

EO 鎖を有するポリイソプロペニルトリアジン 誘導体を用いた高分子固体電解質の特性



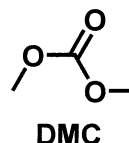
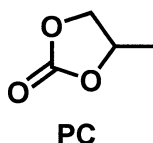
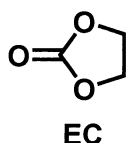
平成 23 年度
三重大学大学院 工学研究科
博士前期課程 分子素材工学専攻
高分子設計化学講座

DINH THANH TUNG

第一章 緒言

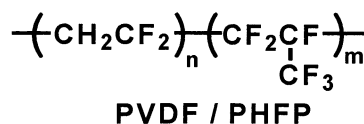
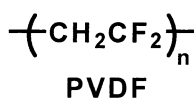
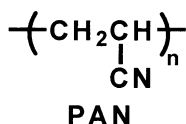
リチウムは元素中で最も低い酸化還元電位を示し、重量あたりの放電電気量が金属元素中で最も大きいことから、リチウム二次電池は、高出力、高エネルギー密度といった優れた特性を持っている。この特徴から、携帯電話やノートパソコン用のバッテリーとして広く普及しており、さらに、最近では環境への配慮や化石燃料の枯渇問題などから、リチウム二次電池はハイブリッドカー (HEV) や電気自動車 (EV) などに利用されてきている。そのような市場が拡大するにつれて、リチウム二次電池に対する高出力化、高エネルギー化、軽量化、薄型化に対する要求がますます高まっている。しかしながら、HEV や EV 等を使用するためには、コ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

しかし、その安全性という面でリチウム二次電池は大きな問題を抱えている。現在のリチウム二次電池には、エチレンカーボネート (EC) やプロピレンカーボネート (PC)、ジメチルカーボネート (DMC) のような有機溶媒系の液体電解質が用いられている。そのため、液体電解質を使用している以上避けられない液漏れという問題点があり、発火、爆発等の危険性がある。今後、高価な電子機器が増えれば増えるほど、また、HEV や EV に用いるために電池が大型化、高出力化が進むにつれて、その危険性は大きくなる。その問題を解決し、より安全な二次電池を作製する方法として、電解質の難燃化、液体電解質を固体電解質に置き換えるといったような方法があり、現在、ゲルポリマー電解質、無機固体電解質、高分子固体 (ポリマー) 電解質、イオン液体電解質などの電解質の検討がされている。



○ゲルポリマー電解質

ポリマー鎖自身の結晶化や絡み合いなど分子鎖間の相互作用により架橋点を形成する物理架橋ゲルやポリマーが化学結合によって架橋点を形成する化学架橋ゲルに、有機電解液を可塑剤として 20%以上加えたもので、三次元的な網目構造中に溶媒分子を保持した膨潤体である。ポリマーマトリックスとしては、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、フッ化ビニリデン-6 フッ化プロピレンコポリマー (PVDF / PHFP) などがある。比較的容易に高導電性を持つ電解質が調製可能で、すでに販売されている二次電池に用いられているが、使用している溶媒のゲルからのしみだしや、ゲル含有有機溶媒の廃棄処理など解決すべき問題が多いのが現状である。

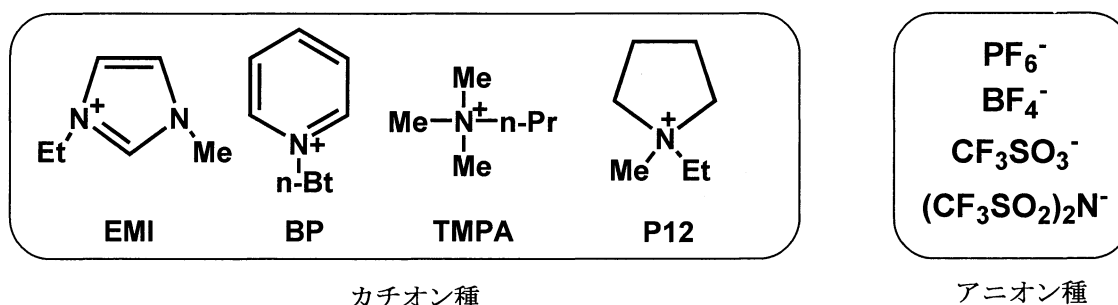


○無機固体電解質

酸化物系と硫化物系の材料を用いる 2 つの系統に大別される。酸化物系では、NASICON 構造を有する $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ やペロブスカイト型構造を有する $\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ が高いリチウムイオン伝導性を示す結晶性固体電解質として知られている。硫化物系では $\text{P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S}$ 、 $\text{GeS}_2\text{-Li}_2\text{S}$ などの硫化物系ガラスがある。固体電解質であるため、液漏れの心配もなく、カチオン輸率が 1 になるということが大きなメリットである。しかし、無機固体であるため、成形性、加工性に乏しく、とりわけ柔軟性が必要とされる用途で用いることが困難である。

○イオン液体電解質

イオン液体は 100°C 以下に融点を有する、イオンのみで構成される液体状の塩である。代表的なアニオン、カチオンの構造を以下に示す。有機溶媒と異なり、蒸気圧がなく、不燃性であり、さらに高いイオン導電性を有するが、液体である以上液漏れの危険性があり、イオン輸率が低いという問題点がある。



○ポリマー電解質

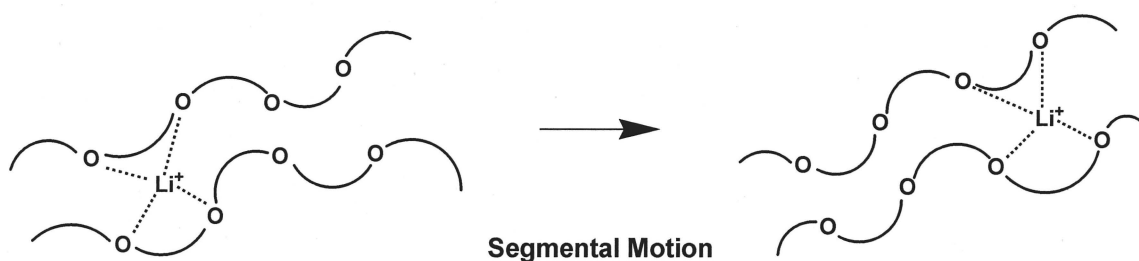
液体系電解質と比較して液漏れしないという点以外にも、以下に示すような利点を有している。

- ・引火性、反応性の高い有機溶媒を用いないため、電解質の蒸発、分解がなく、電池の作動温度範囲が広がる。
- ・外装材にアルミラミネートフィルムを用いることができるので、電池の小型薄型化が容易。
- ・セパレーター及び保護回路などの削除により生産性が高くなり、低コスト化が見込まれる。
- ・金属リチウムとの界面安定性の向上が期待でき、デンドライト（充放電の繰り返しにより負極金属リチウム上に成長する樹枝状金属リチウム）の発生による内部短絡の危険性を抑制し、負極に金属リチウムを用いることができる。
- ・形状自由度が大きく、積層しやすいため出力密度と、エネルギー密度の向上が期待できる。

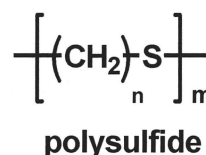
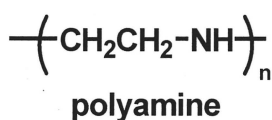
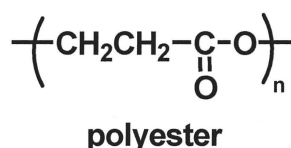
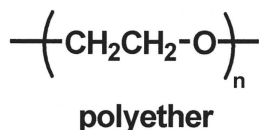
さらに、ポリマー特有の柔軟性を有する電解質となるため、よりフレキシブルな電池を作製することができる。そのため、二次電池の応用性が広がることが予想でき、次世代の電解質として注目されている。

固体ポリマー中をイオンが移動する現象は、1975 年に Wright らによるポリエチレンオキシド (PEO) とアルカリ金属塩錯体によるイオン導電性の発見に始まる。その後、Armand によりポリマー電解質を用いた全固体型リチウムポリマー二次電池が提案され、ポリマー電解質への関心が急速に高まった。しかし、ポリマー電解質はイオン導電率が低い、イオン導電率の温度依存性が高い、リチウムイオン輸率が低い、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ポリマー電解質の材料が探索されてきた。

ポリマーがリチウムイオンと錯体を形成し、イオン導電性を示すには、酸素や窒素のような高い極性を示すヘテロ原子を持っていることが必要であり、リチウムイオンに配位した極性基が、ポリマー鎖のセグメント運動に伴ってイオンの輸送をすることによってイオン伝導が起こると考えられている。



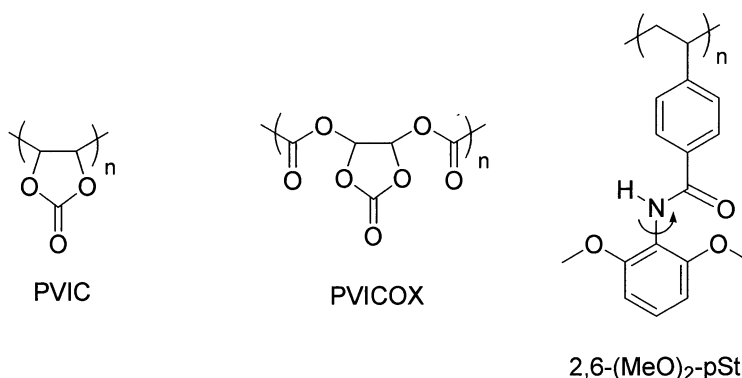
イオン導電性ポリマーとして種々の基本構造が研究されており、その代表的なものとしては、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリアミン系、ポリスルフィド系などが挙げられる。



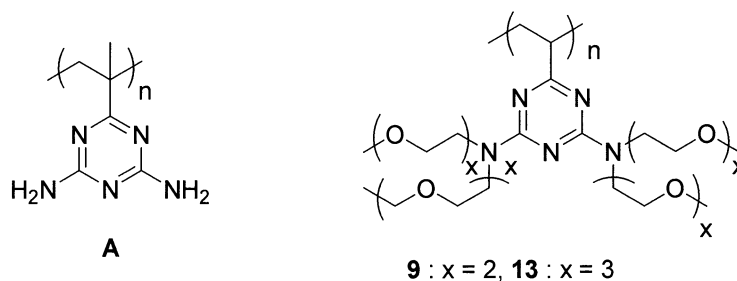
その中でも、高い導電性を示し、リチウムイオンとの適度な相互作用、安定性、合成の容易さ、低コストという観点からエーテル系ポリマーの PEO とその誘導体は最も研究されている。PEO の酸素上の孤立電子対はアルカリ金属イオンと配位結合を形成しやすいために、リチウムイオンなどのアルカリ金属イオンに対しては、最も配位しやすい構造をとる。そのため、高濃度の塩を溶解してイオン解離を促進する働きがある。しかし、PEO 電解質は、O-Li⁺ 間の相互作用が強いため、結晶性が高くなり PEO の融点 (60 °C 付近) 以上では比較的高いイオン導電率 (> 10⁻³ S/cm) を示すが、室温付近では PEO の部分的な結晶化が起こり、ポリマー鎖の運動性の低下により十分な

イオン導電率 ($< 10^{-6}$ S/cm) を示さない。そこで、PEO の結晶化を抑制し、イオン導電率の低下を防ぐために、架橋化、側鎖の付加、フィラーの添加、リチウム塩の選択などが考えられているが、ポリマー鎖のセグメント運動によるイオン輸送は活性化エネルギーが大きいので、本質的に温度の低下に伴うイオン導電率の低下を避けることができない。

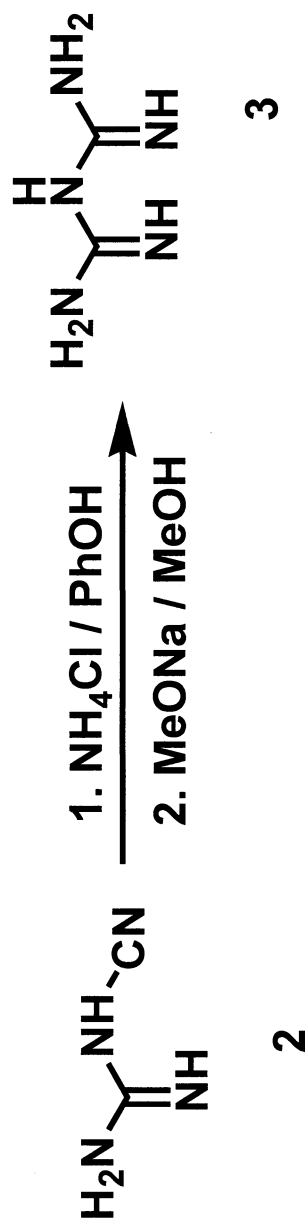
一方、ポリマー鎖のセグメント運動に依存しないデカップリング系のイオン輸送を示す高分子固体電解質も知られている。例えば、主鎖に環状カーボネート骨格を有する poly(vinylene carbonate) (PVIC) や poly((1,3-dioxokan-2-one-4,5-diyl oxalate) (PVICOX) とリチウム塩からなる高分子固体電解質では、リチウムイオンが高極性のカーボネート基またはオキサレート基の間をホッピングするように移動するため、イオン導電率はあまり高くないものの温度依存性が小さいことが報告されている。また、側鎖に単結合周りの回転運動に伴い、極性基間でリチウムイオンが受け渡しされるため、低温領域におけるイオン導電率の温度依存性が極めて小さいことが報告されている。



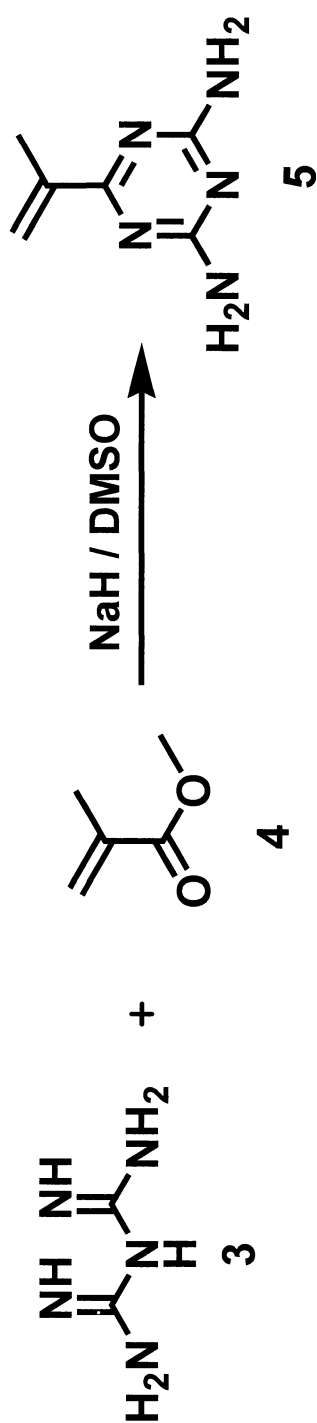
以上の様な背景から、本研究では広い温度範囲で高いイオン導電率を示す高分子固体電解質の開発を目的に、ポリ(2,4-ジアミノ-6-イソプロペニルトリアジン) (**A**) に着目した。このポリマーは側鎖にリチウムイオンに配位可能な窒素原子を 3 つ含むトリアジン環と様々な修飾が可能な 2 つのアミノ基を有し、熱安定性の高いポリマーとして知られている。そこで、側鎖アミノ基にエチレンオキシド鎖 (EO 鎖) を導入し、リチウム塩と混合すれば、EO 鎖のセグメント運動に伴うイオン輸送とトリアジン環の回転運動に伴うイオン輸送は共存し、広い温度範囲で高いイオン導電率を示すことが期待される。具体的には、繰り返し鎖長が 2 また 3 の EO 鎖 ($x=2, 3$) を 4 つ導入したポリマー、**9** および **13** を合成し、リチウム塩として $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ を添加した高分子固体電解質のイオン導電性、熱的特性などの電解質材料としての特性について調査した。



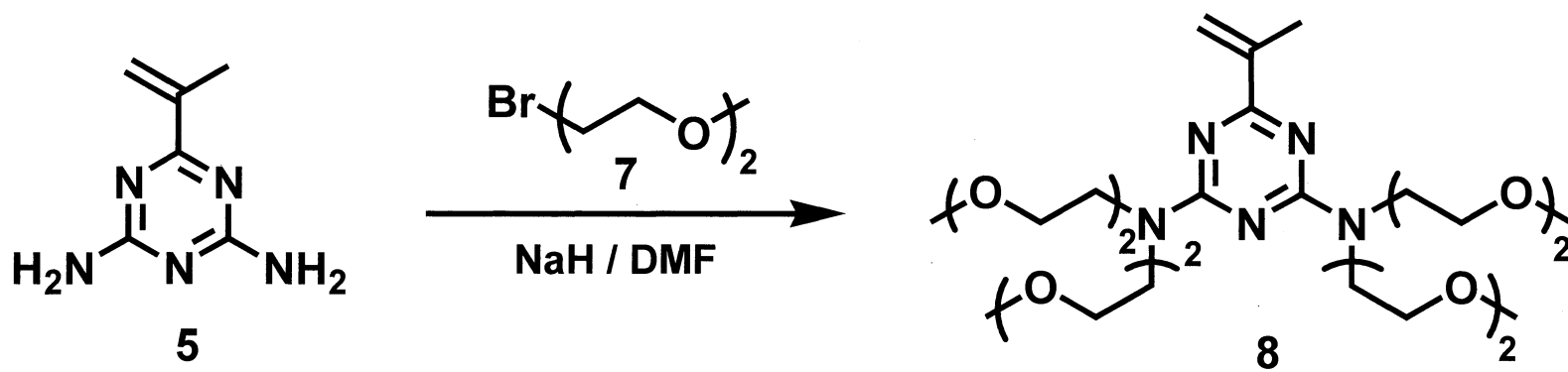
第二章 実験



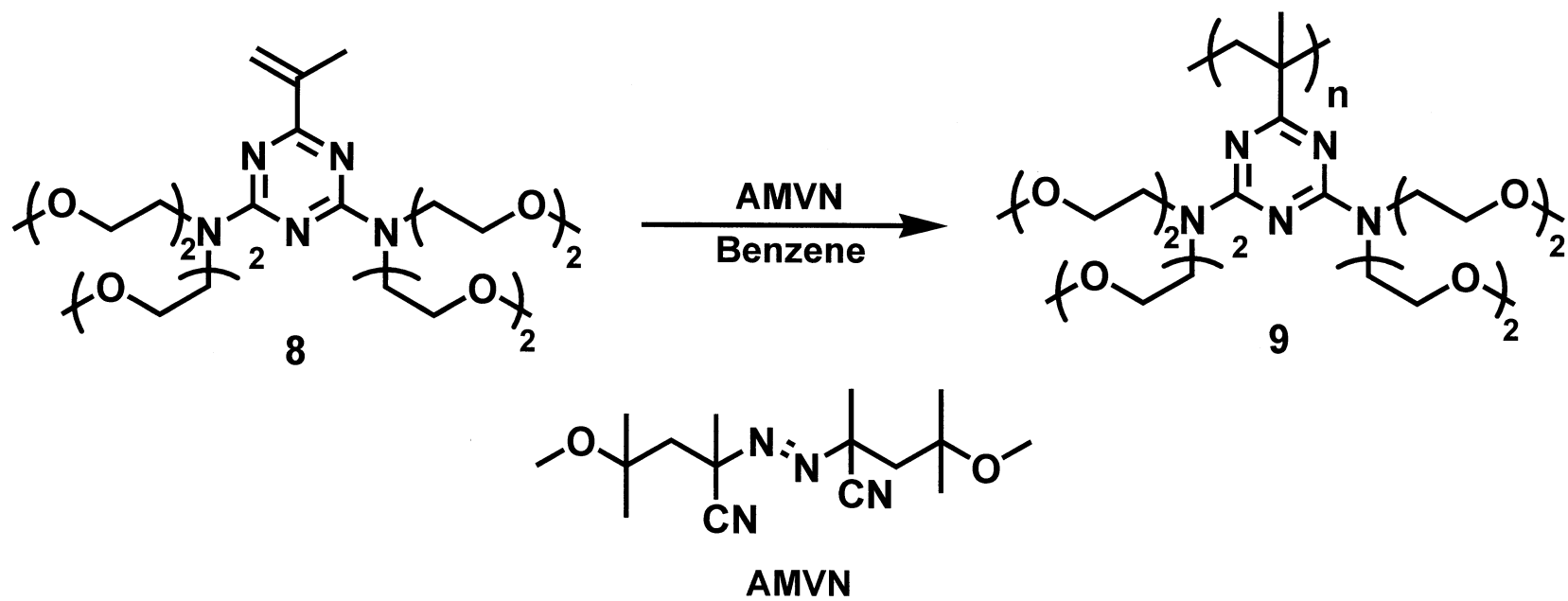
Scheme 1



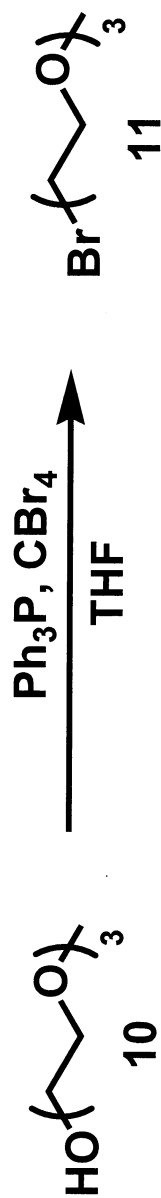
Scheme 2



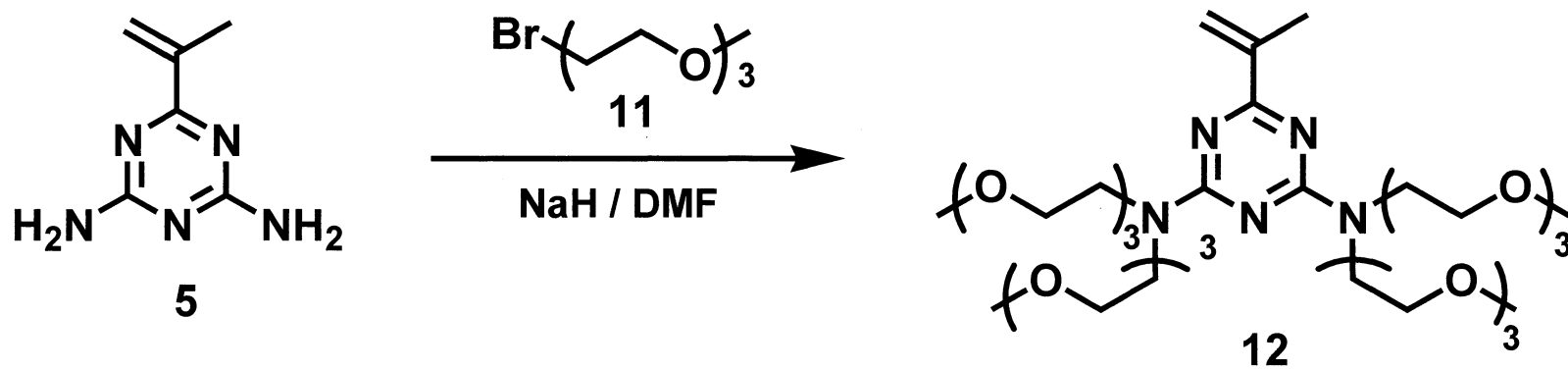
Scheme 4



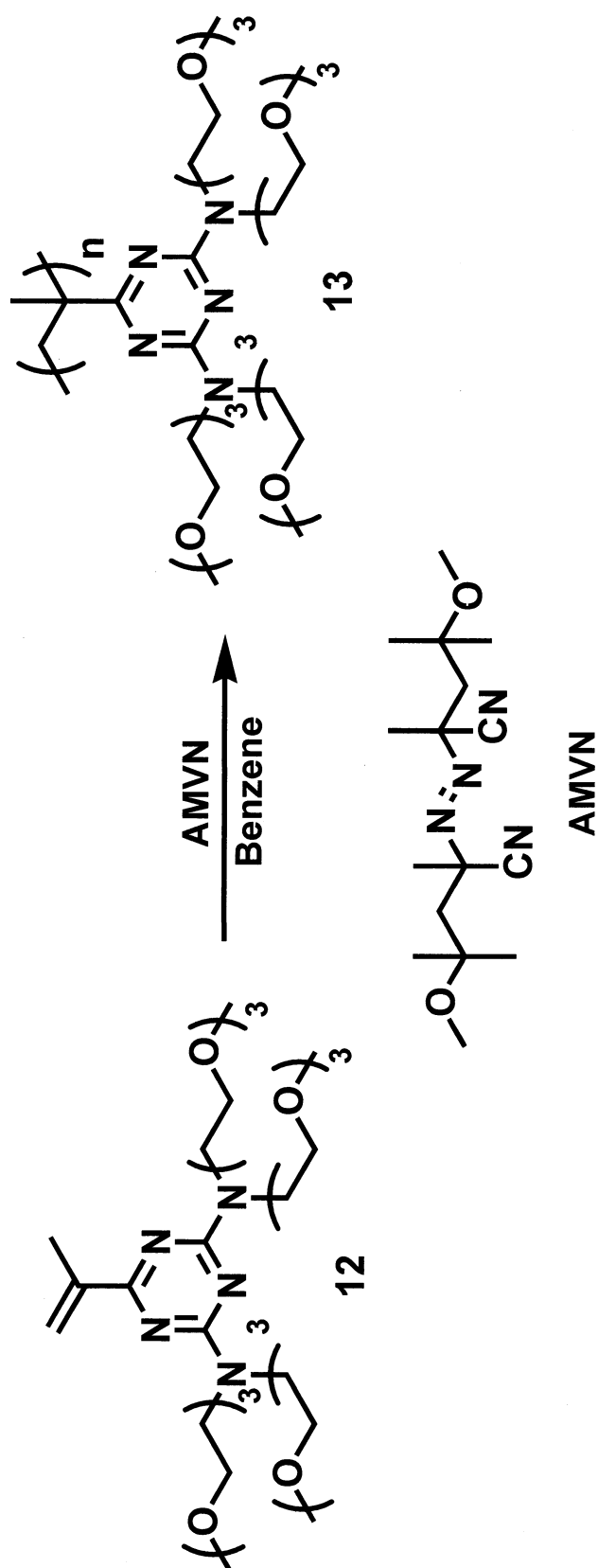
Scheme 5



Scheme 6



Scheme 7



Scheme 8

<2-1> Poly(6-isopropenyl-2,4-bis[N,N-di(3',6'-dioxahexyl)amino]-1,3,5-triazine) (9) の合成

