

有機/無機ハイブリッド型 リチウムイオン電池用 固体電解質の開発

令和3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
岩田 悠佑

目次

第 1 章 緒言	1
第 2 章 実験項	6
合成スキーム	7
合成	
2-1 Sol-Gel 反応を用いたウレタン結合含有 PEO/SiO ₂ ハイブリッド 電解質の調製	11
2-1-1 α , ω -bis(triethoxysilylpropyl urethane) poly(ethylene glycol) (2) の合成	11
2-1-2 α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl urethane poly(ethylene glycol) (4) の合成	12
2-1-3 Sol-Gel 反応を用いたウレタン結合含有 PEO/SiO ₂ ハイブリッドの調製	13
2-1-4 Sol-Gel 反応を用いたウレタン結合含有 PEO/SiO ₂ ハイブリッド 電解質の調製	13
2-2 Sol-Gel 反応を用いた PEO/SiO ₂ ハイブリッド電解質の調製	14
2-2-1 α , ω -bis(triethoxysilylpropyl) poly(ethylene glycol) (6) の合成	14
2-2-1-1 α , ω -diallyl poly(ethylene glycol) (5) の合成	14
2-2-1-2 α , ω -bis(triethoxysilylpropyl) poly(ethylene glycol) (6) の合成	15
2-2-2 α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl poly(ethylene glycol) (8) の合成	16
2-2-2-1 α -allyl, ω -methoxy poly(ethylene glycol) (7) の合成	16
2-2-2-2 α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl poly(ethylene glycol) (8) の合成	17
2-2-3 Sol-Gel 反応を用いた PEO/SiO ₂ ハイブリッドの調製	18
2-2-4 Sol-Gel 反応を用いた PEO/SiO ₂ ハイブリッド電解質の調製	18
2-3 直鎖状 PEO (MW = 600K) 電解質の調製	19
2-4 SiO ₂ フィラーを添加した直鎖状 PEO (MW = 600K) 電解質の調製	19
2-5 示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry : DSC)	20
2-6 イオン導電率測定用のサンプル調製手順	20
2-7 イオン導電率測定	21
2-8 酸化分解電圧の測定	21
2-9 使用した装置	22
スペクトル集	23

第3章 結果と考察	42
3-1 Sol-Gel 反応を用いたウレタン結合含有 PEO/SiO ₂ ハイブリッドの調製	43
3-1-1 α, ω-bis(triethoxysilylpropyl urethane) poly(ethylene glycol) (2) の合成	43
3-1-2 α, ω-bis(triethoxysilylpropyl urethane) poly(ethylene glycol) (2) の構造確認	43
3-1-3 α-methoxy, ω-triethoxysilylpropyl urethane poly(ethylene glycol) (4) の合成	44
3-1-4 α-methoxy, ω-triethoxysilylpropyl urethane poly(ethylene glycol) (4) の構造確認	44
3-1-5 Sol-Gel 反応を用いたウレタン結合含有 PEO/SiO ₂ ハイブリッドの調製	45
3-2 ウレタン結合含有 PEO/SiO ₂ ハイブリッドの効果	45
3-2-1 DSC 測定	45
3-3 ウレタン結合含有 PEO/SiO ₂ ハイブリッド電解質の特性	46
3-3-1 Sol-Gel 反応を用いたウレタン結合含有 PEO/SiO ₂ ハイブリッド電解質の調製	46
3-3-2 ウレタン結合含有 PEO/SiO ₂ ハイブリッド電解質の導電率測定	47
3-4 Sol-Gel 反応を用いた PEO/SiO ₂ ハイブリッドの調製	48
3-4-1 α, ω-bis(triethoxysilylpropyl) poly(ethylene glycol) (6) の合成	48
3-4-1-1 α, ω-diallyl poly(ethylene glycol) (5) の合成	48
3-4-1-2 α, ω-diallyl poly(ethylene glycol) (5) の構造確認	48
3-4-1-3 α, ω-bis(triethoxysilylpropyl) poly(ethylene glycol) (6) の合成	49
3-4-2 α, ω-bis(triethoxysilyl propyl) poly(ethylene glycol) (6) の構造確認	49
3-4-3 α-methoxy, ω-triethoxysilylpropyl poly(ethylene glycol) (8) の合成	50
3-4-3-1 α-allyl, ω-methoxy poly(ethylene glycol) (7) の合成	50
3-4-3-2 α-allyl, ω-methoxy poly(ethylene glycol) (7) の構造確認	50
3-4-3-3 α-methoxy, ω-triethoxysilylpropyl poly(ethylene glycol) (8) の合成	51
3-4-4 α-methoxy, ω-triethoxysilylpropyl poly(ethylene glycol) (8) の構造確認	51
3-4-5 Sol-Gel 反応を用いた PEO/SiO ₂ ハイブリッドの調製	52

3-5	PEO/SiO ₂ ハイブリッドの効果	53
3-5-1	DSC 測定	53
3-6	PEO/SiO ₂ ハイブリッド電解質の特性	54
3-6-1	PEO/SiO ₂ ハイブリッド電解質の調製	54
3-6-2	DSC 測定	55
3-6-2-1	PEO/SiO ₂ ハイブリッドによる効果	55
3-6-2-2	PEO/SiO ₂ ハイブリッド電解質の比較	56
3-6-3	イオン導電率測定	60
3-6-3-1	PEO/SiO ₂ ハイブリッドによる効果	60
3-6-3-2	ウレタン結合の影響	61
3-6-3-3	Li ⁺ 濃度の影響	62
3-6-3-4	架橋密度の影響	63
3-6-4	酸化分解電圧の測定	64
第4章	総括	65
	総括	66
	参考文献	68
	謝辞	69

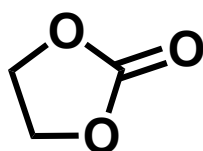
第 1 章

緒言

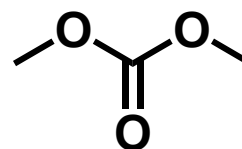
緒言

現在、電池は人類の生活において重要な役割を果たしている。中でも、リチウムイオン電池は、重量に対する高いエネルギー密度と高出力という点からノートパソコンやスマートフォン、ビデオカメラといったモバイル機器などの小型用途に広く使用されており、生活に欠かせない存在である。また、電気自動車のような大型用途に対しても有効であるため、今後もリチウムイオン電池の活躍する場は拡大していくと考えられる。

リチウムイオン電池は多くの電池と同様に、正極、負極、電解質から構成されており、内部をリチウムイオンが移動することで充放電が行われる。用いられている正極と負極はそれぞれが強力な酸化剤と還元剤であり、電解質に可燃性の有機溶媒を使用していることから、誤った使用方法や製造不良、物理的な衝撃などにより破裂や発火といった危険性を有している。そのため、モバイル機器に搭載されている小型電池パックをそのまま大型化し、電気自動車などの大型用途で使用することは安全性に問題がある¹⁾。特に、現行のリチウムイオン電池は電解質としてエチレンカーボネートなどの環状炭酸エステルや、ジメチルカーボネートなどの低級鎖状炭酸エステルといった燃焼性の高い有機溶媒を使用しているため、液漏れや発火、充放電による溶媒の分解、成形性といった問題を抱えており、これまで安全性に優れた電解質の開発が進められている。



Ethylene carbonate

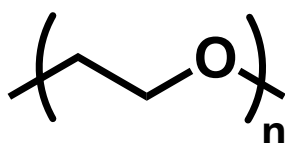


Dimethyl carbonate

そこで、これまで電解質に溶媒を含まない、全固体型電解質の開発が進められてきた¹⁾。全固体型電解質は燃焼性の高い有機溶媒を含まず、液漏れも起こらないため安全性が高く、作動温度範囲が広い。そして、リチウムの析出による樹枝状結晶の形成を抑制可能なため、負極材料にグラファイトではなく、リチウムが使用可能となり、高出力の電源として利用できるという利点がある。これまで全固体型電解質の材料として、主に無機材料と高分子材料が研究されている。特に、高分子を用いた高分子固体電解質は高分子材料特有の加工性と柔軟性の高さから、成形性に優れており幅広い用途に活用が期待されており、注目されている。

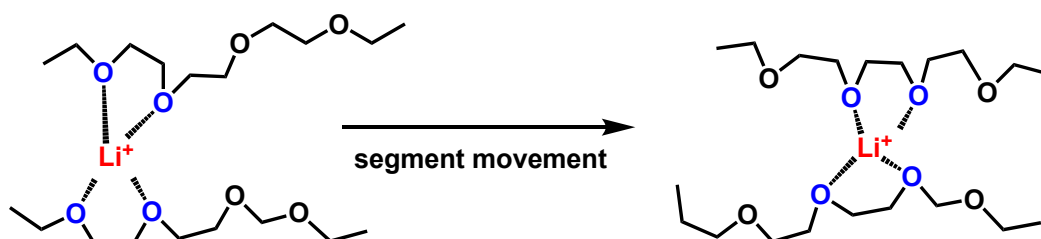
1975年にWrightらが固体のPoly ethylene oxide (PEO) 中をアルカリ金属イオンが伝導する現象を発見し²⁾、Armandが高分子固体電解質を用いたリチウムイオン電池を提

案して以来³⁾、高分子固体電解質への関心が高まった。エーテル系ポリマーである PEO はリチウムイオンとの相互作用を持ち、取り扱いが容易であることから、高分子固体電解質材料として最も盛んに研究されている。しかし、PEO はイオン伝導の温度依存性が高く、酸化安定性が低いという欠点がある。そこで、高分子材料としての利点を損なうことなく、これらの欠点を改善するために、さまざまな PEO 誘導体電解質材料が提案されてきた。



Poly ethylene oxide

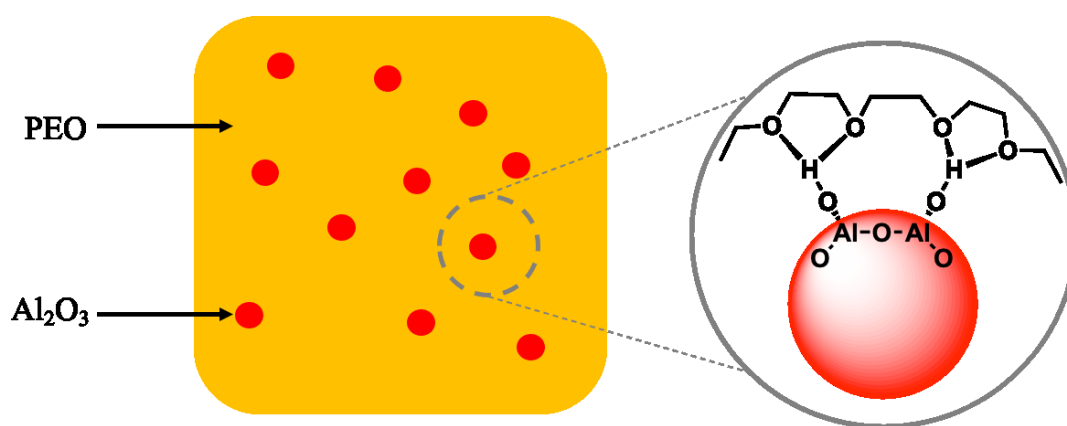
一般にポリマーは自由電子を有していないことから絶縁体としての性質を示す。しかし、PEO のようなポリエーテル系高分子はアルカリ金属塩を添加することで、塩がイオンに解離し、ポリエーテル鎖中の酸素原子とアルカリ金属イオンが錯体を形成することが可能である。そして、ポリマー鎖のセグメント運動により錯体の解離と形成を繰り返しながら、イオンがポリマー鎖中を移動することで、導電性が発現する。リチウムイオン電池に向けた PEO 系電解質ではアルカリ金属塩として LiClO_4 や LiPF_6 、Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) などのリチウム塩を添加することで塩から解離したリチウムイオンがポリマー中を移動し、リチウムイオン二次電池の電解質として機能する。



PEO 系電解質のイオン伝導は高分子鎖のセグメント運動に起因しており、アモルファス部分をリチウムイオンが移動する。そのため、イオン導電率は温度に大きく依存

しており、PEO の融点以上では高いイオン導電率を示すが、室温などの低温領域では高分子鎖が部分的に結晶化するため、導電率が急激に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。また、1998 年に Scrosati らが PEO に Al_2O_3 や TiO_2 といった無機フィラーを添加することで、PEO の低温領域における導電率が改善されると同時に、機械的強度とリチウムイオン輸率が改善されることを見出した⁴⁾。これは無機フィラーの添加による可塑効果により PEO 鎖の結晶化抑制とフィラー表面に存在する水酸基と PEO 間での新たなイオン輸送経路の形成、フィラーの分極によるリチウム塩の解離の促進に起因していると考えられている⁵⁾。

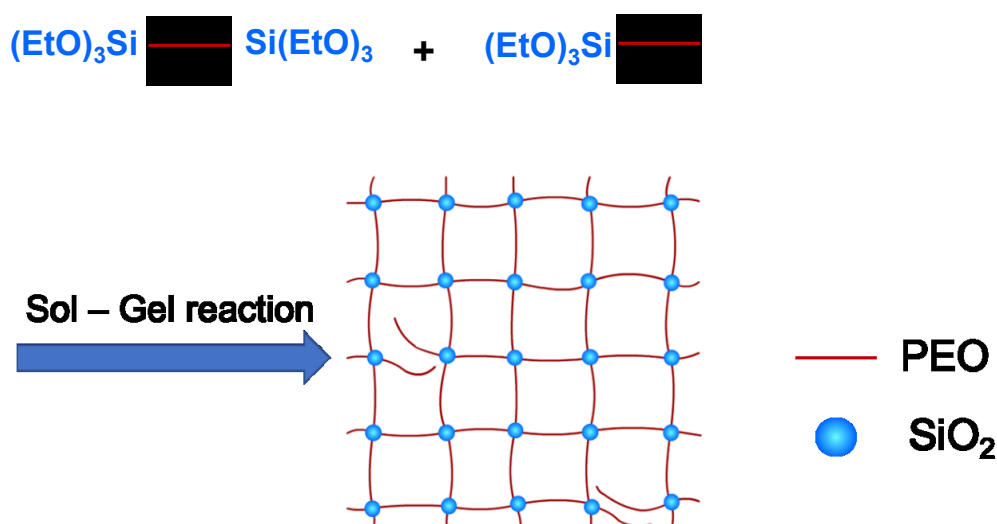


そのため、これまで SiO_2 や BaTiO_3 などの様々な無機フィラーの添加による PEO 系電解質の改善が試みられてきた。しかし、これらの無機フィラーはナノスケールであったとしても、PEO の分子鎖と比較して非常に大きな粒子である。そのため、ポリマー中で無機フィラーの凝集が起こるなど、均一な分散が難しいという問題がある。その改善策の一つとして Cui らは pH を調整した水に PEO を溶解させた後、Tetraethoxysilane を添加し、その場で加水分解と Sol-Gel 反応を行うことで PEO 中に均一な SiO_2 粒子の分散に成功した⁶⁾。その結果、PEO の結晶化が抑制され、イオン伝導度が向上したことが報告されている。しかし、この手法においても SiO_2 粒子は PEO と比較すると非常に大きく、分子レベルでの混和ではない。

近年、有機成分と無機成分を分子レベルで組み合わせた有機/無機ハイブリッド材料が注目されている。この有機/無機ハイブリッド材料は有機成分と無機成分の長所をそれぞれ持ち合わせた機能性材料として高い期待を寄せられている⁷⁾。

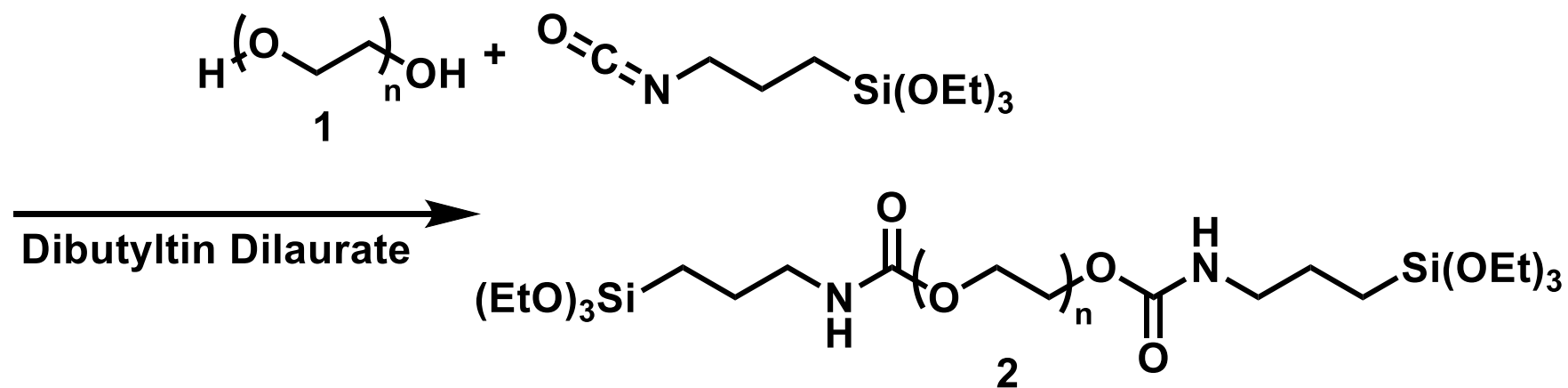
本研究では PEO の結晶性を低下させ、導電率を向上させる新しい試みとして Sol-Gel 法による有機/無機ハイブリッド化に注目した。具体的には、PEO 鎖の末端に Sol-Gel 反応に参加できるトリエトキシシリル基を導入し、リチウム塩を添加した後に Sol-Gel 反応を行うことで、シリカを架橋点とした有機/無機ハイブリッド型架橋構造 PEO 電解質を検討した。有機/無機ハイブリッド型架橋構造 PEO 電解質は鎖の末端を無機成分であるシロキサン結合 (Si-O-Si) 構造により、固定することで、ポリマー鎖は局所的に運動できるものの、結晶化が抑制され、低温領域において導電率の向上が期待できる。また、片末端にのみトリエトキシシリル基を導入した PEO の添加により、架橋密度の調整についても検討した。

本修士論文では、鎖末端にトリエトキシシリル基を導入した PEO の合成方法と、シリカを架橋点とした有機/無機ハイブリッド化による PEO の結晶性と導電率、及び酸化分解電圧への影響を調査した結果をまとめた。

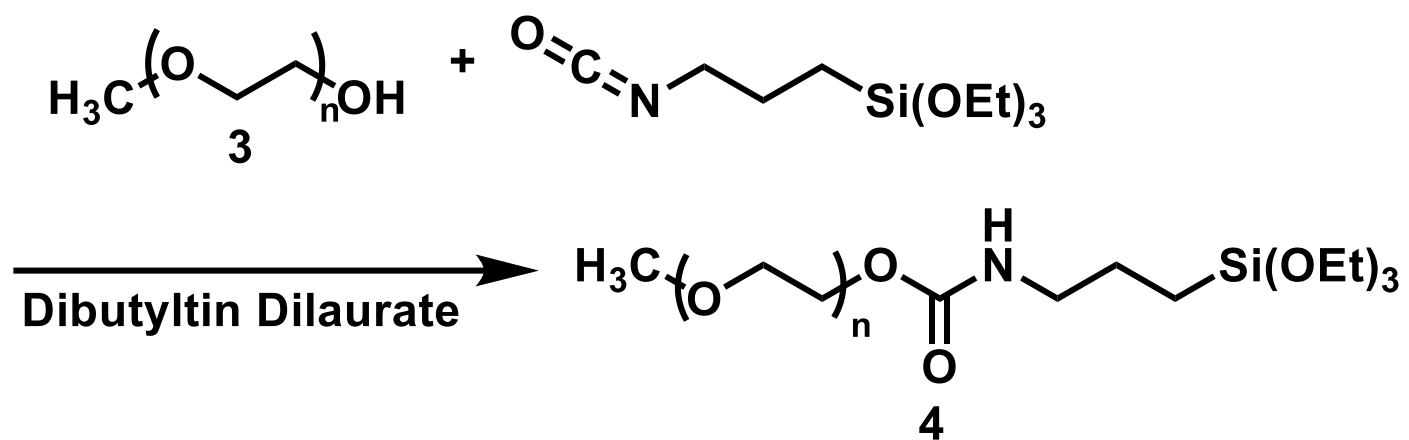


第 2 章

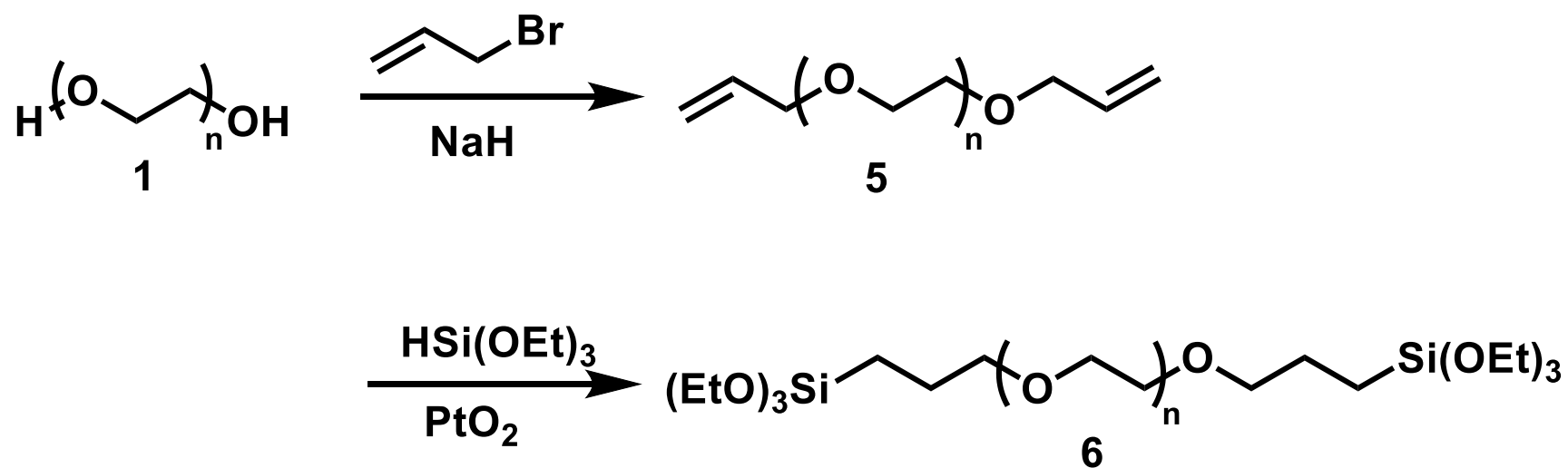
実験項



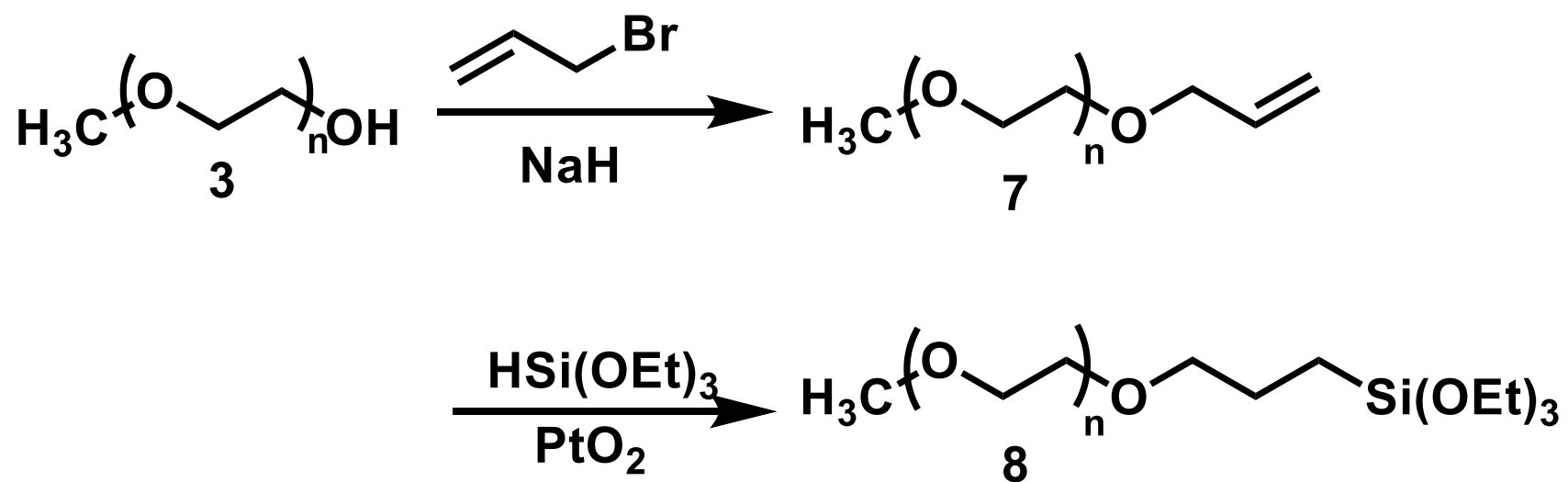
Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3

