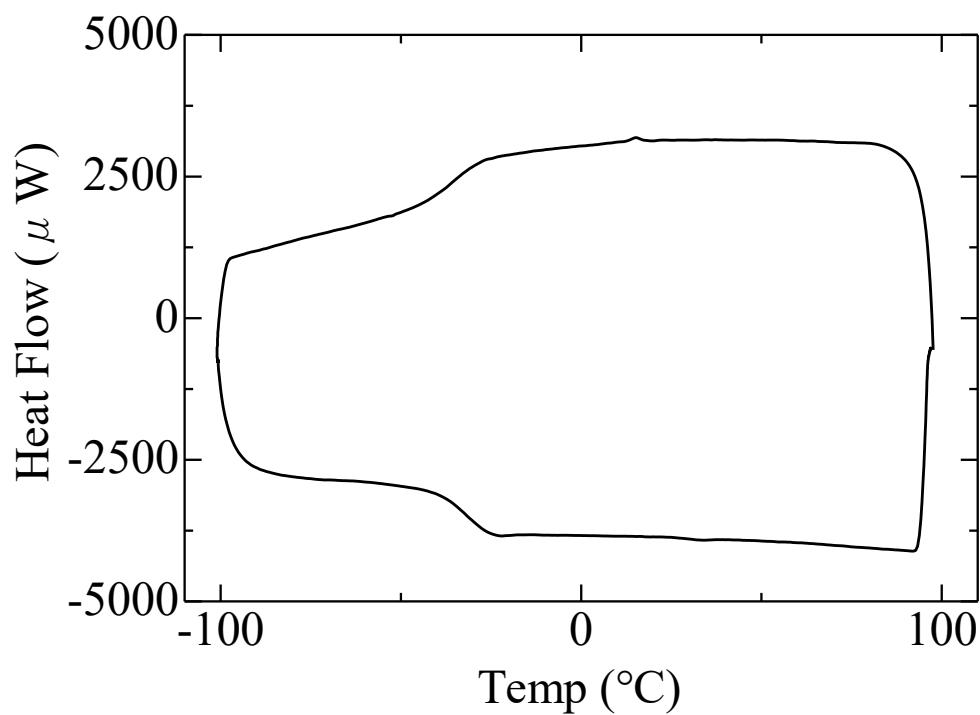


Fig. 47 DSC curve of tri-branched s-IPN electrolyte (PEO MW = 6,000) (Run 9)

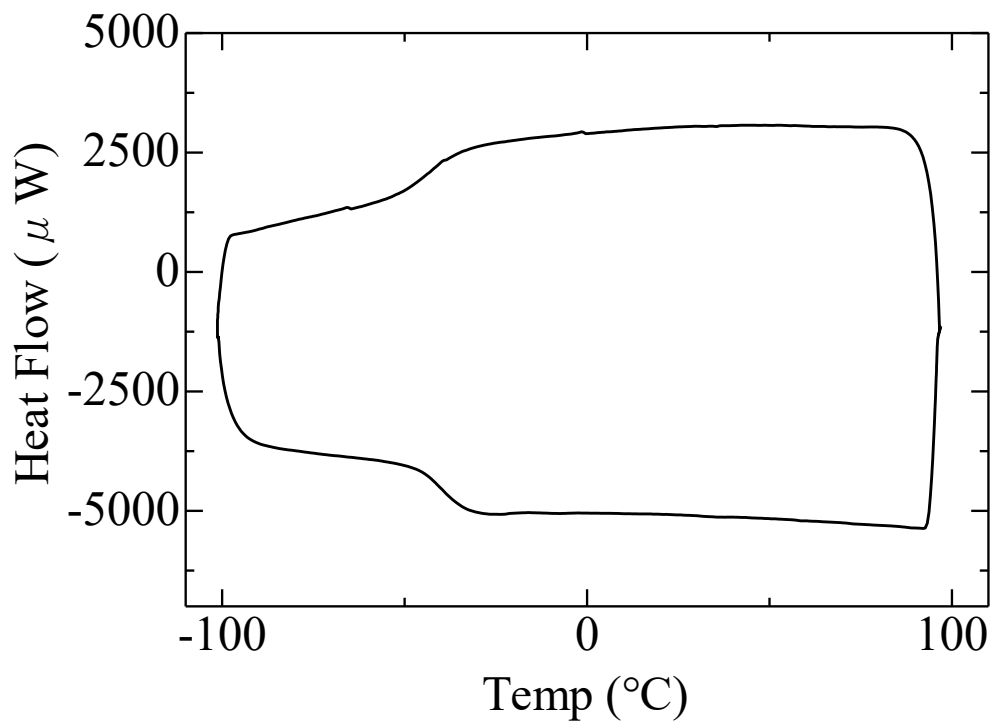


Fig. 48 DSC curve of tri-branched s-IPN electrolyte (PEO MW = 6,000) (Run 10)