2-1-1 Biguanide (3) の合成 (Scheme 1)

マグネティックスターラー、滴下ロート、ジムロートを装備した 100 ml 三つ口フラスコに Ammonium Chloride (1) (9.8 g, 183 mmol)、Dicyandiamide (2) (12.8 g, 152 mmol)、溶媒として PhOH 50.8 g を計り取り、120 °C まで加熱し、6 時間還流した。反応終了後、80 °C まで冷却し、イソプロパノール 25 g を反応溶液に攪拌しながら添加し、室温まで冷却した後、析出物を吸引ろ過で回収し、紫色結晶として Biguanide 塩酸塩を得た。マグネティックスターラーを装備した 300 ml ナスフラスコに得られた結晶とナトリウムメトキシド (12.3 g, 228 mmol)、メタノール 100 ml を加え、室温で 4 時間攪拌させた。生じた白色固体を遠心分離により取り除き、エバポレーターにより溶媒を留去し、得られた白色固体をエタノールに溶解させ不溶部をろ過により取り除き、エバポレーターによりろ液を濃縮後、大量のヘキサンを加えることで、生じた灰色固体を吸引ろ過により回収し、減圧乾燥させることで、Biguanide (3) を灰色粉末として得た。

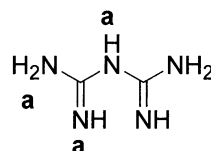
収量 (収率) 8.5 g (55.2%)

mp 133 – 135 °C

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ, ppm

Figure 1

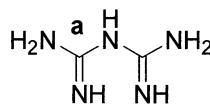
a) 6.36 (br)



¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ, ppm

Figure 2

a) 161.80



IR (KBr) cm⁻¹

Figure 3

ν_{N-H} 3425, ν_{N-H} 3325, ν_{C=N} 1643, ν_{C-N} 1527

2-1-2 6-Isopropenyl-2,4-diamino-1,3,5-triazine (5) の合成 (Scheme 2)

マグネティックスターラー、滴下ロート、3 方コックを装備した 200 ml 三つ口フラスコに NaH (2.97 g, 74.2 mmol) を量り取り、フラスコ内を窒素置換し、dry THF で三回洗浄後、減圧乾燥することで溶媒を留去した。フラスコ内に DMSO 25 ml を入れて攪拌しながら Biguanide (3) (5.00 g, 49.5 mmol) を DMSO 50 ml に溶解した溶液をゆっくり滴下し、1 時間攪拌した。Methyl Methacrylate (4) (7.43 g, 86.1 mmol) を DMSO 15 ml に溶解した溶液をゆっくり滴下後、室温で 48 時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルと蒸留水を加えて分液し、有機層を抽出後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を減圧留去することで褐色固体を得た。得られた固体を少量の酢酸エチルから再結晶することにより白色粉末として 6-Isopropenyl-2,4-diamino-1,3,5-triazine (5) を得た。

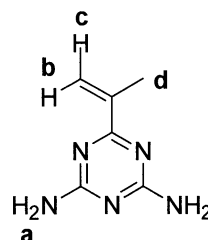
収量 (収率) 5.05 g (67.5%)

mp 210 – 213 °C

^1H NMR (DMSO- d_6) δ , ppm

- a) 6.60 (s, 4H)
- b) 6.20 (d, $J = 2.97$ Hz, 1H)
- c) 5.44 (dd, $J = 2.97$ Hz, 1.62 Hz, 1H)
- d) 1.99 (s, 3H)

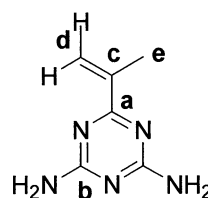
Figure 4



^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ , ppm

- a) 171.6
- b) 167.2
- c) 142.4
- d) 119.9
- e) 19.1

Figure 5



IR (KBr) cm^{-1}

$\nu_{\text{N-H}}$ 3373, $\nu_{\text{N-H}}$ 3209, $\nu_{\text{C=N}}$ 1643, $\nu_{\text{C-N}}$ 1539

Figure 6

2-1-3 1-Bromo-2-(2-methoxyethoxy)ethane (7) の合成 (Scheme 3)

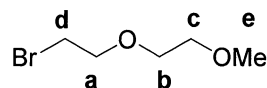
マグネティックスターラー、滴下ロート、3 方コックを装備した 500 ml 三口フラスコに Diethylene glycol monomethyl ether (6) (18.3 g, 152 mmol)、四臭化炭素 (75.8 g, 229 mmol)、及び THF 150 ml を取り、フラスコ内を窒素置換し、四臭化炭素が完全に溶解するまで攪拌した後、Triphenylphosphine (59.7 g, 228 mmol) を溶解した THF 150 ml を滴下し、24 時間室温で攪拌した。析出した白色固体を吸引ろ過で取り除き、ろ液から溶媒を留去した。そこに、ジエチルエーテルを加え、析出した白色固体を吸引ろ過で取り除き、ろ液から溶媒を留去した。同様にヘキサンを加え、析出した白色固体を吸引ろ過で取り除き、ろ液から溶媒を留去することで、黄色オイルを得た。得られたオイルをシリカゲルカラム (CHCl_3) により第 3 バンドを集め、溶媒を減圧留去することで、淡黄色透明液体 1-Bromo-2-(2-methoxyethoxy)ethane (7) を得た。

収量 (収率) 26.43 g (95%)

^1H NMR (CDCl_3) δ , ppm

Figure 7

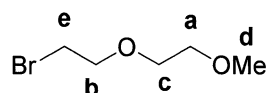
- a) 3.81 (t, $J = 6.21$ Hz, 2H)
- b) 3.68 (m, $J = 4.32$ Hz, 2H)
- c) 3.56 (m, $J = 4.32$ Hz, 2H)
- d) 3.48 (t, $J = 6.21$ Hz, 2H)
- e) 3.39 (s, 3H)



^{13}C NMR (CDCl_3) δ , ppm

Figure 8

- a) 71.73
- b) 70.07
- c) 70.27
- d) 58.91
- e) 31.01



IR (NaCl) cm^{-1}

Figure 9

$\nu_{\text{C-H}}$ 2877, $\nu_{\text{C-O}}$ 1539, $\nu_{\text{C-Br}}$ 557

2-1-4 6-Isopropenyl-2,4-Bis[N,N-di(3',6'-dioxahexyl)amino]-1,3,5-triazine (8) の合成 (Scheme 4)

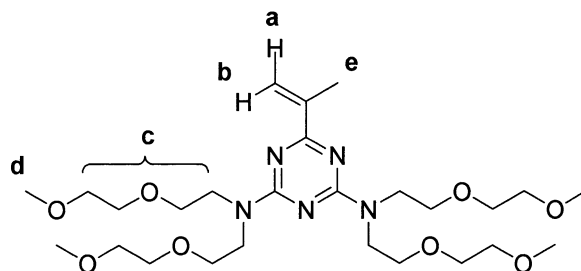
マグネティックスターラー、滴下ロート、3 方コックを装備した 100 ml 三つ口フラスコに NaH (3.6 g, 90 mmol) を量り取り、フラスコ内を窒素置換し、dry THF で洗浄後、減圧乾燥した。フラスコ内に DMF 20 ml を入れて攪拌しながら 6-Isopropenyl-2,4-diamino-1,3,5-triazine (5) (1.1 g, 7.5 mmol) を DMF 30 ml に溶解した溶液をゆっくり滴下し、1 時間攪拌した。1-Bromo-2-(2-methoxyethoxy)ethane (7) (8.2 g, 45.0 mmol) を DMF 20 ml に溶解した溶液をゆっくり滴下し、室温で 24 時間攪拌した。ジクロロメタンと蒸留水を加えて分液し、有機層を抽出後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を減圧留去することで褐色オイルを得た。得られたオイルをシリカゲルカラム (ヘキサン : アセトン = 9 : 1) に通し、未反応物と副生成物を含む第 1 バンドを取り除き、第 2 バンド回収し、溶媒を減圧留去することで淡黄色液体として 6-Isopropenyl-2,4-Bis[N,N-di(3',6'-dioxahexyl)amino]-1,3,5-triazine (8) を得た。

収量 (収率) 1.88 g (45 %)

^1H NMR (CDCl_3) δ , ppm

- a) 6.33 (s, 1H)
- b) 5.40 (s, 1H)
- c) 3.86-3.52 (m, 32H)
- d) 3.37 (s, 12H)
- e) 2.06 (s, 3H)

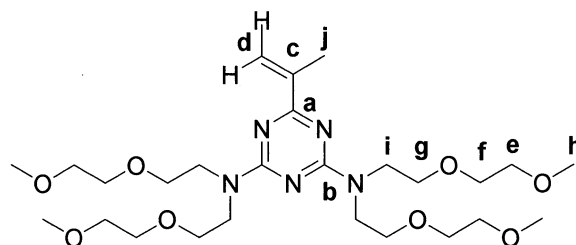
Figure 10



^{13}C NMR (CDCl_3) δ , ppm

- a) 170.7 b) 164.8
- c) 142.9 d) 119.7
- e) 71.7 f) 70.2
- g) 69.1 h) 58.7
- i) 47.6 j) 18.8

Figure 11



IR (KBr) cm^{-1}

$\nu_{\text{C-H}}$ 2877, $\nu_{\text{C=N}}$ 1539, $\nu_{\text{C-O}}$ 1115

Figure 12

2-1-5 Poly(6-isopropenyl-2,4-bis[N,N-di(3',6'-dioxahexyl)amino]-1,3,5-triazine) (9) の合成 (Scheme 5)

マグネティックスターラーを装備したガラスアンフル管に 2,2-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylxaleronitrile) (AMVN) (5.6 mg, 0.02 mmol)、6-Isopropenyl-2,4-Bis[N,N-di(3,6-dioxaheptyl)amino]-1,3,5-triazine (8) (1.00 g, 1.8 mmol)、溶媒としてベンゼン 3 ml を加え Free-Thaw 法より脱気封管し、40 °C のオイルバスで 24 時間反応させた。反応終了後、ヘキサンに沈殿させ、遠心分離により沈殿物を回収した。再度少量のベンゼンに溶解し、ヘキサンに沈殿させ、減圧下で乾燥させることにより、Poly(6-isopropenyl-2,4-bis[N,N-di(3',6'-dioxahexyl)amino]-1,3,5-triazine) (9) を黄色粘性液体として得た。

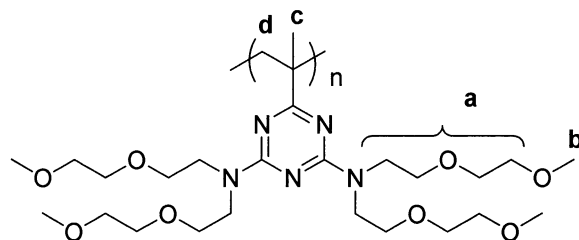
収量 (収率) 0.6 g (60%)

Mn = 16,000 Mw/Mn = 1.61

¹H NMR (CDCl₃) δ, ppm

Figure 13

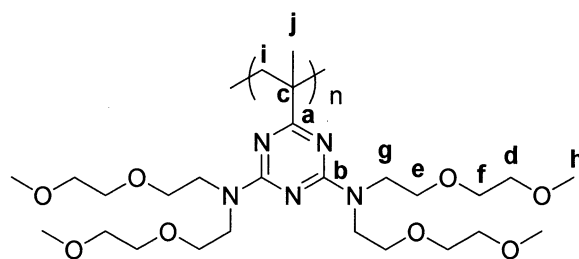
- a) 3.52 (br, 32H)
- b) 3.36 (s, 12H)
- c) 1.88 (s, 3H)
- d) 0.62, 0.13 (br, 2H)



¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ, ppm

Figure 14

- a) 170.3 b) 163.8
- c) 142.4 d) 71.31
- e) 69.62 f) 68.10
- g) 58.02 h) 47.13
- i) 46.01 j) 18.45



IR (KBr) cm⁻¹

Figure 15

ν_{C-H} 2875, ν_{C-N} 1550, ν_{C-O} 1109

<2-2> Poly(6-isopropenyl-2,4-bis[N,N-di(3',6',9'-trioxadecyl)amino]-1,3,5-triazine) (**13**) の合成

2-2-1 1-Bromo-3,6,9-trioxadecane (**11**) の合成 (Scheme 6)

マグネティックスターラー、滴下ロート、3 方コックを装備した 500 ml 三口フラスコに Triethylene glycol monomethyl ether (**10**) (25.0 g, 152 mmol)、四臭化炭素 (75.8 g, 229 mmol)、及び THF 150 ml を取り、フラスコ内を窒素置換し、四臭化炭素が完全に溶解するまで攪拌した後、Triphenylphosphine (59.7 g, 228 mmol) を溶解した THF 150 ml を滴下し、24 時間室温で攪拌した。析出した白色固体を吸引ろ過で取り除き、ろ液から溶媒を留去した。そこに、ジエチルエーテルを加え、析出した白色固体を吸引ろ過で取り除き、ろ液から溶媒を留去した。同様にヘキサンを加え、析出した白色固体を吸引ろ過で取り除き、ろ液から溶媒を留去することで、黄色オイルを得た。得られたオイルをシリカゲルカラム (CHCl_3) により第 3 バンドを集め、溶媒を減圧留去することで、淡黄色透明液体として 1-Bromo-3,6,9-trioxadecane (**11**) を得た。

収量 (収率) 24.28 g (70%)

^1H NMR (CDCl_3) δ , ppm

a) 3.81 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H)

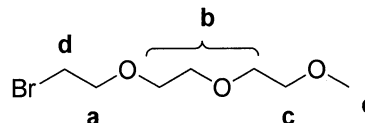
b) 3.70 – 3.63 (m, 6H)

c) 3.56 (m, 2H)

d) 3.48 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H)

e) 3.39 (s, 3H)

Figure 16



^{13}C NMR (CDCl_3) δ , ppm

a) 71.9

b) 71.2

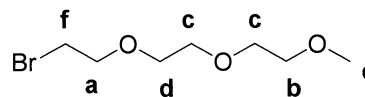
c) 70.5

d) 70.5

e) 59.0

f) 30.2

Figure 17



IR (NaCl) cm^{-1}

$\nu_{\text{C-H}}$ 2879

Figure 18

$\nu_{\text{C-O}}$ 1116

$\nu_{\text{C-Br}}$ 567

2-2-3 Poly(6-Isopropenyl-2,4-bis[N,N-di(3',6',9'-trioxadecyl)amino]-1,3,5-triazine) (**13**) の合成 (Scheme 8)

マグネティックスターラーを装備したガラスアンブル管に 2,2-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile) (AMVN) (4.2 mg, 0.014 mmol)、6-isopropenyl-2,4-bis[N,N-di(3',6',9'-trioxadecyl)amino]-1,3,5-triazine (**12**) (1.00 g, 1.36 mmol)、溶媒としてベンゼン 3 ml を加え Free-Thaw 法より脱気封管し、40 °C のオイルバスで 24 時間反応させた。反応終了後、ヘキサンに沈殿させ、遠心分離により沈殿物を回収した。再度少量のベンゼンに溶解し、ヘキサンに沈殿させ、減圧下で乾燥させることにより、Poly(6-Isopropenyl-2,4-bis[N,N-di(3',6',9'-trioxadecyl)amino]-1,3,5-triazine) (**13**) を黄色粘性液体として得た。

収量 (収率) 0.44 g (44%)

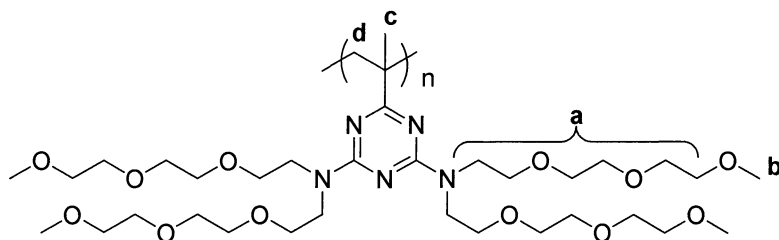
Mn = 13,000 Mw/Mn = 1.75

^1H NMR (CDCl_3) δ , ppm

Figure 22

a) 3.46 (br, 48H)

b) 3.17 (s, 12H)



^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ , ppm

Figure 23

a) 170.3 b) 164.2

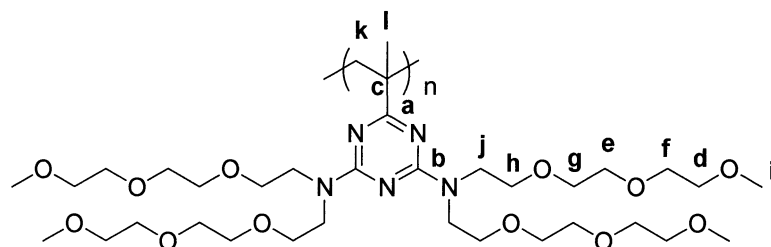
c) 142.4 d) 72.3

e) 71.4 f) 69.6

g) 68.2 h) 60.6

i) 58.0 j) 47.2

k) 45.8 l) 18.7



IR (KBr) cm^{-1}

Figure 24

$\nu_{\text{C-H}}$ 2873, $\nu_{\text{C-N}}$ 1552, $\nu_{\text{C-O}}$ 1111

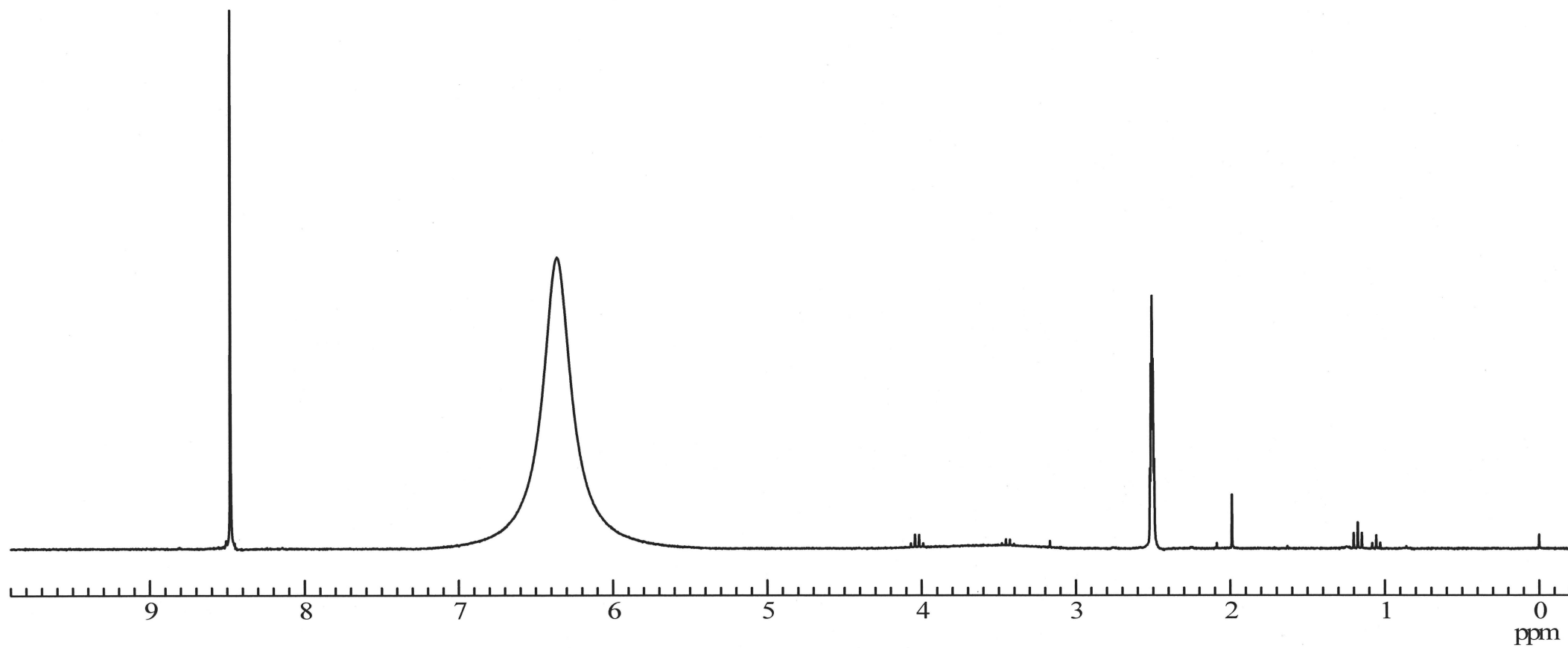


Figure 1 ^1H NMR spectrum of Biguanide (**3**) ($\text{DMSO}-d_6$)