**Scheme 4**

2-1 Sol-Gel 反応を用いたウレタン結合含有 PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質の調製

2-1-1 α, ω -bis(triethoxysilylpropyl urethane) poly(ethylene glycol) (**2**) の合成⁸⁾

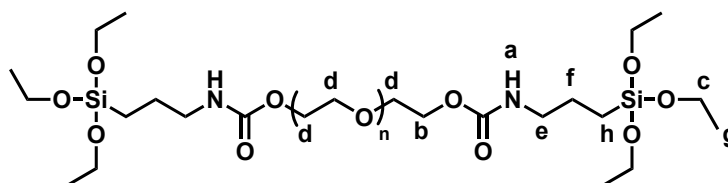
(Scheme 1)

マグネチ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、Poly(ethylene glycol) (MW = 300) (**1**) 0.90 g (3.0 mmol)、Dibutyltin dilaurate 0.60 mL、THF を 20 ml、3-Triethoxysilylpropyl isocyanate を 3.0 g (12 mmol) 加え、窒素置換を行なった後に、80 °C で 24 時間攪拌した。反応終了後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (第一展開溶媒 Ethyl acetate : Hexane = 4 : 3 v/v、第二展開溶媒 Dichloromethane : Methanol = 4 : 1 v/v) により第二成分を分取した後に溶媒を減圧留去し、無色透明液体として **2** を得た。

収量 1.7 g (70%)

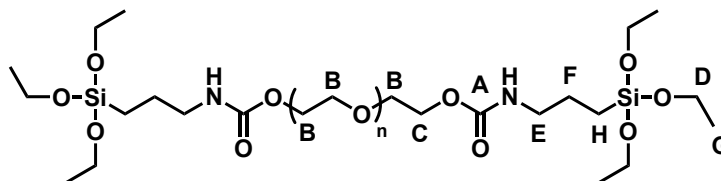
¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig.1)

- a) 7.05 (s, 2H)
- b) 4.20 (t, $J = 3.0$ Hz, 4H)
- c) 3.83-3.79 (m, 12H)
- d) 3.68-3.62 (m, 4nH)
- e) 3.16 (q, $J = 6.7$ Hz, 4H)
- f) 1.64-1.57 (m, 4H)
- g) 1.22 (t, $J = 7.3$ Hz, 18H)
- h) 0.65-0.60 (m, 4H)



¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig.2)

- | | |
|-----------|----------|
| A) 156.48 | E) 43.53 |
| B) 70.66 | F) 23.37 |
| C) 63.86 | G) 18.36 |
| D) 58.51 | H) 7.66 |



IR (NaCl) cm⁻¹ (Fig.3)

- 3348 ($\nu_{\text{N-H}}$)
- 2882 ($\nu_{\text{C-H}}$)
- 1103 ($\nu_{\text{C-O-C}}$)

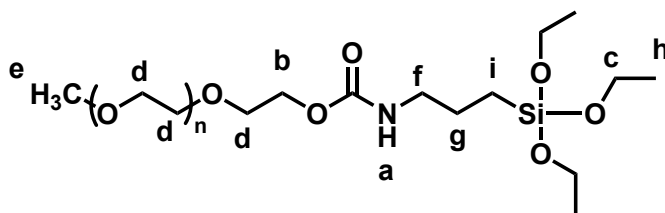
2-1-2 α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl urethane poly(ethylene glycol) (**4**) の合成⁸⁾
(Scheme 2)

マグネチ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、Poly(ethylene glycol) mono methyl ether (MW = 550) (**3**) 1.7 g (3.0 mmol)、Dibutyltin dilaurate 0.50 ml、THF を 15 ml、3-Triethoxysilylpropyl isocyanate を 1.5 g (6.0 mmol) 加え、窒素置換を行なった後に、80 °C で 24 時間攪拌した。反応終了後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (第一展開溶媒 Ethyl acetate : Hexane = 4 : 3 v/v、第二展開溶媒 Dichloromethane : Methanol = 4 : 1 v/v) により第二成分を分取した後に溶媒を減圧留去し無色透明液体として **4** を得た。

収量 2.1 g (88%)

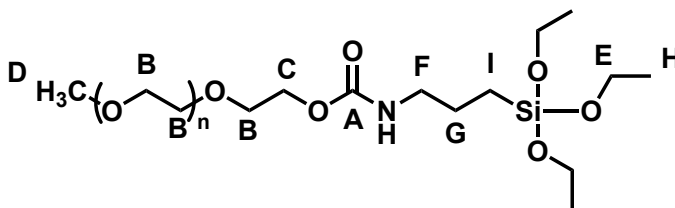
¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig.4)

- a) 7.05 (s, 1H)
- b) 4.19 (t, J = 4.0 Hz, 2H)
- c) 3.83-3.78 (m, 6H)
- d) 3.67-3.62 (m, 4nH)
- e) 3.37 (s, 3H)
- f) 3.16 (q, J = 6.7 Hz, 2H)
- g) 1.60 (q, J = 7.5 Hz, 2H)
- h) 1.21 (t, J = 7.0 Hz, 9H)
- i) 0.61 (t, J = 8.0 Hz, 2H)



¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig.5)

- A) 156.47 F) 43.51
- B) 70.64 G) 23.36
- C) 63.84 H) 18.35
- D) 59.10 I) 7.66
- E) 58.50



IR (NaCl) cm⁻¹ (Fig.6)

- 3349 ($\nu_{\text{N-H}}$)
- 2878 ($\nu_{\text{C-H}}$)
- 1104 ($\nu_{\text{C-O-C}}$)

2-1-3 Sol-Gel 反応を用いたウレタン結合含有 PEO/SiO₂ ハイブリッドの調製⁹⁾

ポリプロピレンカップに α, ω -bis(triethoxysilylpropyl urethane) poly(ethylene glycol) (**2**) (MW = 300) を 0.50 g (0.63 mmol)、 α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl urethane poly(ethylene glycol) (**4**) (MW = 550) を 0.50 g (0.63 mmol) 入れた後に 5 分間攪拌した。その後、Dibutyltin dilaurate を 1 滴加え、攪拌した後に攪拌子を取り出し、100 °C、24 時間ホットプレート上で加熱することで無色透明固体を得た。

2-1-4 Sol-Gel 反応を用いたウレタン結合含有 PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質の調製⁹⁾

サンプル瓶に α, ω -bis(triethoxysilylpropyl urethane) poly(ethylene glycol) (**2**) (MW = 300) を 0.80 g (1.0 mmol) 、 α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl urethane poly(ethylene glycol) (**4**) (MW = 550) を 0.80 g (1.0 mmol) を入れた後に、Dry box 内に搬入し、LIFSI を 0.22 g (1.2 mmol) 加えた後に、室温で 24 時間攪拌した。その後、Dibutyltin dilaurate を 2 滴加え 10 分間攪拌した後にテフロンシャーレにキャストし、50 °C、144 時間ホットプレートで加熱することで淡黄色透明固体を得た。その後、ポンチでくり抜き使用した。

2-2 Sol-Gel 反応を用いた PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質の調製

2-2-1 α, ω -bis(triethoxysilylpropyl) poly(ethylene glycol) (6) の合成 (Scheme 3)

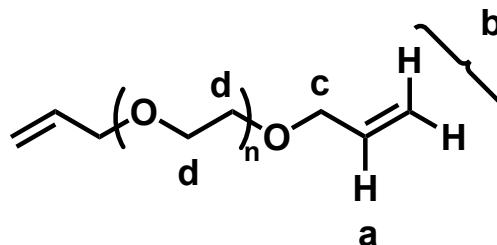
2-2-1-1 α, ω -diallyl poly(ethylene glycol) (5) の合成¹⁰⁾ (Scheme 3)

マグネチックスターラーを備え付けた 100 ml ナスフラスコに Poly(ethylene glycol) (MW = 300) (1) を 6.0 g (20 mmol)、NaH (60%, dispersion in Paraffin Liquid) を 1.7 g (71 mmol)、THF を 60 ml 入れ、0 °C で 15 分攪拌した後に、Allyl bromide を 7.3 g (60 mmol) 入れ、窒素置換した後に室温で 24 時間攪拌した。反応終了後、0 °C で 30 分間攪拌した後に、CH₂Cl₂ で抽出、1N 塩酸、蒸留水、飽和食塩水で洗浄後、無水 MgSO₄ で乾燥し、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 (第一展開溶媒 Ethyl acetate : Hexane = 1 : 4 v/v、第二展開溶媒 Dichloromethane : Methanol = 4 : 1 v/v) により第二成分を分取した後に溶媒を減圧留去し、淡黄色透明液体として **5** を得た。

収量 5.8 g (77%)

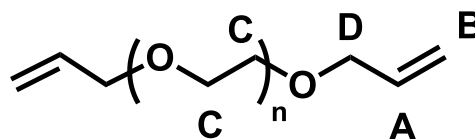
¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig.7)

- a) 5.94-5.86 (m, 2H)
- b) 5.21 (dd, $J = 19$ Hz, 12 Hz, 4H)
- c) 4.01 (d, $J = 6.0$ Hz, 4H)
- d) 3.67-3.63 (m, 4nH)



¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig.8)

- A) 134.84
- B) 117.17
- C) 70.66
- D) 69.50



IR (NaCl) cm⁻¹ (Fig.9)

- 2868 (ν_{C-H})
- 1646 ($\nu_{C=C}$)
- 1107 (ν_{C-O-C})

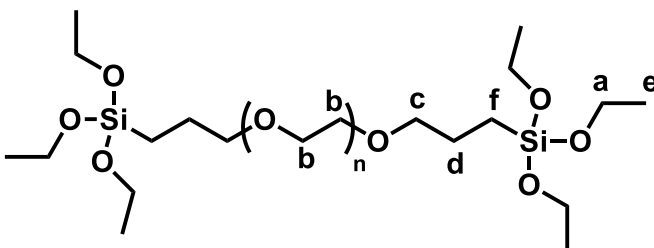
2-2-1-2 α, ω -bis(triethoxysilylpropyl) poly(ethylene glycol) (**6**) の合成¹¹⁾ (Scheme 3)

マグネチ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 α, ω -diallyl poly(ethylene glycol) (**5**) (MW = 300) 5.7 g (15 mmol)、Triethoxysilane 6.7 g (38 mmol)、Benzene 15 ml、酸化白金を 15 mg (0.066 mmol) 入れた後に、90 °C で 48 時間攪拌した。反応終了後、活性炭を用いた吸引濾過を行い、その後、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 (第一展開溶媒 Ethyl acetate : Hexane = 1 : 4 v/v、第二展開溶媒 Dichloromethane : Methanol = 4 : 1 v/v) により第二成分を分取した後に溶媒を減圧留去し、無色透明液体として **6** を得た。

収量 8.6 g (81%)

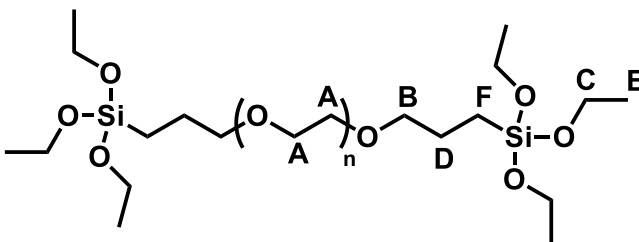
¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig.10)

- a) 3.81 (q, $J = 7.0$ Hz, 12H)
- b) 3.67-3.63 (m, 4nH)
- c) 3.43 (t, $J = 7.0$ Hz, 4H)
- d) 1.72-1.66 (m, 4H)
- e) 1.21 (t, $J = 6.8$ Hz, 18H)
- f) 0.62 (t, $J = 8.5$ Hz, 4H)



¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig.11)

- A) 70.65
- B) 70.06
- C) 58.42
- D) 22.95
- E) 18.37
- F) 6.50



IR (NaCl) cm⁻¹ (Fig.12)

- 2879 (v C-H)
- 1105 (v C-O-C)

2-2-2 α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl poly(ethylene glycol) (8) の合成 (Scheme 4)

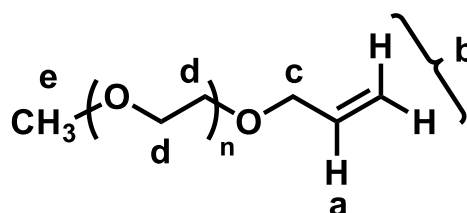
2-2-2-1 α -allyl, ω -methoxy poly(ethylene glycol) (7) の合成¹⁰⁾ (Scheme 4)

マグネチックスターラーを備え付けた 100 ml ナスフラスコに Poly(ethylene glycol) mono methyl ether (MW = 550) (3) を 8.3 g (15 mmol)、NaH (60%, dispersion in Paraffin Liquid) を 1.1g (45 mmol)、THF を 60 ml 入れ、0 °C で 15 分攪拌した後に、Allyl bromide を 2.7 g (23 mmol) 入れ、窒素置換した後に室温で 24 時間攪拌した。反応終了後、0 °C で 30 分間攪拌した後に、CH₂Cl₂ で抽出、1N 塩酸、蒸留水、飽和食塩水で洗浄後、無水 MgSO₄ で乾燥し、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 (第一展開溶媒 Ethyl acetate : Hexane = 1 : 4 v/v、第二展開溶媒 Dichloromethane : Methanol = 4 : 1 v/v) により第二成分を分取した後に溶媒を減圧留去し、淡黄色透明液体として 7 を得た。

収量 6.1 g (69%)

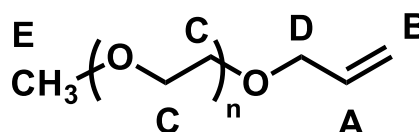
¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig.13)

- a) 5.94-5.89 (m, 1H)
- b) 5.22 (dd, $J = 17$ Hz, 12 Hz, 2H)
- c) 4.01 (d, $J = 5.5$ Hz, 2H)
- d) 3.67-3.63 (m, 4nH)
- e) 3.37 (s, 3H)



¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig.14)

- A) 134.83
- B) 117.17
- C) 70.64
- D) 69.47
- E) 59.11



IR (NaCl) cm⁻¹ (Fig.15)

- 2867 (ν C-H)
- 1645 (ν C=C)
- 1108 (ν C-O-C)

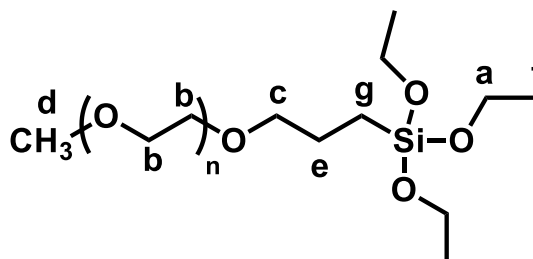
2-2-2-2 α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl poly(ethylene glycol) (**8**) の合成¹¹⁾
(Scheme 4)

マグネチ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 α -allyl, ω -methoxy poly(ethylene glycol) (**7**) (MW = 550) 6.1 g (10 mmol)、Triethoxysilane 2.1 g (13 mmol)、Benzene 10 ml、酸化白金を 10 mg (0.044 mmol) 入れた後に、90 °C で 48 時間攪拌した。反応終了後、活性炭を用いた吸引濾過を行い、その後、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（第一展開溶媒 Ethyl acetate : Hexane = 1 : 4 v/v、第二展開溶媒 Dichloromethane : Methanol = 4 : 1 v/v）により第二成分を分取した後に溶媒を減圧留去し、無色透明液体として **8** を得た。

収量 6.2 g (82%)

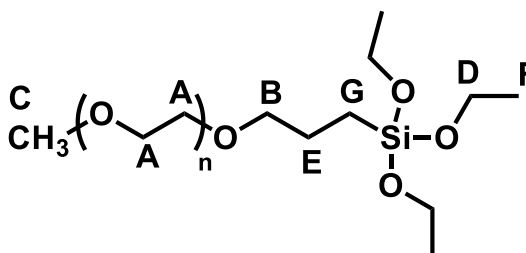
¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig.16)

- a) 3.81 (q, J = 7.0 Hz, 6H)
- b) 3.66-3.62 (m, 4nH)
- c) 3.42 (t, J = 6.8 Hz, 2H)
- d) 3.37 (s, 3H)
- e) 1.61 (quin, 2H)
- f) 1.22 (t, J = 7.0 Hz, 9H)
- g) 0.62 (t, J = 8.3 Hz, 2H)



¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig.17)

- A) 70.66
- B) 70.07
- C) 59.13
- D) 58.45
- E) 22.97
- F) 18.39
- G) 6.50



IR (NaCl) cm⁻¹ (Fig.18)

- 2871 (v C-H)
- 1107 (v C-O-C)

2-2-3 Sol-Gel 反応を用いた PEO/SiO₂ ハイブリッドの調製⁹⁾

ポリプロピレンカップに α, ω -bis(triethoxysilylpropyl) poly(ethylene glycol) (**6**) (MW = 300) を 0.50 g (0.71 mmol)、 α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl poly(ethylene glycol) (**8**) (MW = 550) を 0.50 g (0.66 mmol) 入れた後に 5 分間攪拌した。その後、Dibutyltin dilaurate を 1 滴加え、攪拌した後に攪拌子を取り出し、100 °C、24 時間ホットプレート上で加熱することで無色透明固体を得た。

2-2-4 Sol-Gel 反応を用いた PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質の調製⁹⁾

サンプル瓶に α, ω -bis(triethoxysilylpropyl) poly(ethylene glycol) (**6**) (MW = 300)、 α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl poly(ethylene glycol) (**8**) (MW = 550) 、LiTFSI を入れた後、室温で 24 時間攪拌した。その後、Dibutyltin dilaurate を 2 滴加え 10 分間攪拌した後にテフロンシャーレにキャストし、100 °C、24 時間ホットプレートで加熱することで淡黄色透明固体を得た。乾燥炉にて 100 °C、24 時間減圧乾燥を行なった後に、Argon 雰囲気下の Dry box へ搬入した。その後、ポンチでくり抜き使用した。

2-3 直鎖状 PEO (MW = 600K) 電解質の調製

サンプル瓶に Poly(ethylene oxide) (MW = 600K) を 1.4 g (2.3×10^{-3} mmol)、LiTFSI を 0.56 g (2.0 mmol) 加え、CH₃CN 20 mL に溶解させた後に室温で 24 時間攪拌した後、テフロンシャーレにキャストし、室温で 24 時間静置することで白色固体を得た。その後、乾燥炉にて 60 °C で 24 時間乾燥した後に Dry box へ搬入した。その後、ポンチでくり抜き使用した。

2-4 SiO₂ フィラーを添加した直鎖状 PEO (MW = 600K) 電解質の調製

サンプル瓶に Poly(ethylene oxide) (MW = 600K) を 1.2 g (1.9×10^{-3} mmol)、SiO₂ フィラー (粒径 10 ~ 40 nm) を 0.25 g、LiTFSI を 0.47 g (1.6 mmol) 加え、CH₃CN 20 mL に溶解させた後に室温で 24 時間攪拌した後、テフロンシャーレにキャストし、室温で 24 時間静置することで白色固体を得た。その後、乾燥炉にて 60 °C で 24 時間乾燥した後に Dry box へ搬入した。その後、ポンチでくり抜き使用した。

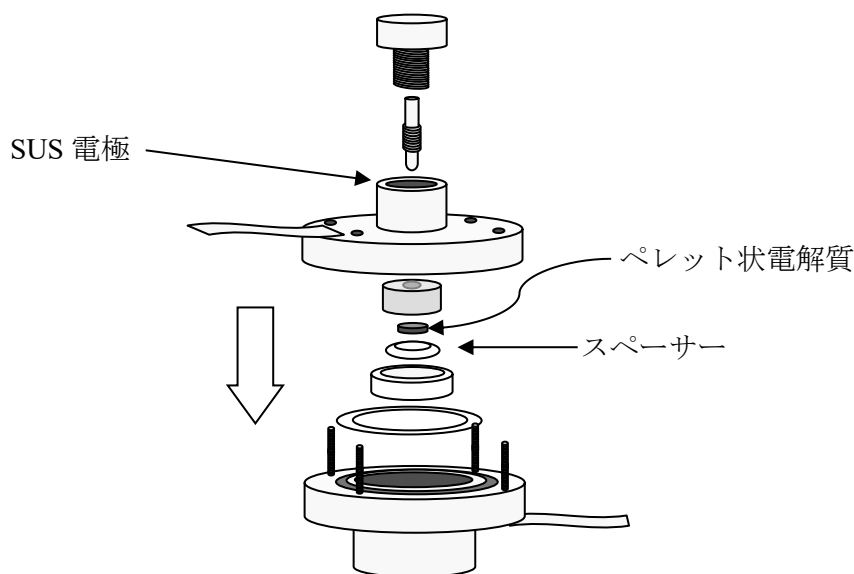
2-5 示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry : DSC)

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溶融させた後、 $-100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 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。

2-6 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。

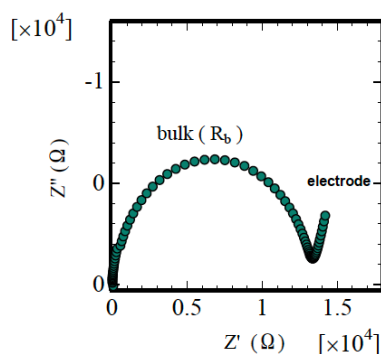


2-7 イオン導電率測定

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 -20 °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 σ (S / cm) は次のように定義される。

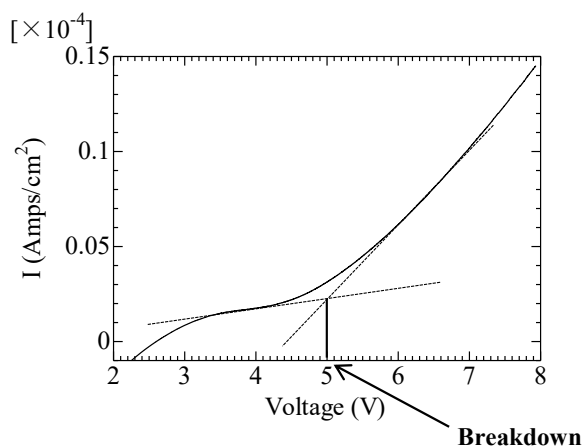
$$\sigma = C / R \quad (C = L / S)$$

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。



2-8 酸化分解電圧の測定

試料はイオン導電率測定と同様の方法で作成し、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 2.0 ~ 6.0 V の範囲において、60 °C、速度 10 mV/sec で測定した。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は電流値がプラトーに達し、再度上昇した電位として算出し求めた。



