

令和 4 年 5 月 24 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05599

研究課題名(和文) 可動性架橋型PEOネットワークの構築と高分子固体電解質材料への応用

研究課題名(英文) Construction of Movable Cross-linked PEO Network and Its Application for Solid Polymer Electrolyte

研究代表者

宇野 貴浩 (UNO, Takahiro)

三重大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50324546

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：チオール基を有する環状ポリエチレンオキシド(PEO)とアリル基を有する線状PEOとのチオール-エン反応を利用することにより、環状PEOへの線状PEOの糸通しに基づいた機械的な結合を有する可動性架橋型PEOネットワークの構築に成功した。また、可動性架橋型PEOネットワークとリチウム塩を混合した高分子固体電解質は、架橋点の移動が可能であるという可動性架橋の特徴に基づいた高いイオン導電率と機械的強度を併せ持つことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子固体電解質を用いた全固体リチウムポリマー二次電池は安全で高性能な次世代電池として期待されているが、高分子固体電解質のイオン導電率と機械的強度を両立することが困難であるという課題があった。そこで本研究では、線状高分子の環状分子への糸通しによる機械的な連結に基づいた可動性架橋に注目した。可動性架橋型ポリマーを用いた高分子固体電解質は、架橋点の移動が可能であるという可動性架橋の特徴から、高いイオン導電率と機械的強度を併せ持つことが示され、リチウムポリマー二次電池の実現が期待されることから、大きな社会的意義を持つ。

研究成果の概要(英文)：Movable cross-linked poly(ethylene oxide) (PEO) networks with mechanical connection based on threading of the linear PEO to the cyclic PEO was successfully constructed by thiol-ene reaction between cyclic PEO having thiol group and linear PEO having allyl groups. The solid polymer electrolyte composed of movable cross-linked PEO network and lithium salt showed high ionic conductivity and mechanical strength based on the characteristics of movable cross-linking that the cross-linking point can be moved.

研究分野：高分子材料

キーワード：可動性架橋 PEO チオール エン反応 膨潤度 機械的強度 高分子固体電解質 イオン導電率

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

携帯機器の小型電源として広く普及しているリチウムイオン二次電池には可燃性の液体電解質が用いられているため、今後予想される電気自動車などの大型蓄電池用途の拡大には潜在的な危険性があり、高分子固体電解質を用いた全固体リチウムポリマー二次電池が安全な次世代電池として期待されている。

ポリエチレンオキシド (PEO) と低分子リチウム塩化合物を混合した高分子固体電解質は、PEO の融点である 60 以上の高温領域において比較的高いイオン導電率を示すため、世界中で活発な研究開発が行われてきたが、PEO 系固体電解質中でのリチウムイオンの移動はポリマーの運動性に強く依存するため、PEO 鎖の運動性が低下する室温付近では十分なイオン導電率を示さないという問題点があった。そこで、低温領域での運動性の向上のために、PEO の低分子量化や可塑剤の添加などが提案され、申請者も PEO を多分岐構造にすることにより、広い温度範囲で高いイオン導電率を示す PEO 系電解質の開発に成功していたが、ポリマー鎖の運動性の向上は機械的強度の低下をもたらすという課題が生じていた。通常、機械的強度の向上のために、ポリマー鎖間を化学結合で拘束する化学架橋の導入による 3 次元ネットワーク化が行われるが、架橋点の存在はポリマー鎖の運動性を低下させるため、イオン導電率の低下を導く。このようにイオン導電率と機械的強度はトレードオフの関係にあり、高分子固体電解質の実用化への大きな障害となっていた。

そこで本申請では可動性架橋に着目した。可動性架橋は、線状高分子の環状分子への糸通しによる機械的な連結に基づいた架橋であり、化学架橋とは根本的に異なる架橋点が移動可能であるという特徴を有している。すでにいくつかの研究グループにより可動性架橋型高分子の合成および機能性材料への応用が検討されていたが、固体電解質材料に応用した例は報告されていなかった。可動性架橋型 PEO ネットワークを用いた高分子固体電解質は、架橋点の移動に由来するポリマー鎖の高い運動性と機械的強度を両立し、イオン導電率と機械的強度のトレードオフの関係を克服できる可能性が考えられた。