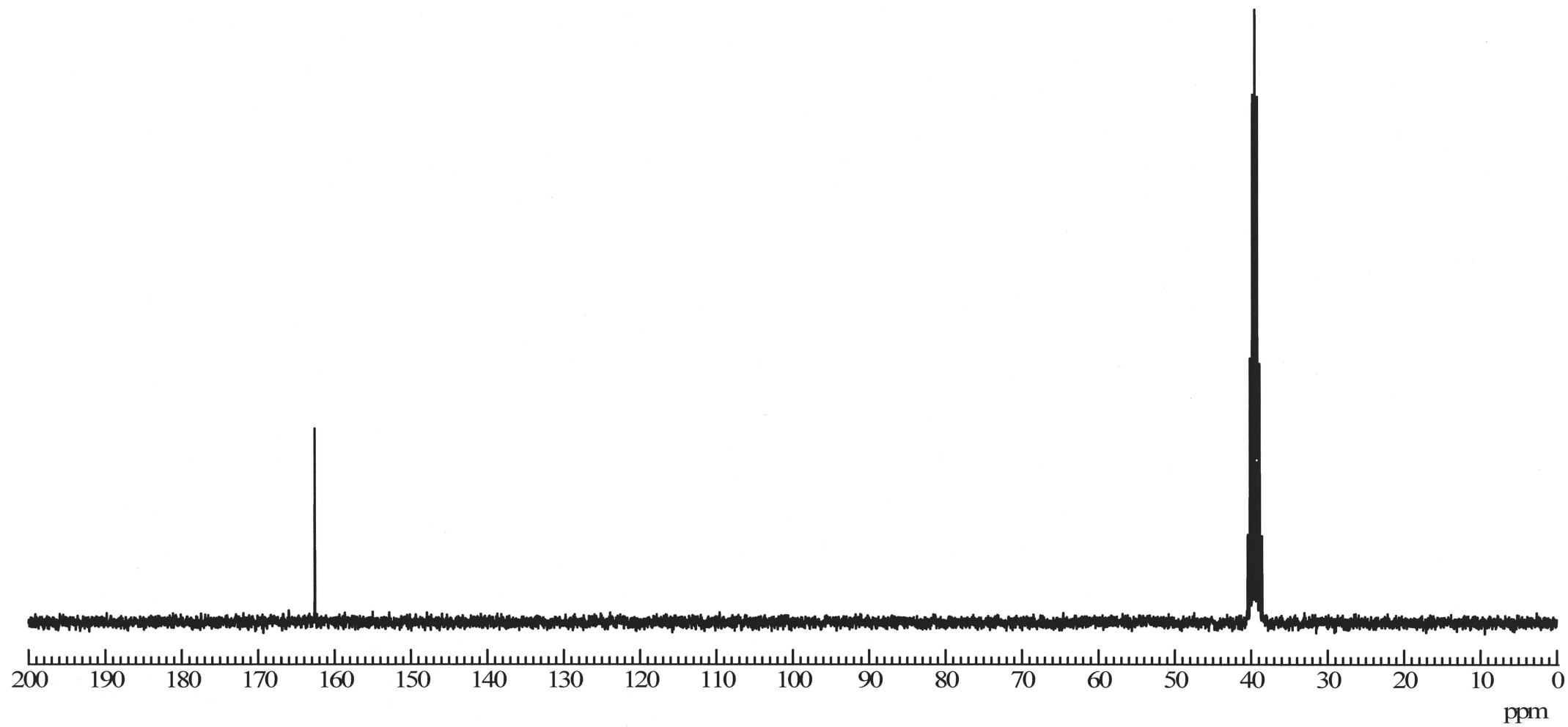


Figure 2 ^{13}C NMR spectrum of Biguanide (**3**) ($\text{DMSO}-d_6$)

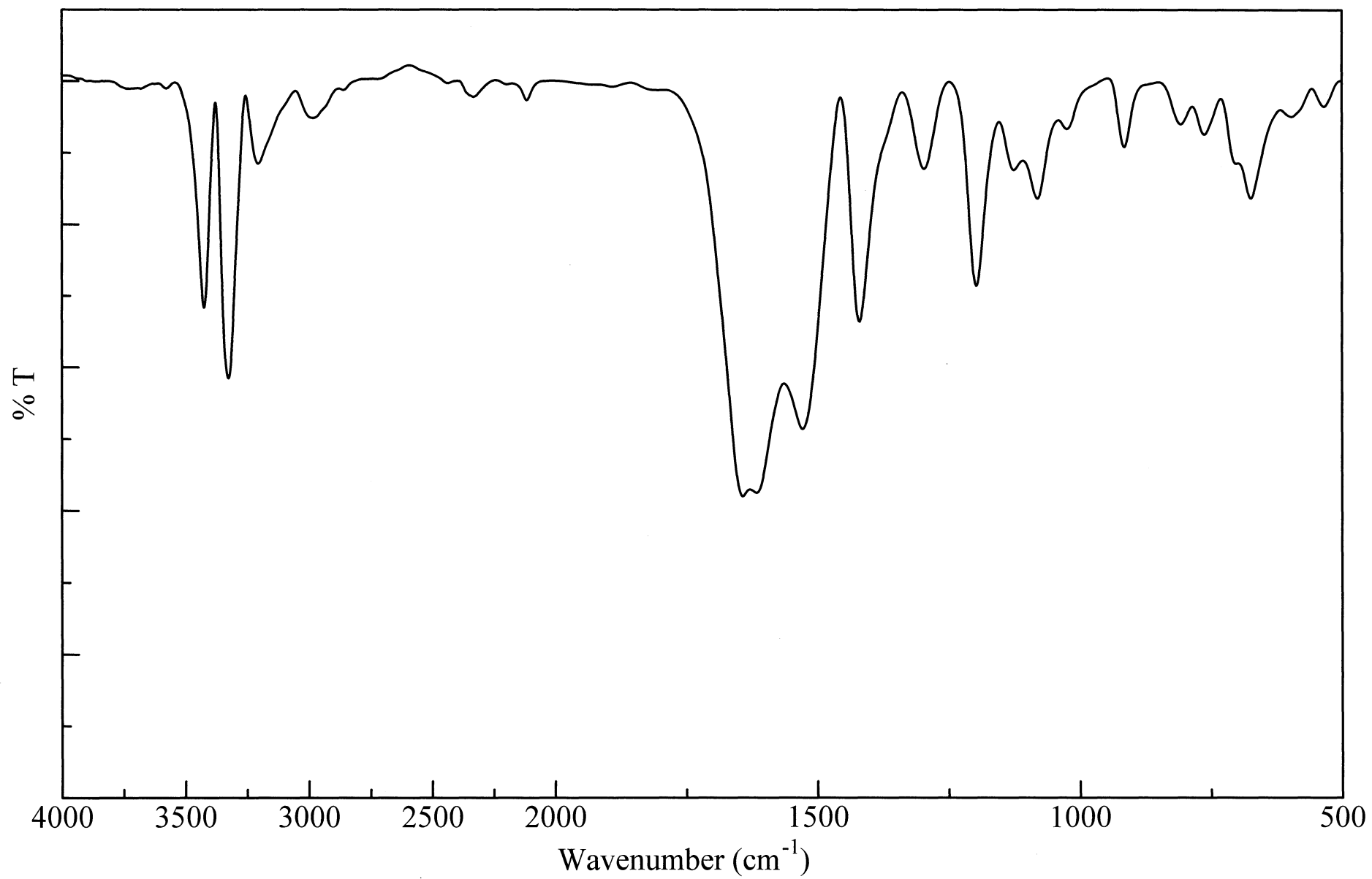


Figure 3 IR Spectrum of Biganide (**3**) (KBr)

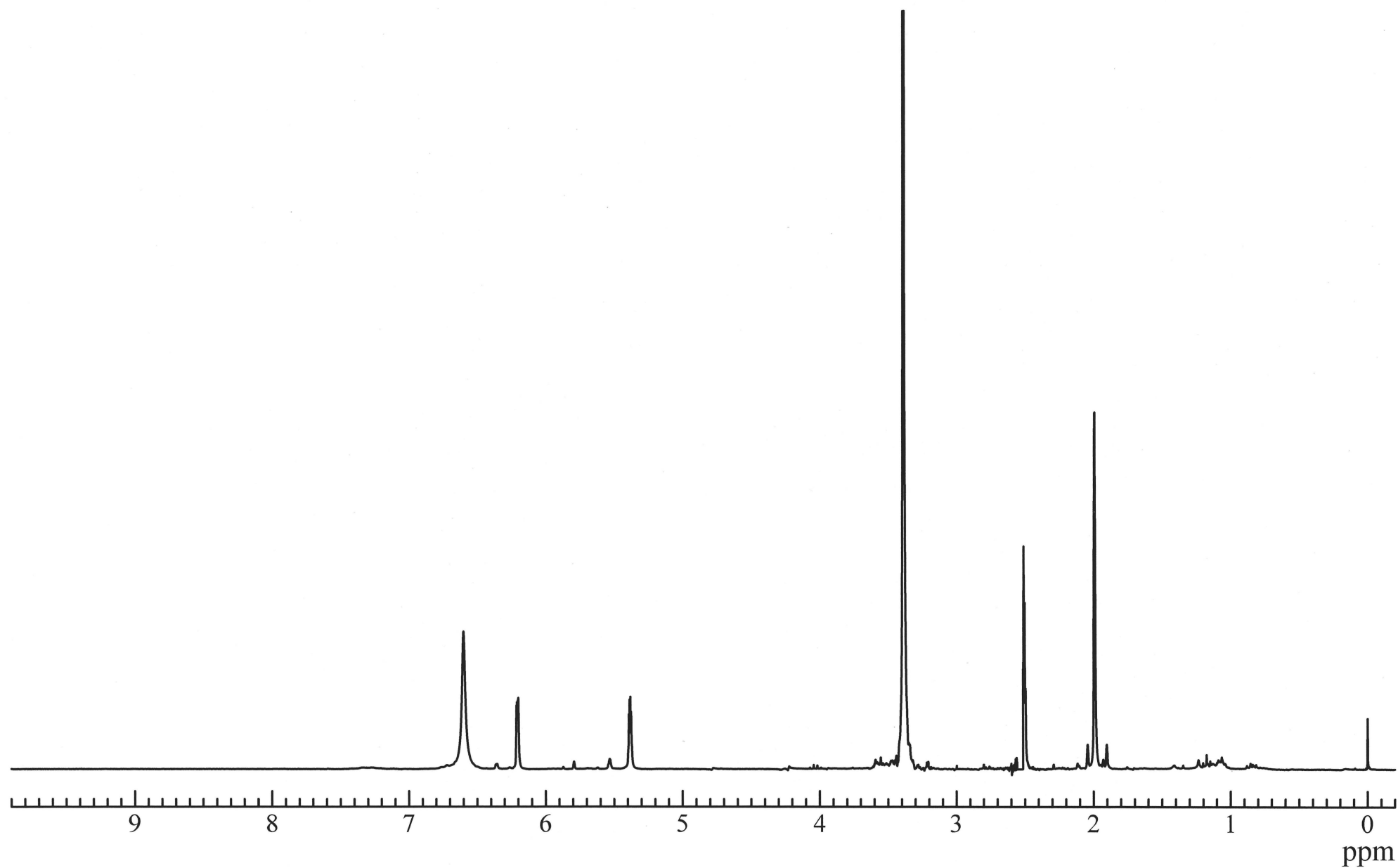


Figure 4 ^1H NMR spectrum of 6-Isopropenyl-2,4-diamino-1,3,5-triazine (**5**) ($\text{DMSO-}d_6$)

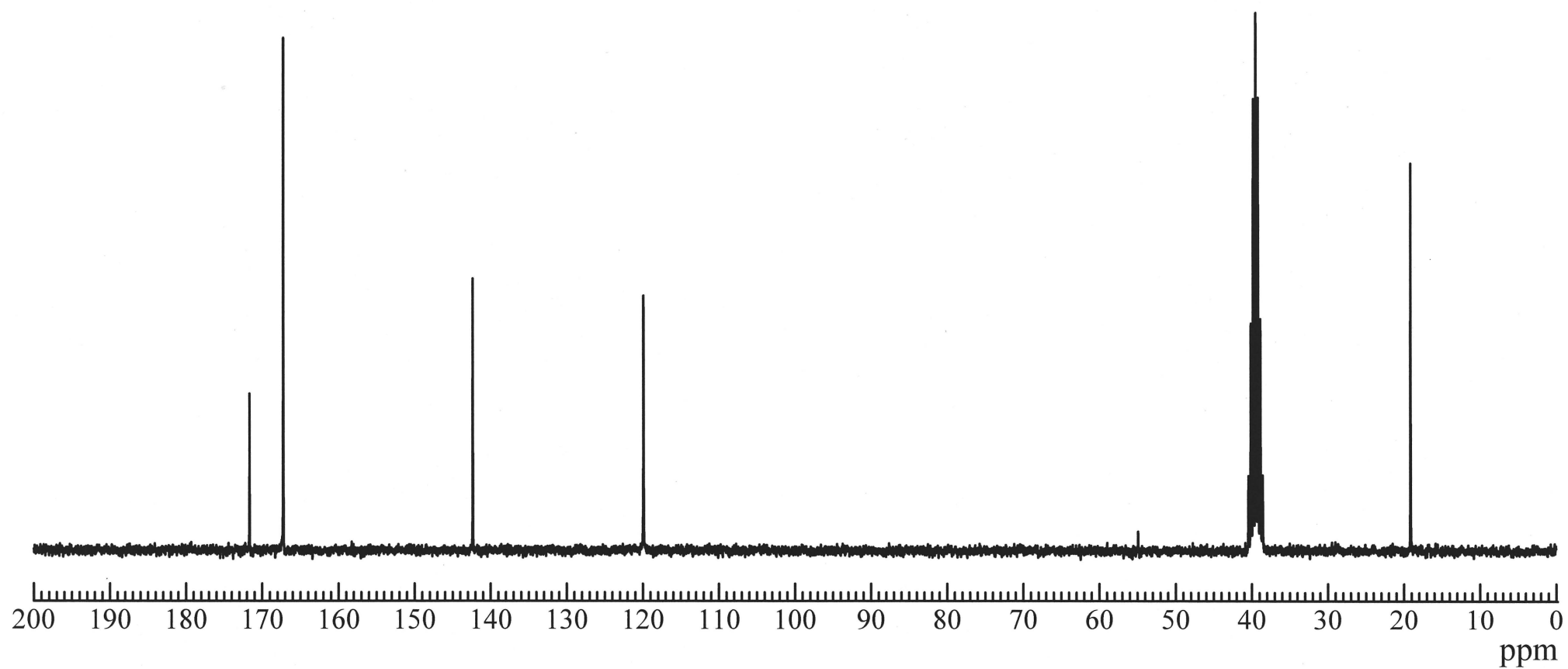


Figure 5 ^{13}C NMR spectrum of 6-Isopropenyl-2,4-diamino-1,3,5-triazine (**5**) ($\text{DMSO-}d_6$)

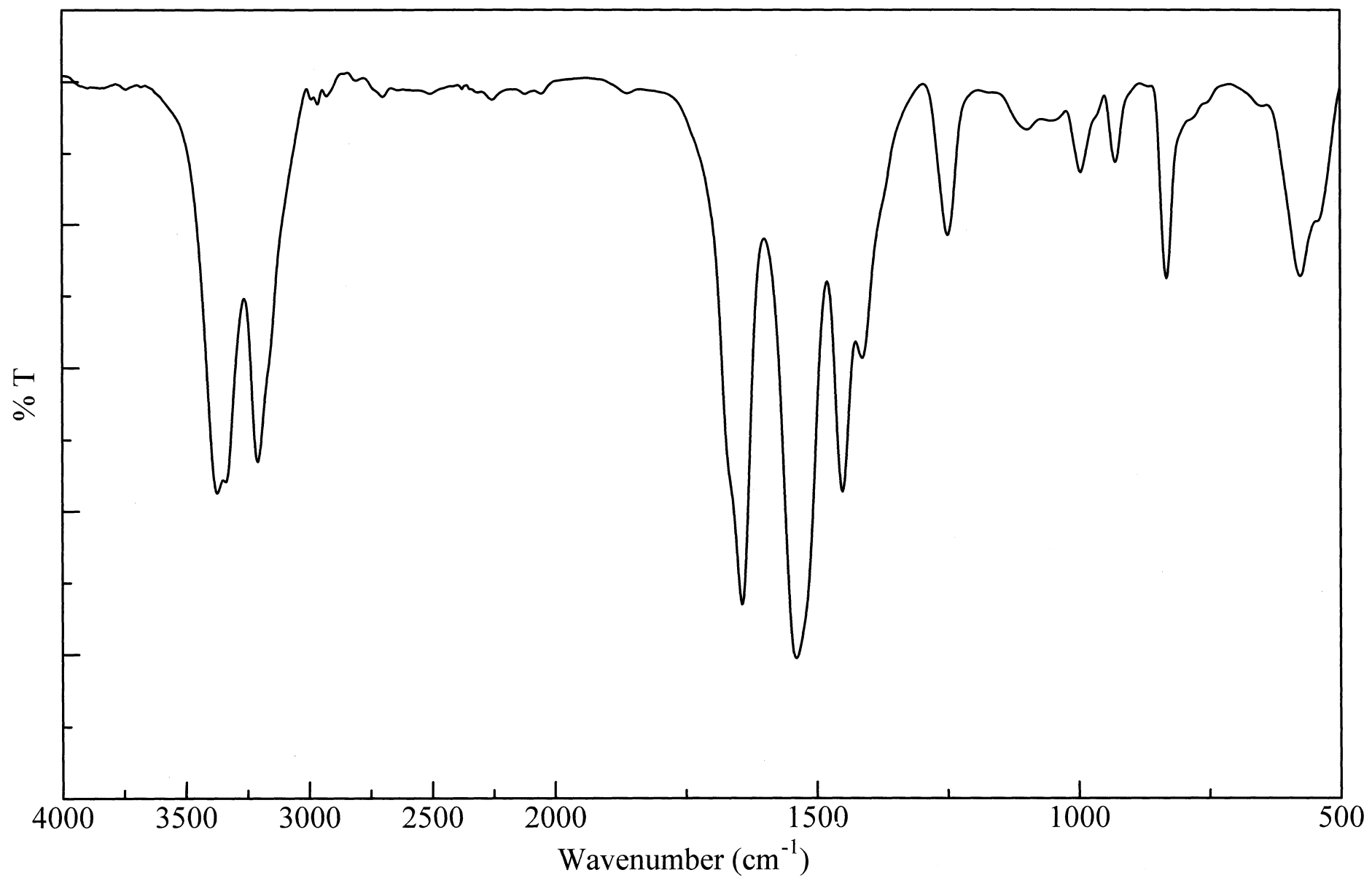


Figure 6 IR Spectrum of 6-Isopropenyl-2,4-diamino-1,3,5-triazine (**5**) (KBr)

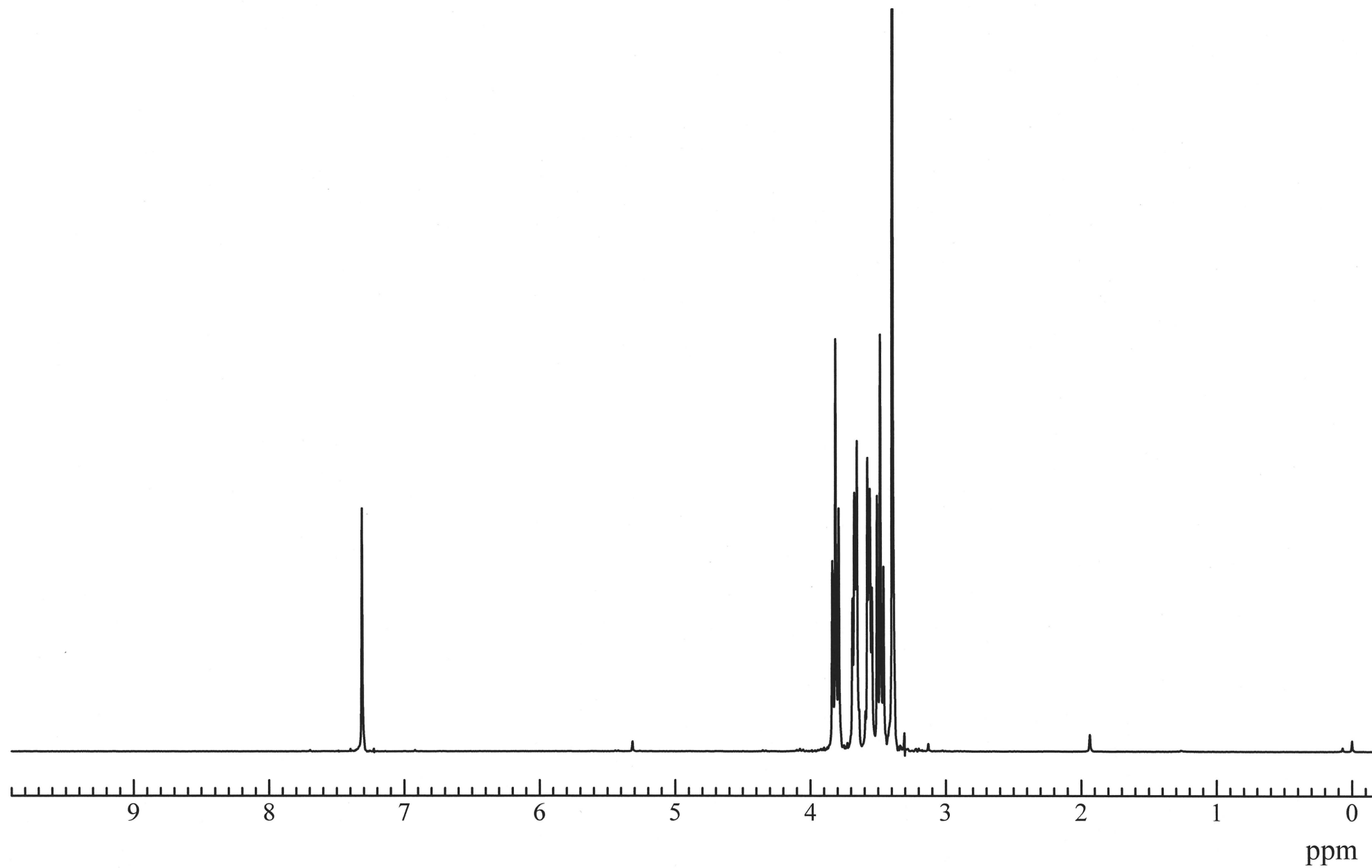


Figure 7 ^1H NMR spectrum of 1-Bromo-2-(2-methoxyethoxy)ethane (7) (CDCl_3)