2-9 使用した装置

(1) ^1H NMR、 ^{13}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

(3) イオン導電率測定、CV 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

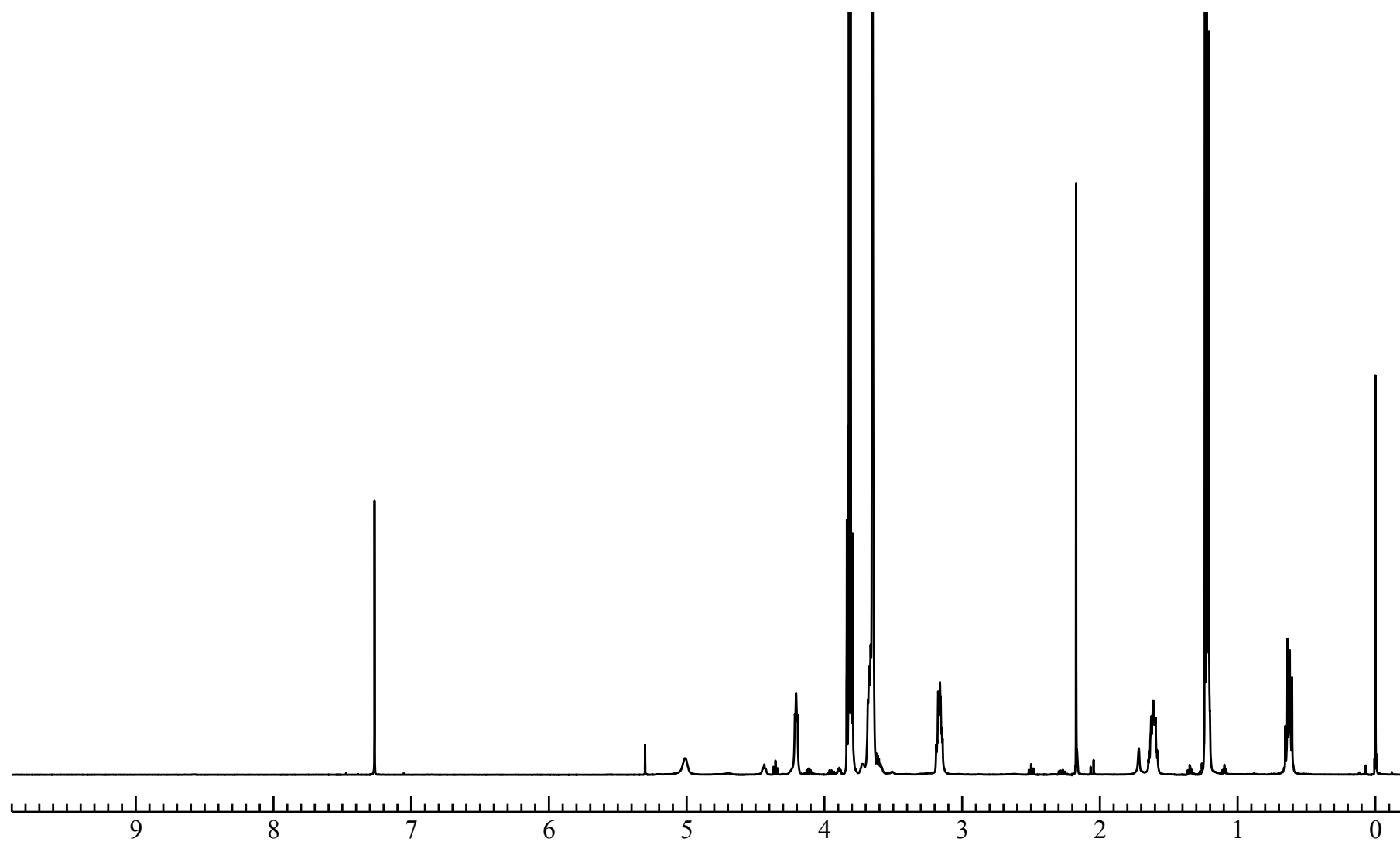


Fig. 1 ^1H NMR spectrum of α, ω -bis(triethoxysilylpropyl urethane) poly(ethylene glycol) (2) (MW = 300)

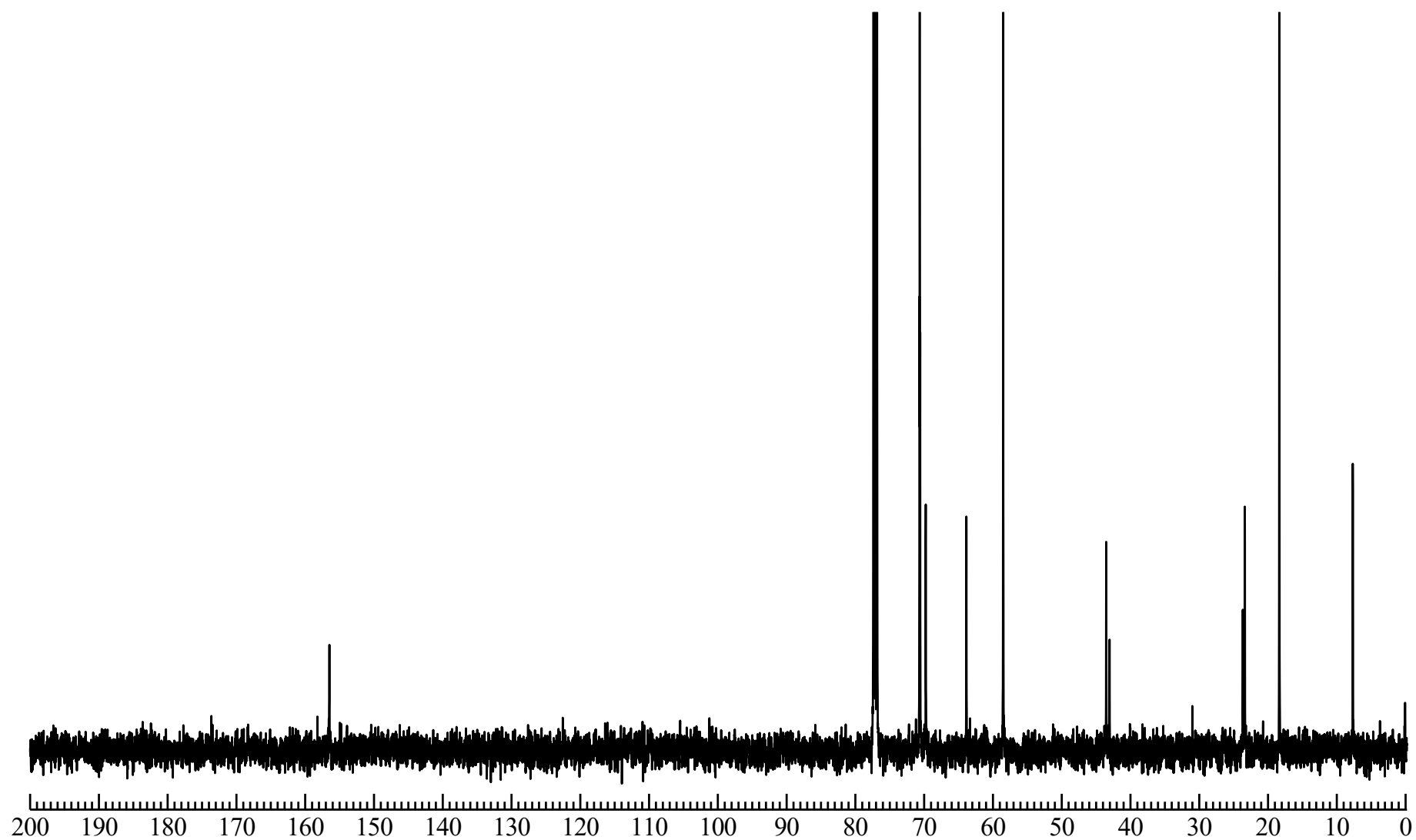


Fig. 2 ^{13}C NMR spectrum of α , ω -bis(triethoxysilylpropyl urethane) poly(ethylene glycol) (2) (MW = 300)

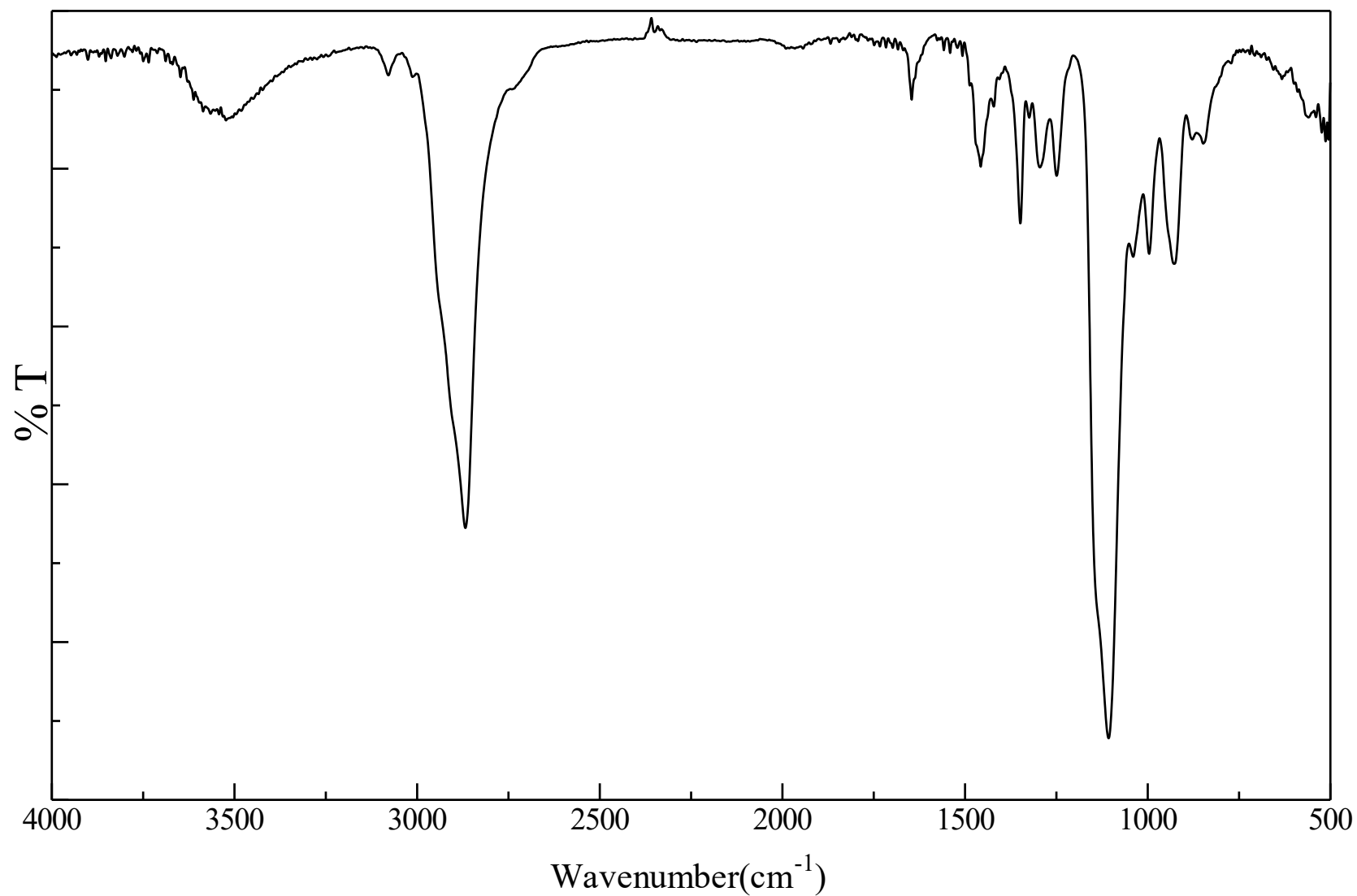


Fig. 3 FT-IR spectrum of α , ω -bis(triethoxysilylpropyl urethane) poly(ethylene glycol) (**2**) (MW = 300)

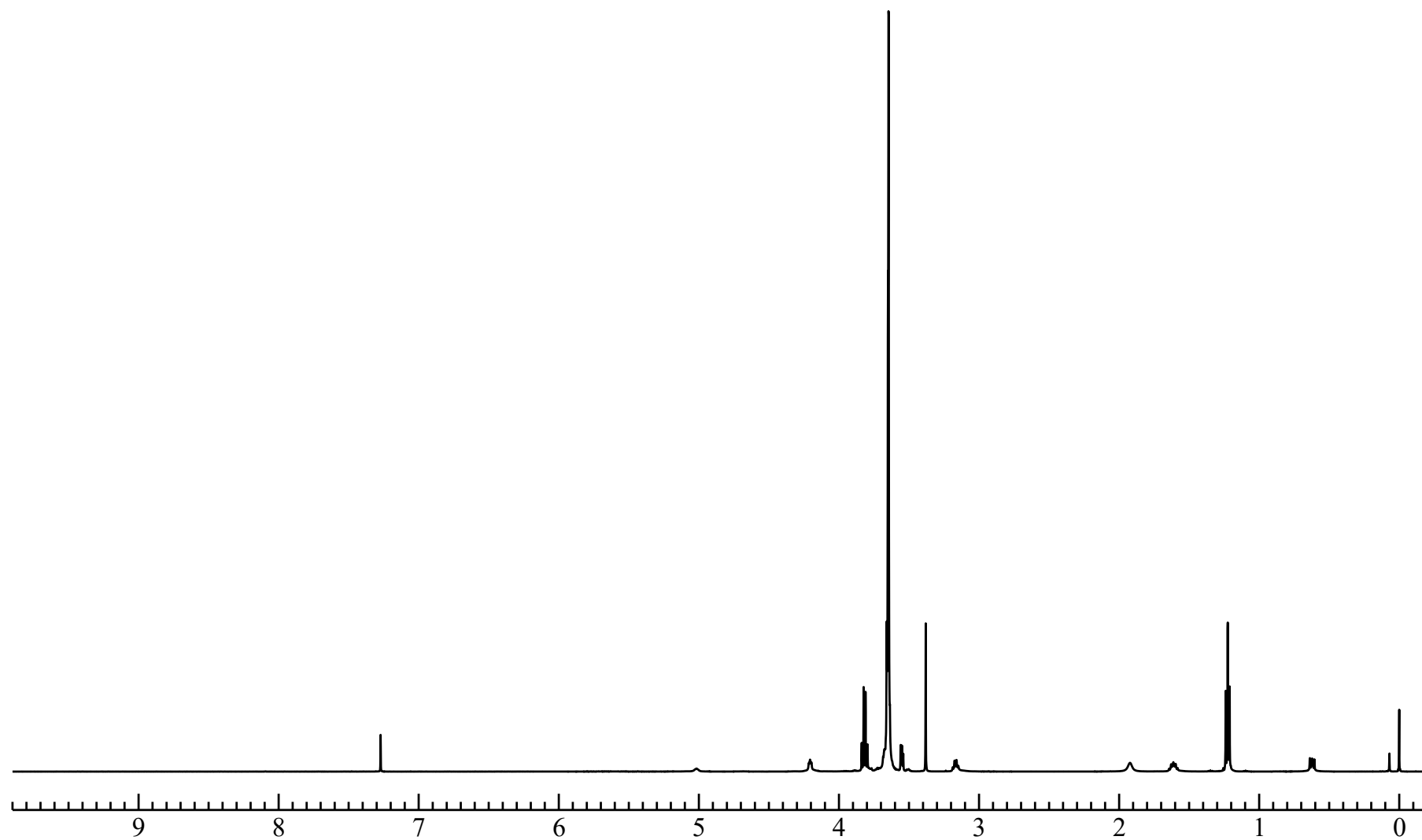


Fig. 4 ^1H NMR spectrum of α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl urethane poly(ethylene glycol) (4) (MW = 550)

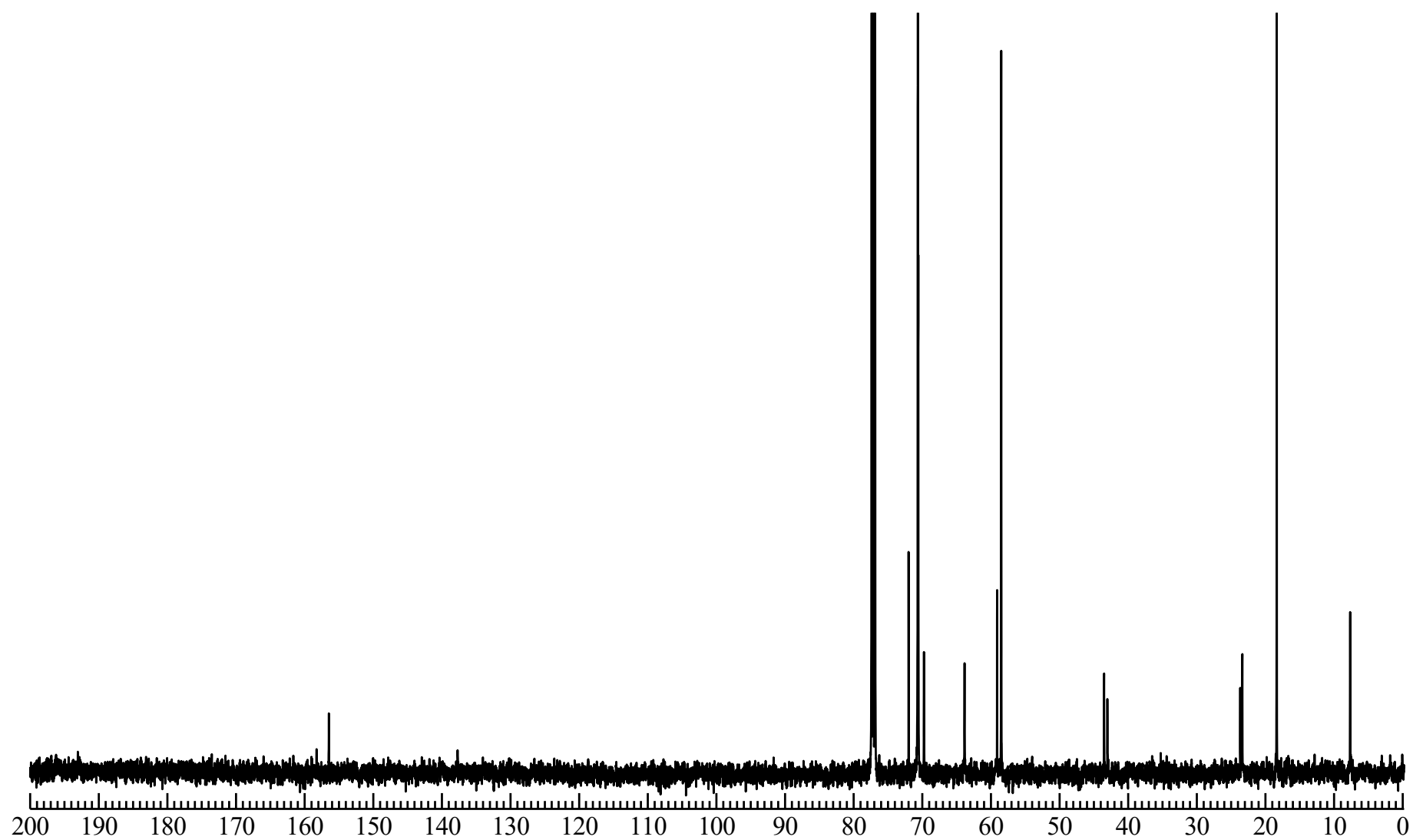


Fig. 5 ^{13}C NMR spectrum of α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl urethane poly(ethylene glycol) (4) (MW = 550)

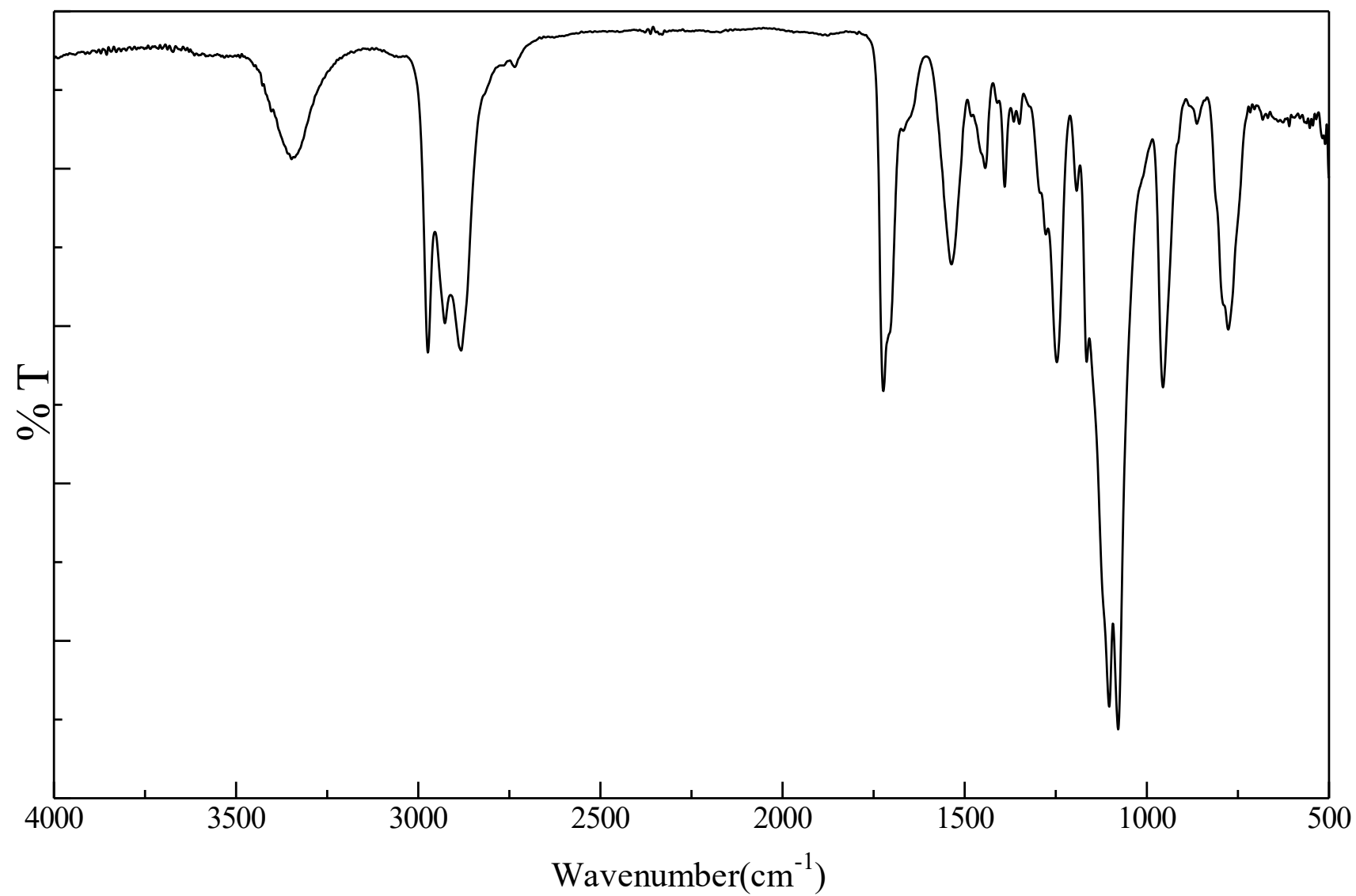


Fig. 6 FT-IR spectrum of α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl urethane poly(ethylene glycol) (**4**) (MW = 550)