2. 研究の目的

本申請では線状高分子として線状 PEO、環状分子として環状 PEO を用いた PEO 成分のみからなる可動性架橋型 PEO ネットワークを構築し、高分子固体電解質材料へと応用することを目的に、(1) 可動性架橋型 PEO ネットワークの効率的な生成条件を明らかにする、(2) 可動性架橋型 PEO ネットワークを用いた高分子固体電解質の特性評価を行う、ことを通じて、架橋点の移動が可能であるという可動性架橋の特徴を生かした、高いイオン導電率と機械的強度を併せ持つ実用的な高分子固体電解質を創製する。

3. 研究の方法

(1) PEO 成分のみからなる可動性架橋型 PEO ネットワークの効率的な生成条件を明らかにするため、ポリマー鎖の両末端に 2 つ、あるいはポリマー鎖中に複数の官能基を有する線状 PEO、およびそれらの官能基と高効率で反応する官能基を 1 つ有する環状 PEO を合成し、様々な組み合わせでの反応を行い、ネットワーク形成に伴うゲル化の有無および生成したゲルの膨潤度を評価した。

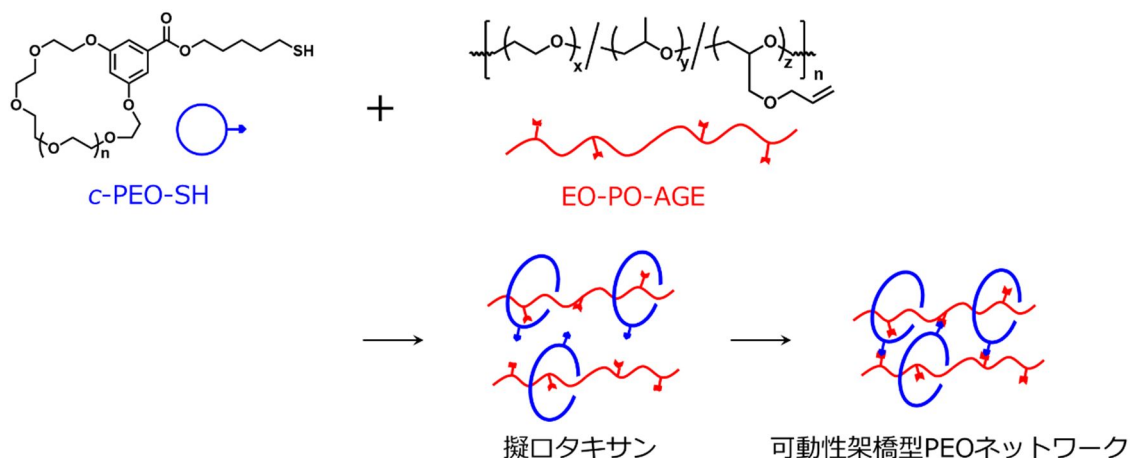
(2) リチウム塩の存在下で可動性架橋型 PEO ネットワークを生成させることにより高分子固体電解質を作成し、そのイオン導電率、電気化学的特性、熱的特性、機械的強度などの電解質材料特性を評価した。

4. 研究成果

(1) 二官能性線状 PEO を用いたネットワーク形成：アミノ基を両末端に有する二官能性線状 PEO (AT-PEO)、アミノ基と高効率で反応する活性エステル (NHS) 部位を両末端に有する二官能性線状 PEO (I-PEO-NHS) および NHS 部位を 1 つだけ有する環状 PEO (c-PEO-NHS) を合成し、それらの反応によるネットワーク形成を試みた。様々な条件 (反応温度や溶媒、濃度) および手順 (各成分の添加順や混合方法) で反応を行ったが、目的とする溶媒に不溶なゲルの生成には至らなかった。各反応生成物の詳細な解析を行った結果、いずれの組み合わせの場合も、糸通しと架橋形成が同時に起こるため不均一に反応が進行すること、ポリマー鎖末端のみでの反応であるため反応効率が低く十分な架橋点が形成されないこと、の 2 つの原因によりゲル化に至らなかったことが示唆された。