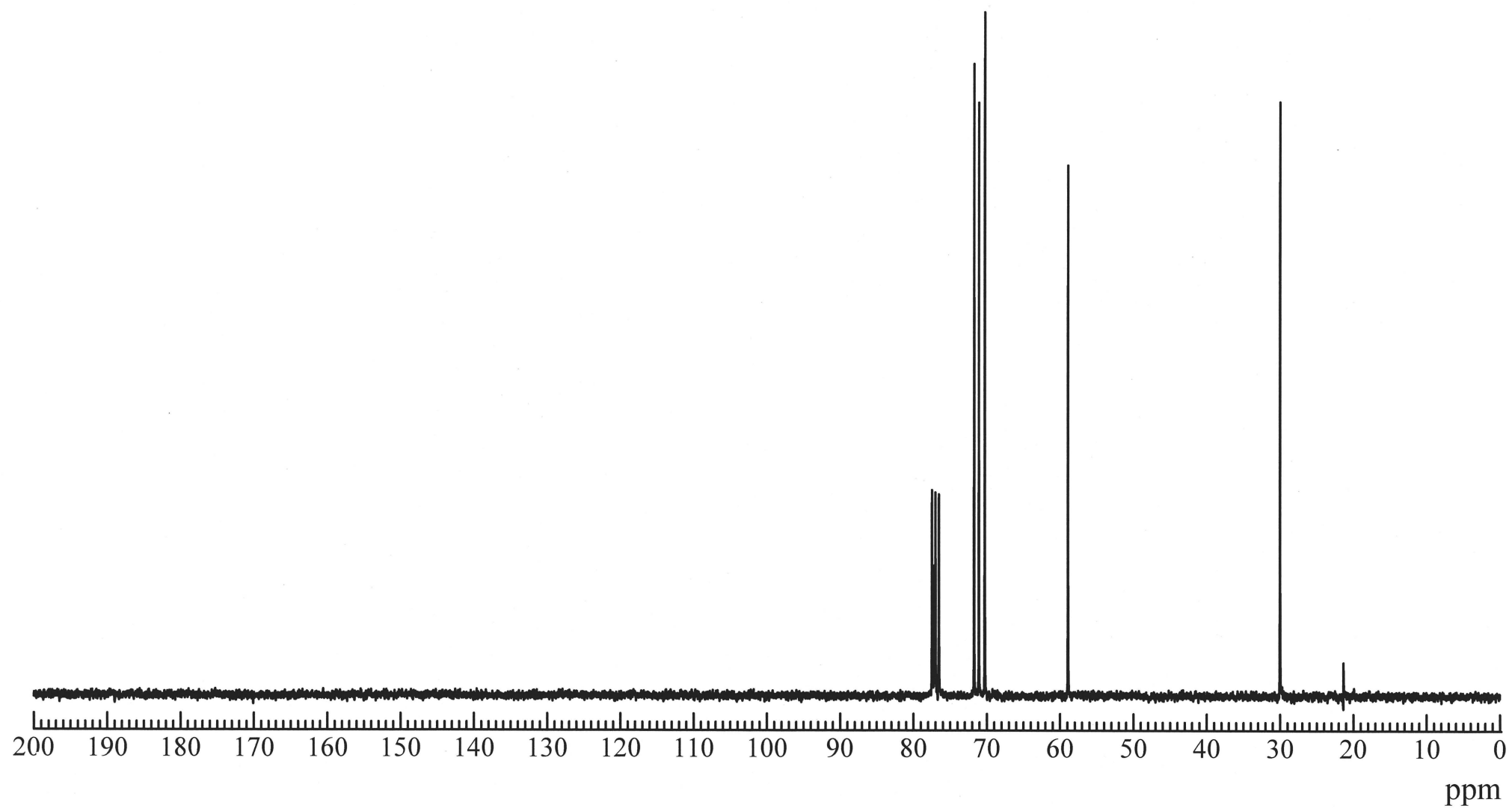


Figure 8 ^{13}C NMR spectrum of 1-Bromo-2-(2-methoxyethoxy)ethane (7) (CDCl_3)

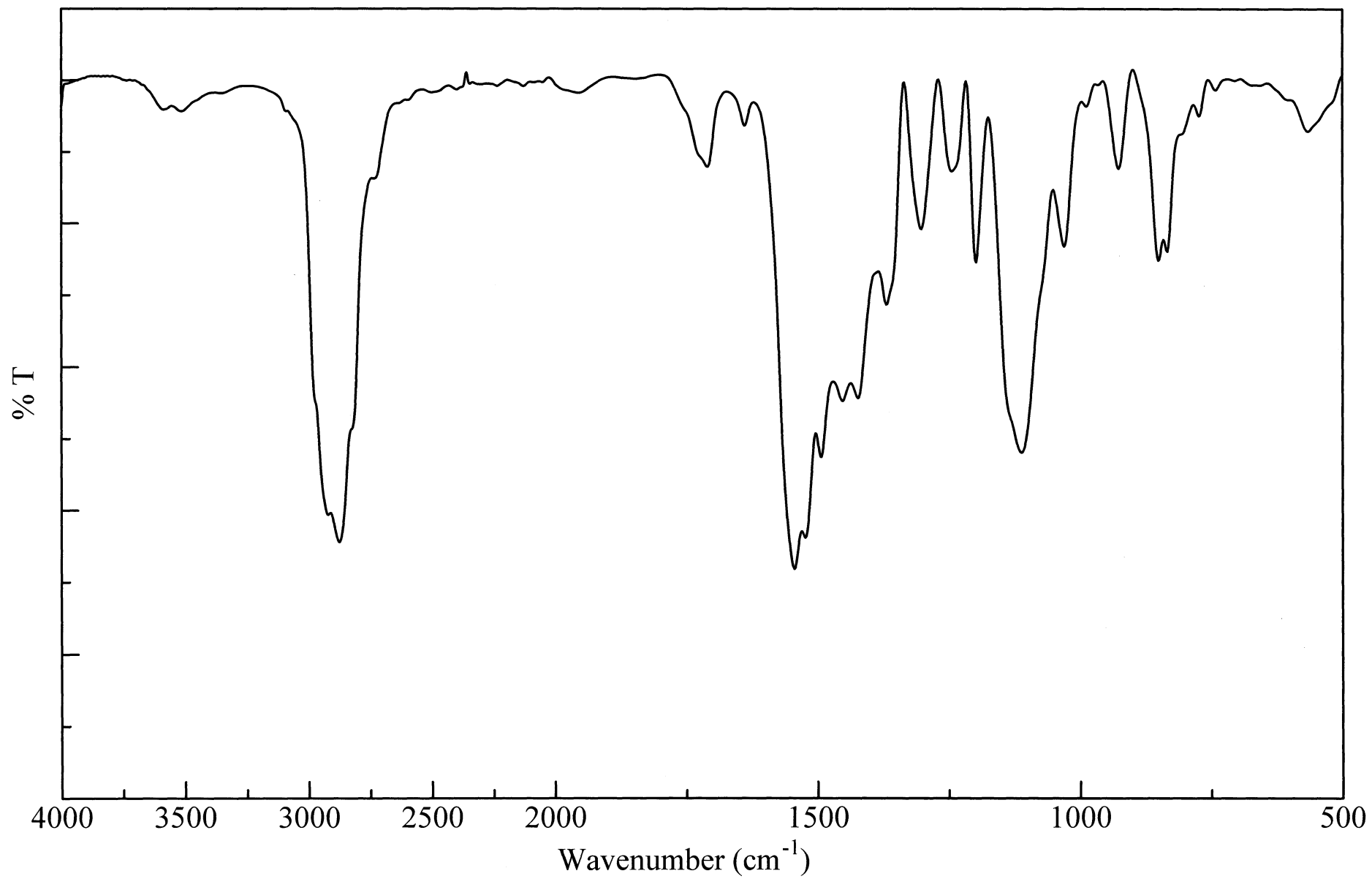


Figure 9 IR Spectrum of 1-Bromo-2-(2-methoxyethoxy)ethane (7) (NaCl)

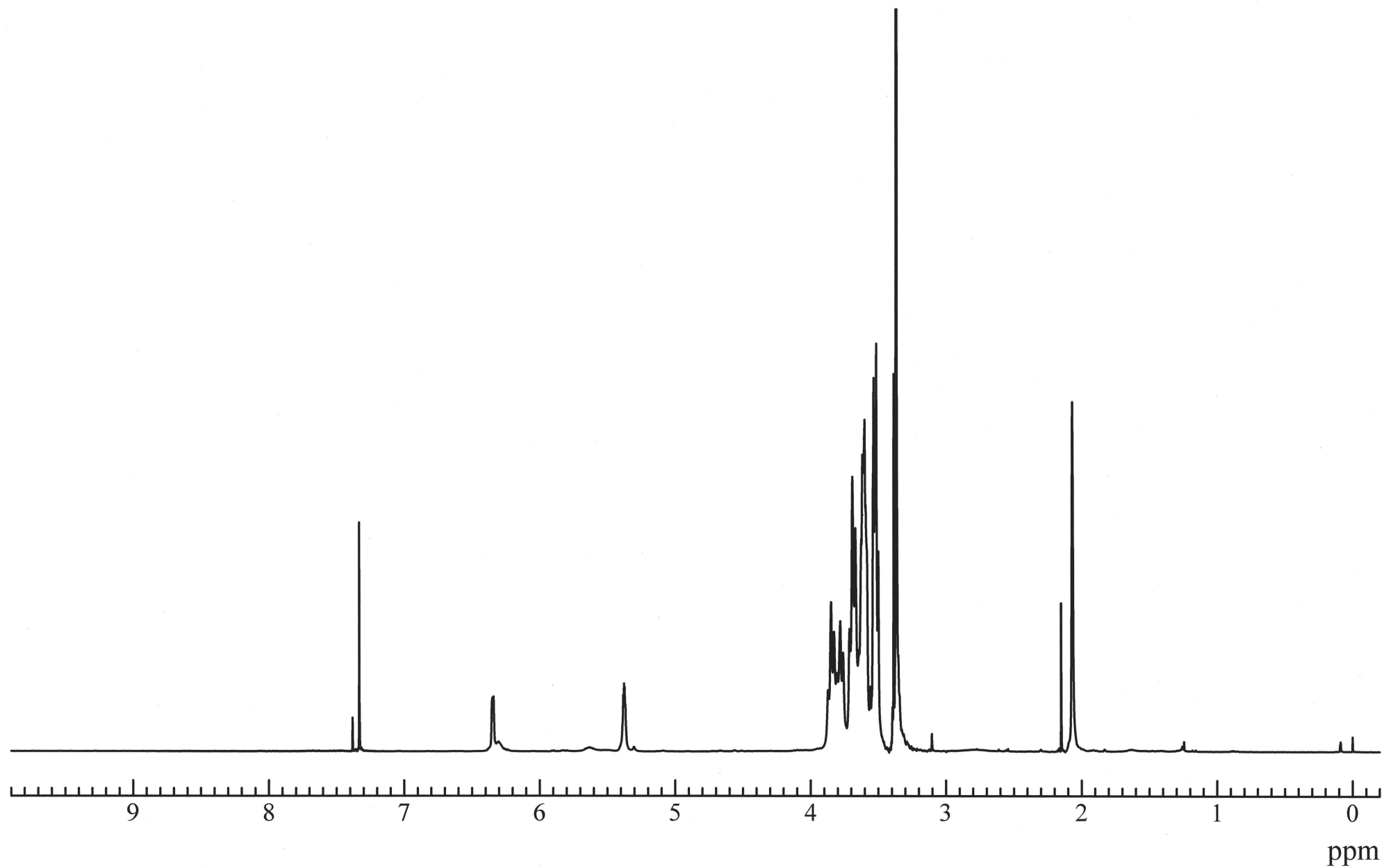


Figure 10 ^1H NMR spectrum of 6-Isopropenyl-2,4-Bis[N,N-di(3',6'-dioxahexyl)amino]-1,3,5-triazine (**8**) (CDCl_3)

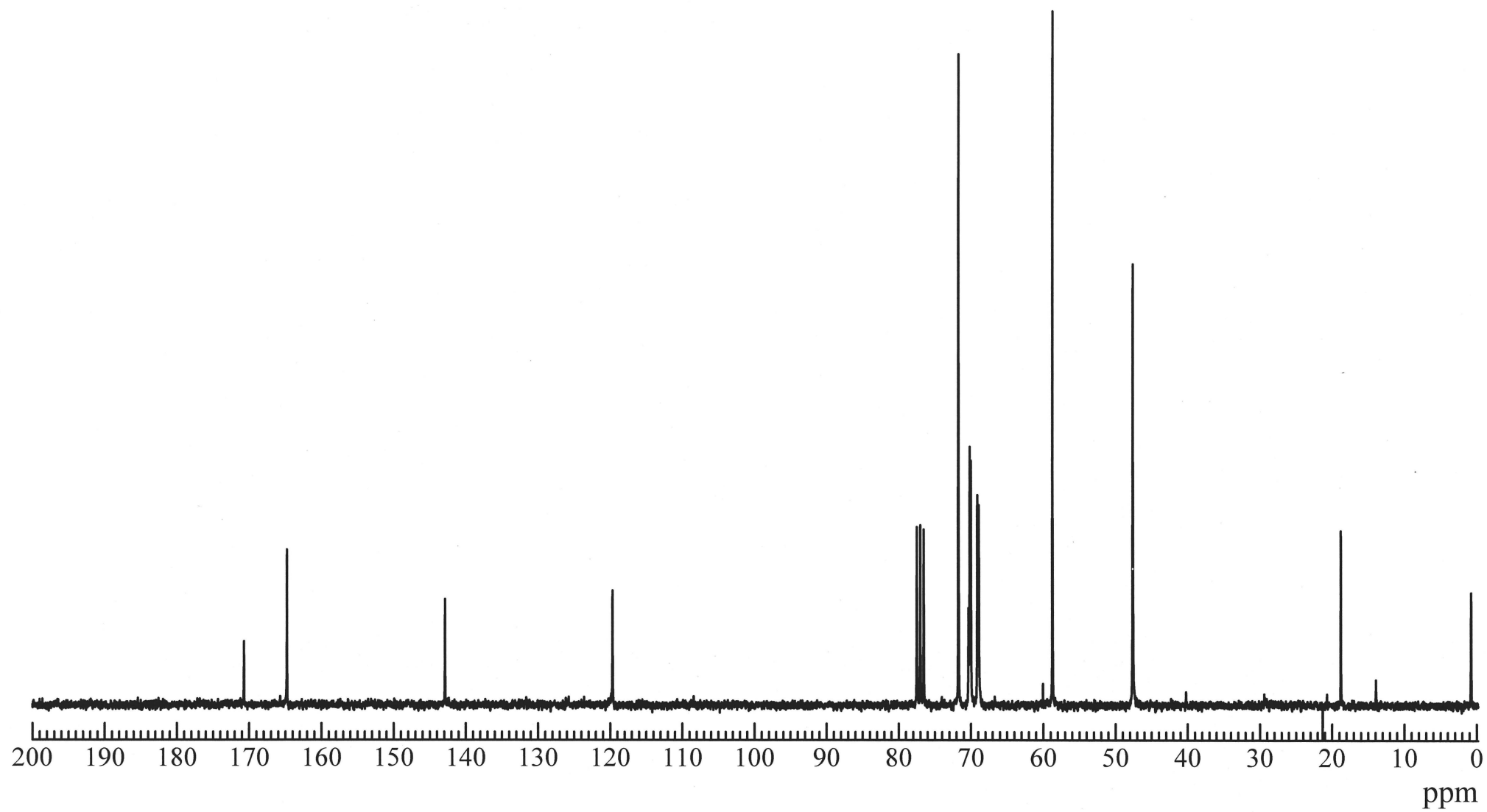


Figure 11 ^{13}C NMR spectrum of 6-Isopropenyl-2,4-Bis[N,N-di(3',6'-dioxahexyl)amino]-1,3,5-triazine (**8**) (CDCl_3)

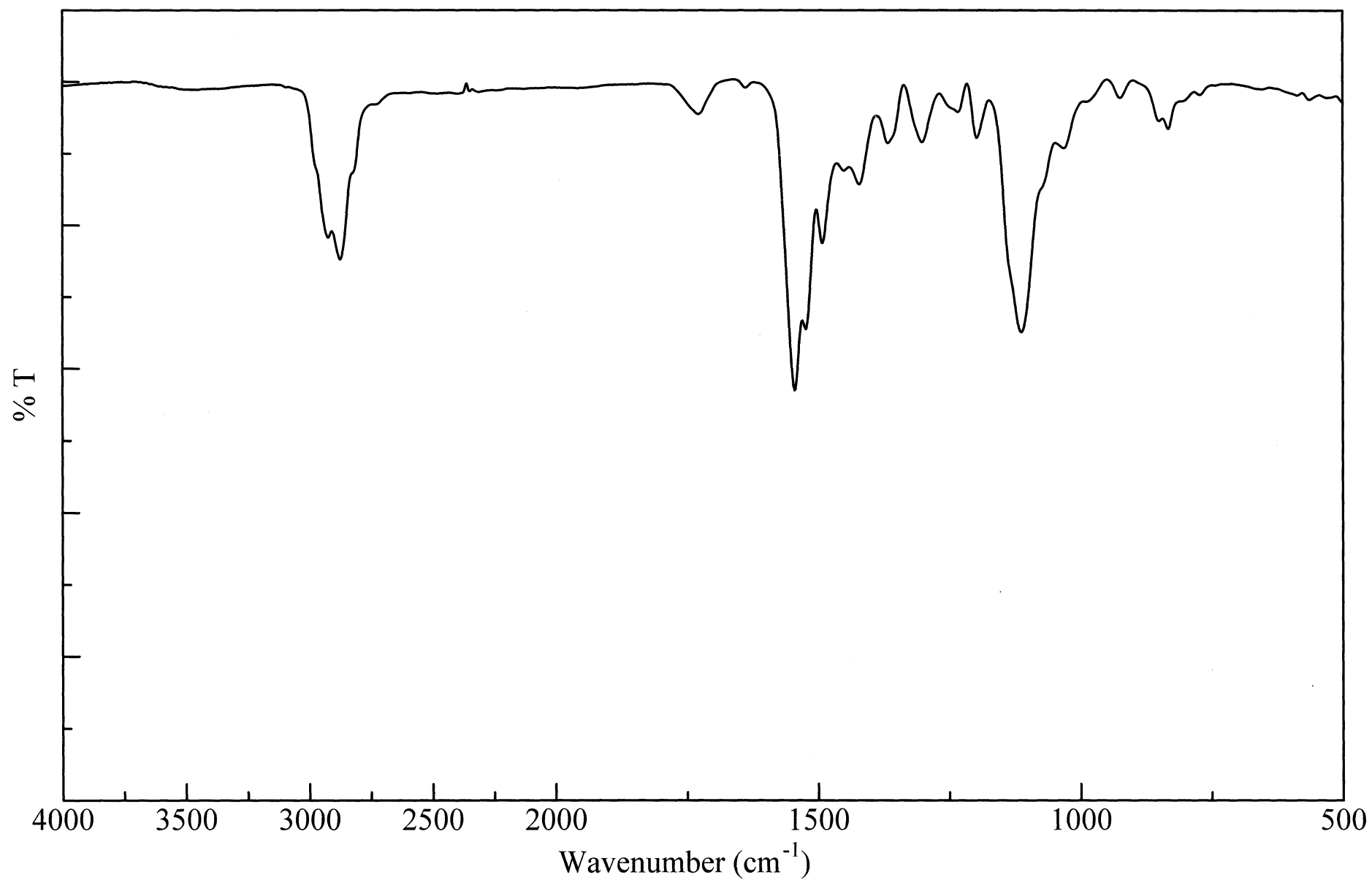


Figure 12 IR Spectrum of 6-Isopropenyl-2,4-Bis[N,N-di(3',6'-dioxahexyl)amino]-1,3,5-triazine (**8**) (NaCl)

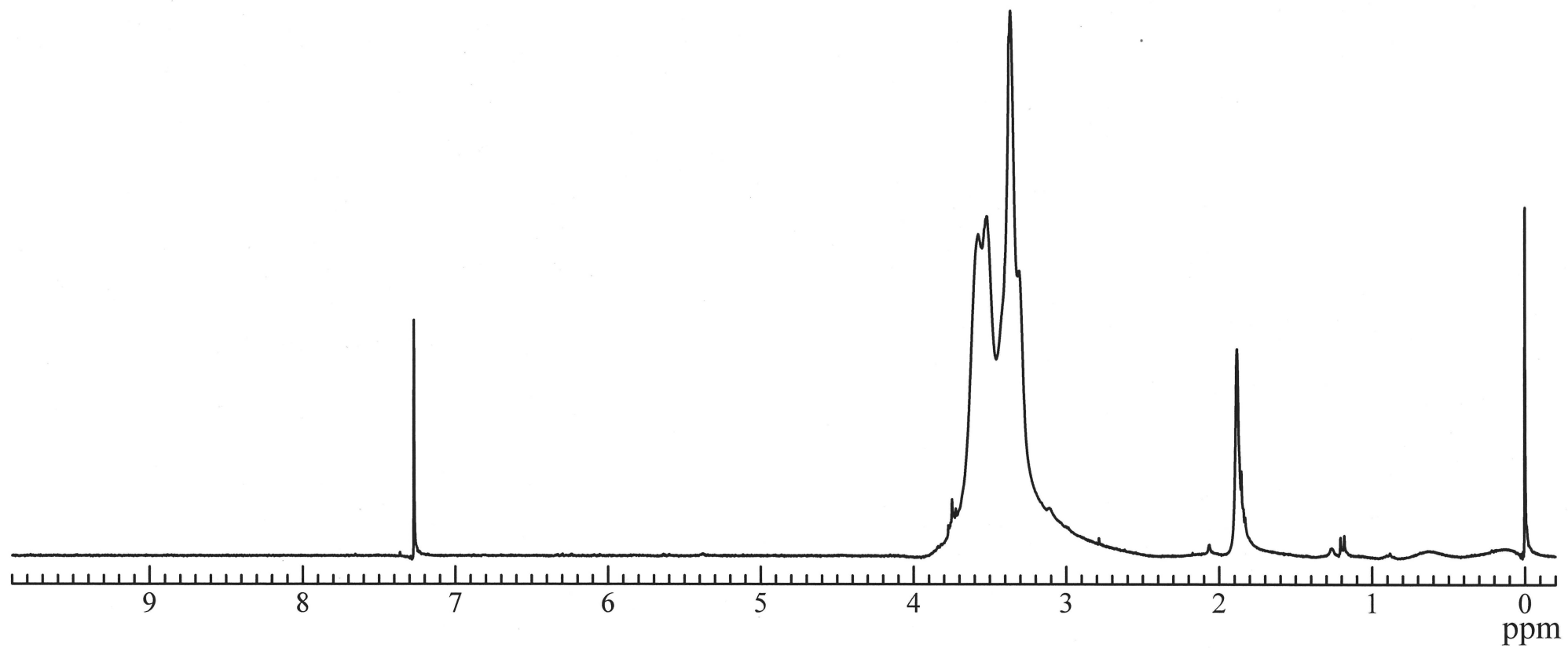


Figure 13 ^1H NMR spectrum of Poly(6-isopropenyl-2,4-bis[N,N-di(3',6'-dioxahexyl)amino]-1,3,5-triazine) (9) (CDCl_3)

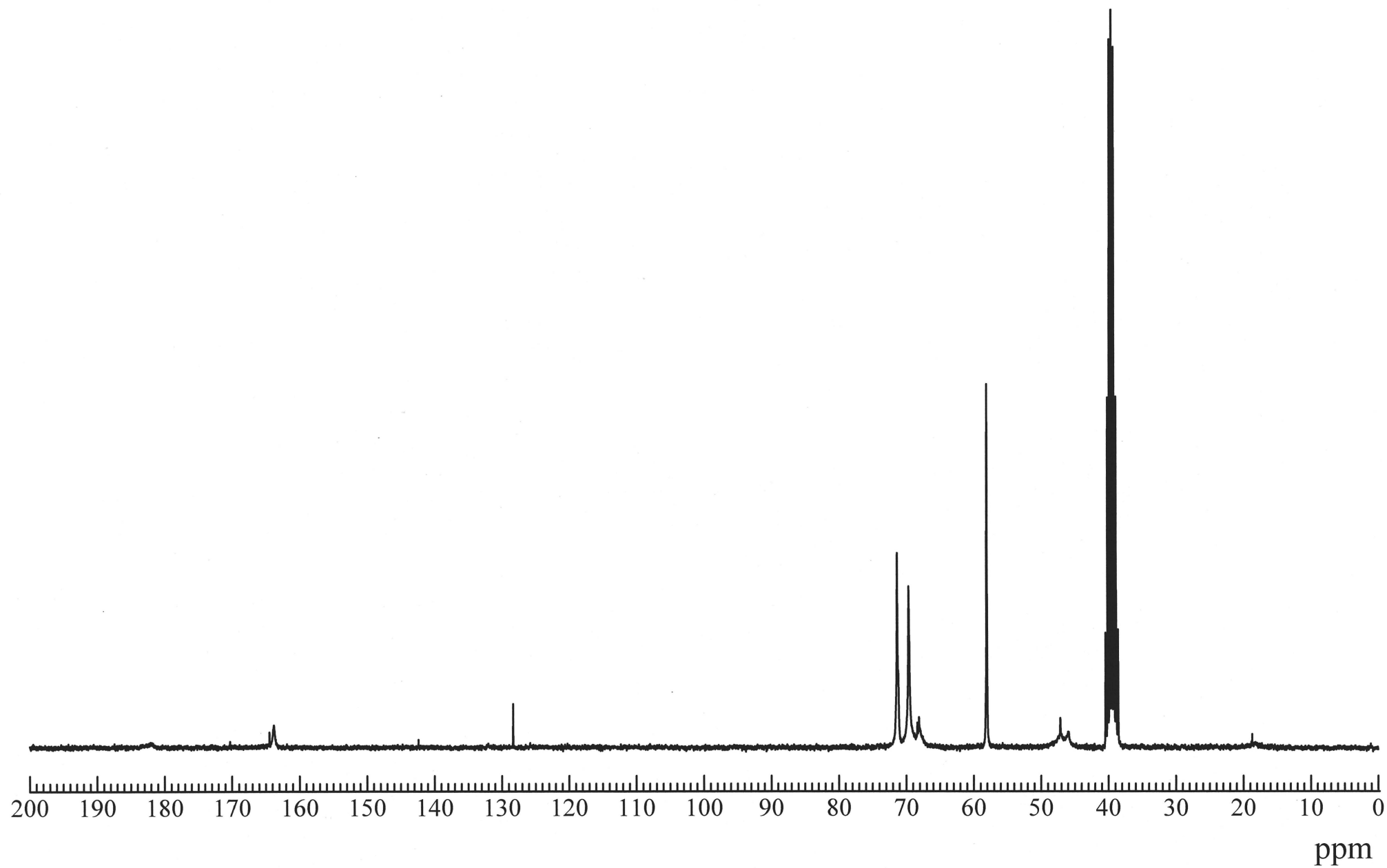


Figure 14 ^{13}C NMR spectrum of Poly(6-isopropenyl-2,4-bis[N,N-di(3',6'-dioxahexyl)amino]-1,3,5-triazine) (**9**)
($\text{DMSO-}d_6$)