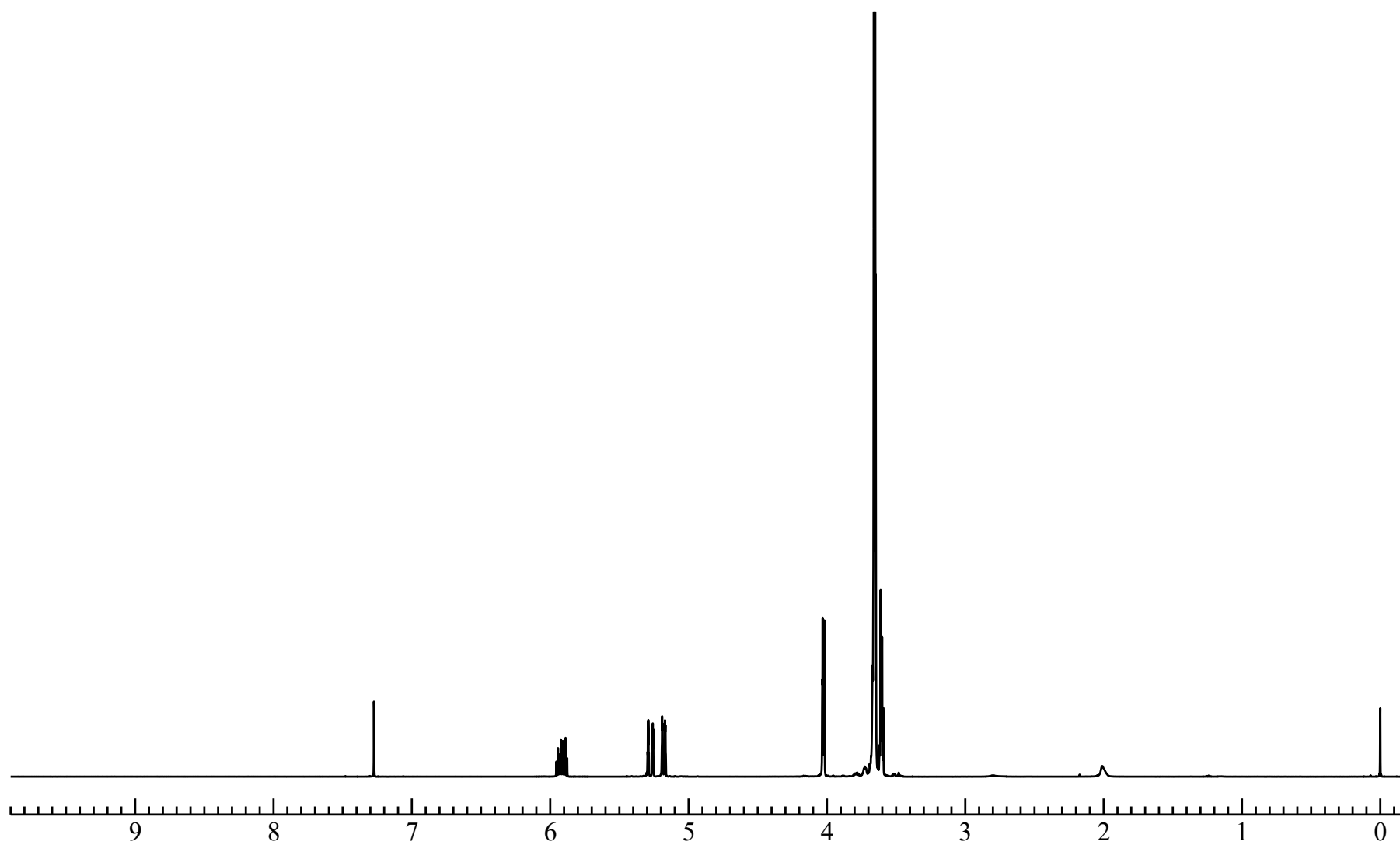


Fig. 7 ^1H NMR spectrum of α, ω -diallyl poly(ethylene glycol) (5) (MW = 300)

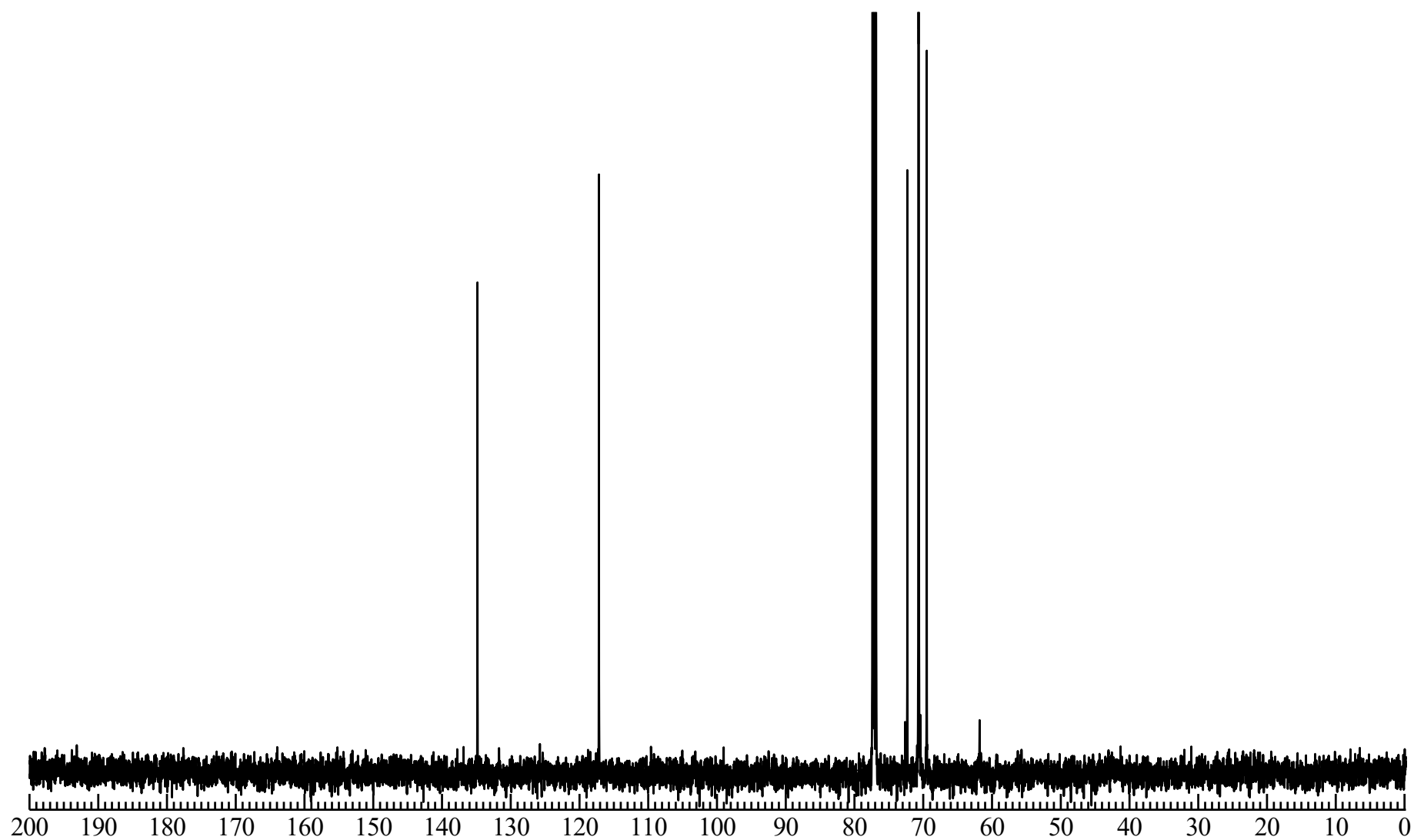


Fig. 8 ^{13}C NMR spectrum of, α, ω -diallyl poly(ethylene glycol) (5) (MW = 300)

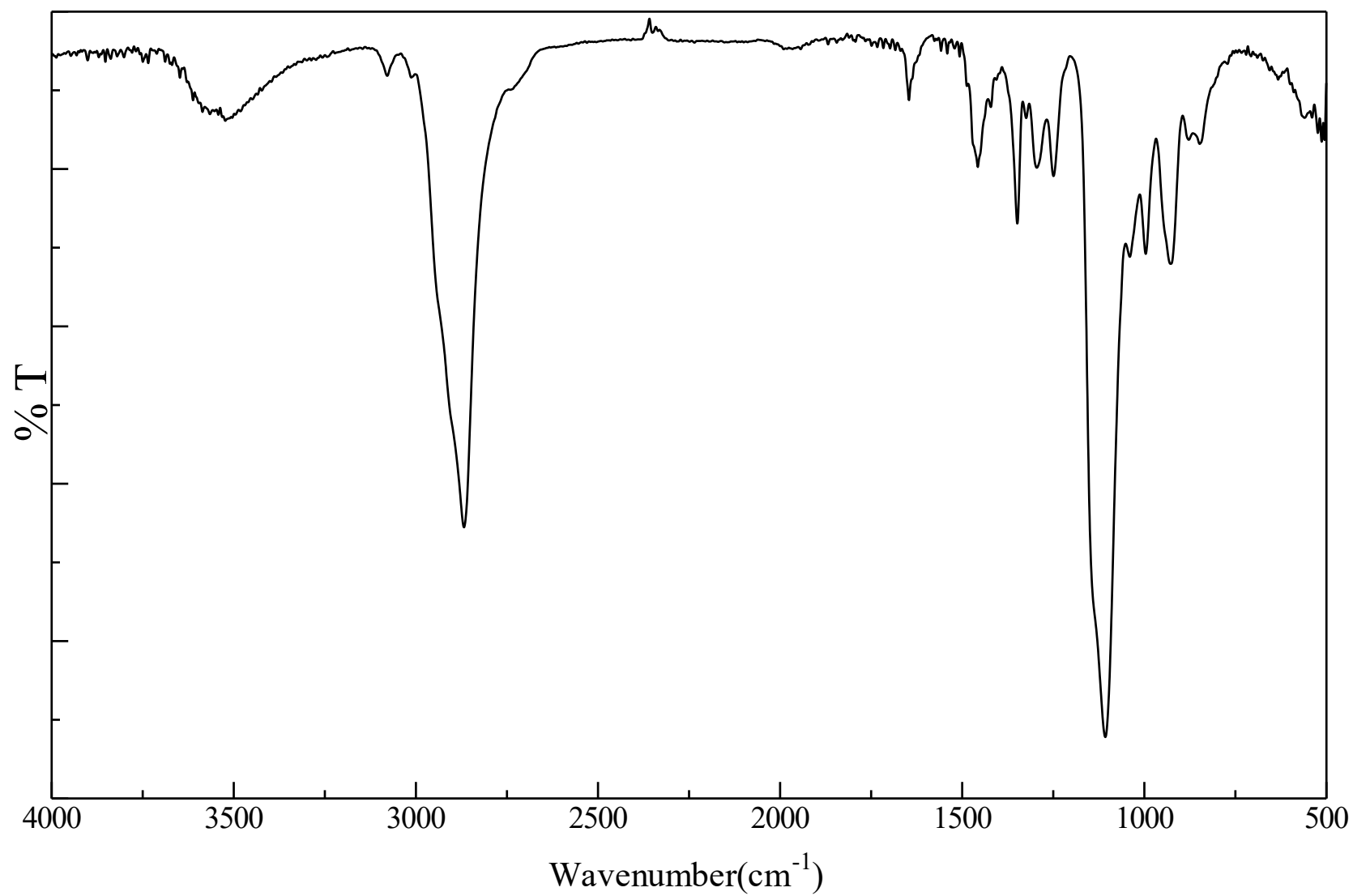


Fig. 9 FT-IR spectrum of α, ω -diallyl poly(ethylene glycol) (**5**) (MW = 300)

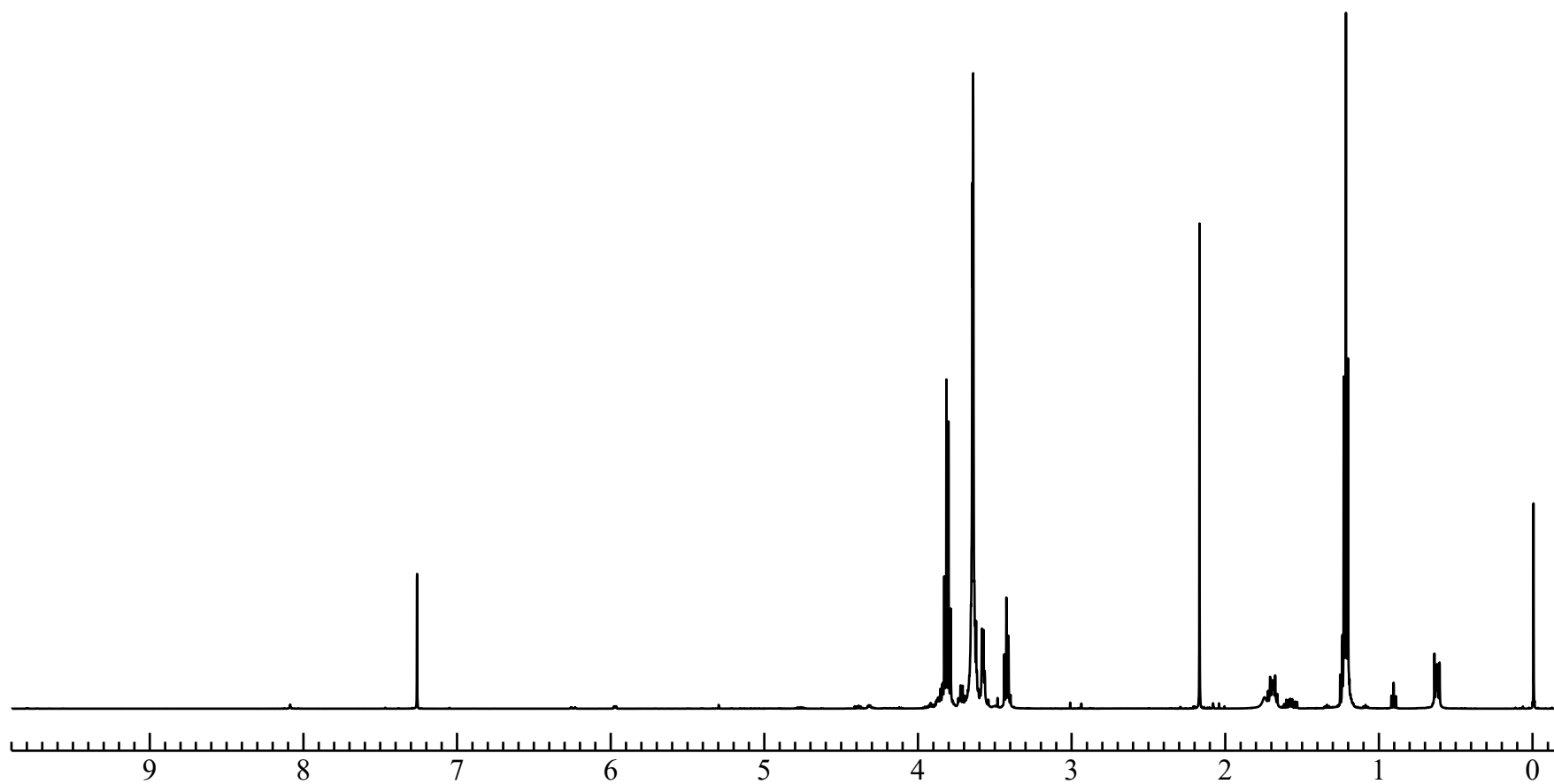


Fig. 10 ^1H NMR spectrum of α, ω -bis(triethoxysilylpropyl) poly(ethylene glycol) (6) (MW = 300)

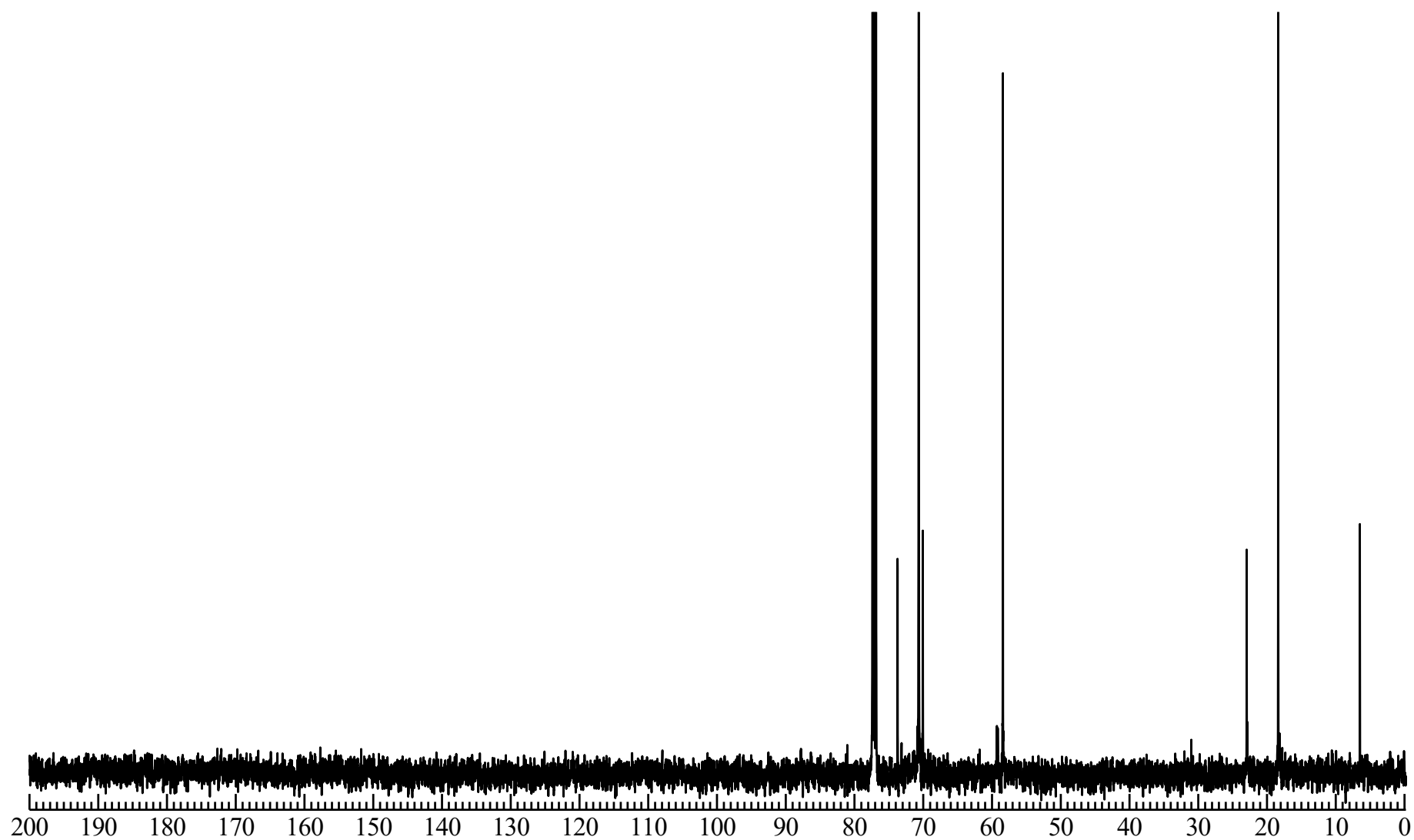


Fig. 11 ^{13}C NMR spectrum of α, ω -bis(triethoxysilylpropyl) poly(ethylene glycol) (6) (MW = 300)

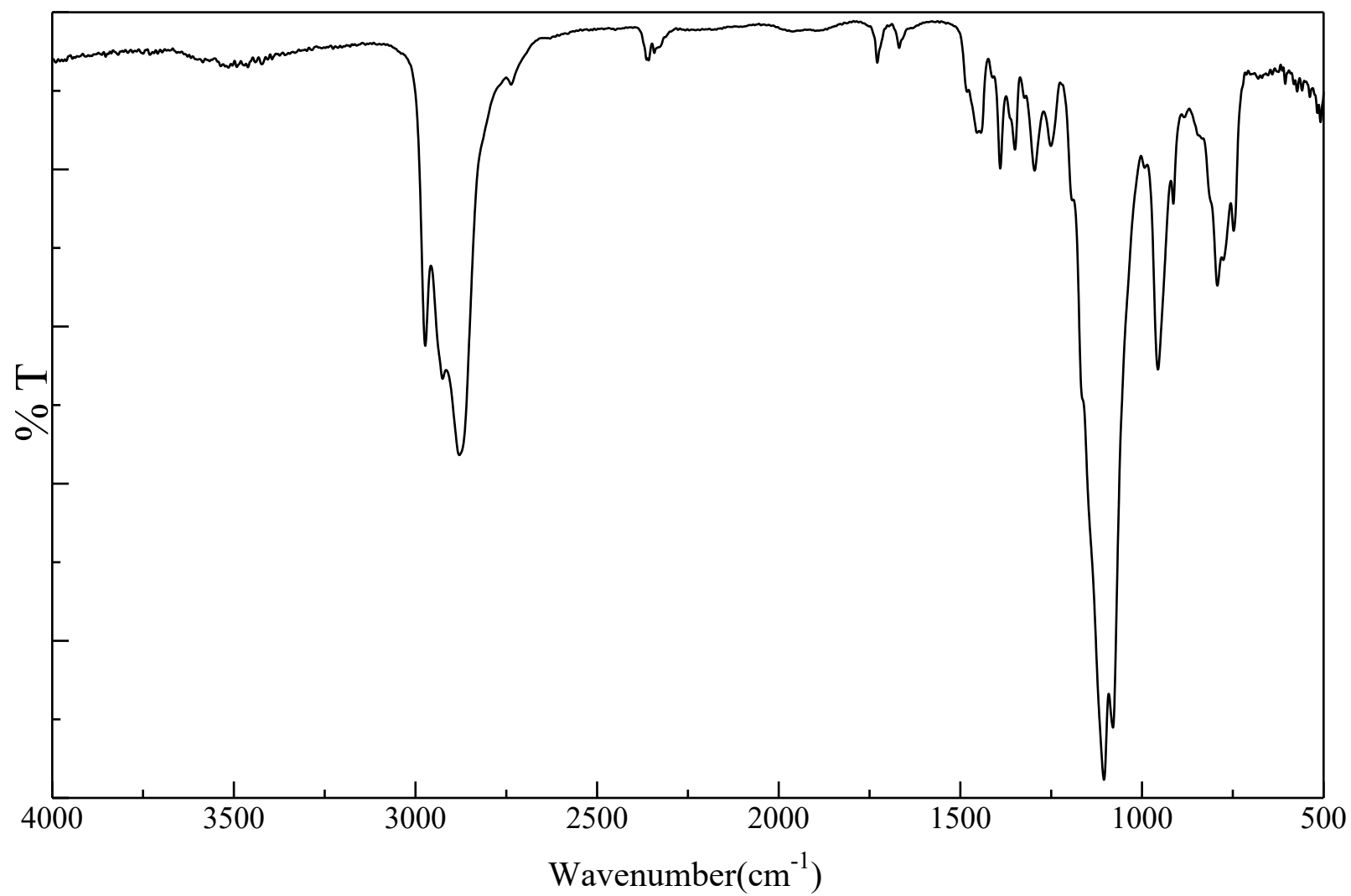


Fig. 12 FT-IR spectrum of α, ω -bis(triethoxysilylpropyl) poly(ethylene glycol) (**6**) (MW = 300)

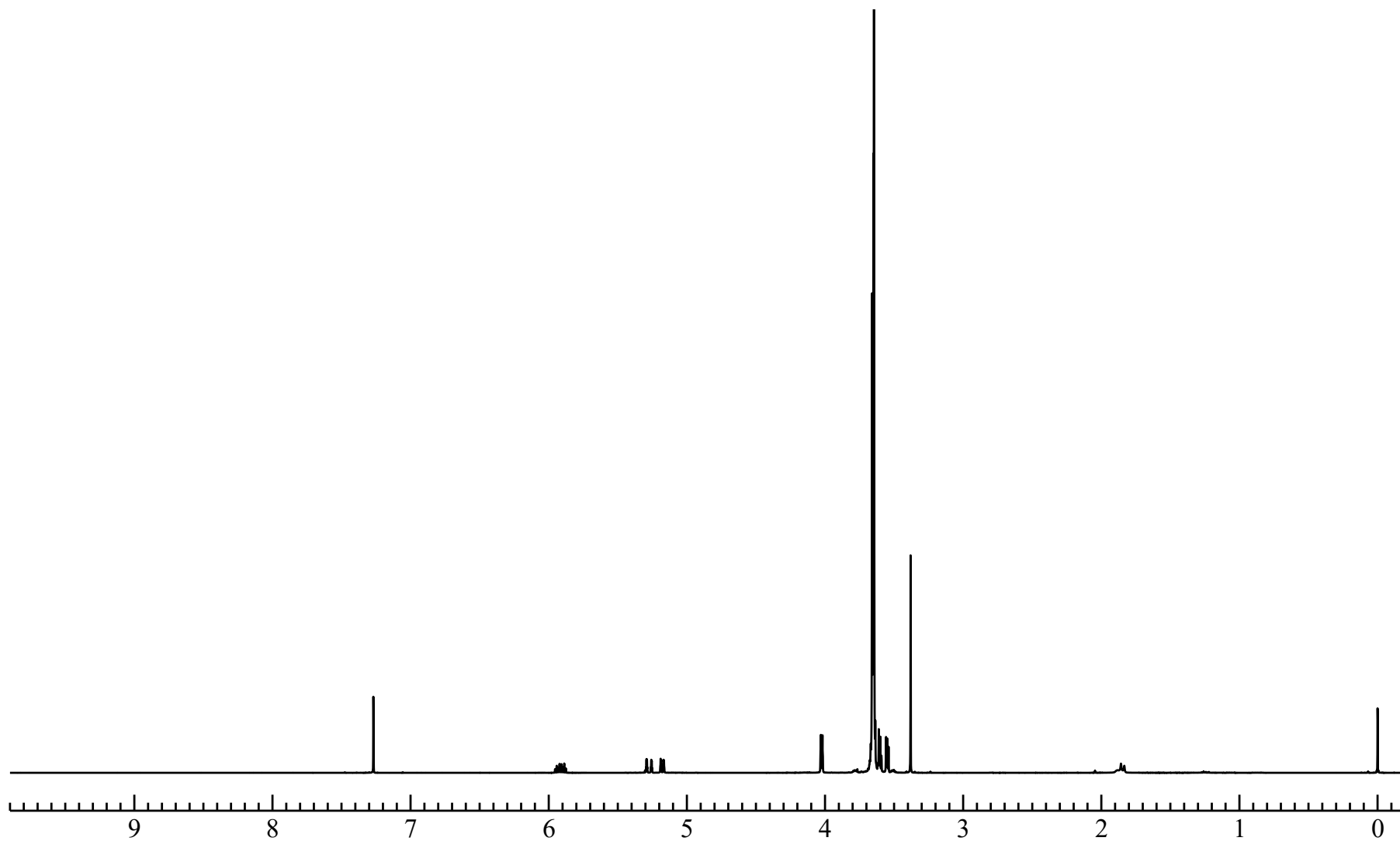


Fig. 13 ^1H NMR spectrum of α -allyl, ω -methoxy poly(ethylene glycol) (7) (MW = 550)