### 3-5-2-3 Li<sup>+</sup>濃度の影響

得られた s-IPN 型ポリマー電解質 (Table 8 : Run 11~14) のガラス転移温度 ( $T_g$ )、結晶化温度 ( $T_c$ )、融点 ( $T_m$ ) を調査するため、-100~100 °C の温度範囲で DSC 測定を行った。比較として、Run 7, 10 の測定データも掲載した。

Table 12 : s-IPN 型ポリマー電解質の  $T_g$ ,  $T_c$ ,  $T_m$

試料	monomer	[Li <sup>+</sup> /O]	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)
Run 7	5	1/15	-50.1	-6.8	37.4
Run 11	5	1/12	-48.9	n.d.	n.d.
Run 12	5	1/9	-46.4	n.d.	n.d.
Run 10	7	1/15	-46.7	n.d.	n.d.
Run 13	7	1/12	-44.1	n.d.	n.d.
Run 14	7	1/9	-43.4	n.d.	n.d.

Table 12 より、4 分岐、3 分岐のどちらの場合でも、LiTFSI の濃度が高くなるとガラス転移温度が上昇することがわかった。これは Li<sup>+</sup>が電解質中の PEO 鎖に配位する割合が大きくなることで疑似的な架橋構造を形成し、PEO 鎖のセグメント運動を抑制することに起因すると考えられる。

<DSC 測定データ>

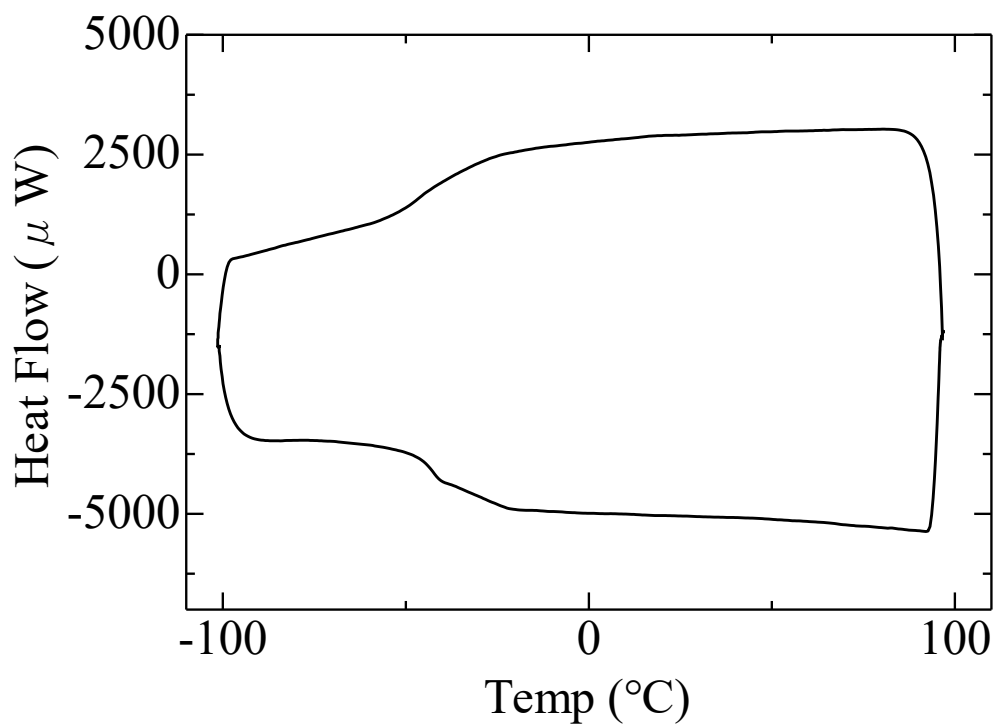


Fig. 49 DSC curve of four-branched s-IPN electrolyte ( $[\text{Li}^+/\text{O}] = 1/12$ ) (Run 11)