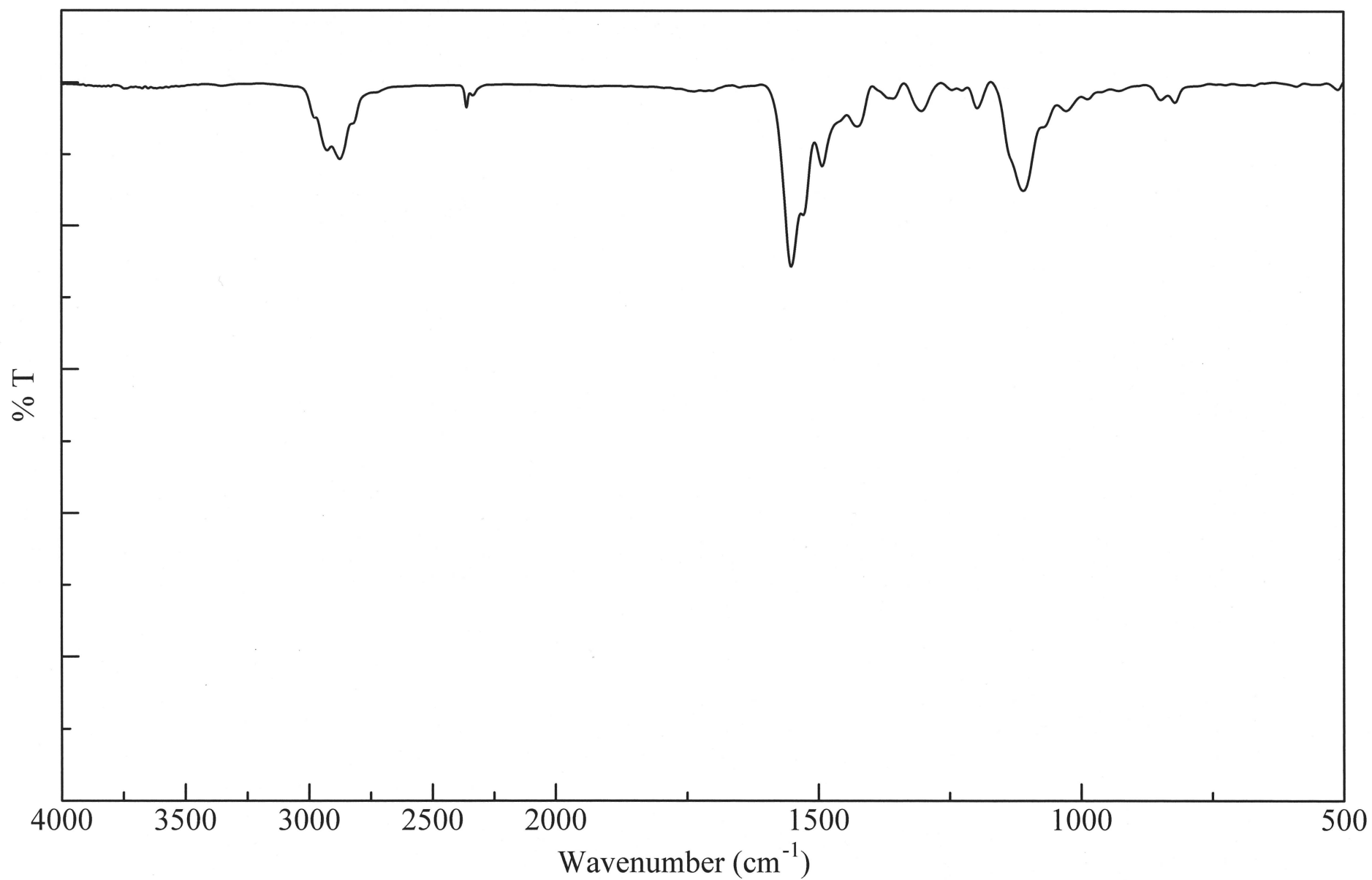


Figure 15 IR Spectrum of Poly(6-isopropenyl-2,4-bis[N,N-di(3',6'-dioxahexyl)amino]-1,3,5-triazine) (9) (NaCl)

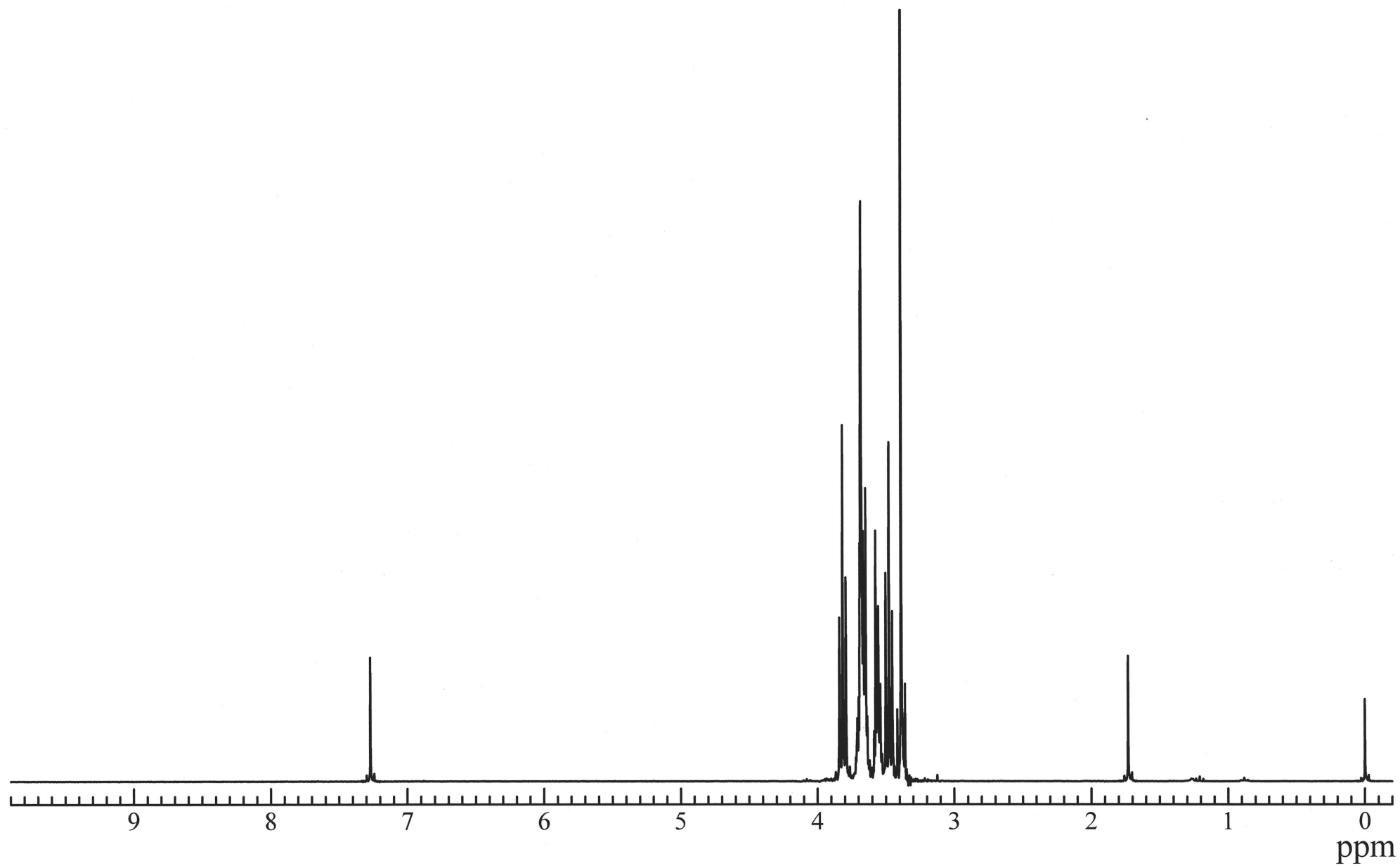


Figure 16 ^1H NMR spectrum of 1-Bromo-3,6,9-trioxadecane (**11**) (CDCl_3)

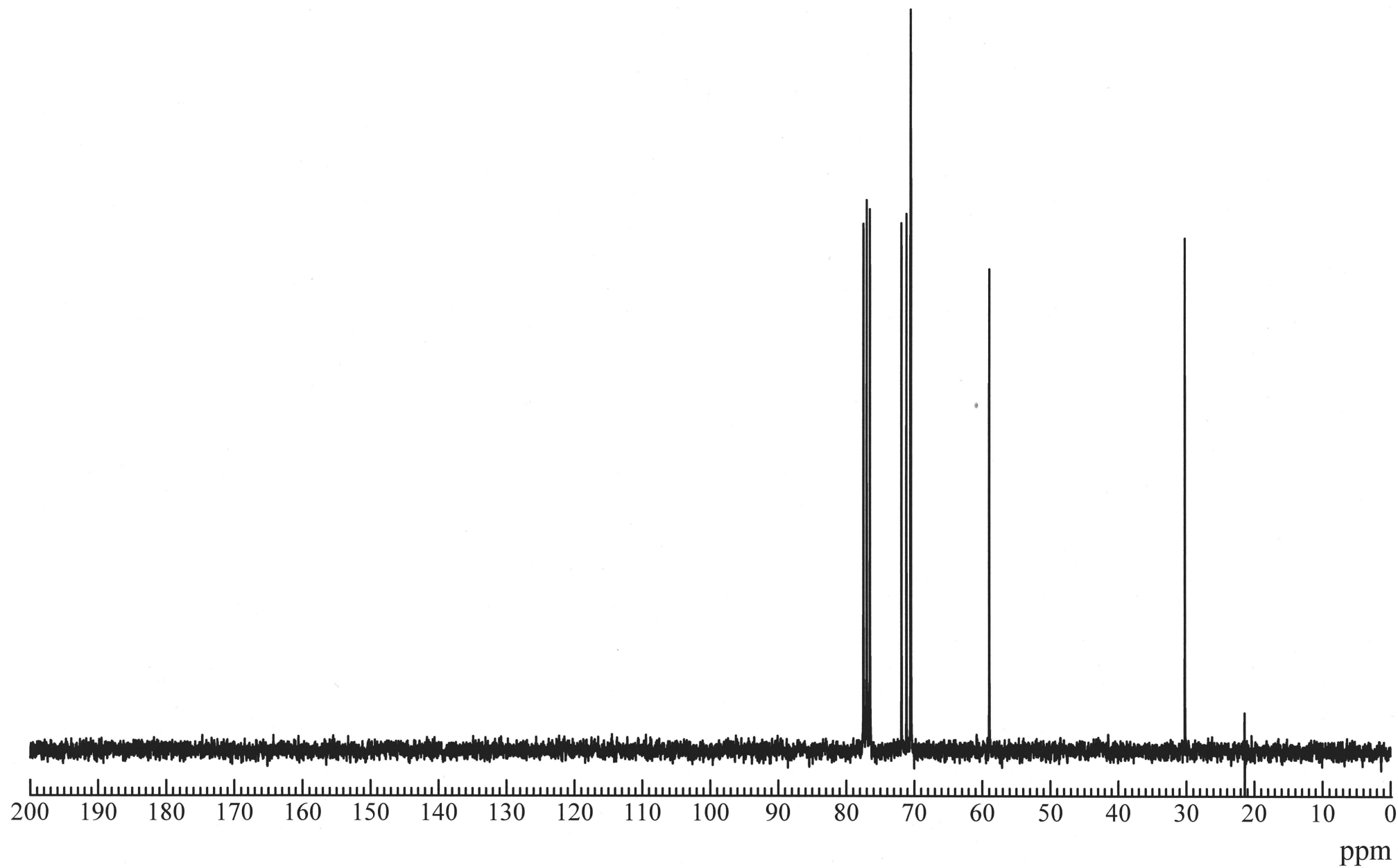


Figure 17 ^{13}C NMR spectrum of 1-Bromo-3,6,9-trioxadecane (**11**) (CDCl_3)

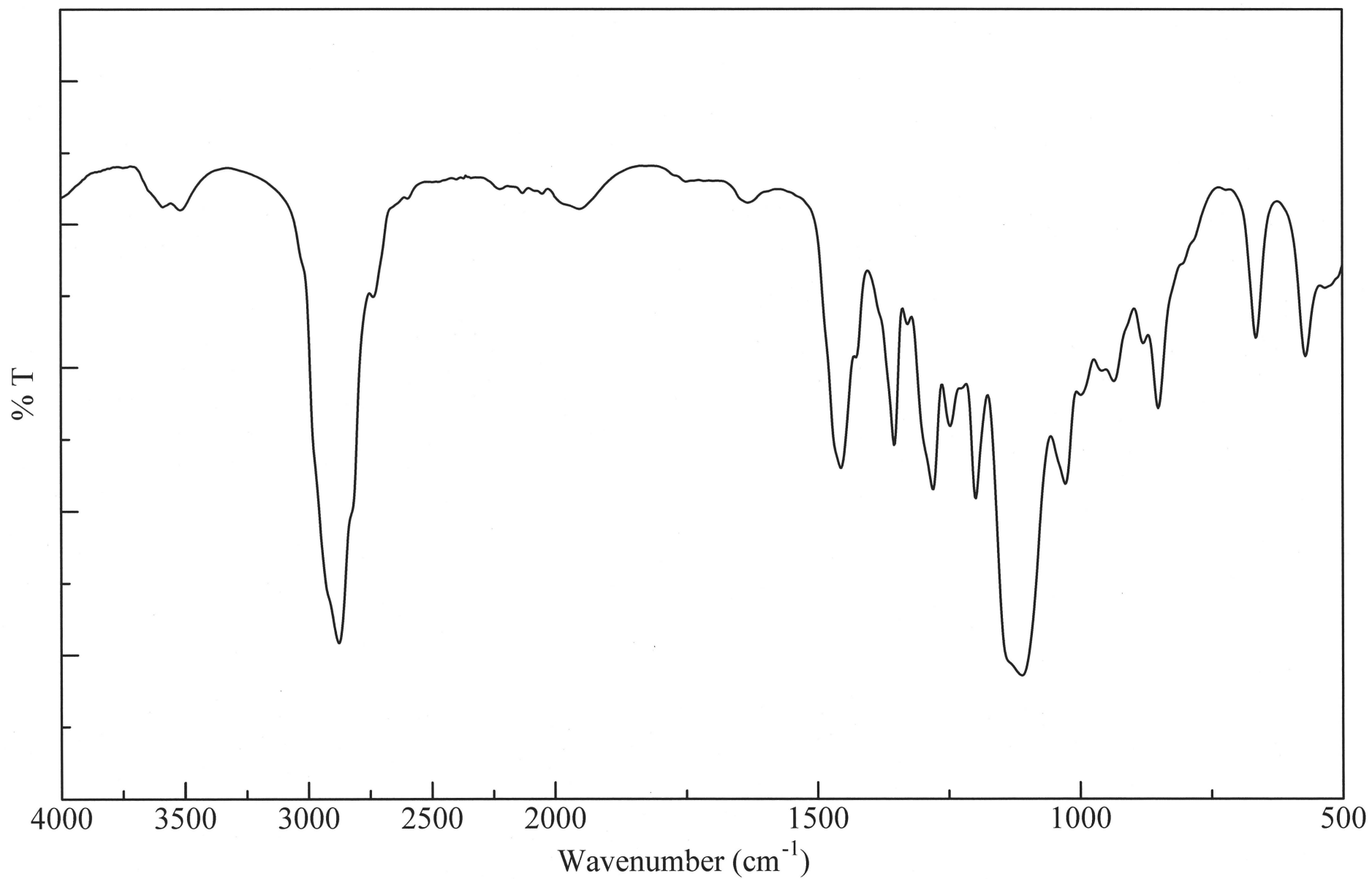


Figure 18 IR Spectrum of 1-Bromo-3,6,9-trioxadecane (**11**) (NaCl)

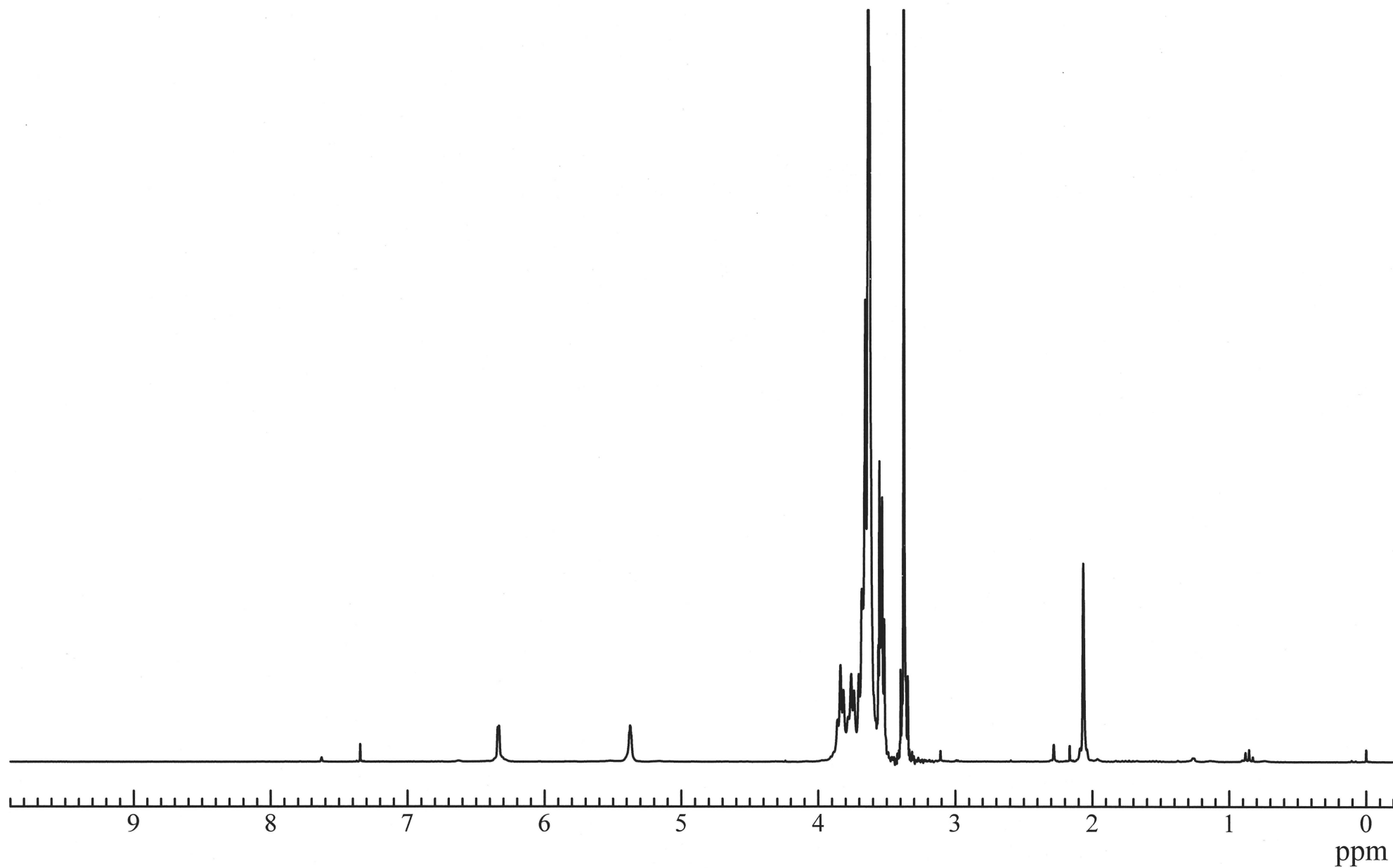


Figure 19 ^1H NMR spectrum of 6-Isopropenyl-2,4-bis[N,N-di(3',6',9'-trioxadexyl)amino]-1,3,5-triazine (**12**) (CDCl_3)

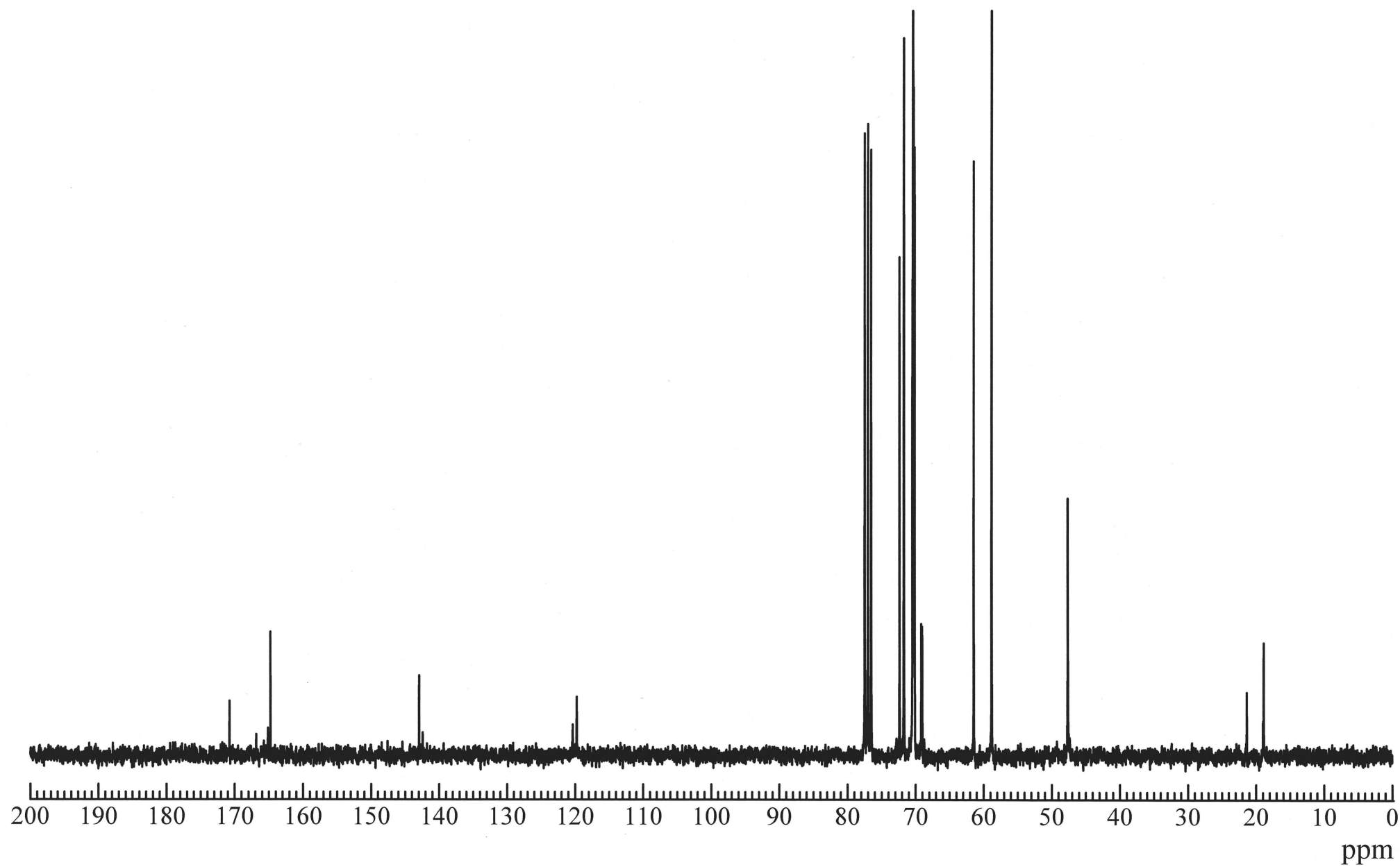


Figure 20 ^{13}C NMR spectrum of 6-Isopropenyl-2,4-bis[N,N-di(3',6',9'-trioxadexyl)amino]-1,3,5-triazine (**12**) (CDCl_3)