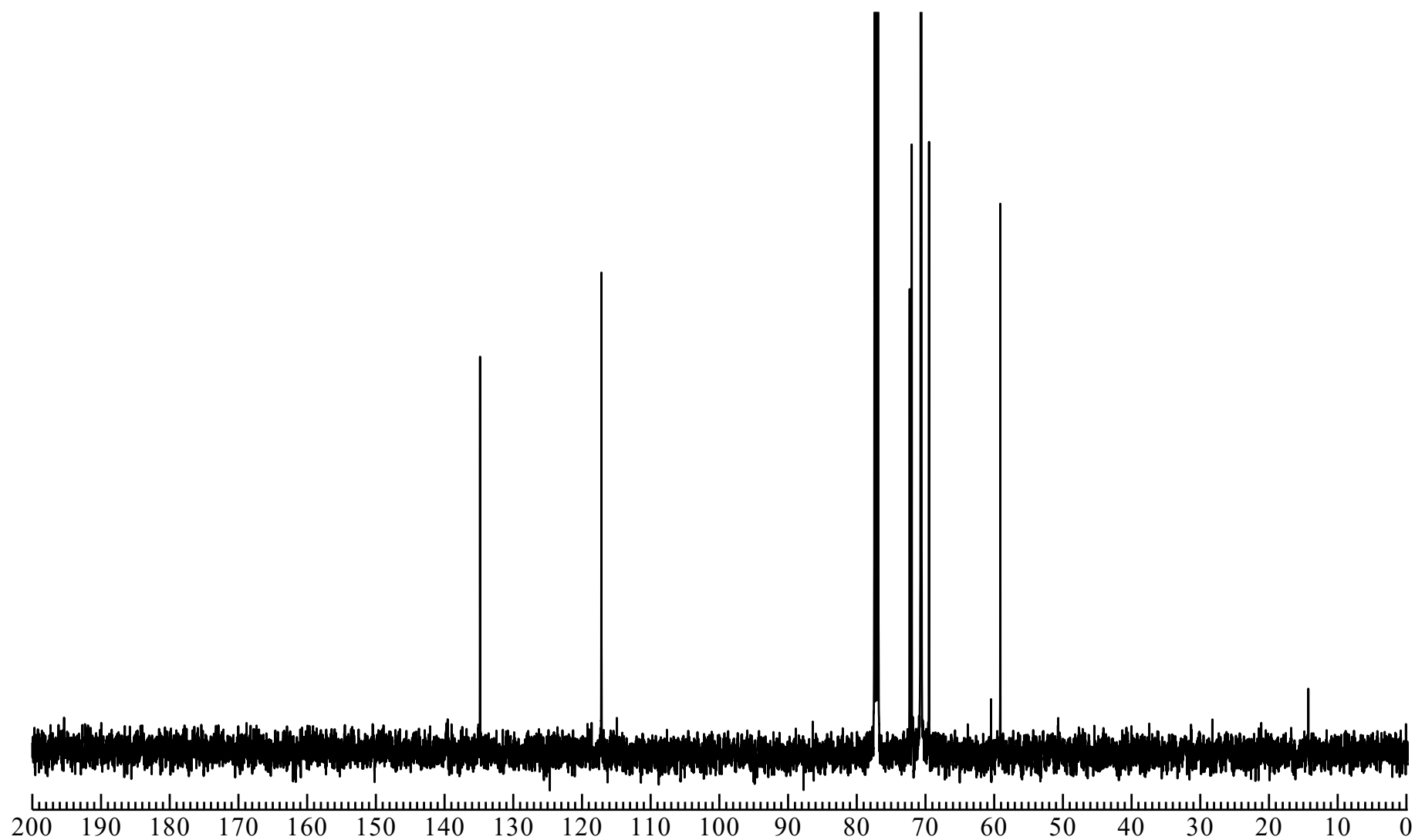


Fig. 14 ^{13}C NMR spectrum of α -allyl, ω -methoxy poly(ethylene glycol) (7) (MW = 550)

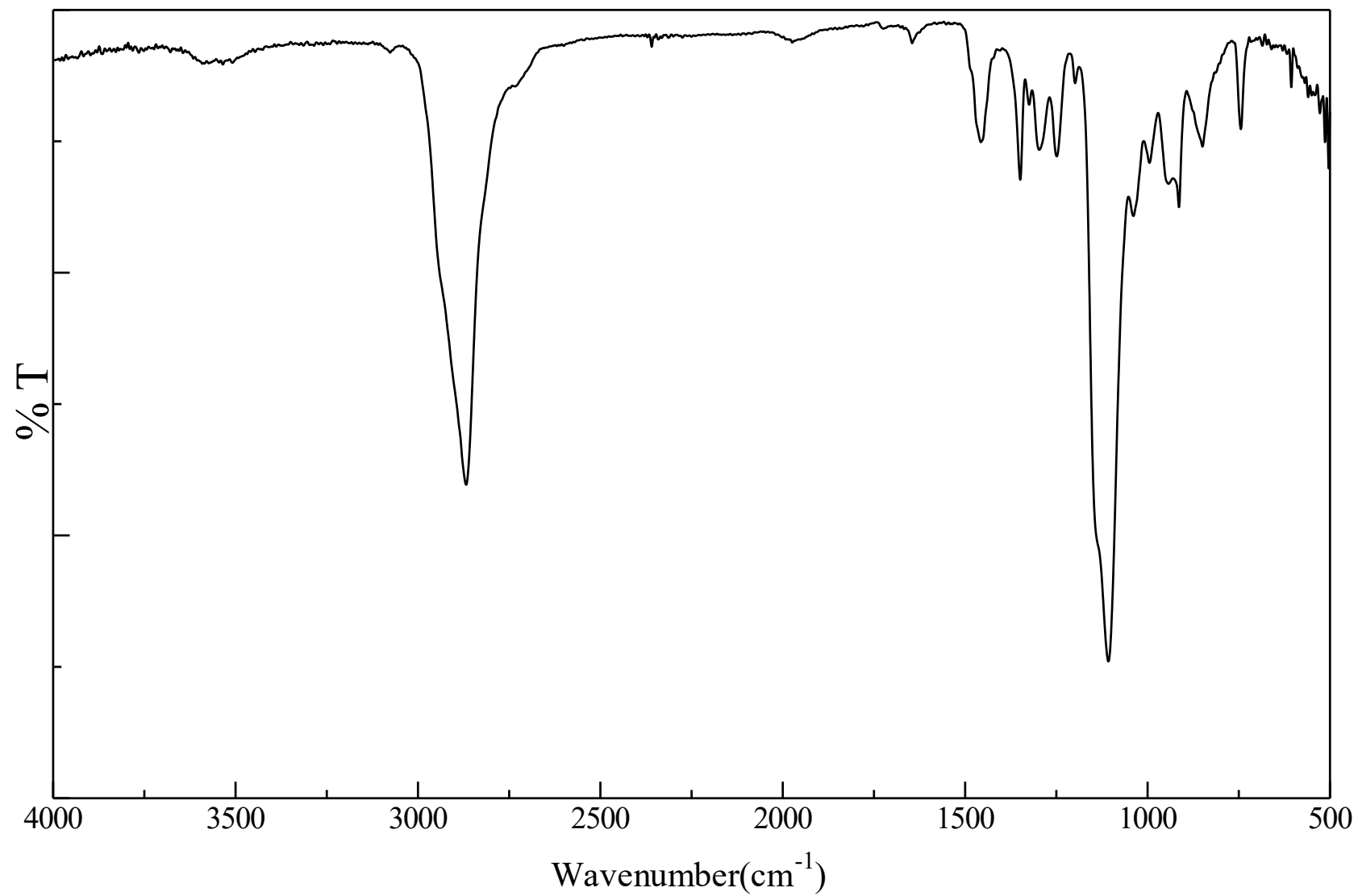


Fig. 15 FT-IR spectrum of α -allyl, ω -methoxy poly(ethylene glycol) (7) (MW = 550)

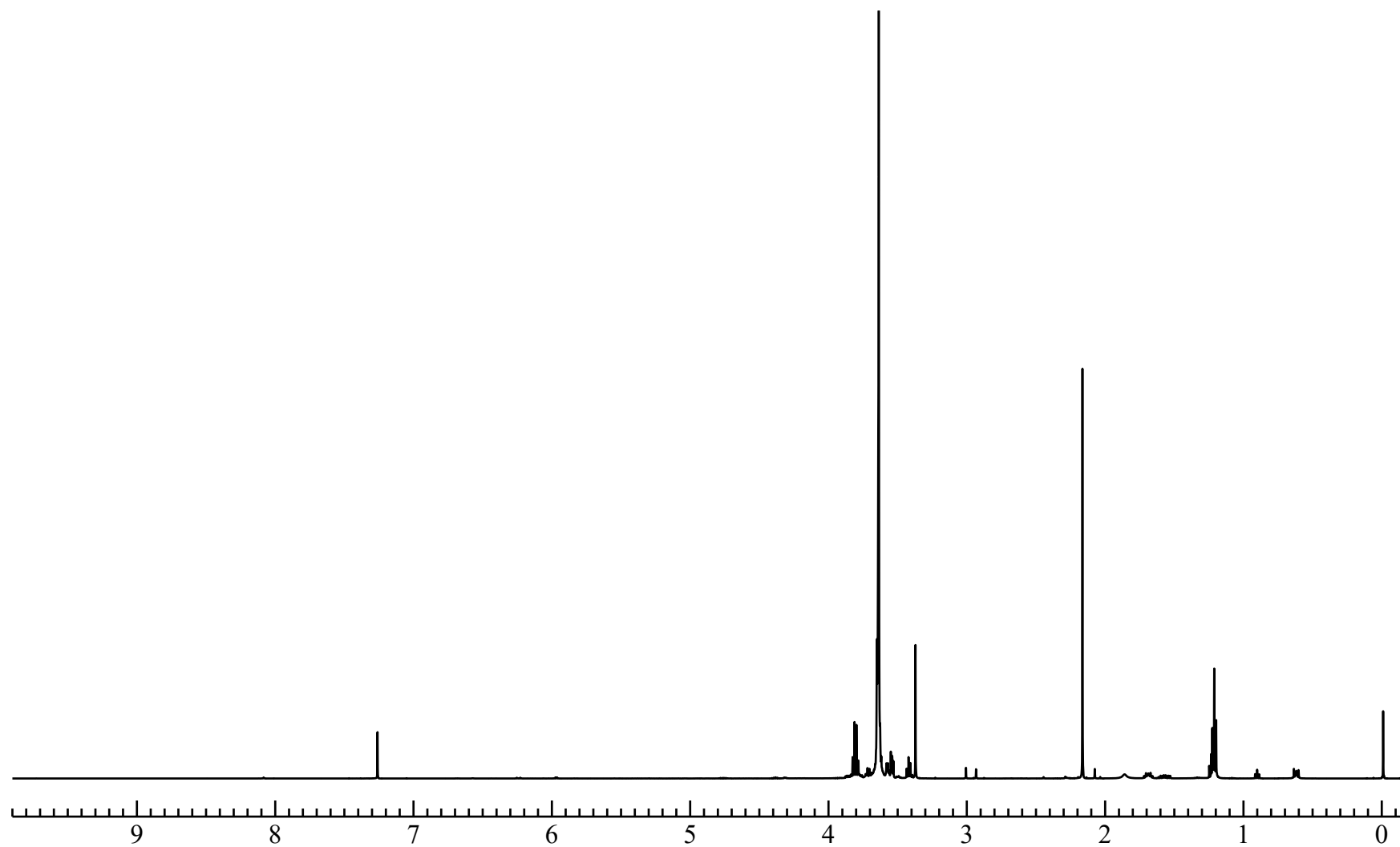


Fig. 16 ^1H NMR spectrum of α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl poly(ethylene glycol) (8) (MW = 550)

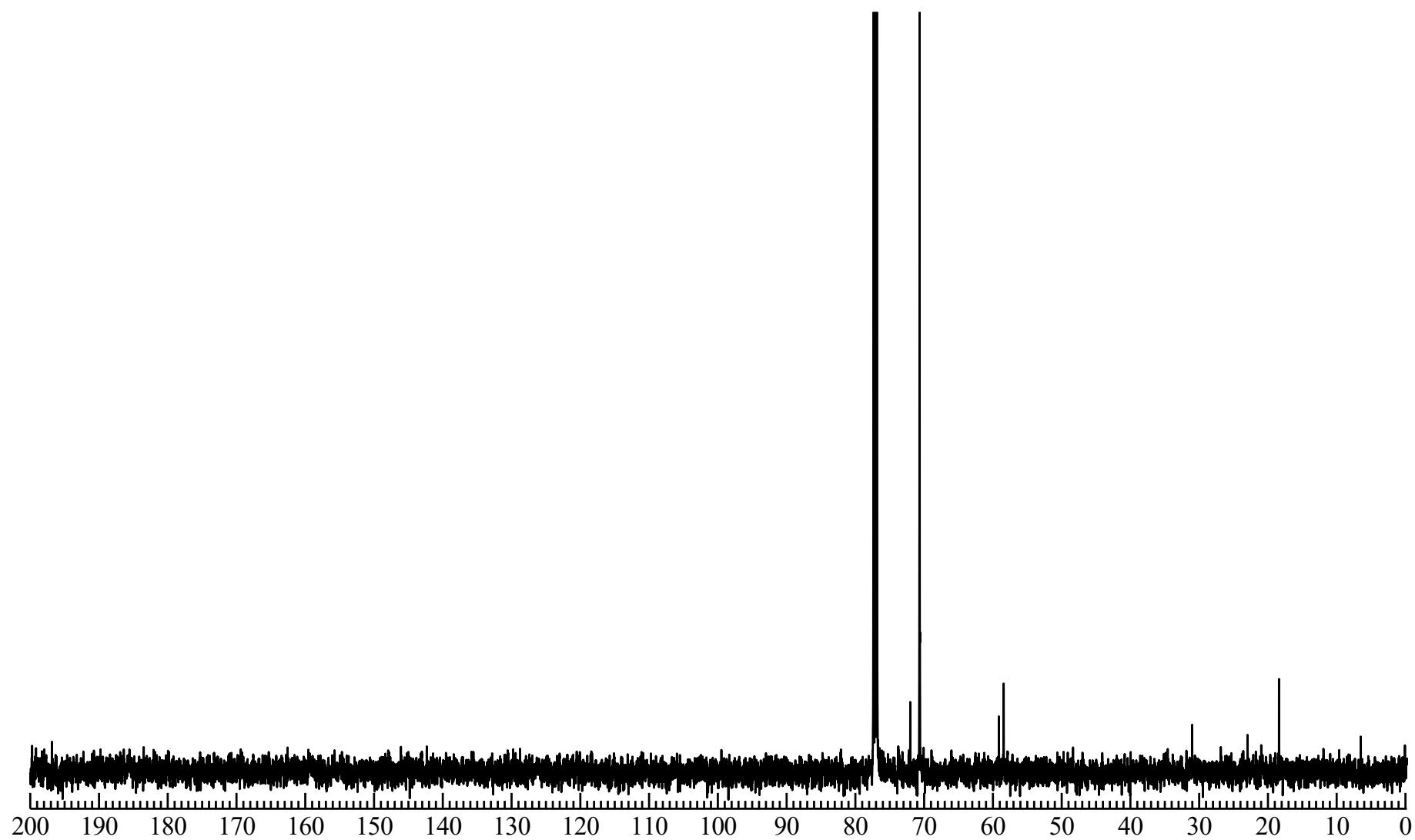


Fig. 17 ^1H NMR spectrum of α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl poly(ethylene glycol) (8) (MW = 550)

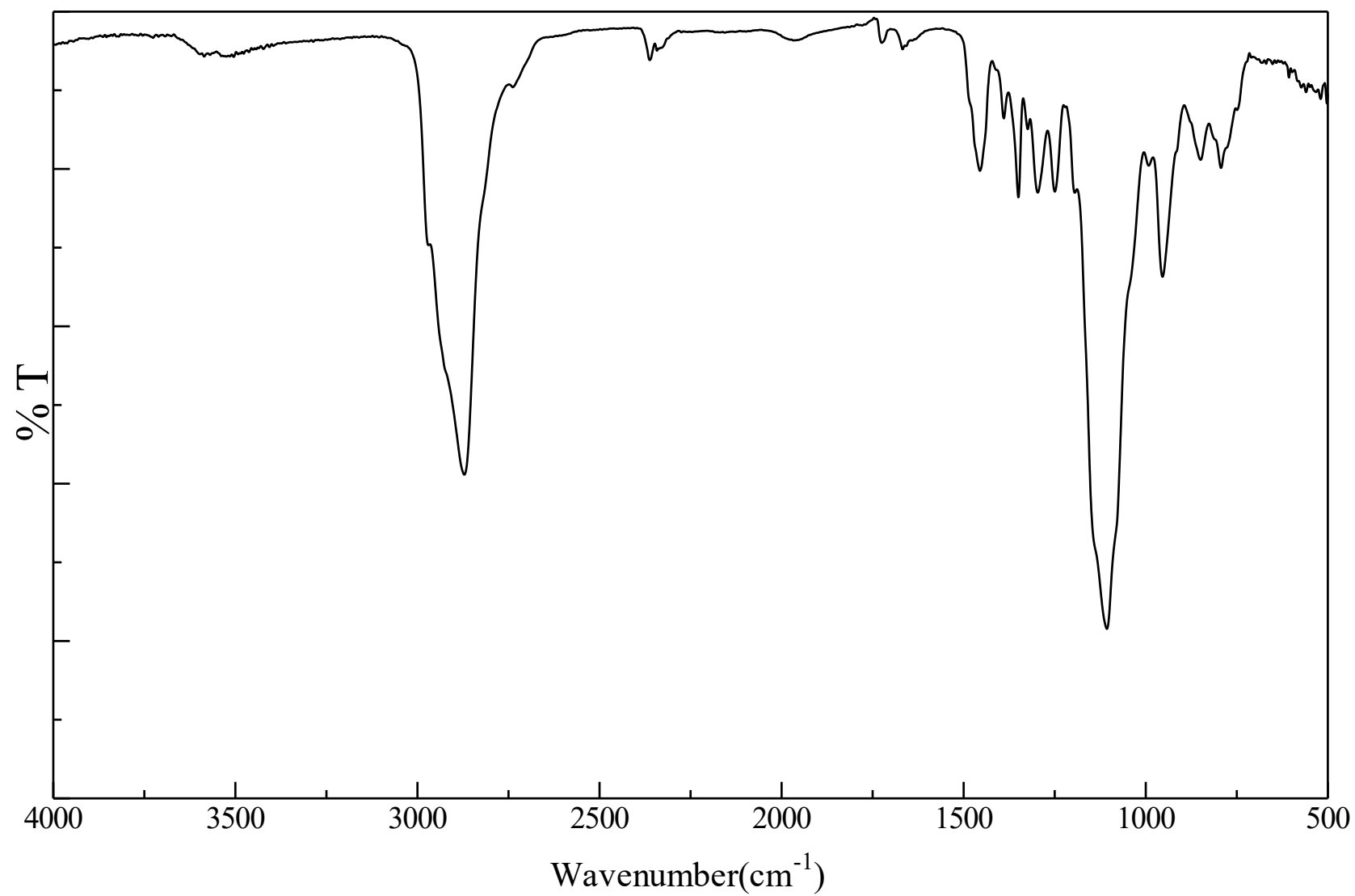


Fig. 18 FT-IR spectrum of α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl poly(ethylene glycol) (**8**) (MW = 550)

第 3 章

結果と考察

3-1 Sol-Gel 反応を用いたウレタン結合含有 PEO/SiO₂ ハイブリッドの調製

3-1-1 α, ω -bis(triethoxysilylpropyl urethane) poly(ethylene glycol) (2) の合成

α, ω -bis(triethoxysilylpropyl urethane) poly(ethylene glycol) の合成は文献⁸⁾ 記載の方法に従い、Poly(ethylene glycol) (1) の両末端 hydroxy 基と 3-Triethoxysilylpropyl isocyanate の isocyanate 基を反応させることで行った。

3-1-2 α, ω -bis(triethoxysilylpropyl urethane) poly(ethylene glycol) (2) の構造確認

α, ω -bis(triethoxysilylpropyl urethane) poly(ethylene glycol) (2) の構造は¹H NMR、¹³C NMR、IR スペクトルにより確認した。以下に ¹H NMR スペクトルを示す。

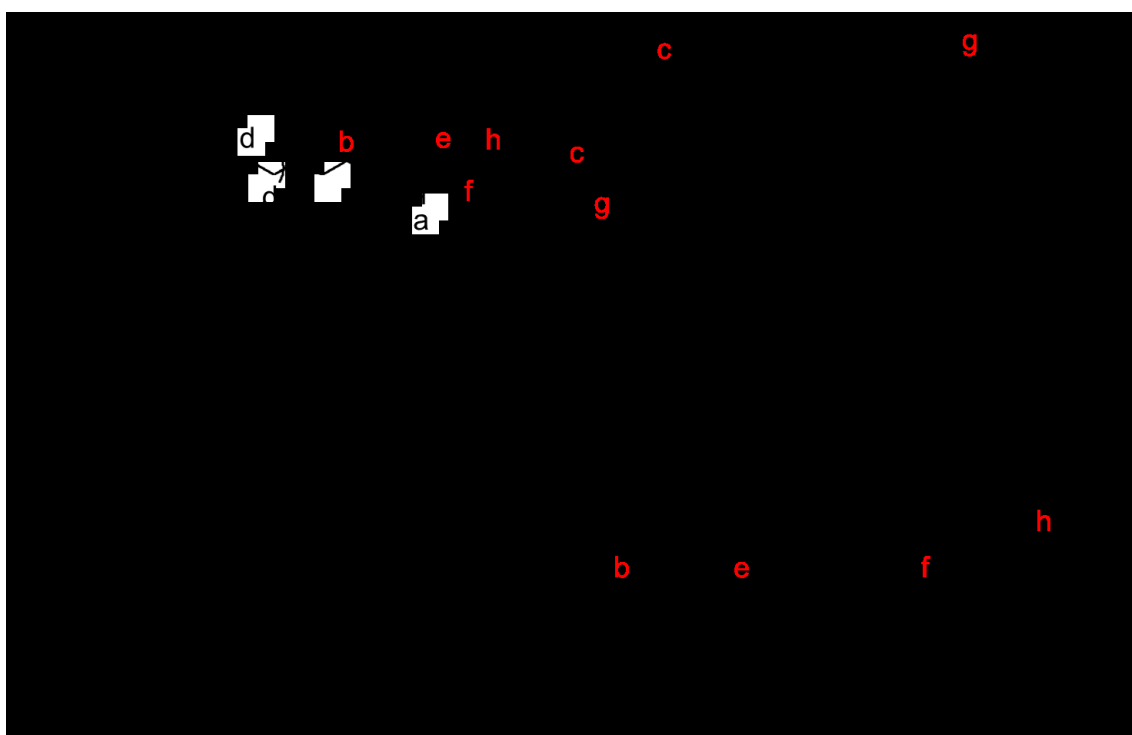


Fig.19 ¹H NMR spectrum of α, ω -bis(triethoxysilylpropyl urethane) poly(ethylene glycol) (2)