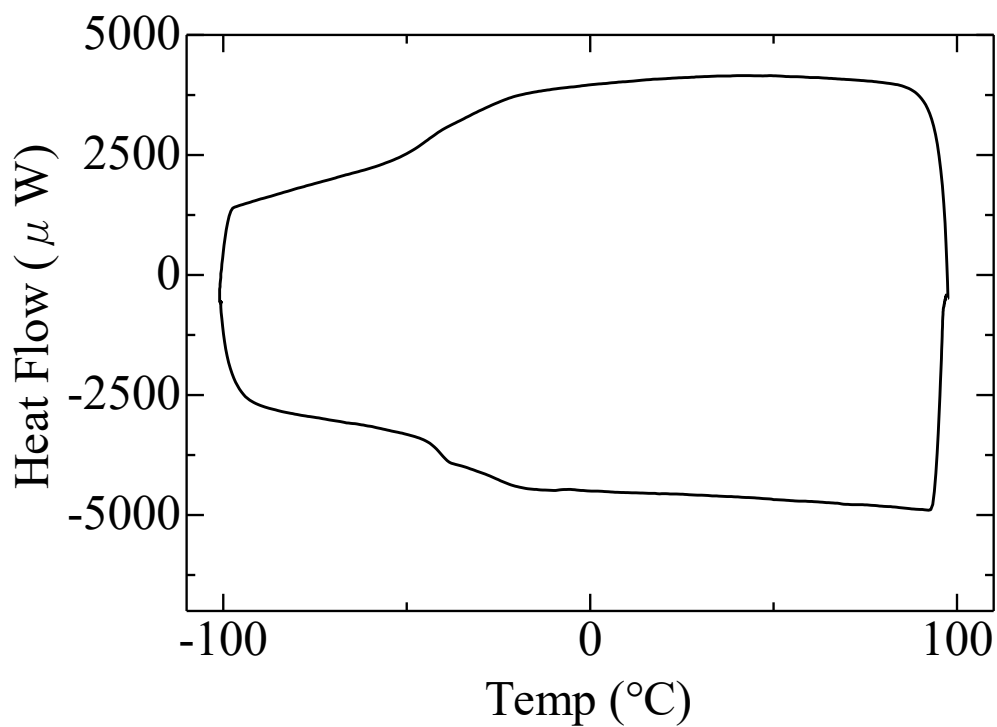


Fig. 50 DSC curve of four-branched s-IPN electrolyte ( $[\text{Li}^+/\text{O}] = 1/9$ ) (Run 12)

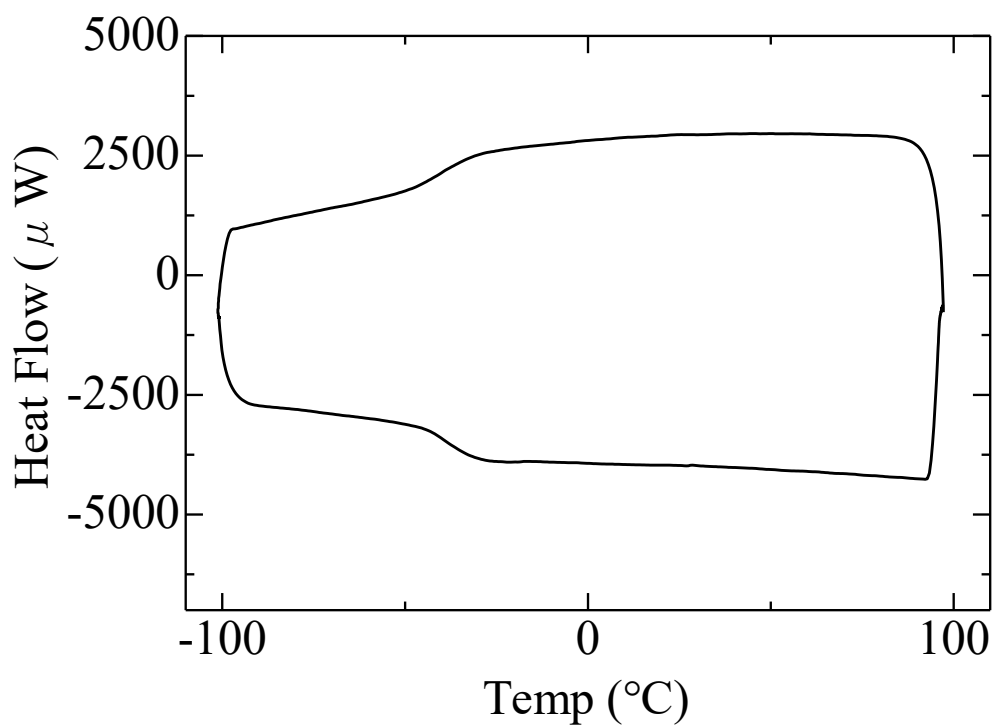


Fig. 51 DSC curve of tri-branched s-IPN electrolyte ( $[\text{Li}^+/\text{O}] = 1/12$ ) (Run 13)