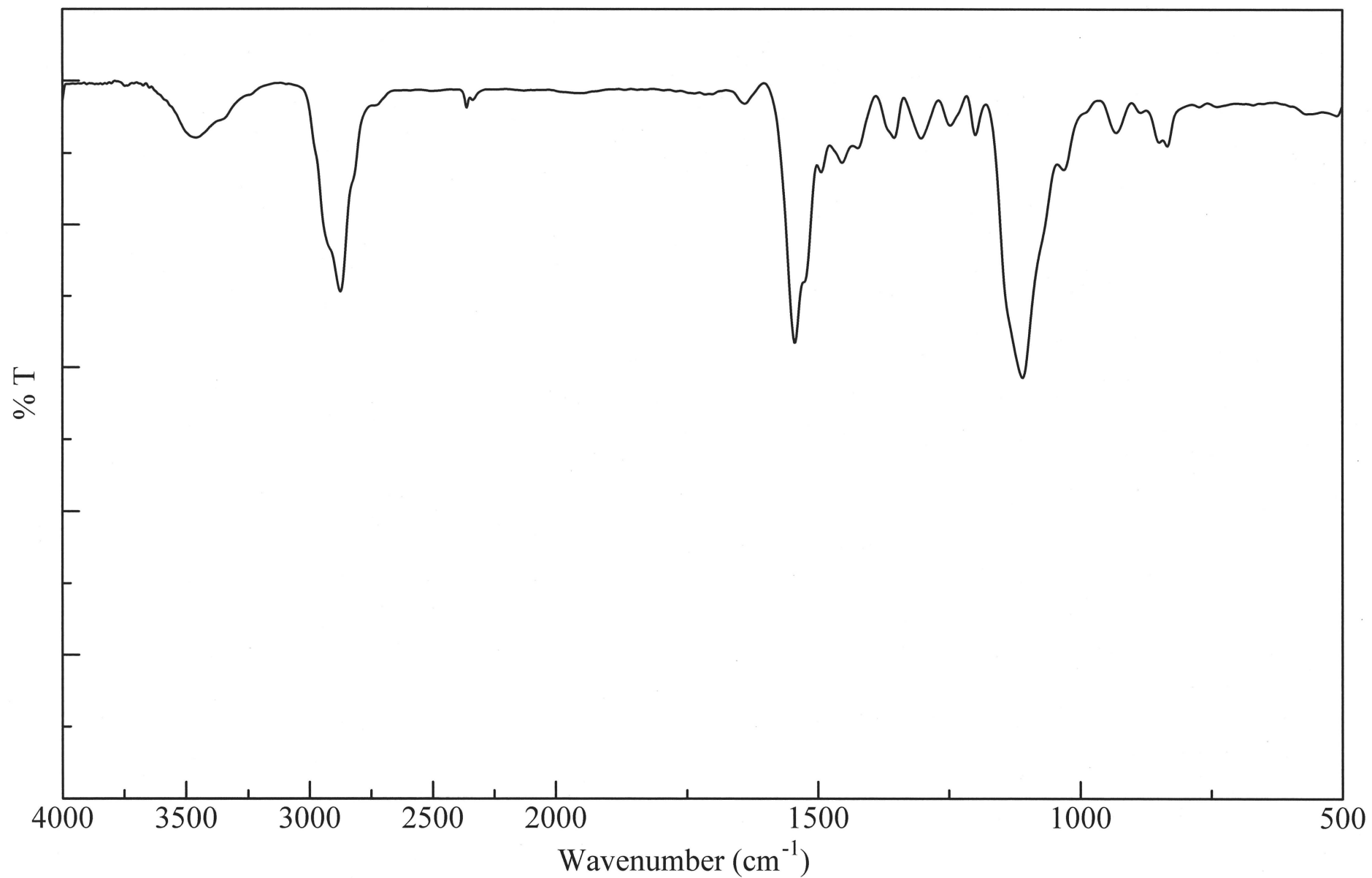


Figure 21 IR Spectrum of 6-Isopropenyl-2,4-bis[N,N-di(3',6',9'-trioxadexyl)amino]-1,3,5-triazine (**12**) (NaCl)

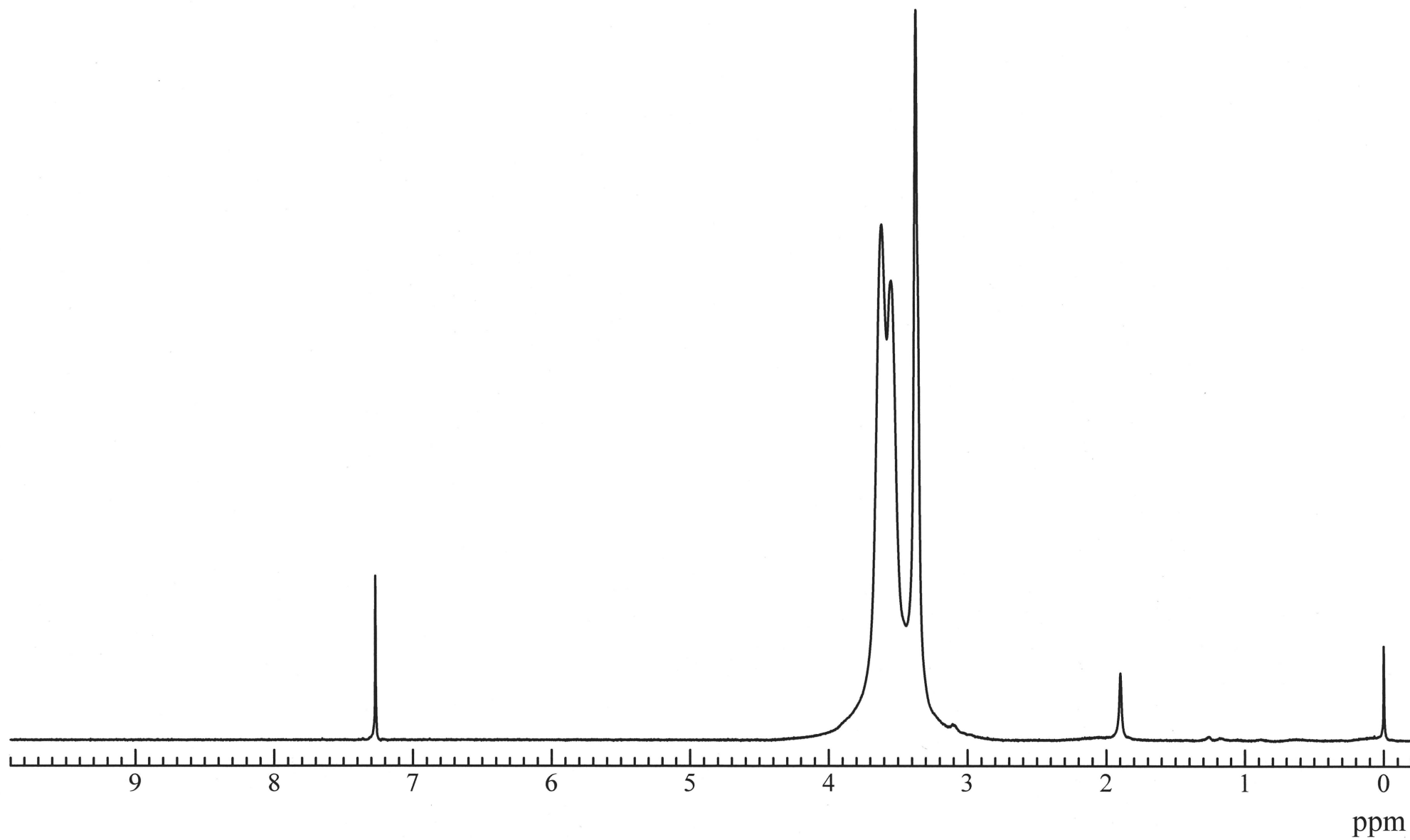


Figure 22 ^1H NMR spectrum of Poly(6-isopropenyl-2,4-bis[N,N-di(3',6',9'-dioxadecyl)amino]-1,3,5-triazine) (**13**) (DMSO- d_6)

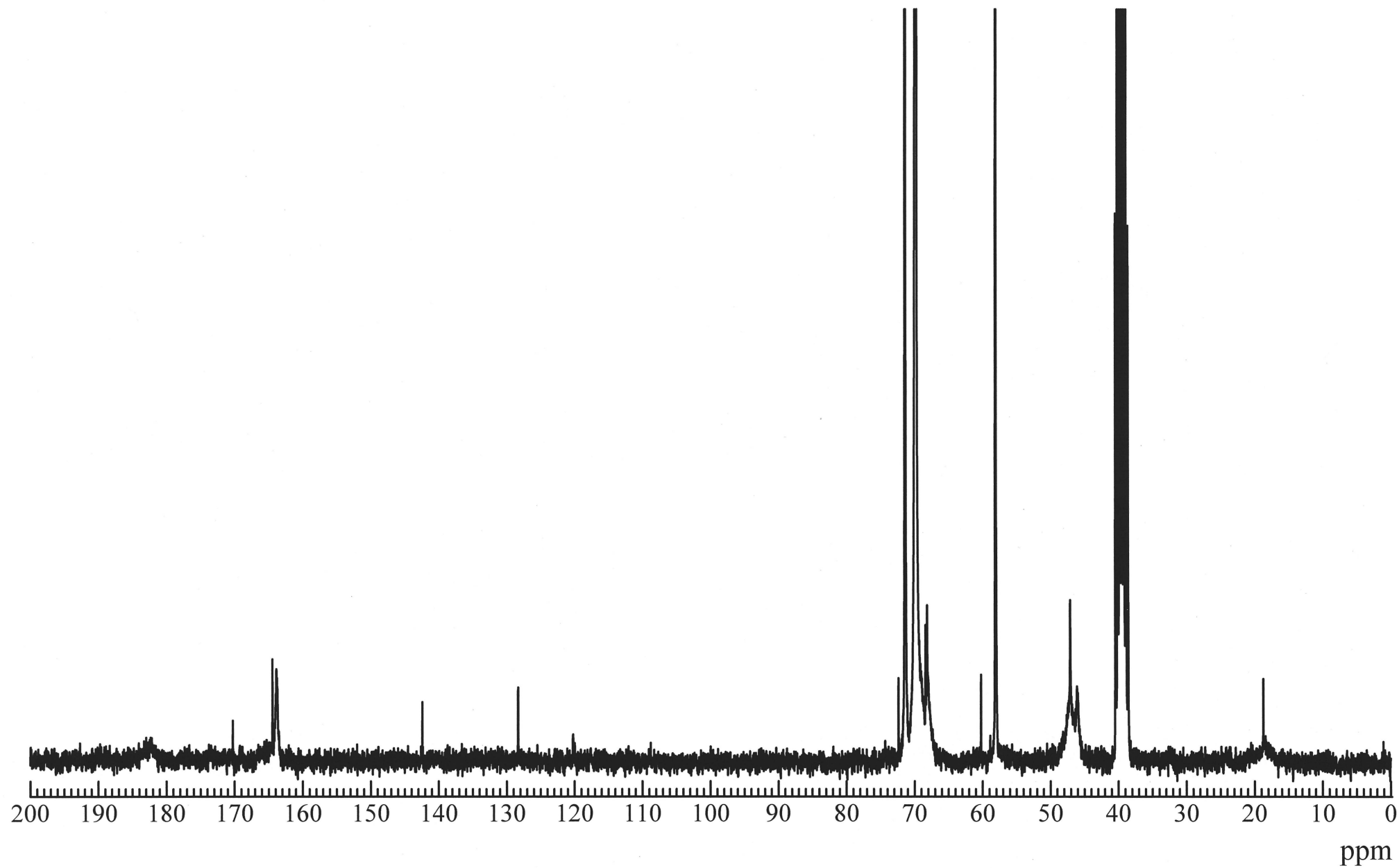


Figure 23 ^{13}C NMR spectrum of Poly(6-isopropenyl-2,4-bis[N,N-di(3',6',9'-dioxadecyl)amino]-1,3,5-triazine) (**13**)
($\text{DMSO}-d_6$)

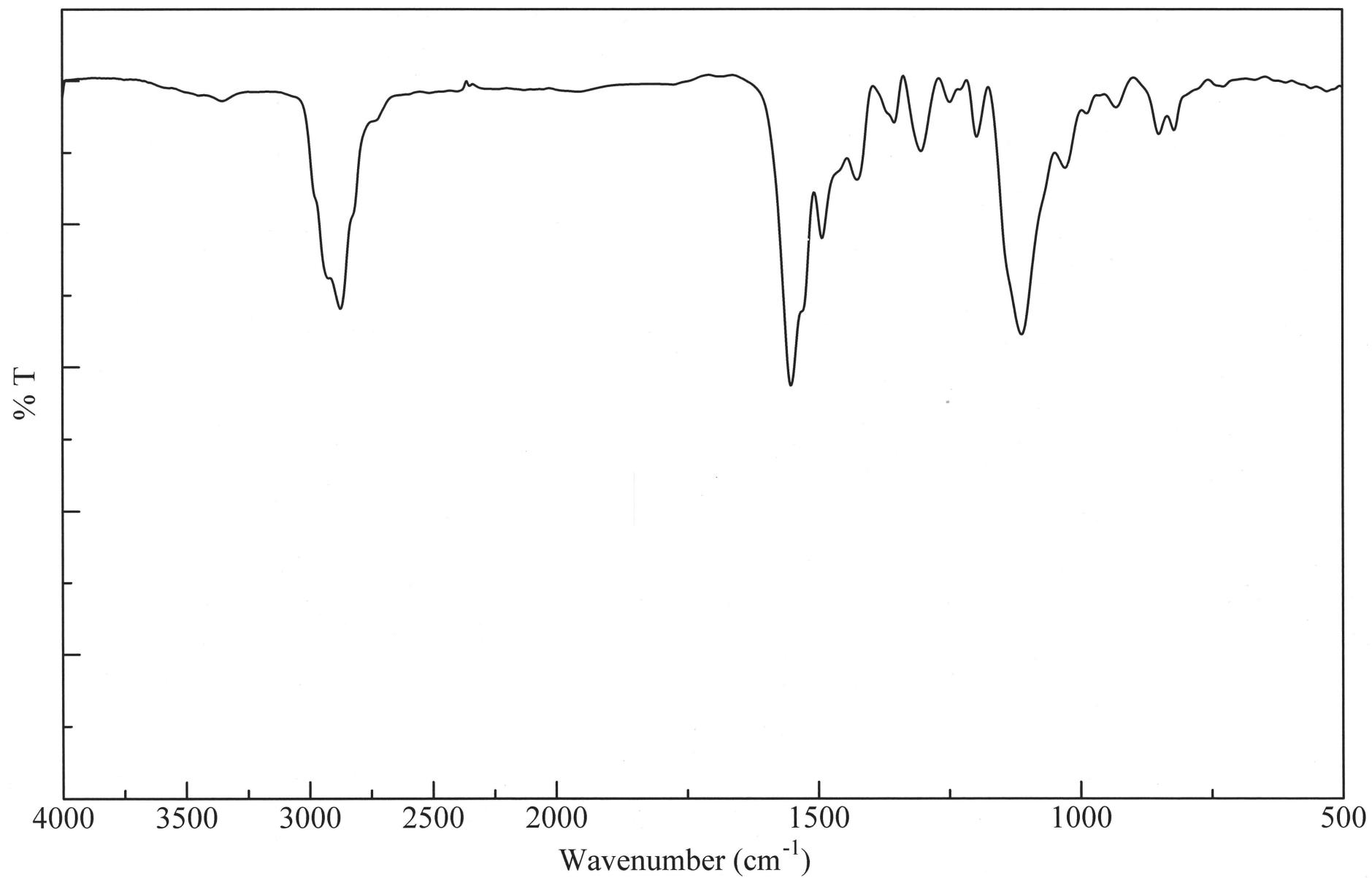


Figure 24 IR Spectrum of Poly(6-isopropenyl-2,4-bis[N,N-di(3',6',9'-dioxadecyl)amino]-1,3,5-triazine) (**13**)
(DMSO-*d*₆)

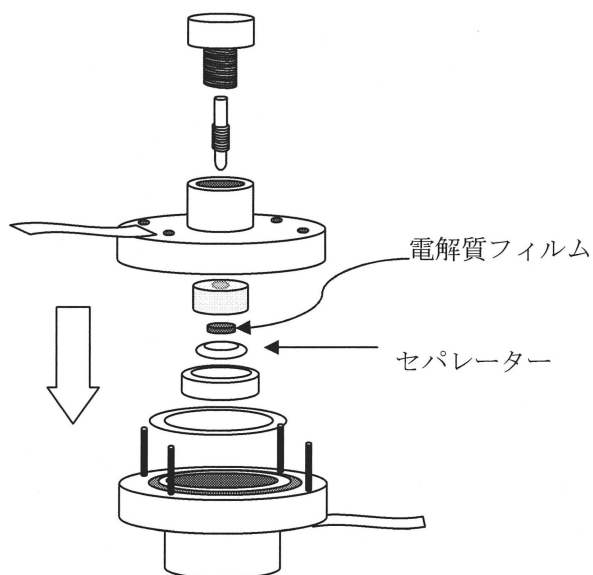
<2-3> ポリマー電解質フィルムの作製手順

例として Poly(6-Isopropenyl-2,4-bis[N,N-di(3',6'-dioxahexyl)amino]-1,3,5-triazine) (9) / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ からなる電解質フィルムの作製手順を示す。

1. 減圧にて乾燥させたポリマー (9) を 30 ml のサンプル瓶へ測り入れた後、Dry Box へサンプル瓶を入れた。
2. $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ を加え、 CH_3CN を適量加え、約 1 時間攪拌させた。
3. 混合物をテフロンシャーレにキャストし、乾燥炉に入れゆっくり減圧した。
4. 乾燥炉を 90°C まで徐々に加熱し、24 時間乾燥を行った。
5. 乾燥炉が室温になるまで放冷し、ピンセットでフィルムをはがし、電解質フィルムの完成。

<2-4> イオン導電率測定のためのサンプル調製手順

1. Dry Box 中で電解質フィルムを直径 5 mm のポンチでくり抜く。
2. UFO 型セルに 5 mm の穴を開けたセパレーターを置き、セパレーターの穴の中に電解質を置き、上からステンレス電極を置き下図のようにセルを組み立てて、セルの完成。

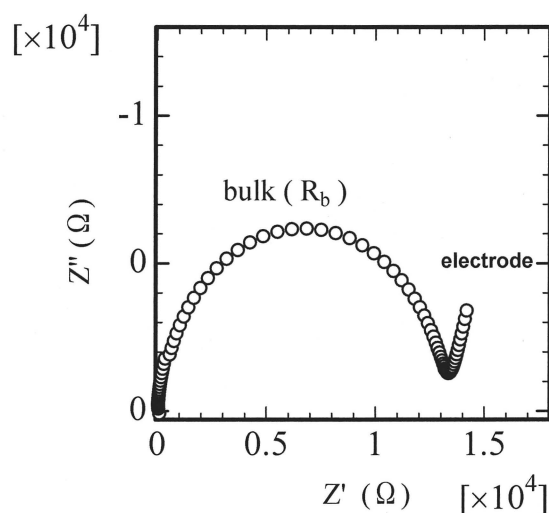


<2-5> イオン導電率測定

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、その抵抗を測定した。測定は、セルを 80 °C に設定した恒温槽に 1 晩放置し、電解質と電極を十分なじませた後、80 °C から -20 °C まで 10 °C ずつ温度を下げ、各温度で 30 分放置した後に行った。導電率 σ (S / cm) は、次のように定義される。

$$\sigma = C / R \quad (C = l / s)$$

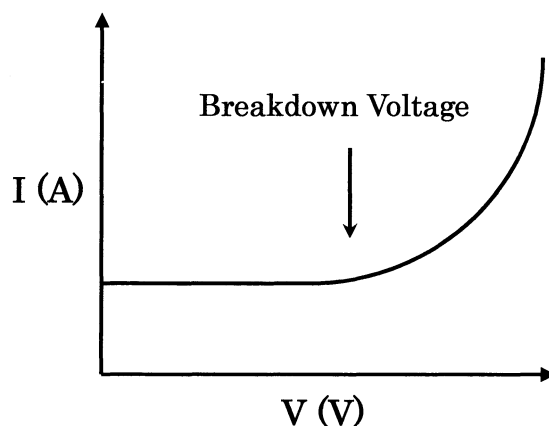
ここで、 l は試料の厚さ、 s はその面積、 R は抵抗を示す。測定のデータは、Cole-Cole プロットによって示される。一つ目の半円は電解質のバルク抵抗を示し、 Z' 軸と交わることをバルク抵抗値として用い、イオン導電率を求めた。



<2-6> サイクリックボルタンメトリー (CV) の測定

CV は電圧をある一定速度で、ある電位からある電位まで反復して掃引し、電流を電圧に対して X-Y レコーダー上で描かせるものである。卑側の限界はカチオンの還元、貴側の限界はアニオンまたはポリマーの酸化によって決定され则认为られている。

試料はイオン導電率測定と同様の方法でフィルムを作成し、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、80 °C、速度 10 mV / sec で測定した。本研究では、電解質の分解電圧を知るための測定であるので酸化還元反応を見る時のように往復させなかった。得られたサイクリックボルタモグラム (下図) より高分子固体電解質の分解電圧を求めた。



<2-7> 示差走査熱量測定 (DSC)

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

本研究においては、高分子固体電解質フィルムのガラス転移温度 (T_g)、融点 (T_m) を調査するため重量 (約 10 mg を目安) を測定したのち、アルミ製の試料ホルダー (アルミパン) につめてアルミの蓋をして測定に用いた。測定温度は $-150 \sim 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲で、1 つのサンプルにつき 2 サイクル測定し、2 サイクル目のデータから T_g 、 T_m を決定した。スキャン速度は、昇温、降温ともに $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、窒素気流下で測定した。

<2-8> 熱重量分析 (TGA)

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

試料はイオン導電率測定で使用したフィルムにより作製し、TGA 測定を行った。試料ホルダーにはアルミパンを使用し、重量を測定した試料 (約 10 mg) をアルミパンに入れた。昇温速度 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で室温から $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ まで窒素気流下で行った。

<2-9> 使用溶媒および試薬

(1) テトラヒドロフラン (THF)