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

3-1-3 α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl urethane poly(ethylene glycol) (4) の合成

α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl urethane poly(ethylene glycol) (4) の合成は文献⁸⁾ 記載の方法に従い、Poly(ethylene glycol) mono methyl ether (3) の片末端 hydroxy 基と 3-Triethoxysilylpropyl isocyanate の isocyanate 基を反応させることで行った。

3-1-4 α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl urethane poly(ethylene glycol) (4) の構造確認

α , ω -bis(triethoxysilylpropyl urethane) poly(ethylene glycol) (4) の構造は ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR スペクトルにより確認した。以下に ^1H NMR スペクトルを示す。

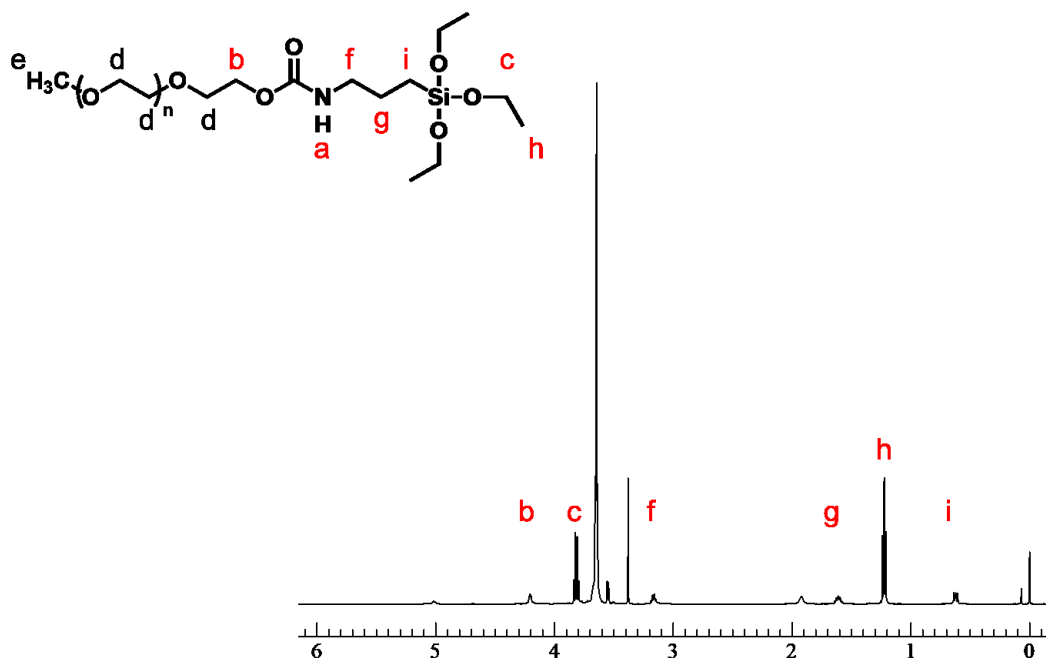


Fig. 20 ^1H NMR spectrum of α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl urethane poly(ethylene glycol) (4)

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

3-1-5 Sol-Gel 反応を用いたウレタン結合含有 PEO/SiO₂ ハイブリッドの調製

α , ω -bis(triethoxysilylpropyl urethane) poly(ethylene glycol) (**2**) と α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl urethane poly(ethylene glycol) (**4**) を共加水分解縮合 (Sol-Gel 反応) させることで、ウレタン結合含有 PEO/SiO₂ ハイブリッドを調製した。また、Sol-Gel 反応の触媒には、Sn 化合物である Dibutyltin dilaurate (C₃₂H₆₄O₄Sn) を用いた。以下に結果を示す。

Table.1 ウレタン結合含有 PEO/SiO₂ ハイブリッドの調製

Run	2 g (mmol)	4 g (mmol)	temp, °C	time, h	2 : 4 wt%	PEO : SiO ₂ wt%
1	0.50 (0.63)	0.50 (0.63)	100	24	50 : 50	82 : 18

C₃₂H₆₄O₄Sn = 1drop

反応終了後、透明で脆い固体が得られた。反応前の試料はいずれも液体であることから、Sol-Gel 反応により架橋構造が形成され、固化したと考えられる。

3-2 ウレタン結合含有 PEO/SiO₂ ハイブリッドの効果

3-2-1 DSC 測定

得られたウレタン結合含有 PEO/SiO₂ ハイブリッドのガラス転移温度 (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. 2 ウレタン結合含有 PEO/SiO₂ ハイブリッドの T_g , T_c , T_m

Run	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)
1	-78.1	-17.2	16.1

直鎖状の PEO は 40°C 付近に結晶化温度、60°C 付近に融点が存在するが、PEO/SiO₂ ハイブリッドとすることで、結晶化温度、融点ともに著しく低下することがわかった。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、PEO/SiO₂ ハイブリッド化は PEO の結晶化抑制に有効であることがわかった。

<DSC 測定データ>

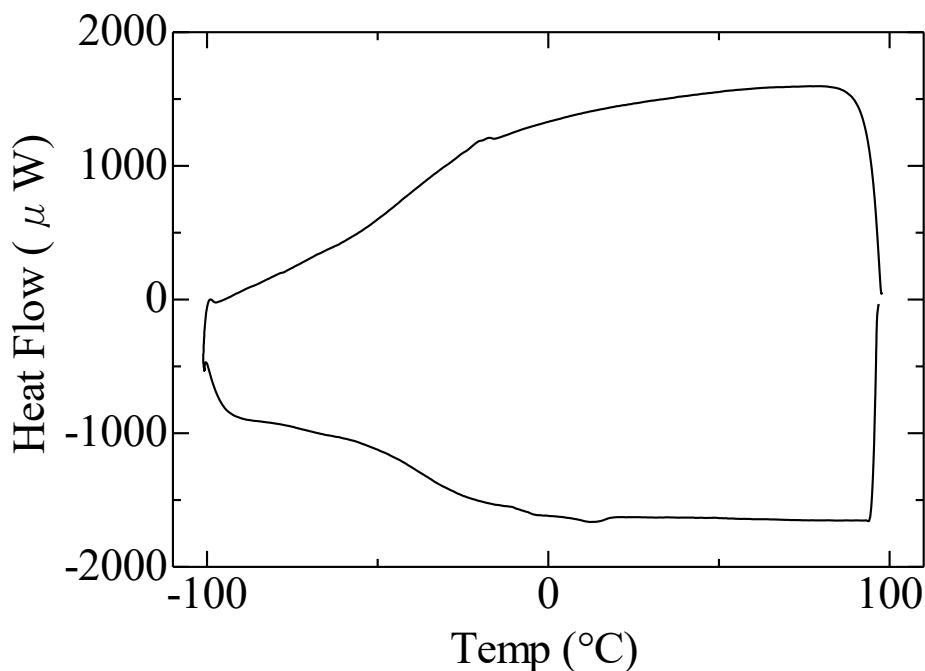


Fig. 21 DSC curve of PEO/SiO₂ hybrid (urethane-type)

3-3 ウレタン結合含有 PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質の特性

3-3-1 Sol-Gel 反応を用いたウレタン結合含有 PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質の調製

α , ω -bis(triethoxysilylpropyl urethane) poly(ethylene glycol) (**2**) と α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl urethane poly(ethylene glycol) (**4**) と LiFSI を混合した後に、共加水分解縮合 (Sol-Gel 反応) させることで、ウレタン結合含有 PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質を調製した。また、Sol-Gel 反応の触媒には、Sn 化合物である Dibutyltin dilaurate (C₃₂H₆₄O₄Sn) を用いた。以下に結果を示す。

Table. 3 ウレタン結合含有 PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質の調製

	2	4	LiFSI	temp,	time,	2 : 4	PEO : SiO ₂	
Run	g (mmol)	g (mmol)	g (mmol)	°C	h	wt%	wt%	[Li ⁺ /O]
1	0.80 (1.0)	0.80 (1.0)	0.22 (1.1)	50	144	50 : 50	82 : 18	[1/16]

C₃₂H₆₄O₄Sn = 2 drop

反応終了後、淡黄色透明の脆い固体を得た。

3-3-2 ウレタン結合含有 PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質の導電率測定

ウレタン結合含有 PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質と実験項 2-3 で調製した PEO 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. 22 に Arrhenius plot としてまとめた。

Fig. 22 より、直鎖状 PEO と比較してウレタン結合含有 PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質は低温領域の導電率が向上した。これは、架橋構造により PEO 鎖の末端を固定化することで鎖の凝集が弱められ、導電率が低下する原因となる結晶化が抑制されたためだと考えられる。しかし、高温領域においては直鎖状 PEO と比較して導電率が大きく低下した。これは PEO 鎖の末端を固定したことによる PEO 鎖の運動性の低下や、ウレタン結合由来の水素結合による分子間相互作用によって PEO 鎖の運動性が低下し、イオン導電率が低下したと考えられる。

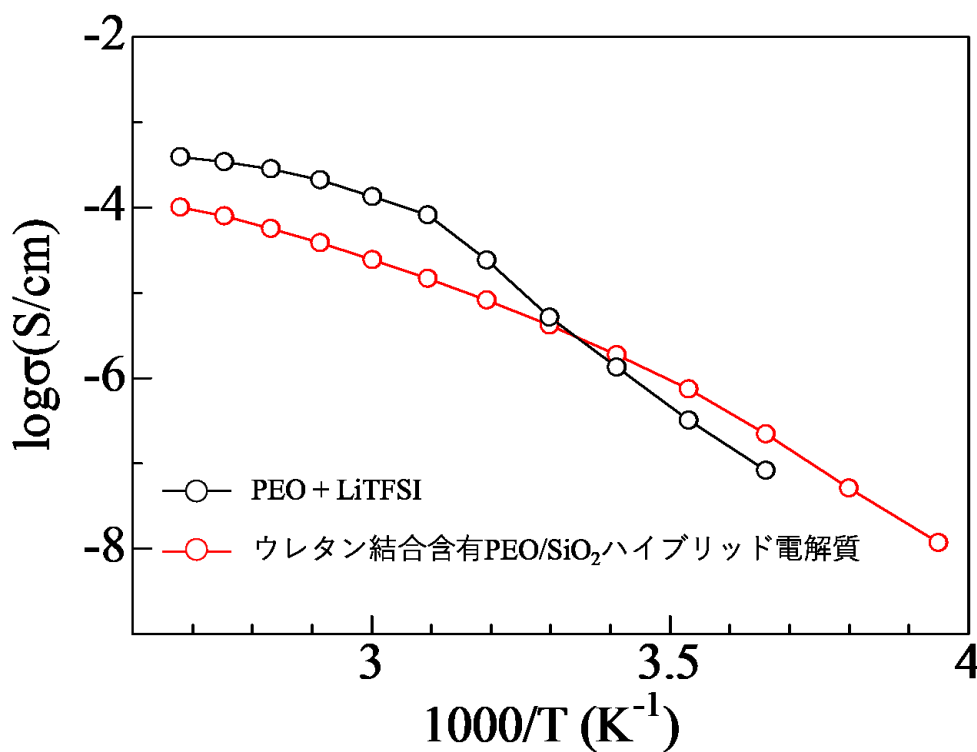


Fig. 22 Temperature Dependence of Ionic Conductivity for PEO/SiO₂ hybrid electrolyte (urethane-type)

3-4 Sol-Gel 反応を用いた PEO/SiO₂ ハイブリッドの調製

3-4-1 α , ω -bis(triethoxysilyl propyl) poly(ethylene glycol) (6) の合成

3-4-1-1 α , ω -diallyl poly(ethylene glycol) (5) の合成

α , ω -diallyl poly(ethylene glycol) (5) の合成は文献¹⁰⁾ 記載の方法に従い、Poly(ethylene glycol) (MW = 300) (1) の両末端に allyl 基を導入することで行った。

3-4-1-2 α , ω -diallyl poly(ethylene glycol) (5) の構造確認

α , ω -diallyl poly(ethylene glycol) (5) の構造は ¹H NMR、¹³C NMR、IR スペクトルにより確認した。以下に ¹H NMR スペクトルを示す。

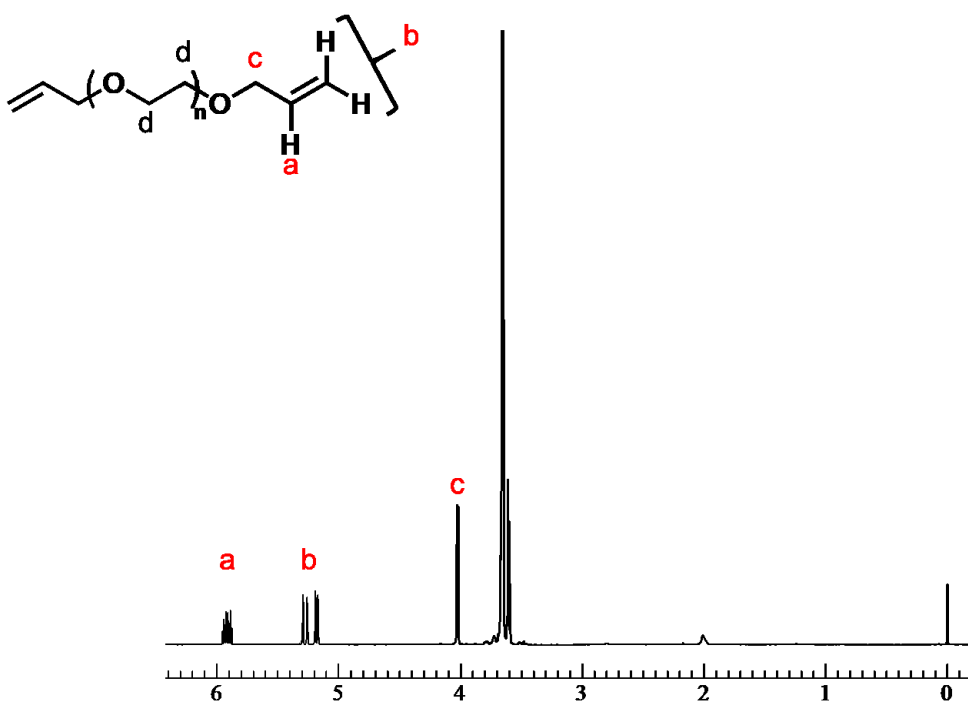


Fig. 23 ¹H NMR spectrum of α , ω -diallyl poly(ethylene glycol) (5)

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

3-4-1-3 α, ω -bis(triethoxysilylpropyl) poly(ethylene glycol) (6) の合成

α, ω -bis(triethoxysilylpropyl) poly(ethylene glycol) (6) の合成は文献¹¹⁾記載の方法に従い、 α, ω -diallyl poly(ethylene glycol) (5) の allyl 基末端に酸化白金触媒を用いたヒドロシリル化反応により、Triethoxysilane を付加することで行った。

3-4-2 α, ω -bis(triethoxysilylpropyl) poly(ethylene glycol) (6) の構造確認

α, ω -bis(triethoxysilylpropyl) poly(ethylene glycol) (6) の構造は ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR スペクトルにより確認した。以下に ^1H NMR スペクトルを示す。

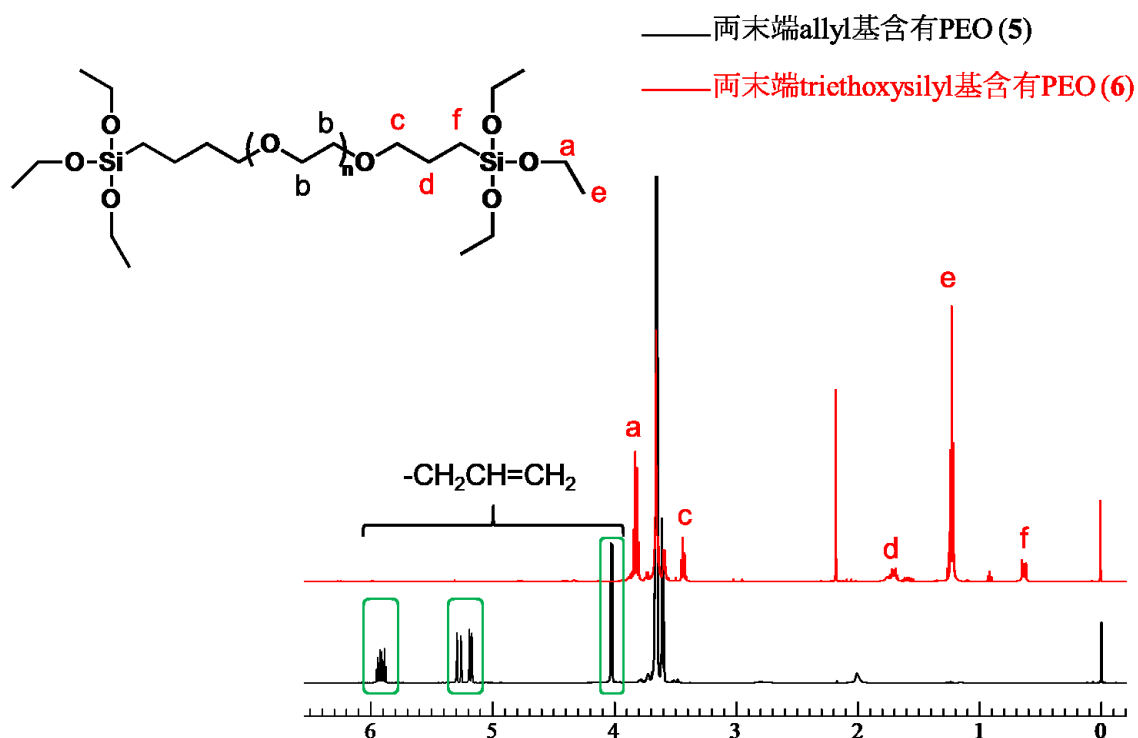


Fig24 ^1H NMR spectrum of α, ω -bis(triethoxysilylpropyl) poly(ethylene glycol) (6)

反応終了後、 α, ω -diallyl poly(ethylene glycol) (5) の allyl 基末端に由来するピークが消失し、新たに triethoxysilyl 基に由来するピーク (a, e) が出現したことから反応の進行を確認した。

3-4-3 α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl poly(ethylene glycol) (8) の合成

3-4-3-1 α -allyl, ω -methoxy poly(ethylene glycol) (7) の合成

α -allyl, ω -methoxy poly(ethylene glycol) (7) の合成は文献¹⁰⁾記載の方法に従い、Poly(ethylene glycol) mono methyl ether (MW = 550) (3) の方末端に allyl 基を導入することで行った。

3-4-3-2 α -allyl, ω -methoxy poly(ethylene glycol) (7) の構造確認

α -allyl, ω -methoxy poly(ethylene glycol) (7) の構造は ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR スペクトルにより確認した。以下に ^1H NMR スペクトルを示す。

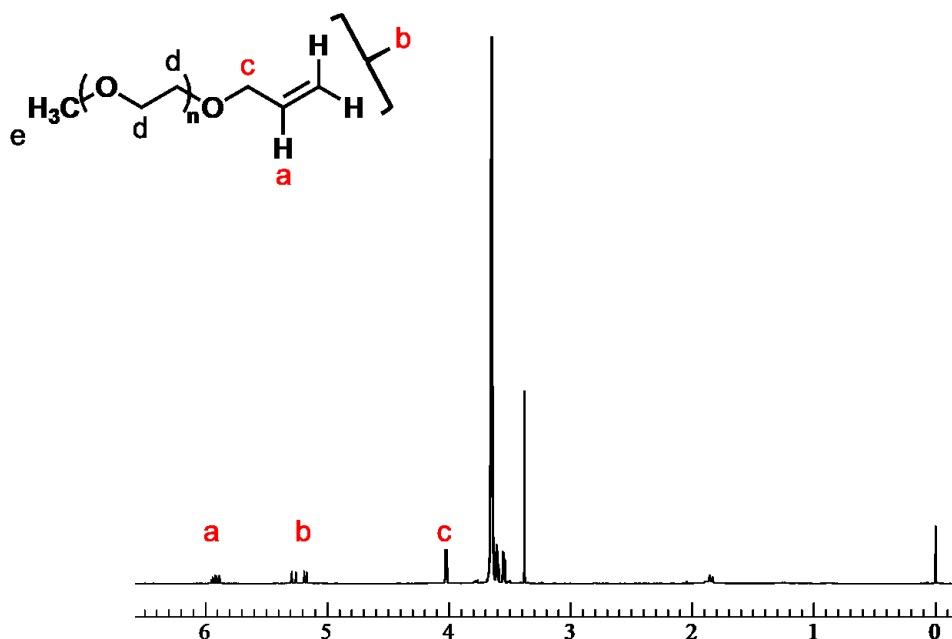


Fig25 ^1H NMR spectrum of α -allyl, ω -methoxy poly(ethylene glycol) (7)

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

3-4-3-3 α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl poly(ethylene glycol) (8) の合成

α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl poly(ethylene glycol) (8) の合成は文献¹¹⁾記載の方法に従い、 α -allyl, ω -methoxy poly(ethylene glycol) (7) の allyl 基末端に酸化白金触媒を用いたヒドロシリル化反応により、Triethoxysilane を付加することで行った。

3-4-4 α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl poly(ethylene glycol) (8) の構造確認

α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl poly(ethylene glycol) (8) の構造は ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR スペクトルにより確認した。以下に ^1H NMR スペクトルを示す。

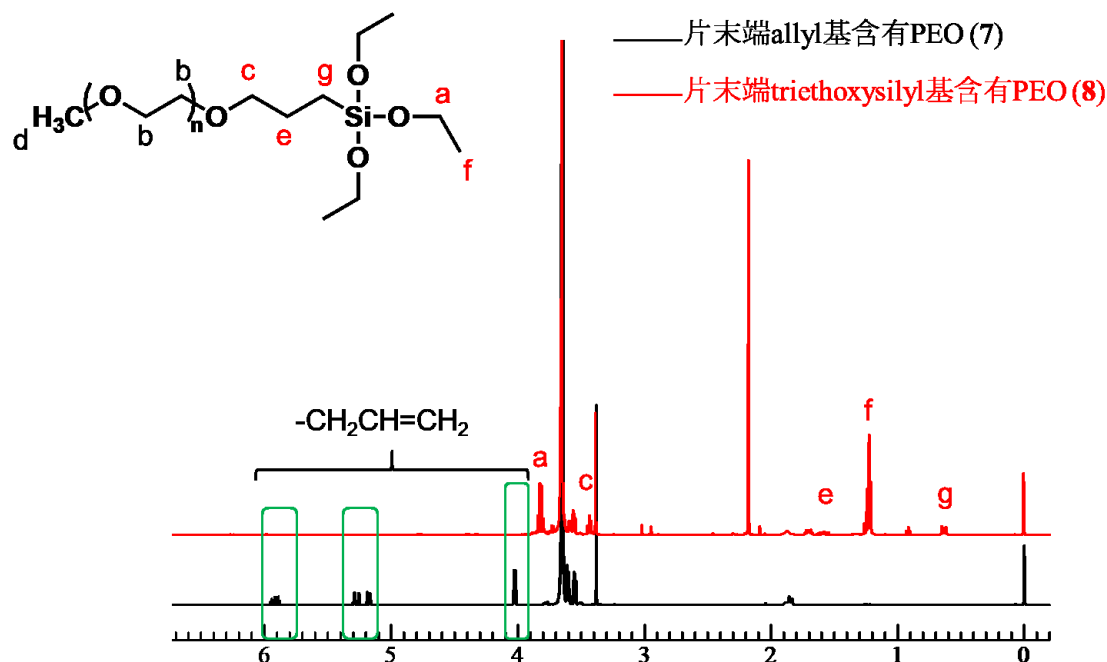


Fig.26 ^1H NMR spectrum of α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl poly(ethylene glycol) (8)