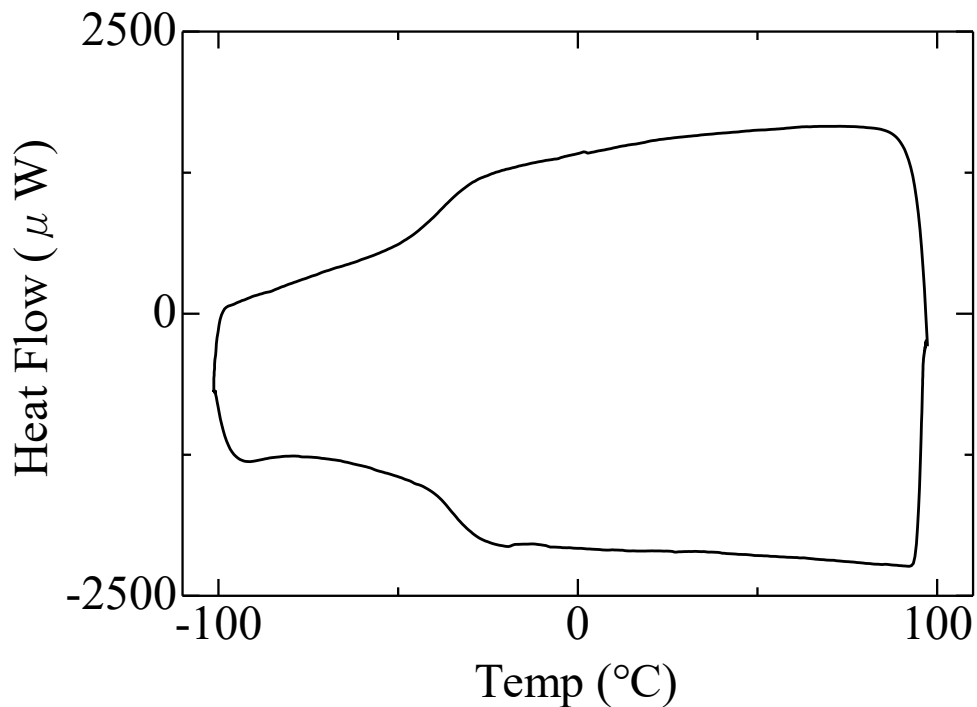


Fig. 52 DSC curve of tri-branched s-IPN electrolyte ( $[\text{Li}^+/\text{O}] = 1/14$ ) (Run 9)



### 3-5-3 イオン導電率測定

#### 3-5-3-1 架橋密度の影響

得られた s-IPN 型ポリマー電解質 (Table 8 : Run 1, 2) 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. 53 に Arrhenius plot としてまとめた。比較として PEO 電解質 (MW = 100,000) のイオン導電率も測定した。

Fig. 53 より、PEO (MW = 100,000) が融点以下で急激にイオン導電率が低下するのに対して、半相互侵入型ネットワーク構造とすることで、低温領域のイオン伝導度の急激な低下が抑制された。また、3 分岐型と 4 分岐型を比較すると、全体として 3 分岐型の方が高いイオン伝導を示したが、低温領域では 4 分岐型のイオン伝導の方が優れていた。こちらの理由としては、4 分岐型ネットワークの方が、架橋密度が高いことに起因していると考えられる。4 分岐型ネットワークの中に取り込まれた直鎖状 PEO 鎖は、3 分岐型ネットワーク構造に取り込まれた PEO に比べて、より密なネットワーク中に取り込まれていることで結晶化はより抑えられているものの、高分子鎖の運動性が低下したために、イオン導電率が低下するということがわかった。

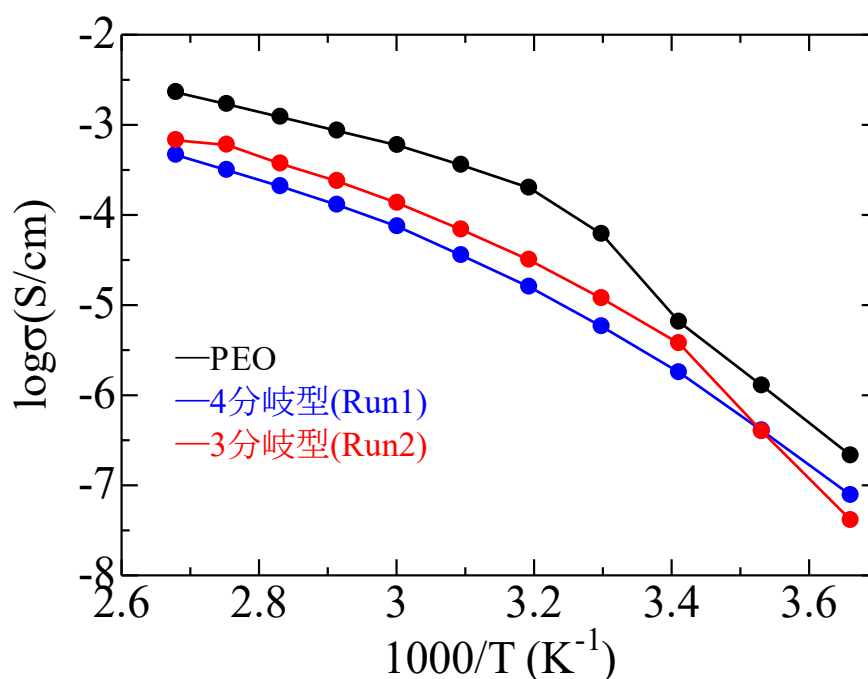


Fig. 53 Temperature Dependence of Ionic Conductivity for s-IPN electrolyte

### 3-5-3-2 PEO 鎖長、PEO 含有量の影響

得られた s-IPN 型ポリマー電解質 (Table 8 : Run 3~10) のイオン導電率を 100 °C から -10 °C の温度範囲で測定した。PEO 含有量の多い Run 5, 8 ではセル内で電解質が壊れてしまい測定できなかった。結果を Fig. 54~56 に Arrhenius plot としてまとめた。