市販のテトラヒドロフランに金属ナトリウムとベンゾフェノンを加えて溶液がケチルラジカルの紫色になった後、一晚還流後蒸留した。(bp 65.4 °C)

(2) アセトニトリル (CH₃CN)

市販の無水アセトニトリルを Dry Box 内で使用した。

(3) 以下の溶媒は精製せず、そのまま使用した。

- | | |
|-------------------------------|---------------------------------|
| ・ アセトン | ・ ベンゼン |
| ・ クロロホルム (CHCl ₃) | ・ 酢酸エチル |
| ・ メタノール (MeOH) | ・ <i>N,N</i> -ジメチルアセトアミド (DMAc) |
| ・ ヘキサン | ・ <i>N,N</i> -ジメチルホルムアミド (DMF) |
| ・ エタノール (EtOH) | ・ ジメチルスルホキシド (DMSO) |
| ・ トルエン | ・ ジエチルエーテル |

(4) その他の試薬

- | | |
|--|-----------------------|
| ・ Ammonium Chloride | ・ Dicyandiamide |
| ・ Sodium Methoxyde | ・ Methyl Methacrylate |
| ・ Sodium Hydride in Oil | ・ Phenol |
| ・ Diethylene glycol monomethyl ether | |
| ・ Triethylene glycol monomethyl ether | ・ Carbon Tetrabromide |
| ・ LiN(SO ₂ CF ₃) | ・ Triphenylphosphine |
| ・ 2,2-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile) (AMVN) | |

市販品を精製せずにそのまま使用した。

<2-10> 使用した装置

(1) ¹H, ¹³C NMR スペクトル測定

JEOL JNM-EX270 型 高分解能核磁気共鳴装置

(2) IR スペクトル測定

JASCO FT/IR-4100 型 フーリエ変換赤外分光光度計

(3) GPC 測定

ポンプ : JASCO PU-1580

検出器 : JASCO UV-2075

JASCO RI-930

カラム : TOSOH TSKgel Multipore H_{XL}-M×2

溶離液 : THF

標準物質 : ポリスチレン

(4) イオン導電率、CV 測定

Solartron 1287 Potentiostat / Gelvanostat

Solartron 1260 Impedance / Gain – Phase Analyzer

(5) DSC 測定

SII EXSTAR6000 熱分析装置 DSC6220

(6) TGA 測定

SII EXSTAR6000 熱分析装置 TG / DTA6200

(7) 乾燥炉付グローブボックス装置

美和製作所 DBO-1.5-T200+MM2-H₂O-15s-CH 型

アルゴン気流下、温度 20 °C、水分 –70 °C 以下に制御

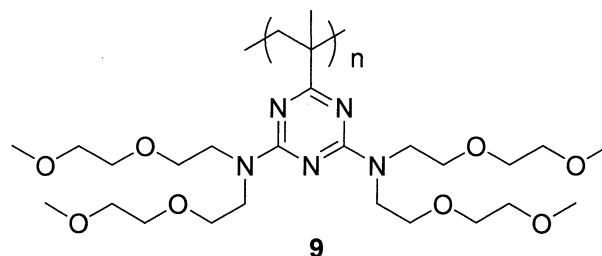
第三章 結果と考察

<3-1> 高分子固体電解質の調製

<3-1-1> **9** / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系高分子固体電解質の調製Table 1 **9** / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系高分子固体電解質の調製

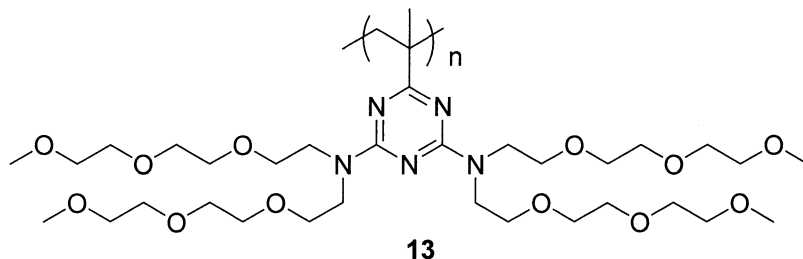
run	9 mg (mmol)	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ mg (mmol)	[Li]/[Repeating units]	[Li]/[O]	電解質の性状
1	106 (0.19)	109 (0.38)	2/1	1/4	硬いフィルム
2	292 (0.52)	150 (0.52)	1/1	1/8	粘性のフィルム
3	261 (0.46)	67 (0.23)	1/2	1/16	粘性のフィルム
4	150 (0.27)	26 (0.09)	1/3	1/24	粘稠性固体

9、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、適量のアセトニトリルをサンプル瓶に加え、一晚攪拌した後、テフロン製のシャーレに注ぎ、乾燥炉にて 90°C で一晚、減圧乾燥した。得られた電解質膜は淡黄色の粘性のある膜であった。リチウム塩の濃度の増加に伴い、膜が硬くなった。

<3-1-2> **13** / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系高分子固体電解質の調製Table 2 **13** / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系高分子固体電解質の調製

run	13 mg (mmol)	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ mg (mmol)	[Li]/[Polymer Repeating units]	[Li]/[O]	電解質の性状
1	276 (0.38)	215 (0.75)	2/1	1/6	硬いフィルム
2	300 (0.41)	117 (0.41)	1/1	1/12	柔軟なフィルム
3	572 (0.78)	112 (0.39)	1/2	1/24	粘性のフィルム
4	726 (0.99)	215 (0.75)	1/3	1/36	粘稠性固体

13、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、適量のアセトニトリルをサンプル瓶に加え、一晚攪拌した後、テフロン製のシャーレに注ぎ、乾燥炉にて 90°C で一晚、減圧乾燥した。得られた電解質膜は淡黄色の粘性のある膜であった。リチウム塩の濃度の増加に伴い、膜が硬くなった。



<3-2> イオン導電率測定

9, 13 / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系高分子固体電解質のイオン導電率を $80\text{ }^\circ\text{C}$ から $-20\text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で測定結果を Figure 25, 26 に Arrhenius plot としてまとめた。

<3-2-1> **9** / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系電解質のイオン導電率に対するリチウム塩濃度の効果 (Figure 25)

9 / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系電解質は、Li 塩濃度が $[\text{Li}]/[\text{Polymer Repeating units}] = 1/2$ の電解質が全温度範囲において最も高いイオン導電率を示した。リチウム塩濃度が高すぎる場合 ($[\text{Li}]/[\text{Repeating units}] = 2/1$)、リチウムカチオンとエチレンオキシド鎖との擬似的な架橋が多くなり、鎖のセグメント運動性が低下するため、イオン導電率が低下したと考えられる。逆に低すぎる場合 ($[\text{Li}]/[\text{Repeating units}] = 1/3$)、キャリアーイオン数の低下によりイオン導電率は低下したと考えられる。

<3-2-2> **13** / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系電解質のイオン導電率に対するリチウム塩濃度の効果 (Figure 26)

13 / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系電解質は、リチウム塩の添加量の低下に伴い、イオン導電率は高くなる傾向を示した。 $[\text{Li}]/[\text{Repeating unit}] = 1/3$ の電解質が、全温度範囲において最も高い導電率を示した。リチウム塩濃度が最も高い場合 ($[\text{Li}]/[\text{Repeating units}] = 2/1$)、リチウムカチオンとエチレンオキシド鎖との擬似的な架橋が多くなり、鎖のセグメント運動性が低下するため、イオン導電率が低下したと考えられる。

<3-2-3> **9** と **13** 系電解質のイオン導電率の比較 (Figure 27)

9 と **13** 系電解質のイオン導電率に対するリチウム塩濃度の効果を調査するために、 $80, 30, -10\text{ }^\circ\text{C}$ でのイオン導電率をプロットし、Figure 27 にまとめた。その結果、より長い EO 鎖を有する **13** を用いた高分子固体電解質が、リチウム塩濃度 ($[\text{Li}]/[\text{O}]$) の低下に伴い、イオン導電率は高くなる傾向を示すのに対して、短い EO 鎖を有する **9** を用いた電解質はリチウム塩濃度が低すぎる場合、イオン導電率は低下する傾向を示した。また、同じリチウム塩の濃度 ($[\text{Li}]/[\text{O}] = 1/24$) においても **9** 系電解質よりも、**13** 系電解質の方が高いイオン導電率を示した。DSC 測定から EO 鎖長の増加に伴い T_g が低下する傾向を示したことから、イオン導電率の向上はポリマーのセグメント運動性が向上したことが理由の一つであると考えられる。

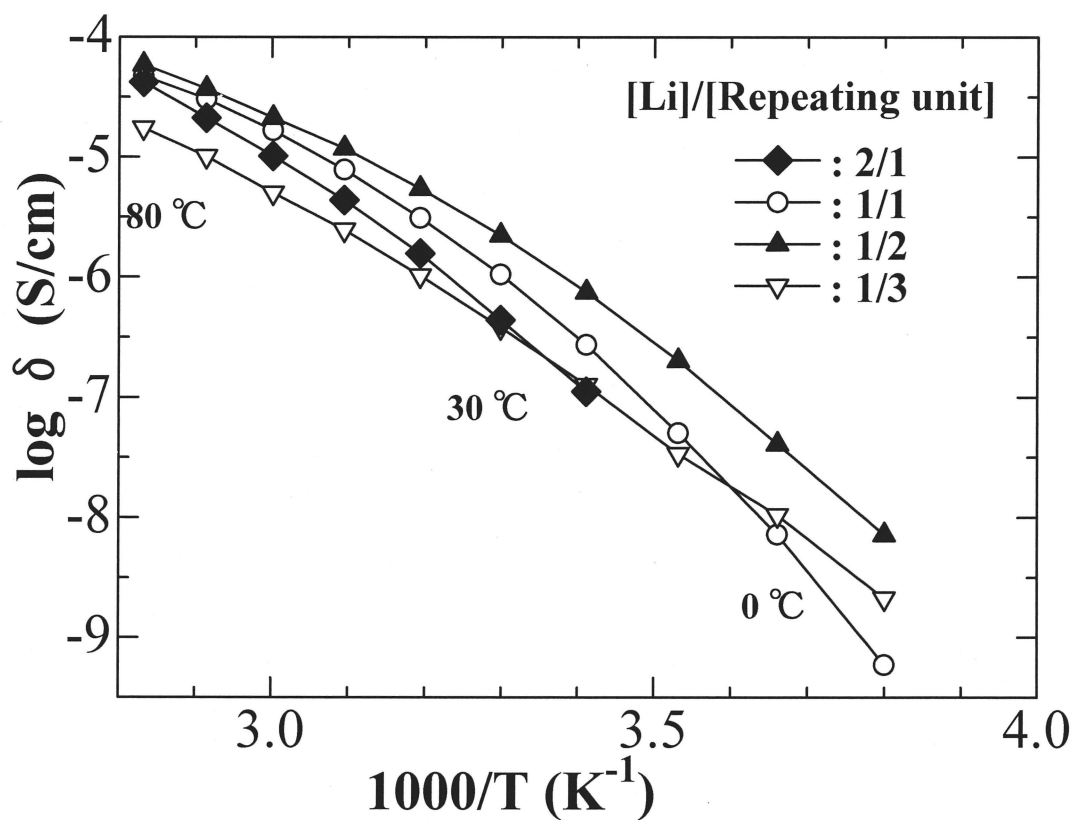


Figure 25 Temperature Dependence of Ionic Conductivity for 9/LiN(SO₂CF₃)₂ Electrolyte at Various [Li] / [Repeating unit] Ratios

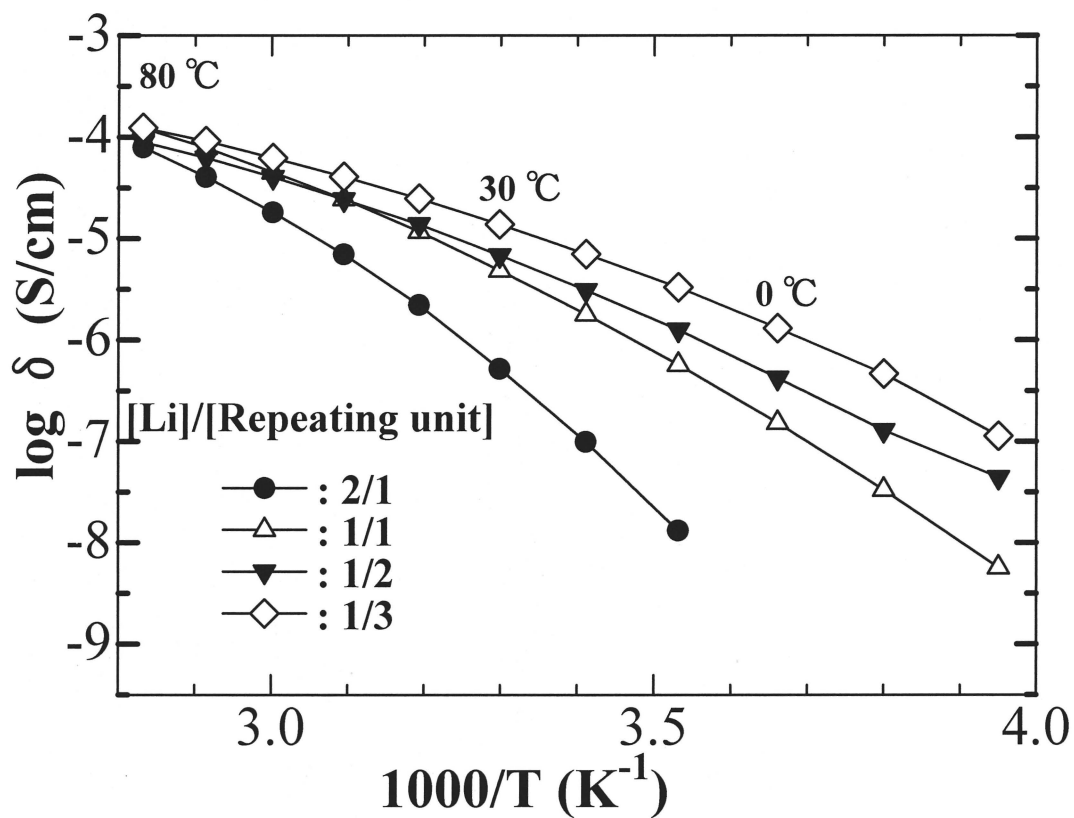


Figure 26 Temperature Dependence of Ionic Conductivity for 13/LiN(SO₂CF₃)₂ Electrolyte at Various [Li] / [Repeating unit] Ratios

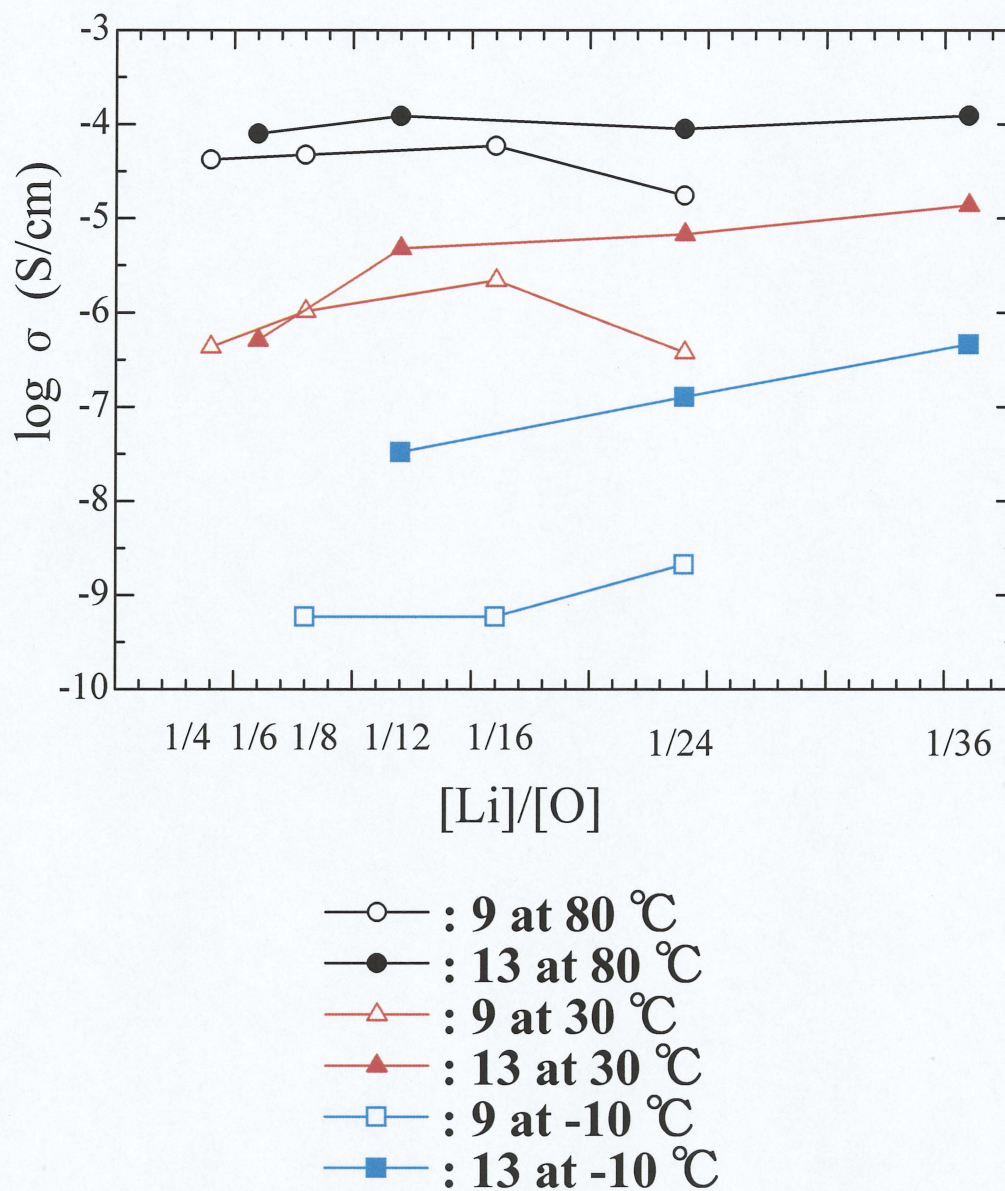


Figure 27 Effect of Lithium Salt Concentration ($[Li]/[O]$) on Ionic Conductivity for 9/ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ and 13/ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ Electrolyte

<3-3> DSC 測定

高分子固体電解質中でのイオン輸送には、ポリマー鎖のセグメント運動が重要な役割を果たしているため、ポリマー鎖セグメントのミクロブラウン運動が凍結される温度であるガラス転移点 (T_g) 以下ではイオン輸送は極めて遅くなる。つまり T_g が低いほど、低温でのイオン導電率は高くなる。そこで、今回調製した **9** / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ また **13** / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ からなる電解質の T_g を調査するため -150 ~ 150 °C において DSC 測定を行った。得られた結果を Table 2 に、DSC 曲線を Figure 28 - 37 に示す。

Table3 電解質の T_g

Run	Polymer	電解質	[Li]/[O]	T_g (°C)
0		Polymer のみ	-	-47.5
1		[Li]/[Repeating units] = 2/1	1/4	-27
2	9	[Li]/[Repeating units] = 1/1	1/8	-34
3		[Li]/[Repeating units] = 1/2	1/16	-40
4		[Li]/[Repeating units] = 1/3	1/24	-43
5		Polymer のみ	-	-68.5
6		[Li]/[Repeating units] = 2/1	1/6	-4
7	13	[Li]/[Repeating units] = 1/1	1/12	-36
8		[Li]/[Repeating units] = 1/2	1/24	-49
9		[Li]/[Repeating units] = 1/3	1/36	-53

ガラス転移点 (T_g) はリチウム塩の添加量の増加に伴い高くなる傾向を示した。これは Li 塩濃度が増加したことによって擬似的な架橋が多くなったためと考えられる。

EO 鎖長の異なる **9**, **13** を用いた電解質を比較すると、EO 鎖長が長 **13** の方が T_g が低くなることが分かった。

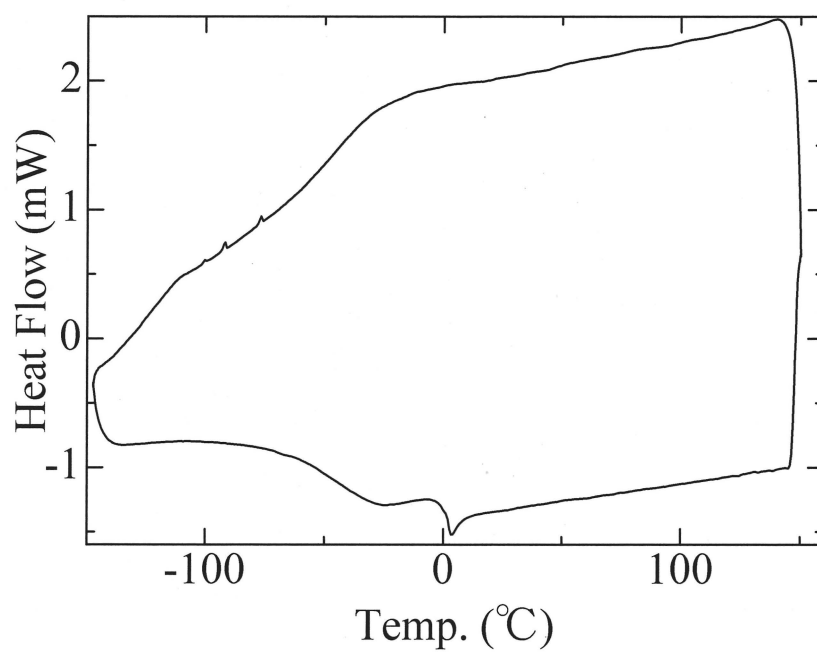


Figure 28 DSC Thermogram of 9

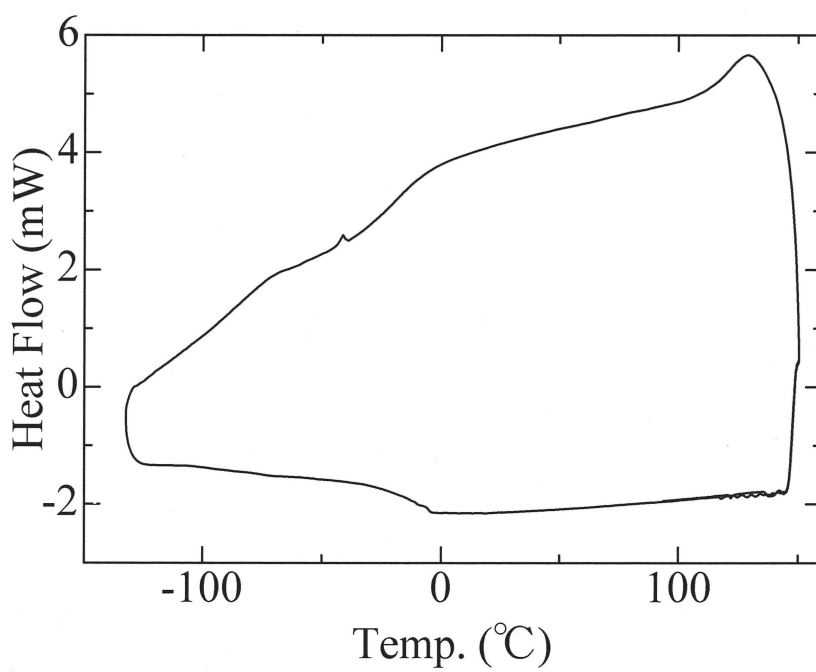


Figure 29 DSC Thermogram of 9/LiN(SO₂CF₃)₂ ([Li]/[Repeating units] = 2/1) Electrolyte