反応終了後、 α -allyl, ω -methoxy poly(ethylene glycol) (7) の allyl 基末端に由来するピークが消失し、新たに triethoxysilyl 基に由来するピーク (a, f) が出現したことから反応の進行を確認した。

3-4-5 Sol-Gel 反応を用いた PEO/SiO₂ ハイブリッドの調製

α , ω -bis (triethoxysilylpropyl) poly(ethylene glycol) (**6**)と α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl poly(ethylene glycol) (**8**) を共加水分解縮合 (Sol-Gel 反応) させることで、PEO/SiO₂ ハイブリッドを調製した。また、Sol-Gel 反応の触媒には、Sn 化合物である Dibutyltin dilaurate (C₃₂H₆₄O₄Sn) を用いた。以下に結果を示す。

Table4 PEO/SiO₂ ハイブリッドの調製

Run	6 g (mmol)	8 g (mmol)	temp, °C	time, h	6 : 8 wt%	PEO : SiO ₂ wt%	atmothphere
1	0.50 (0.71)	0.50 (0.66)	100	24	50 : 50	82 : 18	Air
2	0.50 (0.71)	0.50 (0.66)	100	24	50 : 50	82 : 18	Argon

C₃₂H₆₄O₄Sn = 1drop

反応終了後、Run 1 では透明でわずかに柔軟性のある固体が得られた。反応前の試料はいずれも液体であることから、Sol-Gel 反応により架橋構造が形成され、固化したと考えられる。しかし、Run 2 では透明な液体のままであり、Argon 下では反応が進行しなかった。これは Sol-Gel 反応による共加水分解は大気中の水分を使用することで反応が進行するためだと考えられる。すなわち、水分を含まない Argon 下では共加水分解が起こらず反応が進行しなかったと考えられる。以上の結果から水を添加し、反応を行った場合、Sol-Gel 反応の進行が速くなることが予想される。しかし、水を過剰に添加すると、減圧乾燥した場合でも電解質中に水が残存し、電流を流した際に水が電気分解する副反応が生じる恐れがある。よって、本研究では Sol-Gel 反応において空気中の水分を利用し、電解質中の水分を最小限にすることを検討した。

3-5 PEO/SiO₂ハイブリッドの効果

3-5-1 DSC 測定

得られた PEO/SiO₂ハイブリッドのガラス転移温度 (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.5 PEO/SiO₂ハイブリッドの T_g , T_c , T_m

Run	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)
1	-64.9	nd	nd

直鎖状の PEO は 40 °C 付近に結晶化温度、60 °C 付近に融点が存在するが、PEO/SiO₂ハイブリッドは結晶化温度、融点ともに示さなかった。これは架橋構造の形成により PEO 鎖の末端を固定することで、PEO 鎖の凝集が抑制されたことに起因すると考えられる。また、ウレタン結合含有 PEO/SiO₂ハイブリッドは結晶化温度や融点を示したが、PEO/SiO₂ハイブリッドは示さなかった。これはウレタン結合含有 PEO/SiO₂ハイブリッドはウレタン部位による水素結合により分子間相互作用が生じ、低温で結晶化したが、ウレタン結合を含まない PEO/SiO₂ハイブリッドは水素結合による分子間相互作用がないため、架橋構造の形成による結晶化抑制の効果が顕著に現れたと考えられる。

<DSC 測定データ>

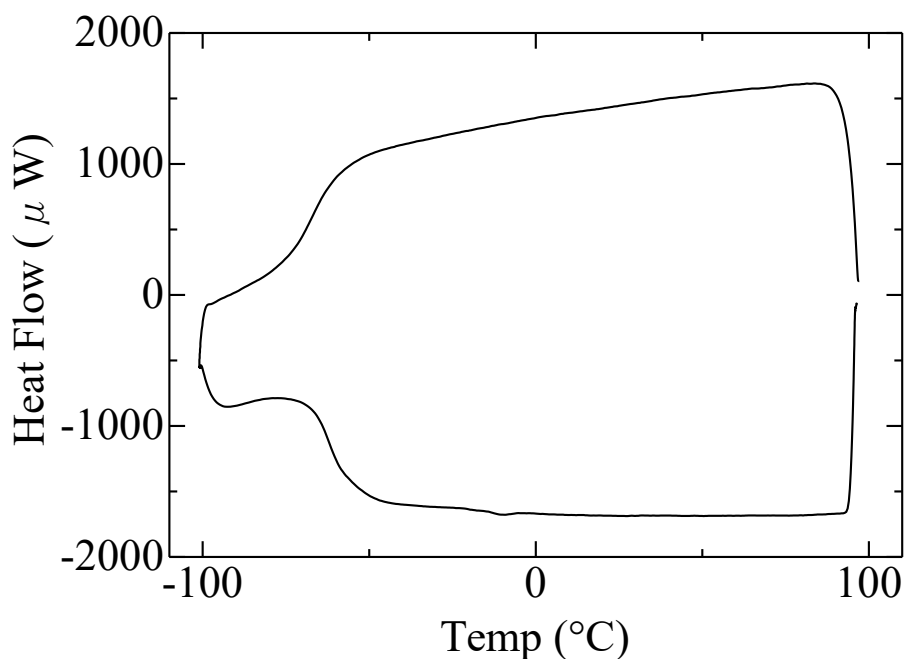


Fig. 27 DSC curve of PEO/SiO₂ hybrid

3-6 PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質の特性

3-6-1 PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質の調製

α , ω -bis(triethoxysilylpropyl) poly(ethylene glycol) (**6**) と α -methoxy, ω -triethoxysilylpropyl poly(ethylene glycol) (**8**) と LiTFSI を混合した後に、共加水分解縮合 (Sol-Gel 反応) させることで、PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質を調製した。また、Sol-Gel 反応の触媒には、Sn 化合物である Dibutyltin dilaurate (C₃₂H₆₄O₄Sn) を用いた。以下に結果を示す。

Table. 6 PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質の調製

Run	6 g (mmol)	8 g (mmol)	LiTFSI g (mmol)	temp, °C	time, h	6 : 8 wt%	PEO : SiO ₂ wt%	[Li ⁺ /O]
1	0.80 (1.1)	0.80 (1.1)	0.36 (1.3)	100	24	50 : 50	82 : 18	[1/16]
2	0.80 (1.1)	0.80 (1.1)	0.50 (1.7)	100	24	50 : 50	82 : 18	[1/12]
3	0.80 (1.1)	0.80 (1.1)	0.77 (2.7)	100	24	50 : 50	82 : 18	[1/8]
4	0.40 (0.56)	1.2 (1.6)	0.41 (1.4)	100	24	25 : 75	77 : 23	[1/16]
5	1.2 (1.7)	0.40 (0.53)	0.32 (1.1)	100	24	75 : 25	87 : 13	[1/16]

C₃₂H₆₄O₄Sn = 2drop

Table. 7 PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質の性状

Run	性状
1	淡黄色透明でわずかに柔軟性のある固体
2	淡黄色透明でわずかに柔軟性のある固体
3	表面にわずかに白色の固体が析出した淡黄色透明でわずかに柔軟性のある固体
4	淡黄色透明で柔軟性のある固体
5	淡黄色透明で脆い固体

Run 1, 2 では透明な固体が得られたのに対して、Run 3 では表面に白色の固体が析出していた。これは LiTFSI が過剰であり、一部が溶解せずに析出したと考えられる。

Run 1, 4, 5 の結果から、片末端 triethoxysilyl 基含有 PEO の割合が多いと柔軟になり、両末端 triethoxysilyl 基含有 PEO の割合が多いと脆くなることがわかった。これは、PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質の性状が架橋密度に大きく影響されることを示唆する。すなわち PEO 鎖の末端を固定するほど架橋密度が高まり、自由体積が減少することで PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質は硬く脆くなり、片末端 triethoxysilyl 基含有 PEO を導入し、架橋密度を低下させることで自由体積が増大し、柔軟になったと考えられる。

3-6-2 DSC 測定

3-6-2-1 PEO/SiO₂ ハイブリッドによる効果

得られた PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質 (Run 1) と実験項 2-3 で調製した PEO (MW = 600K) 電解質、2-4 で調製した SiO₂ フィラー添加 PEO (MW = 600K) 電解質のガラス転移温度 (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.8 PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質の T_g , T_c , T_m

試料	PEO : SiO ₂	[Li ⁺ /O]	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)
PEO + LiTFSI	100 : 0	[1/16]	-45.1	26.5	46.7
PEO + SiO ₂ + LiTFSI	82 : 18	[1/16]	-45.2	23.7	47.1
Run1	82 : 18	[1/16]	-56.0	nd	nd

Table. 8 より、SiO₂ フィラーを添加した場合、わずかに結晶化温度とガラス転移温度が低下するが、PEO/SiO₂ ハイブリッド化ではより顕著に結晶化温度とガラス転移温度が低下した。以上の結果から、SiO₂ フィラーの可塑化効果より、PEO/SiO₂ ハイブリッド化による架橋構造の形成は PEO 鎖の結晶化抑制に有効であることがわかった。

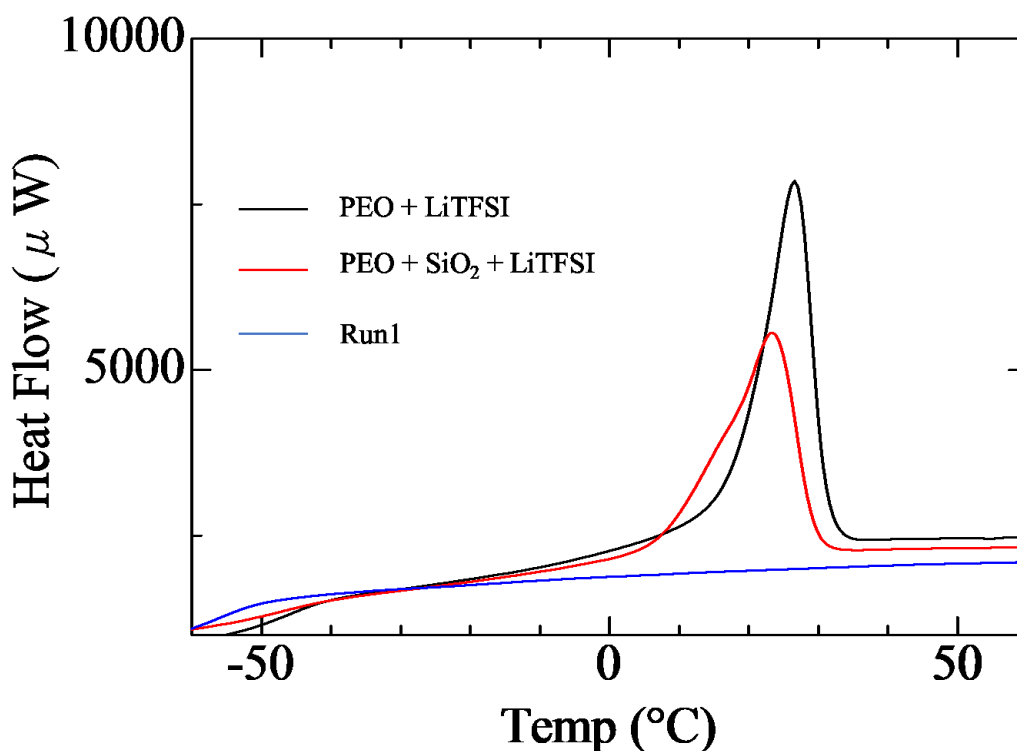


Fig. 28 DSC curve of PEO/SiO₂ hybrid electrolyte

3-6-2-2 PEO/SiO₂ハイブリッド電解質の比較

Table. 6 で調製した PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質のガラス転移温度 (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. 9 PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質の T_g , T_c , T_m

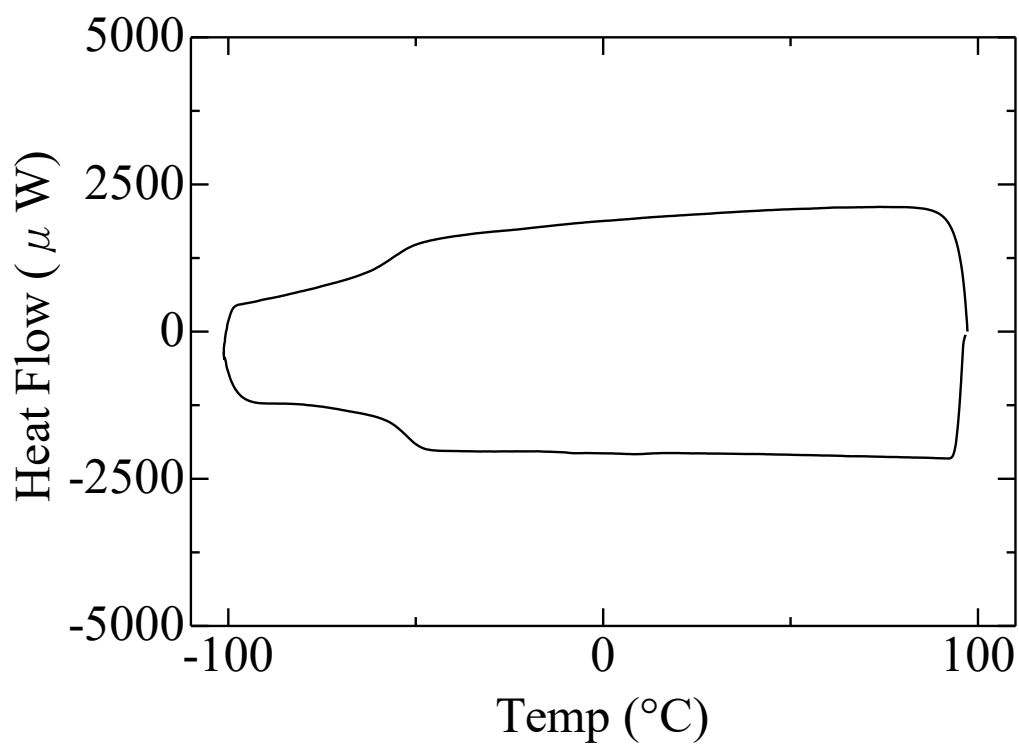
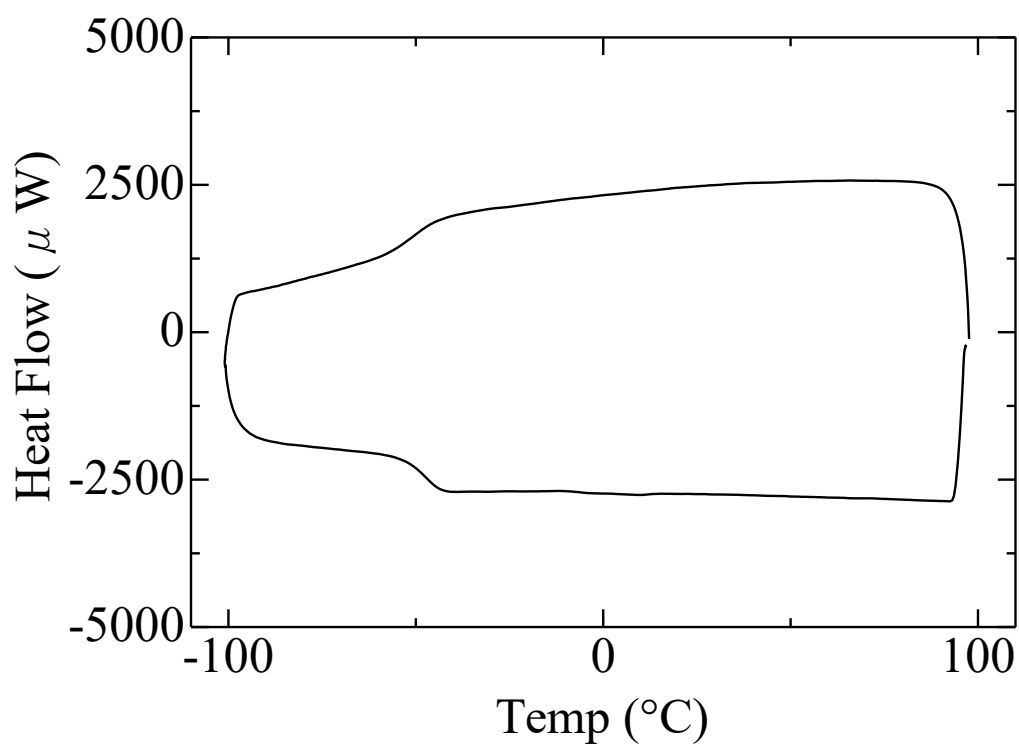
Run	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)
1	-56.0	nd	nd
2	-51.8	nd	nd
3	-39.6	nd	nd
4	-56.0	nd	nd
5	-44.7	nd	nd

Table. 9 より、いずれの PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質も結晶化温度と融点は示さないことがわかった。このことから、PEO/SiO₂ ハイブリッド化は電解質とした場合でも、PEO 鎖の結晶化抑制に有効であることがわかった。

Run 1, 2, 3 を比較すると 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⁺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。

Run 1, 4, 5 を比較すると、Run 1, 4 ではガラス転移温度に差は見られないが、Run 5 はガラス転移温度が高いことがわかった。これは、両末端 triethoxysilyl 基含有 PEO の割合が大きくなると PEO 鎖の両末端が固定されることで架橋密度が高くなり、PEO 鎖の運動性が抑制されることでガラス転移温度が上昇したと考えられる。

<DSC 集>

Fig. 29 DSC curve of PEO/SiO₂ hybrid electrolyte (**6 : 8** = 50 : 50) (Li⁺/O = 1/16)Fig. 30 DSC curve of PEO/SiO₂ hybrid electrolyte (**6 : 8** = 50 : 50) (Li⁺/O = 1/12)

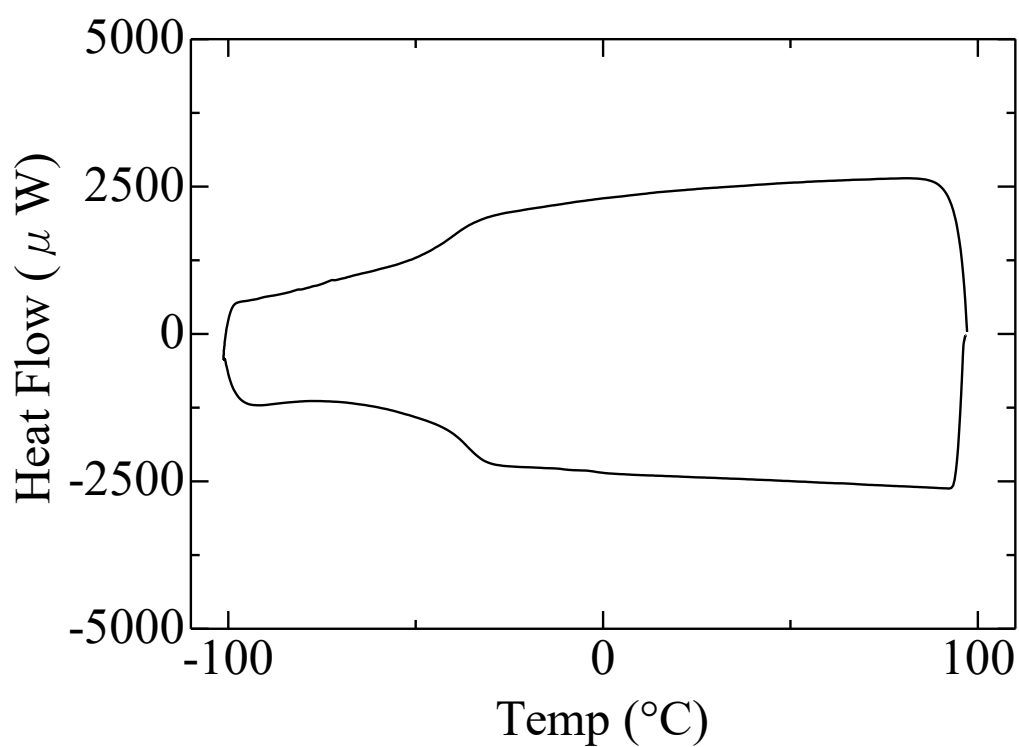


Fig. 31 DSC curve of PEO/SiO₂ hybrid electrolyte (**6 : 8** = 50 : 50) ($\text{Li}^+/\text{O} = 1/8$)

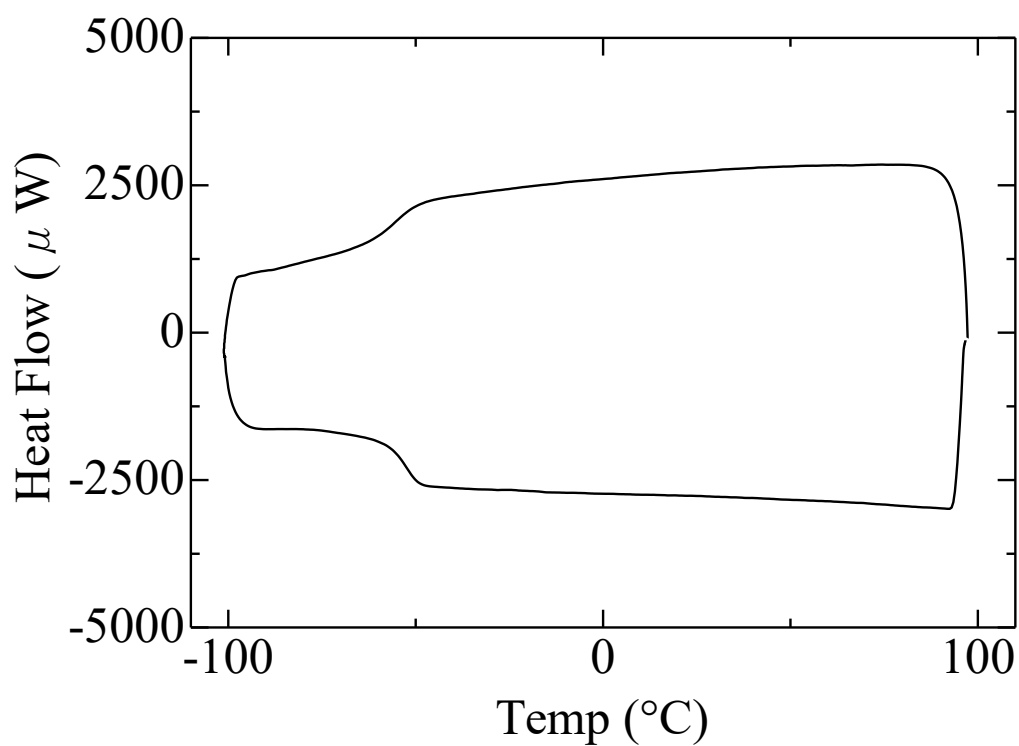


Fig. 32 DSC curve of PEO/SiO₂ hybrid electrolyte (**6 : 8** = 25 : 75) ($\text{Li}^+/\text{O} = 1/16$)

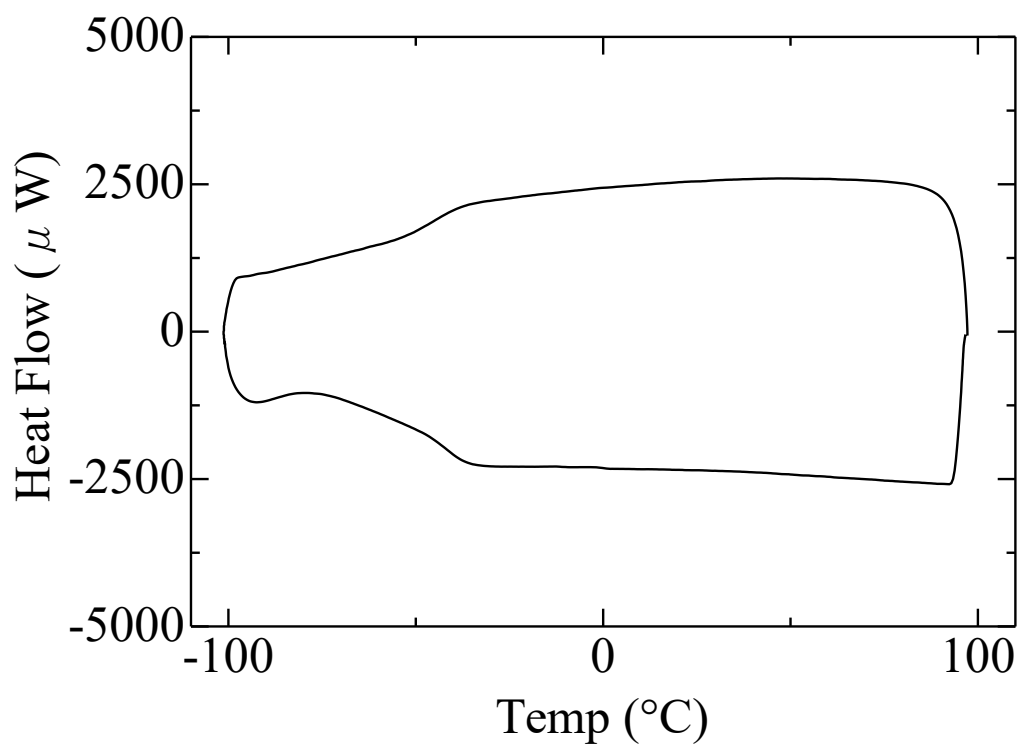


Fig. 33 DSC curve of PEO/SiO₂ hybrid electrolyte (**6 : 8** = 75 : 25) (Li⁺/O = 1/16)