Fig. 54 より、Run 3, 4 で比較すると、PEO の含有量が多い Run 4 の方が高温領域では高いイオン導電率を示したが、低温領域では直鎖状 PEO 鎖の結晶化の影響により、PEO 含有量の少ない Run 3 の方が高い導電率を示した。Fig. 55 で示したように、PEO 鎖長 6,000 で比較した場合でも同じような挙動を示したが、PEO 含有量の多い Run 7 の低温領域でのイオン導電率は、PEO 鎖長 20,000 のときほどは低下しておらず、PEO 含有量の少ない Run 6 と同等の導電率を示した。この結果より、以降の測定では PEO 鎖長 6,000、重量比 50/50 のものを用いた。

3 分岐/PEO6,000 で比較した、Fig. 56 では PEO の含有量を増やしても、低温領域での導電率の低下はほとんど見られなかった。これは 4 分岐型に比べ、3 分岐型は架橋密度が低いので、PEO 鎖長が短い場合、多くの直鎖状 PEO 鎖がネットワーク中に入り込むことができ、低温領域での結晶化抑制につながったと考えられる。

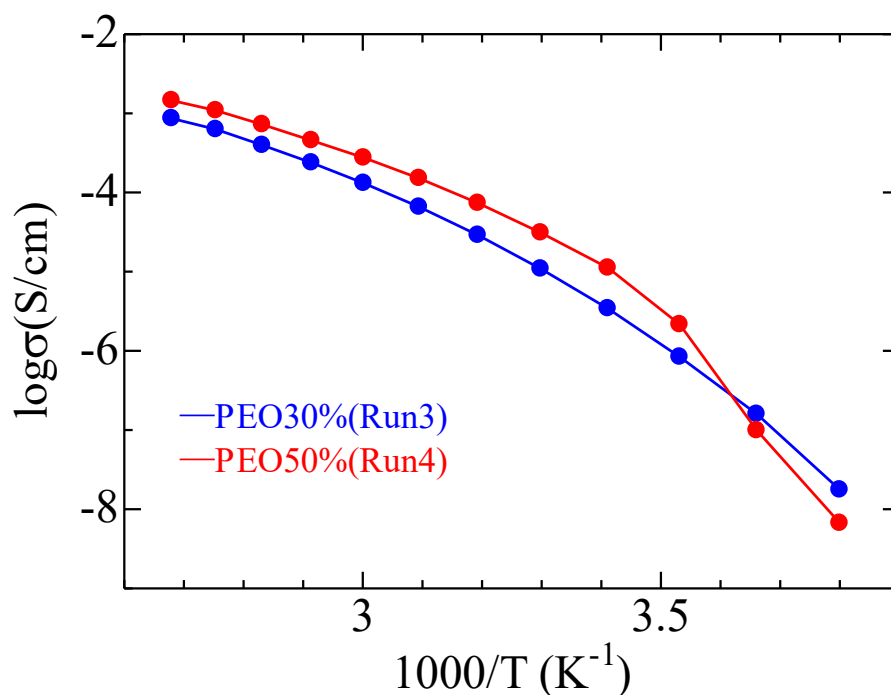


Fig. 54 Temperature Dependence of Ionic Conductivity for four-branched s-IPN electrolyte

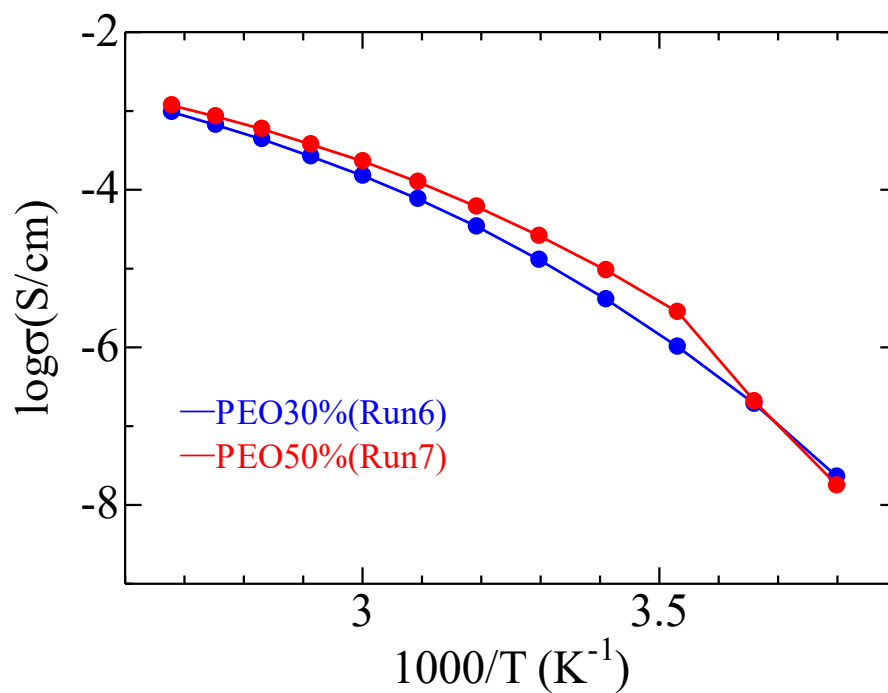


Fig. 55 Temperature Dependence of Ionic Conductivity for four-branched s-IPN electrolyte