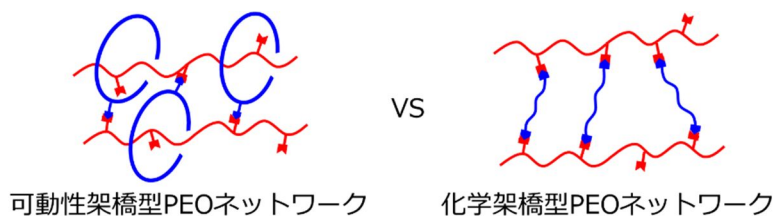
(2) 多官能性線状 PEO を用いたネットワーク形成：ポリマー鎖中に多数のアリル基を有する市販の多官能性線状 PEO (EO-PO-AGE) を用い、アリル基と高選択的かつ高効率なチオール エン反応を起こすチオール基を有する環状 PEO (c-PEO-SH) との組み合わせについて検討した。その結果、チオール基と環状 PEO 部位の間にスペーサーを有する c-PEO-SH と EO-PO-AGE との反応により、溶媒に不溶なゲルが生成することを見出した。c-PEO-SH を添加しない場合、あるいは c-

PEO-SH の代わりにチオール基を持たない環状 PEO を添加した場合にはゲルが生成しないことから、EO-PO-AGE と c-PEO-SH のゲル化が、c-PEO-SH に EO-PO-AGE が糸通した擬口タキサン⁽¹⁾の形成とチオール エン反応による EO-PO-AGE への c-PEO-SH の固定化を伴う可動性架橋の形成に基づくものであることが示唆された。



(3) 可動性架橋型 PEO ネットワークの特性：可動性架橋型 PEO ネットワークの特性を調査するため、EO-PO-AGE と c-PEO-SH の混合比を変えて同様のゲル化を試みた。その結果、ゲル収率および生成したゲルの膨潤度は EO-PO-AGE のアリル基に対する c-PEO-SH のチオール基の割合により大きく変化した。c-PEO-SH の添加量の増加に伴い膨潤度は一旦低下するものの、さらなる添加により膨潤度は増大する傾向が認められた。これは、c-PEO-SH の添加量の増加に伴い糸通しが増加し、結果として架橋密度が低下するものの、過剰な c-PEO-SH の添加は糸通ししていない c-PEO-SH とアリル基との反応を増加させるため、架橋形成を阻害し、結果として架橋密度が低下することで説明が可能である。すなわち EO-PO-AGE と c-PEO-SH の混合比により可動性架橋型 PEO ネットワークの架橋密度の制御が可能であることを見出した。また、得られた可動性架橋型 PEO ネットワークは、高い膨潤度と機械的強度を合わせ持つという、架橋点の移動が可能であるという可動性架橋に特有の機械的特性を示した。

(4) 可動性架橋型 PEO ネットワークを用いた高分子固体電解質：可動性架橋型 PEO ネットワークを低分子リチウム塩であるリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTFSI) のアセトニトリル溶液で膨潤させた後に溶媒を減圧留去することにより調製した高分子固体電解質は、十分な機械的強度を示し、架橋密度によらず比較的高いイオン導電率を示した。また、両末端にチオール基を有する線状 PEO(1-PEO-(SH)₂)と EO-PO-AGE との反応により合成した化学架橋型 PEO ネットワークを用いた高分子固体電解質と比較して高いイオン導電率と機械的強度を示し、可動性架橋の利用によりイオン導電率と機械的強度のトレードオフ関係という高分子固体電解質の最大の課題を解消できる可能性を見出した。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Watanabe Ryuji, Noba Masashi, Uno Takahiro, Itoh Takahito, Kubo Masataka	4. 巻 58
2. 論文標題 Preparation of polypseudorotaxane composed of linear and cyclic polyethylene oxides and its application to solid polymer electrolyte	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science	6. 最初と最後の頁 1982 ~ 1988
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/pol.20200309	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakakibara Takahiro, Kitamura Mitsuru, Honma Takumi, Kohno Hiromi, Uno Takahiro, Kubo Masataka, Imanishi Nobuyuki, Takeda Yasuo, Itoh Takahito	4. 巻 296
2. 論文標題 Cross-linked polymer electrolyte and its application to lithium polymer battery	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 1018 ~ 1026
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.electacta.2018.11.155	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 水野宗太郎、津田誠弥、宇野貴浩、久保雅敬、伊藤敬人
2. 発表標題 可動性架橋を有するポリエチレンオキシドネットワークの合成とその特性
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 水野宗太郎、津田誠弥、宇野貴浩、久保雅敬、伊藤敬人
2. 発表標題 チオール・エン反応による可動性架橋型ポリエチレンオキシドネットワークの構築
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

三重大学高分子合成化学研究室ホームページ
<https://www.poly.chem.mie-u.ac.jp/>

6. 研究組織

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------