3-6-3 イオン導電率測定

3-6-3-1 PEO/SiO₂ハイブリッドによる効果

PEO/SiO₂ハイブリッド電解質 (Run1) と実験項 2-3 で調製した PEO (MW = 600K) 電解質、2-4 で調製した SiO₂ フィラー添加 PEO (MW = 600K) 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.34 に Arrhenius plot としてまとめた。

Fig.34 より、PEO (MW = 600K) 電解質 (黒線) や SiO₂ フィラー添加 PEO (MW = 600K) 電解質 (赤線) は高温領域では高いイオン導電率を示したが、低温領域においてイオン導電率が急激に低下した。一方、PEO/SiO₂ハイブリッド電解質 (青線) には急激なイオン導電率の低下は見られなかった。この結果より、PEO/SiO₂ハイブリッド化による架橋構造の形成が PEO の低温領域におけるイオン導電率の改善に有効であることがわかった。この結果は DSC 測定の結晶化温度やガラス転移温度と密接に関係していることが考えられる。すなわち、PEO/SiO₂ハイブリッド電解質における低温領域でのイオン導電率の改善は PEO/SiO₂ハイブリッド化による架橋構造の形成により PEO 鎖の結晶化が抑制され、ガラス転移温度が低下したためだと考えられる。

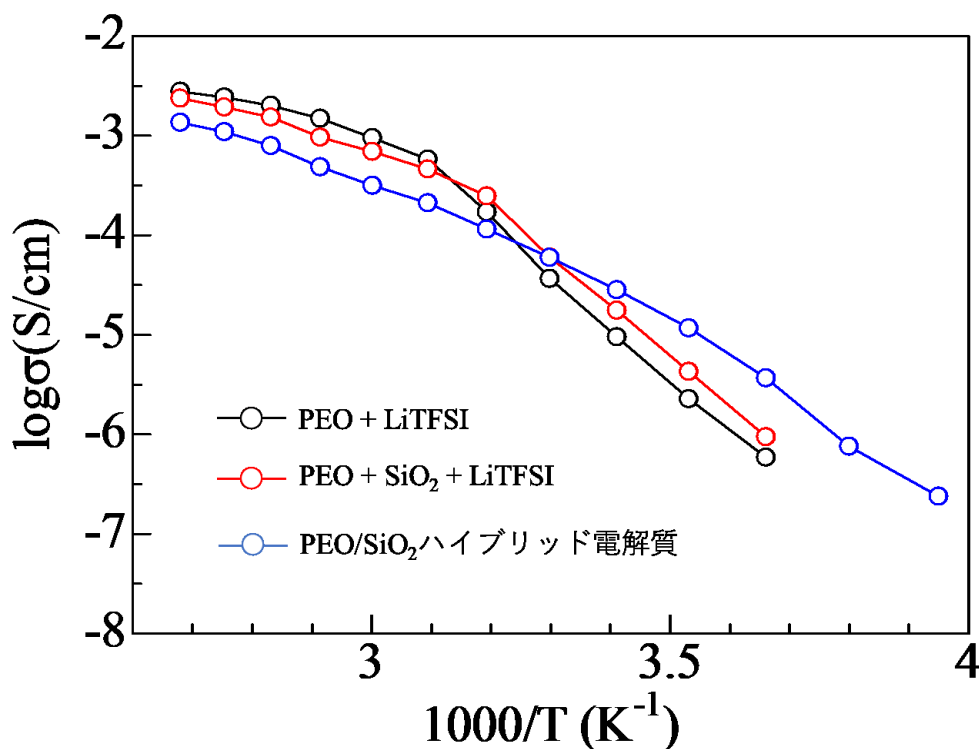
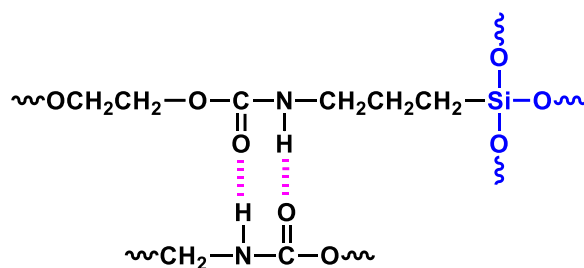


Fig. 34 Temperature Dependence of Ionic Conductivity for PEO/SiO₂ hybrid electrolyte

3-6-3-2 ウレタン結合の影響

PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質 (Run1) と実験項 2-2-4 で調製したウレタン結合含有 PEO/SiO₂ ハイブリッド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.35 に Arrhenius plot としてまとめた。

Fig.35 より、PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質 (赤線) はウレタン結合含有 PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質 (黒線) よりいずれの温度においても、イオン導電率が高いことがわかった。これはウレタン結合含有 PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質 (黒線) はウレタン結合由来の水素結合によって、分子間相互作用が生じ、PEO 鎖のセグメント運動が抑制されたためだと考えられる。この結果より、PEO/SiO₂ ハイブリッド化は PEO の低温領域におけるイオン導電率の改善に有効であるが、PEO 電解質中に存在するウレタン結合はイオン導電率を低下させることがわかった。



分子間相互作用模式図

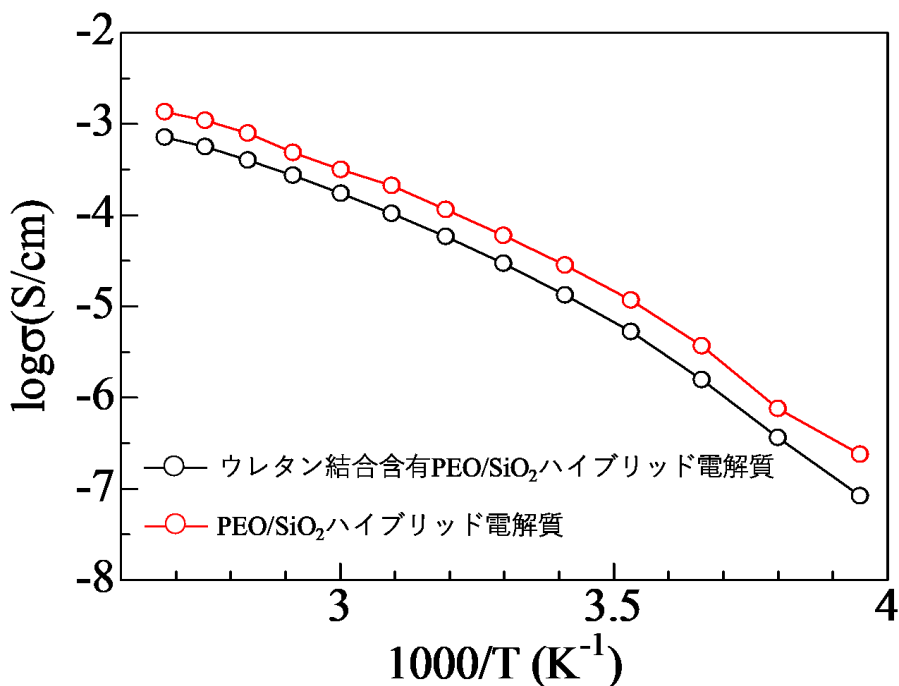


Fig. 35 Temperature Dependence of Ionic Conductivity for PEO/SiO₂ hybrid electrolyte

3-6-3-3 Li^+ 濃度の影響

各 PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質 (Run1 ~ 3) 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.36 に Arrhenius plot としてまとめた。

Fig. 36 より、 Li^+ が 1/8 では温度の低下とともに、イオン導電率が大きく低下することがわかった。これは Li^+ 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ためだと考えられる。

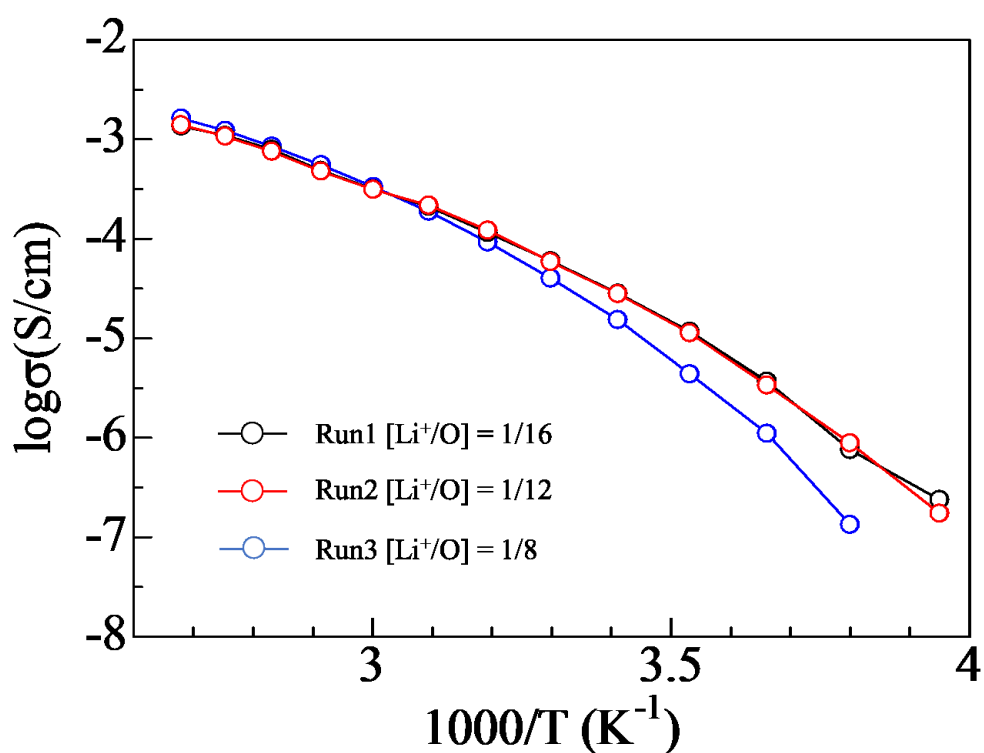


Fig. 36 Temperature Dependence of Ionic Conductivity for PEO/SiO₂ hybrid electrolyte

3-6-3-4 架橋密度の影響

各 PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質 (Run1, 4, 5) 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.37 に Arrhenius plot としてまとめた。

Fig. 37 より、片末端 triethoxysilyl 基含有 PEO の割合が大きくなるとイオン導電率は高くなり、両末端 triethoxysilyl 基含有 PEO の割合が大きくなるとイオン導電率は低下することが分かった。片末端 triethoxysilyl 基含有 PEO の割合が大きい場合、片末端が固定化されず架橋密度が適度に低くなることで PEO 鎖の運動性が高まったためだと考えられる。一方、両末端 triethoxysilyl 基含有 PEO の割合が大きくなると PEO 鎖の両末端が固定化され架橋密度が高まるため、PEO 鎖の運動性が低下したためだと考えられる。

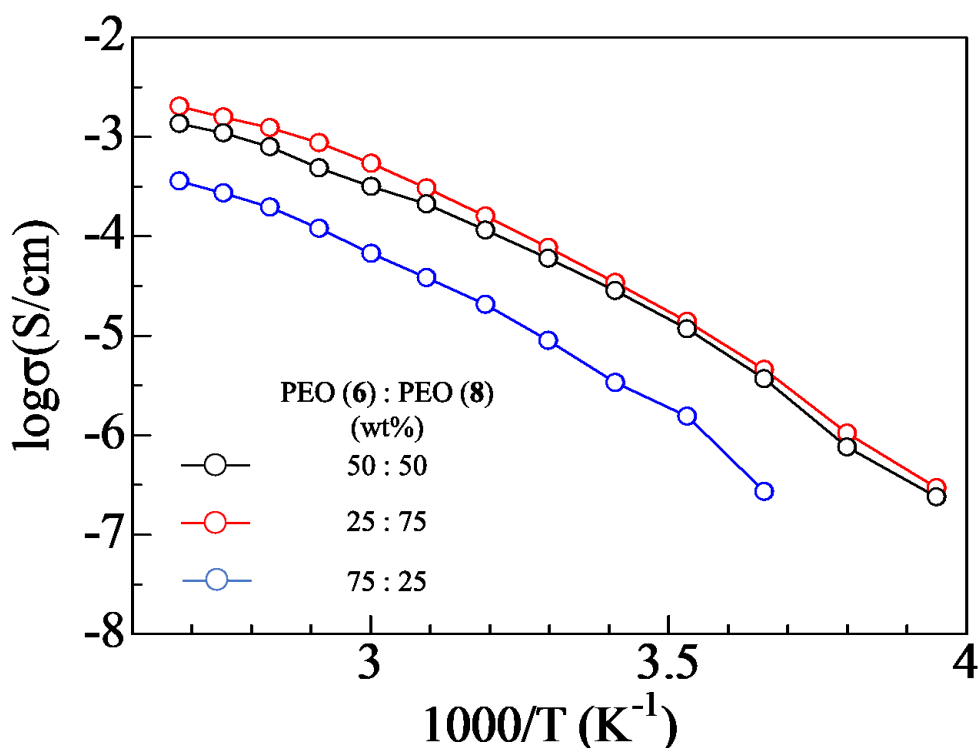


Fig. 37 Temperature Dependence of Ionic Conductivity for PEO/SiO₂ hybrid electrolyte

3-6-4 酸化分解電圧の測定

PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質 (Run4) と 2-3 で調製した PEO (MW = 600K) 電解質の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、60 °C、電位範囲 2 ~ 6 V で CV 測定を行った。分解電圧は電流値がプラトーに達し、再度上昇した電位として算出した。得られた結果を Table. 10 に示し、サイクリックボルタムグラムを Fig. 38 に示す。

Table. 10 PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質 (Run 4) の分解電圧

試料	測定温度 (°C)	分解電圧 (V)
Run 4	60	4.9
PEO + LiTFSI	60	4.4

PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質 (Run 4) は 4.9 V の分解電圧を示した。これは PEO (MW = 600K) 電解質の分解電圧 4.4 V より 0.5 V 大きい値である。これより、PEO 中に無機成分で化学的に安定なシロキサン結合 (Si-O-Si) を用いた架橋構造を導入することで、電解質が電気化学的に安定化したと考えられる。

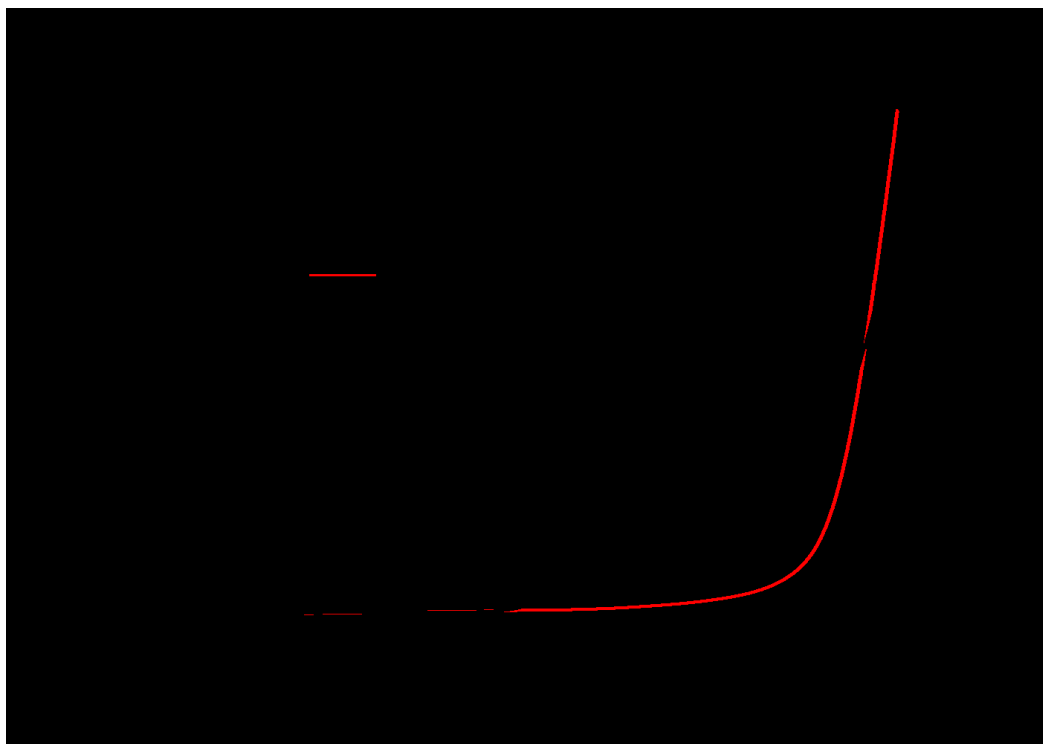


Fig. 38 CV curve of PEO/SiO₂ hybrid electrolyte (6 : 8 = 25 : 75) (Li⁺/O = 1/16) at 60 °C

第 4 章

総括

総括

本研究では、イオン導電性、酸化安定性に優れた高分子固体電解質の開発を目指し、PEO 中にシロキサン結合による架橋構造を導入した電解質を調製し、その特性を調査した。

最初にウレタン結合を含有する PEO/SiO₂ ハイブリッドの調製を検討した。ウレタン結合を通して両末端にトリエトキシシリル基を有する PEO と片末端にトリエトキシシリル基を有する PEO を調製し、Sn 触媒を用いた共加水分解縮合 (Sol-Gel 反応) によりシロキサン結合による架橋構造を形成したウレタン結合含有 PEO/SiO₂ ハイブリッドを調製した。

DSC 測定の結果、直鎖状 PEO と比較して、著しく結晶化温度とガラス転移温度が低下したことから、Sol-Gel 反応による架橋構造の形成は PEO の結晶化抑制に有効であることがわかった。ウレタン結合を含有する PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質のイオン導電率に低温領域における急激な低下は見られなかったが、直鎖状 PEO 電解質と比較して高温領域では著しくイオン導電率が低いことがわかった。

次に、ウレタン結合を含まない PEO/SiO₂ ハイブリッドの調製を検討した。Sol-Gel 反応により両末端にトリエトキシシリル基を導入した PEO と片末端にトリエトキシシリル基を導入した PEO の Sn 触媒を用いた共加水分解縮合 (Sol-Gel 反応) によりシロキサン結合による架橋構造を形成した、PEO/SiO₂ ハイブリッドを調製した。

DSC 測定の結果、PEO/SiO₂ ハイブリッドは結晶化温度を示さず、PEO 鎖の結晶化が抑制されていることがわかった。本研究において調製した PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質はいずれも結晶化温度を示さなかった。PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質中の Li⁺濃度が [Li⁺/O] = 1/16 より高くなると Li⁺濃度の増大とともにガラス転移温度が上昇することがわかった。これは Li⁺濃度の増大により PEO 鎖に配位する Li⁺が増加し、疑似的な架橋構造を形成することでセグメント運動が抑制されたと考えられる。また、両末端にトリエトキシシリル基を導入した PEO の割合が大きくなるとガラス転移温度が上昇することがわかった。これは架橋密度が高くなり、固定化される末端が増大することで PEO 鎖の運動性が抑制されたと考えられる。PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質のイオン導電率は低温領域においても急激な低下は見られず、SiO₂ フィラー添加 PEO 電解質より高いことがわかった。この結果より、シロキサン結合による架橋構造の形成は SiO₂ フィラーの添加より PEO 鎖の結晶化抑制に有効であることがわかった。ウレタン結合を含有する PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質と PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質のイオン導電率を比較

すると、いずれの温度でも PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質のイオン導電率が高いことがわかった。これはウレタン結合による水素結合により、PEO 鎖のセグメント運動が抑制され、イオン伝導が阻害されたためだと考えられる。次に Li⁺濃度の影響を調査した。その結果、PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質中の Li⁺濃度が[Li⁺/O] = 1/8 ではイオン導電率が低下することがわかった。これは DSC 測定の結果と密接に関係しており、Li⁺濃度の増大により PEO 鎖に配位する Li⁺が増加し、疑似的な架橋構造を形成することでセグメント運動が抑制され、イオン伝導が阻害されたためだと考えられる。また、析出した一部の LiTFSI と見られる白色固体がイオン伝導を阻害したことも考えられる。次に、両末端にトリエトキシシリル基を有する PEO と片末端にトリエトキシシリル基を有する PEO の割合の影響を調査した。その結果、両末端にトリエトキシシリル基を有する PEO の割合が増加するとイオン導電率が低下することがわかった。これは PEO 鎖の両末端の多くが固定化することで架橋密度が高くなり、PEO 鎖の運動性が抑制されたためだと考えられる。最後に CV 測定により、PEO/SiO₂ ハイブリッド化による酸化分解電圧への影響を調査した。その結果、直鎖状 PEO 電解質は 4.4V で分解したが、PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質 (PEO (6) : PEO (8) = 25 : 75) の分解電圧は 4.9V であった。これは無機成分であり、化学的に安定なシロキサン結合による架橋構造を形成することで電気化学的安定性が向上したためだと考えられる。

以上、PEO 中に無機成分であるシロキサン結合により架橋構造を導入した PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質を調製し、その特性を調査した。すべての PEO/SiO₂ ハイブリッド電解質において直鎖状 PEO 電解質と比較して、結晶化温度とガラス転移温度が低下した。また、低温領域においてイオン導電率が向上した。これらは、PEO 中にシロキサン結合による架橋構造を導入することで PEO 鎖の結晶化が抑制されたことから、イオン伝導に必要なセグメント運動が促進されたためだと考えられる。また、直鎖状 PEO 電解質と比較して酸化安定性の向上が見られた。これは化学的に安定なシロキサン結合による架橋構造の導入により、電気化学的安定性が向上したためだと考えられる。以上の結果からイオン導電性、酸化安定性にすぐれた高分子固体電解質であると期待できる。

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) P. V. Wright, *Br. Polymer J*, **7**, 319-324 (1975).
- 3) M. B. Armand, “Fast Ion Transport in Solids”, Amsterdam, p.131-136 (1979)
- 4) Croce, F., Appetecchi, G.B., Persi, L. and Scrosati, B. *Nanocomposite Polymer Electrolytes for Lithium Batteries. Nature*, **394**, 456-458. (1998)
- 5) 富永洋一, 日本ゴム協会誌 (総説), **85** (3) 93-100 (2012)
- 6) Dingchang Lin, Wei Liu, Yayuan Liu, Hye Ryoung Lee, Po-Chun Hsu, Kai Liu, and Yi Cui, *NANO LETTERS*, **16**, 459 – 465. (2016)
- 7) 有機-無機ナノハイブリッド材料の新展開
中条善樹 シーエムシー出版 (2009)
- 8) C. Oh, Y.-G. Lee, T.-S. Choi, C.-U. Jon, and S.-G. Oh
Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, **349**, 145. (2009)
- 9) 西川 晋司 平成 25 年度三重大学大学院修士論文
- 10) Bradley A. Scates, Bethany L. Lashbrook, Benjamin C. Chastain, Kaoru Tominaga, Brandon T. Elliott, Nicholas J. Thomas A. Baker, Richard W. Fitch, *Bioorganic & Chemistry*. **16**, 10299, (2008).
- 11) Braja D. Ghosh, Kyle F. Lott and Jason E. Ritchie, *Chemistry of Materials*, **17**, 661-669. (2005)

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、高分子設計化学研究室の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や、過ごした日々を忘れずに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。