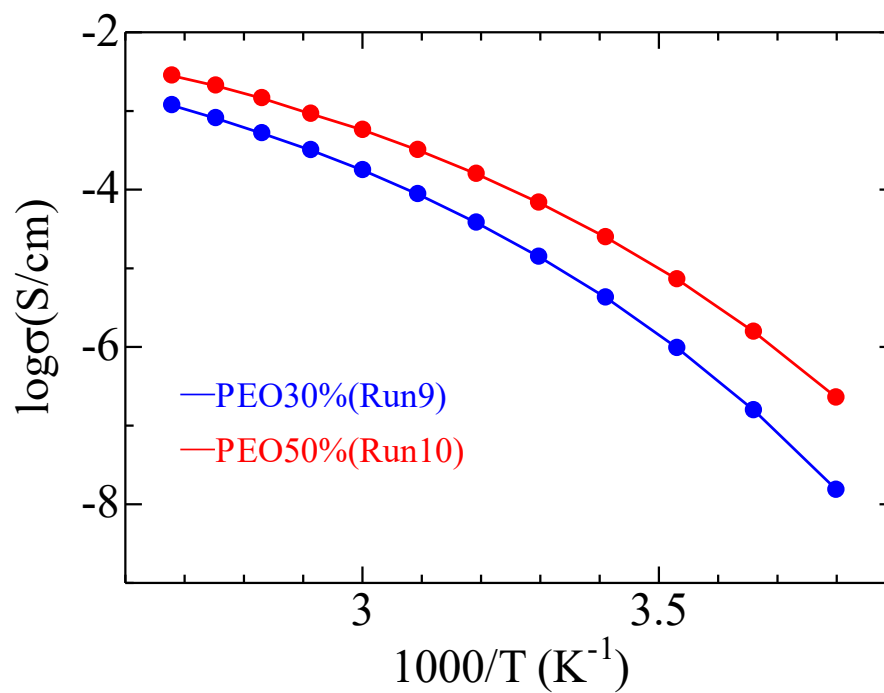


Fig. 56 Temperature Dependence of Ionic Conductivity for tri-branched s-IPN electrolyte

### 3-5-3-3 Li<sup>+</sup>濃度の影響

得られた s-IPN 型ポリマー電解質 (Table 8 : Run 11~14) のイオン導電率を 100 °C から -10 °C の温度範囲で測定した。結果を Fig. 57, 58 に Arrhenius plot としてまとめた。比較として Run 7, 10 の測定データも掲載した。

Fig. 57 より、4 分岐型の s-IPN 型電解質では Li<sup>+</sup>が 1/12 に増加すると、低温領域での結晶化が抑制され、イオン導電率が上昇したが、1/9 まで増加した場合、全体的にイオン導電率は低下した。これは、1/12 までは非解離の Li 塩が可塑剤として働くことで、結晶化の抑制に繋がり、イオン導電率が上昇したが、さらに Li 塩を増加させると、電解質中の PEO 鎖に配位する割合が大きくなることで疑似的な架橋構造を形成し、PEO 鎖のセグメント運動を抑制するためだと考えられる。

3 分岐型を用いて比較した Fig. 58 では、Li<sup>+</sup>が 1/15 の場合が最もイオン導電率が高く、Li<sup>+</sup>の割合を増加させると、4 分岐型の場合と同様で、イオン導電率は低下した。

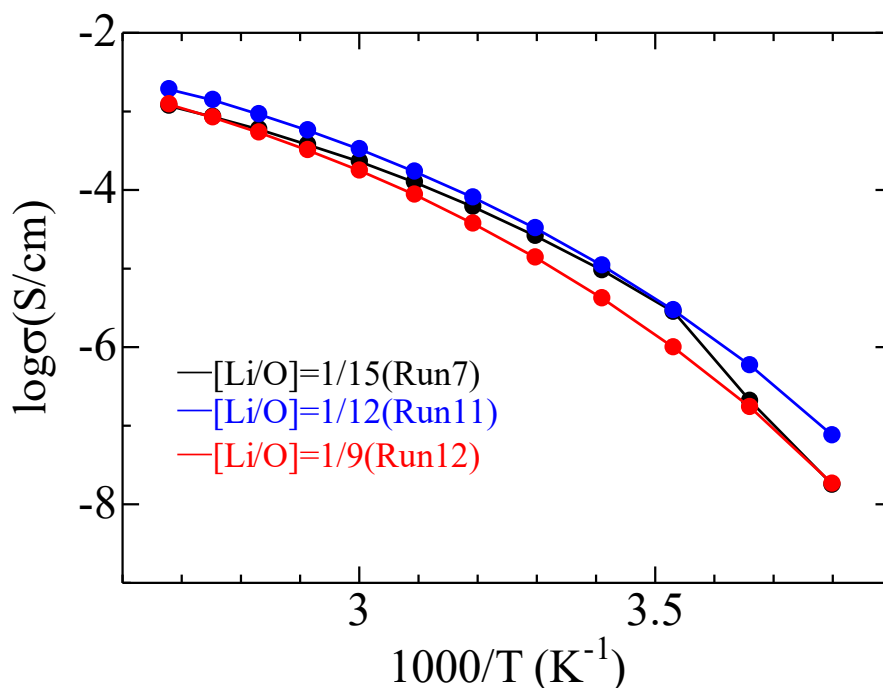


Fig. 57 Temperature Dependence of Ionic Conductivity for four-branched s-IPN electrolyte

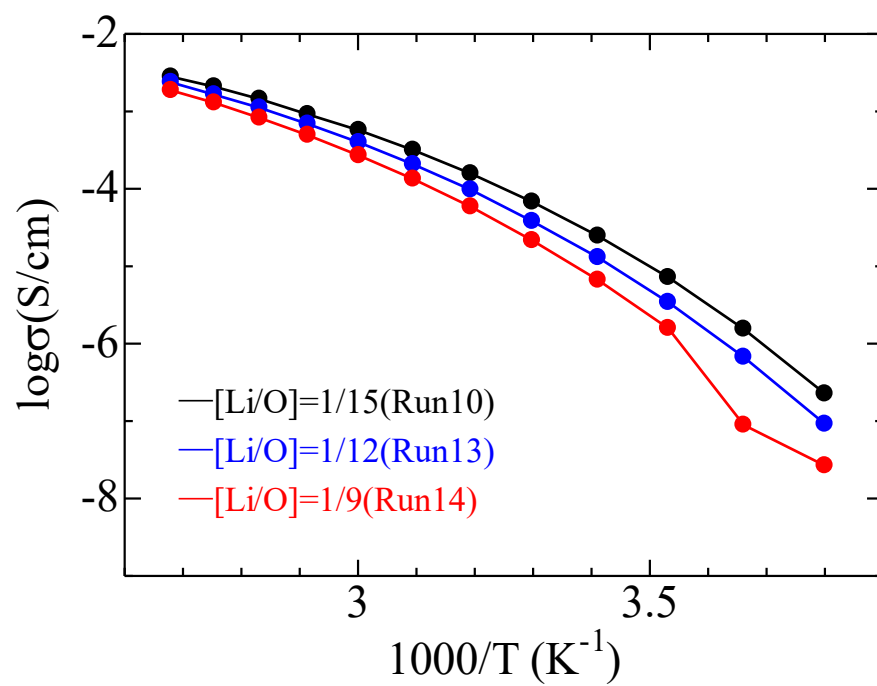


Fig. 58 Temperature Dependence of Ionic Conductivity for tri-branched s-IPN electrolyte

## 第 4 章

### 総括

## 総括

本研究では、イオン伝導性に優れた高分子固体電解質の開発を目指し、直鎖状 PEO 鎖を PEO ネットワーク中に取り込んだ、半相互侵入高分子網目 (s-IPN) 構造に基づいた固体電解質を調製し、その特性を調査した。

最初に 4 分岐型もしくは 3 分岐型ゲルの調製を検討した。ペンタエリトリトールにプロパルギル基を導入した 4 分岐モノマー、トリメチロールエタンにプロパルギル基を導入した 3 分岐モノマーを、脱水縮合を通して調製し、両末端にアジド基を有する PEG との熱的クリック反応によって、3 分岐型、4 分岐型ゲルを調製した。PEG 鎖長が 2,000、3,000 と長くなると、クリック反応するための末端濃度が低下し、反応が進行しにくくなり、ゲル化が進行しないことが分かった。

DSC 測定の結果、直鎖状 PEO と比較して、結晶化のピークを示さなかったことから、架橋構造の形成は PEO の結晶化抑制に有効であることがわかった。

次に、PEO ネットワーク中に直鎖状 PEO 鎖を取り込んだ、s-IPN 型ポリマーの調製を検討した。直鎖状 PEO 存在下で、4 分岐モノマーもしくは 3 分岐モノマーと、両末端にアジド基を有する PEG との熱的クリック反応によって、3 分岐型、4 分岐型の s-IPN 型ポリマーを調製した。

DSC 測定の結果、s-IPN 型ポリマーは直鎖状 PEO 鎖比べ、結晶化温度が低く、PEO 鎖の結晶化が抑制されていることがわかった。4 分岐型と 3 分岐型を比べると、4 分岐型構造を有する方が、結晶化温度が低く、結晶化の抑制効果がより高いことがわかった。これは、4 分岐型の方が、架橋密度が高く、より密なネットワーク中に PEO 鎖が取り込まれていることに起因していると考えられる。s-IPN 型ポリマー電解質において、DSC 測定の結果、PEO 鎖長が 20,000 の場合、PEO の含有量が増えると、結晶化温度が高くなることがわかった。PEO 鎖長が 6,000 で比較した場合も同様の結果を得た。また、4 分岐型の電解質では PEO 含有量を増加させると融点が観測されたが、3 分岐型の電解質の場合は、融点は観測されなかった。これは 3 分岐型に比べ、4 分岐型は密なネットワークを形成しているがために、PEO 含有量を増加させたとき、ネットワーク中に入り込めない PEO 鎖が増加し、融点が観測されたと考えられる。また、LiTFSI の濃度が高くなるとガラス転移温度が上昇することがわかった。これは Li<sup>+</sup>が電解質中の PEO 鎖に配位する割合が大きくなることで疑似的な架橋構造を形成し、PEO 鎖のセグメント運動を抑制することに起因すると考えられる。

最後に s-IPN 型ポリマー電解質のイオン導電率を測定した。DSC 測定の結果から考察されたように、ネットワーク中に PEO 鎖を組み込むことで、PEO の結晶化を抑制して、低温領域でのイオン導電率が改善された。4 分岐型の電解質は、3 分岐型に比べ、より密なネットワーク中に PEO 鎖が取り込まれていることで結晶化はより抑えられているものの、高分子鎖の運動性が低下したために、イオン導電率が低下した。PEO 鎖長 20,000 の場合、PEO 含有量を増加させると、高温領域では高いイオン導電率を示したが、低温領域では直鎖状 PEO 鎖の結晶化の影響により、PEO 含有量の少ない電解質の方が高い導電率を示した。PEO 鎖長を 6,000 に変更した場合でも同じような挙動を示したが、PEO 含有量を増やしたときの低温領域でのイオン導電率は、PEO 鎖長 20,000 のときほどは低下しなかった。また、3 分岐型の PEO6,000 を用いた電解質では PEO の含有量を増やしても、低温領域での導電率の低下はほとんど見られなかった。これは 4 分岐型に比べ、3 分岐型は架橋密度が低いので、多くの直鎖状 PEO 鎖がネットワーク中に入り込むことができ、低温領域での結晶化抑制につながったと考えられる。Li<sup>+</sup>濃度を増加させた場合は、Li 塩が可塑剤として働くことで結晶化の抑制に繋がり、イオン導電率が上昇したが、過剰に入れると、電解質中の PEO 鎖に配位する割合が大きくなることで疑似的な架橋構造を形成し、PEO 鎖のセグメント運動を抑制してしまい、イオン導電率は低下することが分かった。

以上、PEO ネットワーク中に直鎖状 PEO 鎖を取り込んだ半相互侵入高分子網目 (s-IPN) 構造に基づいた固体電解質を調製し、その特性を調査した。s-IPN 型ポリマー電解質は、直鎖状 PEO 鎖の鎖長が長く結晶性が高い場合、架橋密度が高い 4 分岐構造が 3 分岐構造に比べ、低温領域での結晶化をより抑制することが分かった。しかし、直鎖状 PEO 鎖の鎖長が短く結晶性が低い場合は、架橋密度が低い 3 分岐構造を用いても PEO 鎖の結晶化は十分に抑制されていた。さらに、鎖長の短い直鎖状 PEO 鎖において、PEO 含有量を増加させた場合、架橋密度が高い 4 分岐構造では密なネットワークを形成しているがために、ネットワーク中に入り込めない PEO 鎖が増加し、低温領域での結晶化が起こるが、3 分岐構造ではまばらなネットワークを形成しているため、より多くの PEO 鎖がネットワーク中に入り込むことができることがわかった。また、Li<sup>+</sup>濃度を変化させることで、PEO の結晶性が変化し、イオン伝導に影響を及ぼすことが分かった。これらの結果より、適切な構造や Li<sup>+</sup>濃度を選択することで、イオン導電性にすぐれた高分子固体電解質として期待される。



## 参考文献

- 1) 最新リチウムイオン二次電池～安全性向上および高性能化に向けた材料開発～  
谷口彰敏 株式会社情報機構 (2008)
- 2) D. E. Fenton, J. M. Parker, and P. V. Wright, *Polymer*, **14**, 589 (1973).
- 3) T. Sakai, T. Matsunaga, Y. Yamamoto, C. Ito, R. Yoshida, S. Suzuki, N. Sasaki, M. Shibayama, and U. Chung, *Macromolecules*, **41**, 5379 (2008).
- 4) T. Fujiyabu, N. Sakumichi, T. Katashima, C. Liu, K. Mayumi, U.-I. Chung, and T. Sakai, *Science Advances*, **8**, 546 (2022).
- 5) R. Frei, A. S. Breitbach and H. E. Blackwell, *Chemical Science*, **3**, 1555 (2012).
- 6) K. Kohei, O. Atsutoshi, U. Takeshi, and N. Jun, *Polymer Journal*, **19**, 375 (1987).
- 7) D. Yum, T. Yim, O. J. Kwon, and T.-H. Kim, *Macromolecular Research*, **27**, 1050 (2019).

## 謝辞

本研究を行うにあたりまして、多大なご指導、ご鞭撻を頂いた久保雅敬教授、宇野貴浩准教授、田村雅史技術員に心から感謝いたします。特に懇切丁寧な実験方法の指導と適切な助言をいただいた久保先生には感謝の意を表します。

また、研究室生活において、共に過ごしてきた先輩方や同期の皆様には大変お世話になりました。研究室で学んだことを生かして、社会人として仕事に励みたいと思います。最後になりましたが、ここまで陰ながら支えてくれた両親に感謝しています。