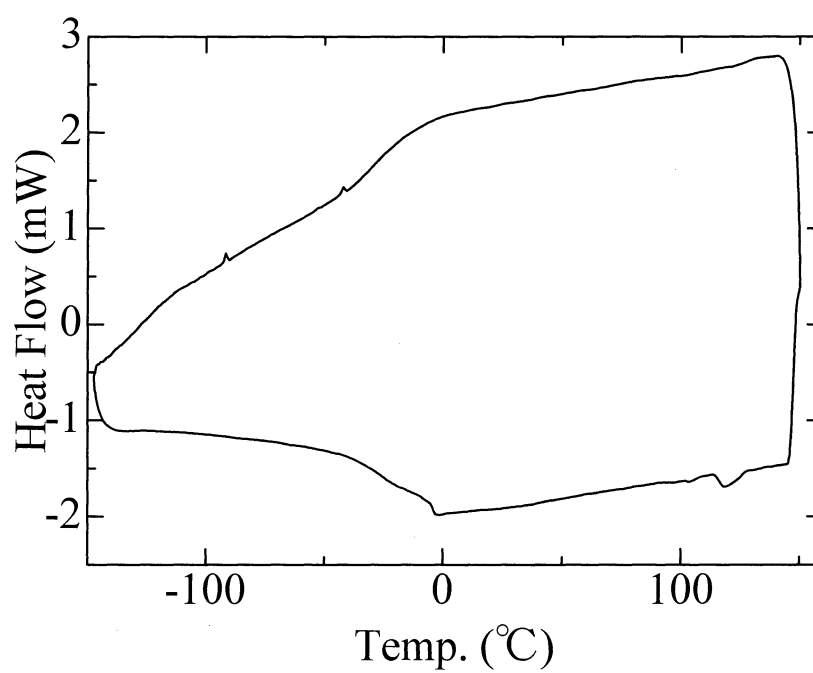


Figure 30 DSC Thermogram of 9/LiN(SO₂CF₃)₂ ([Li]/[Repeating units] = 1/1) Electrolyte

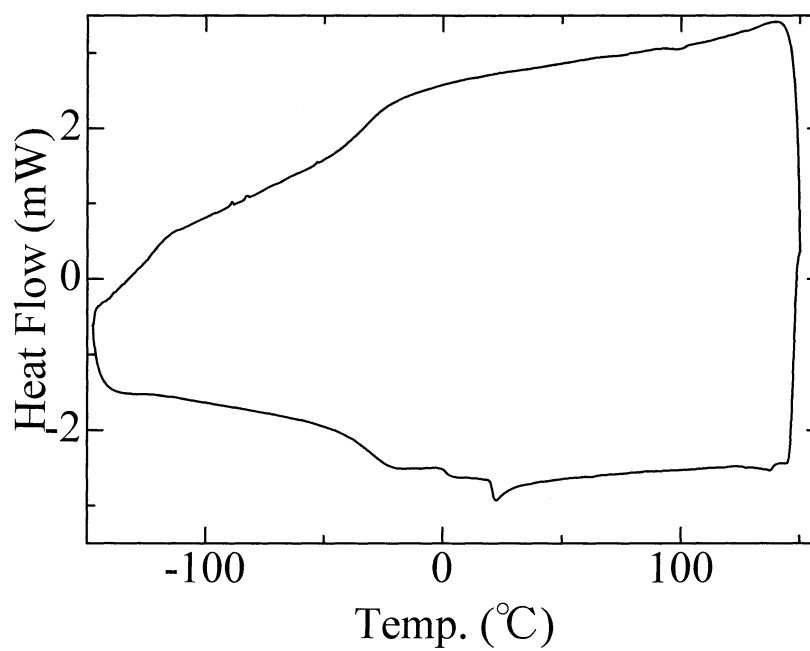


Figure 31 DSC Thermogram of 9/LiN(SO₂CF₃)₂ ([Li]/[Repeating units] = 1/2) Electrolyte

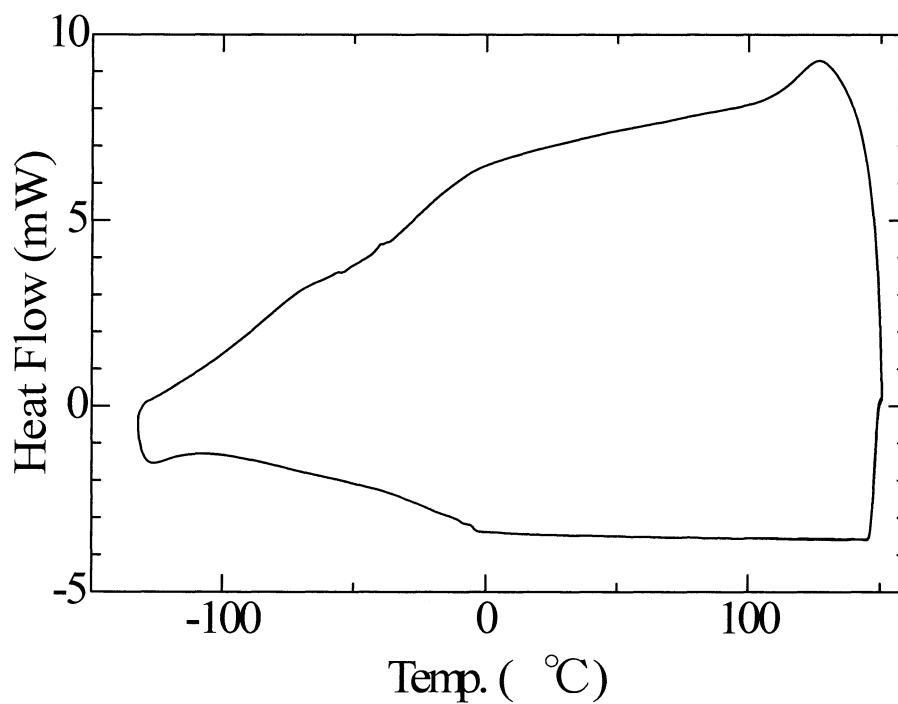


Figure 32 DSC Thermogram of 9/LiN(SO₂CF₃)₂ ([Li]/[Repeating units] = 1/3) Electrolyte

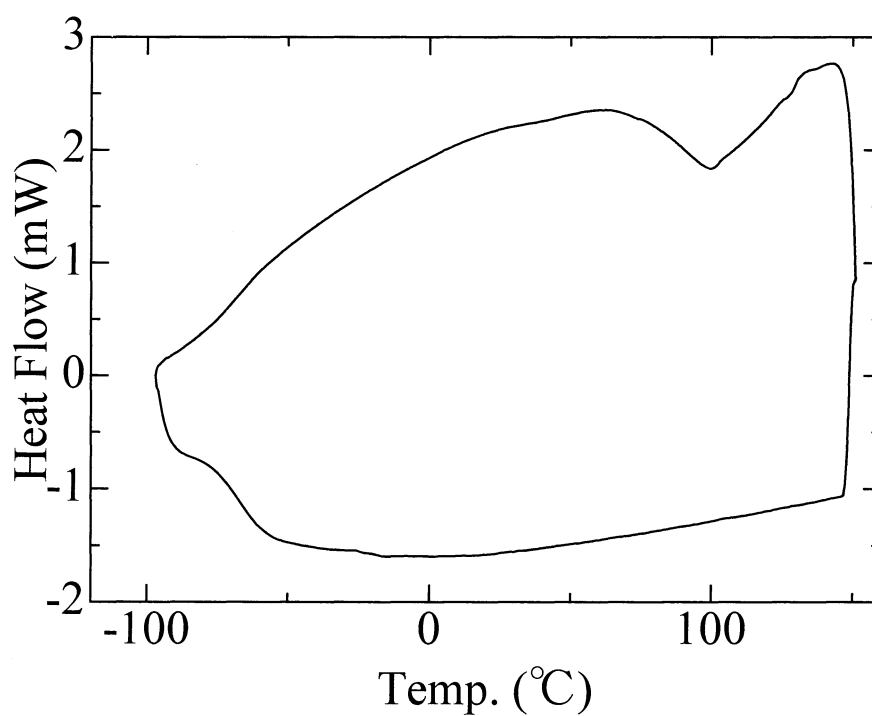


Figure 33 DSC Thermogram of 13

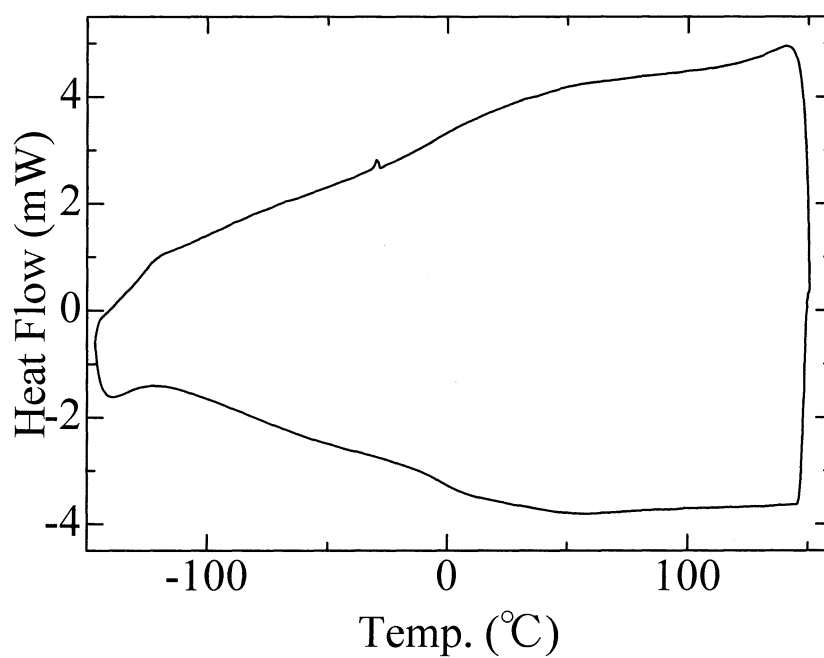


Figure 34 DSC Thermogram of 13/LiN(SO₂CF₃)₂ ([Li]/[Repeating units] = 2/1) Electrolyte

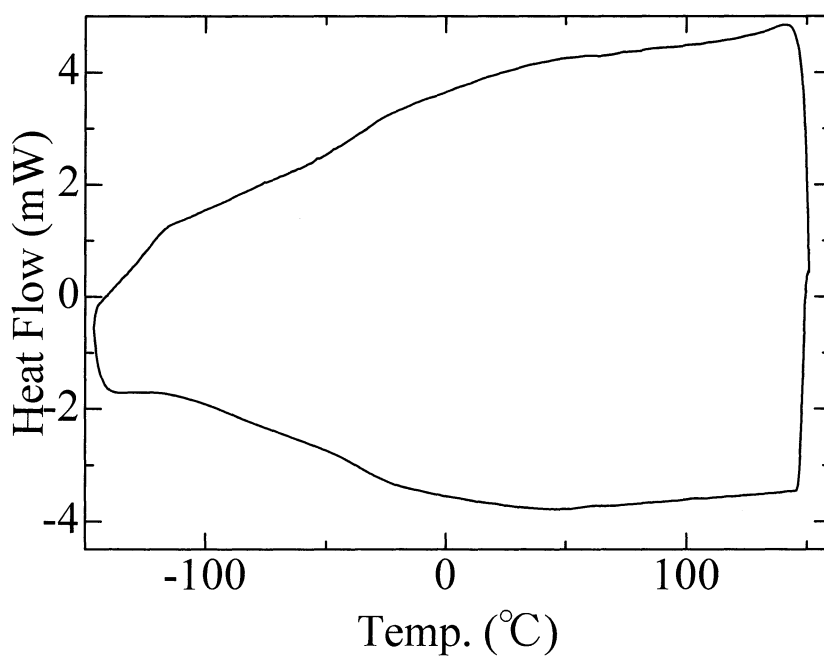


Figure 35 DSC Thermogram of 13/LiN(SO₂CF₃)₂ ([Li]/[Repeating units] = 1/1) Electrolyte

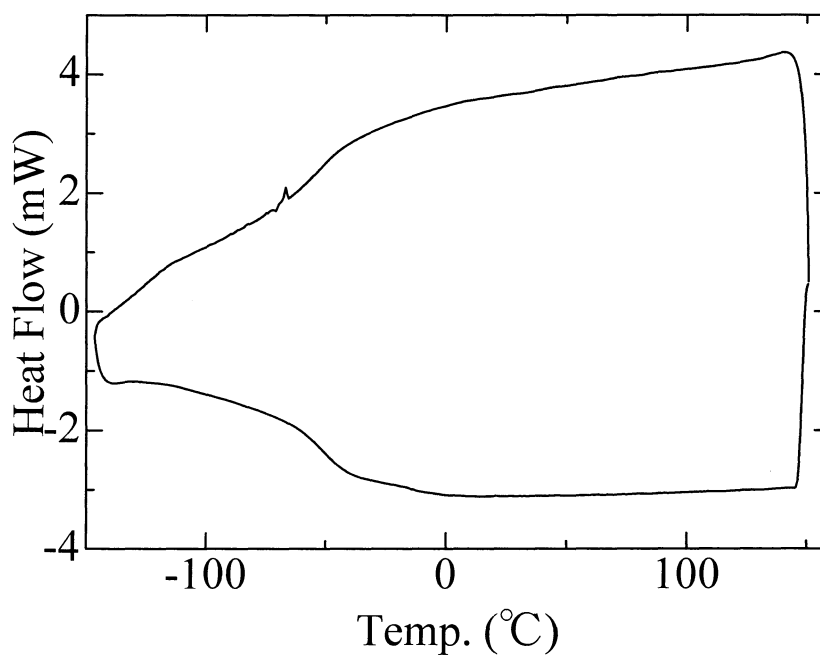


Figure 36 DSC Thermogram of 13/LiN(SO₂CF₃)₂ ([Li]/[Repeating units] = 1/2) Electrolyte

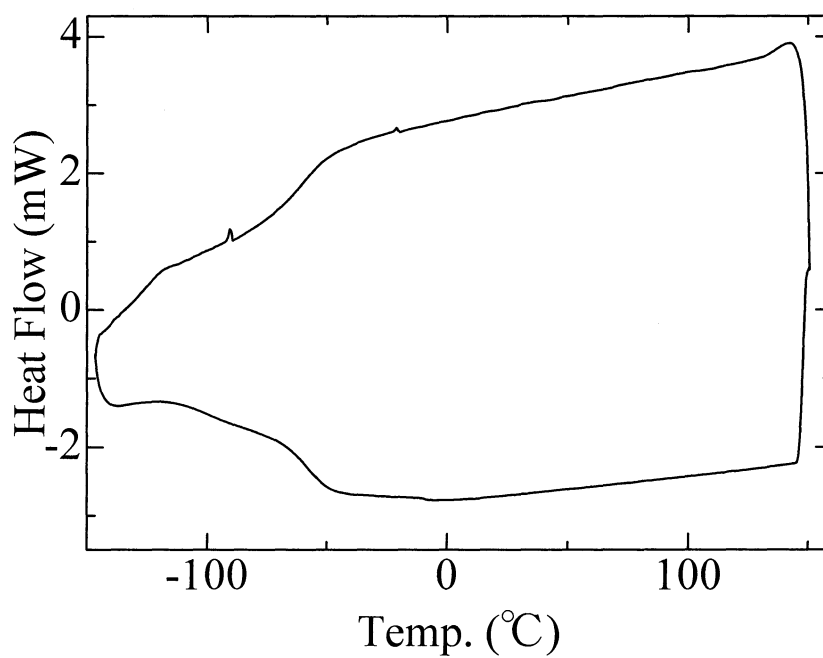


Figure 37 DSC Thermogram of 13/LiN(SO₂CF₃)₂ ([Li]/[Repeating units] = 1/3) Electrolyte

<3-4> Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) 式による解析

非晶質相のイオン導電率の温度依存性は Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) 式（下式）で解析される。測定した高分子電解質のイオン導電率とガラス転移温度を用いて、VTF 解析を行った。

$$\sigma(T) = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{-B}{T-T_0}\right)$$

ここで $\sigma(T)$ は温度 T におけるイオン導電率であり、 A は電解質中のキャリアイオン数に比例する定数、 B はイオン輸送の活性化エネルギー (E_a) に比例する定数である。また T_0 は理想的な T_g （自由体積またはコンフィグレーション・エントロピーが 0 になる温度）であり、イオン輸送が凍結する温度に相当する。一般的に T_0 の値は T_g より 50 K 程度低い値となることが知られている。本研究では、 T_0 を DSC から求めた $T_g - 50$ K として VTF 解析を行い、得られたプロットから最小二乗法により直線を引き、その切片と傾きから A 値と B 値を算出した。解析結果を Table 4 に、各 VTF プロットを Figure 38、39 に示す。

Table 4 : 9, 13 / LiN(SO₂CF₃)₂ 高分子電解質の VTF パラメータ

run	Polymer	電解質	[Li] / [O]	A (K ^{1/2} Scm ⁻¹)	B (K)
1	9	[Li]/[Repeating units] = 2/1	1 / 4	13.50	1533
2		[Li]/[Repeating units] = 1/1	1 / 8	15.11	1564
3		[Li]/[Repeating units] = 1/2	1 / 16	4.52	1404
4		[Li]/[Repeating units] = 1/3	1 / 24	1.43	1486
5	13	[Li]/[Repeating units] = 2/1	1 / 6	4.69	1091
6		[Li]/[Repeating units] = 1/1	1 / 12	1.79	1138
7		[Li]/[Repeating units] = 1/2	1 / 24	0.91	1144
8		[Li]/[Repeating units] = 1/3	1 / 36	0.90	1091

9 / LiN(SO₂CF₃)₂ 系電解質の A 値は、リチウム塩濃度の増加に伴い高くなる傾向を示し、[Li] / [Repeating units] = 1 / 1 で最大となり、最もリチウム塩濃度の高い [Li] / [Repeating units] = 2 / 1 では若干低下した。このことから、リチウム塩濃度の増加によりキャリアイオン数は増加するものの、過剰なりチウム塩の添加はイオン伝導に有効なキャリアイオン数を逆に低下させることが分かった。一方、 B 値は [Li] / [Repeating units] = 1 / 1 の場合に最大値を示し、[Li] / [Repeating units] = 1 / 2 の場合に最小値を示した。以上の結果から、9 / LiN(SO₂CF₃)₂ 系電解質では、リチウム塩濃度が高い場合、キャリアイオン数は非常に多いものの活性化エネルギーが高いためイオン導電率は低くなり、[Li] / [Repeating units] = 1 / 2 の場合に、キャリアイオン数が比較的多く、活性化エネル

ギーも低いため、最も高いイオン導電率を示したと考えられる。

13 / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系電解質の A 値は、**9** / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系電解質と同様にリチウム塩濃度の増加に伴い高くなり、最もリチウム塩濃度の高い $[\text{Li}] / [\text{Repeating units}] = 2 / 1$ で最大となった。しかし、同程度のリチウム塩濃度 ($[\text{Li}] / [\text{O}]$) の **9** / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系電解質と比較すると低い値であった。一方、B 値は $[\text{Li}] / [\text{Repeating units}] = 2 / 1$ と $1 / 3$ の場合に最小値を示し、**9** / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系電解質と比較すると、いずれのリチウム塩濃度の場合にも 300 ~ 400 K 低い値を示した。以上の結果から、**13** / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系電解質においても、活性化エネルギーがイオン導電率に大きく影響しており、活性化エネルギーが最も低い $[\text{Li}] / [\text{Repeating units}] = 1 / 3$ の場合にイオン導電率が高くなったと考えられる。

また、いずれの電解質の VTF プロットも比較的良い直線関係を示したことから、ポリマー鎖の T_g に依存したカップリング系のイオン伝導であることが示唆され、今回調製した電解質中では、主に EO 鎖のセグメント運動によるイオン輸送が起きていることが示唆されたが、**9** / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系電解質の $[\text{Li}] / [\text{Repeating units}] = 1 / 3$ の場合、および **13** / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系電解質の $[\text{Li}] / [\text{Repeating units}] = 1 / 1$ 、 $1 / 2$ の場合には、低温領域において明らかに直線からのずれが見られ、これらの電解質においては、わずかながらポリマー側鎖のトリアジン環の回転運動によるイオン輸送も寄与していると考えられる。

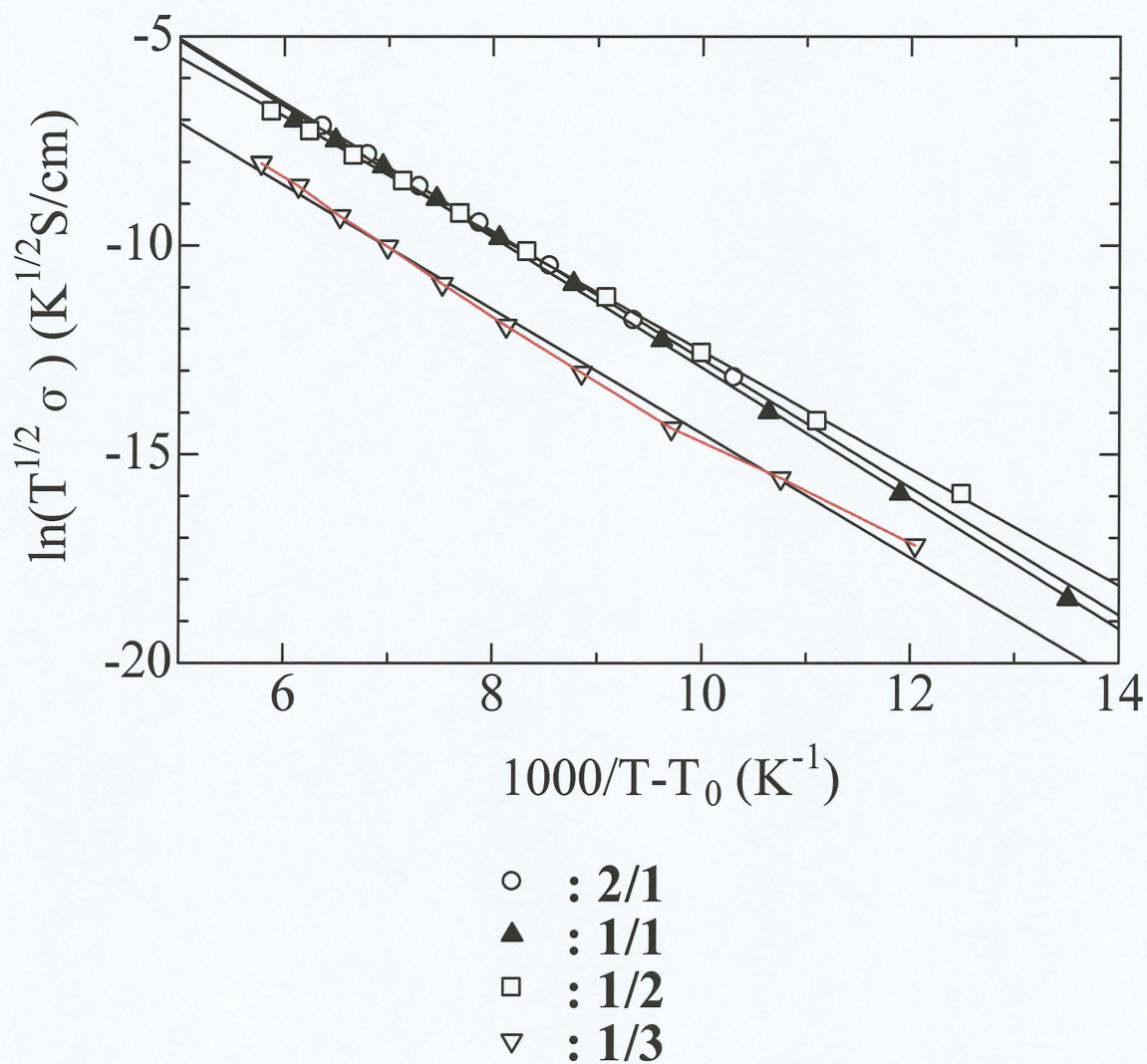


Figure 38 VTF Plots of 9/LiN(SO₂CF₃)₂ Electrolyte

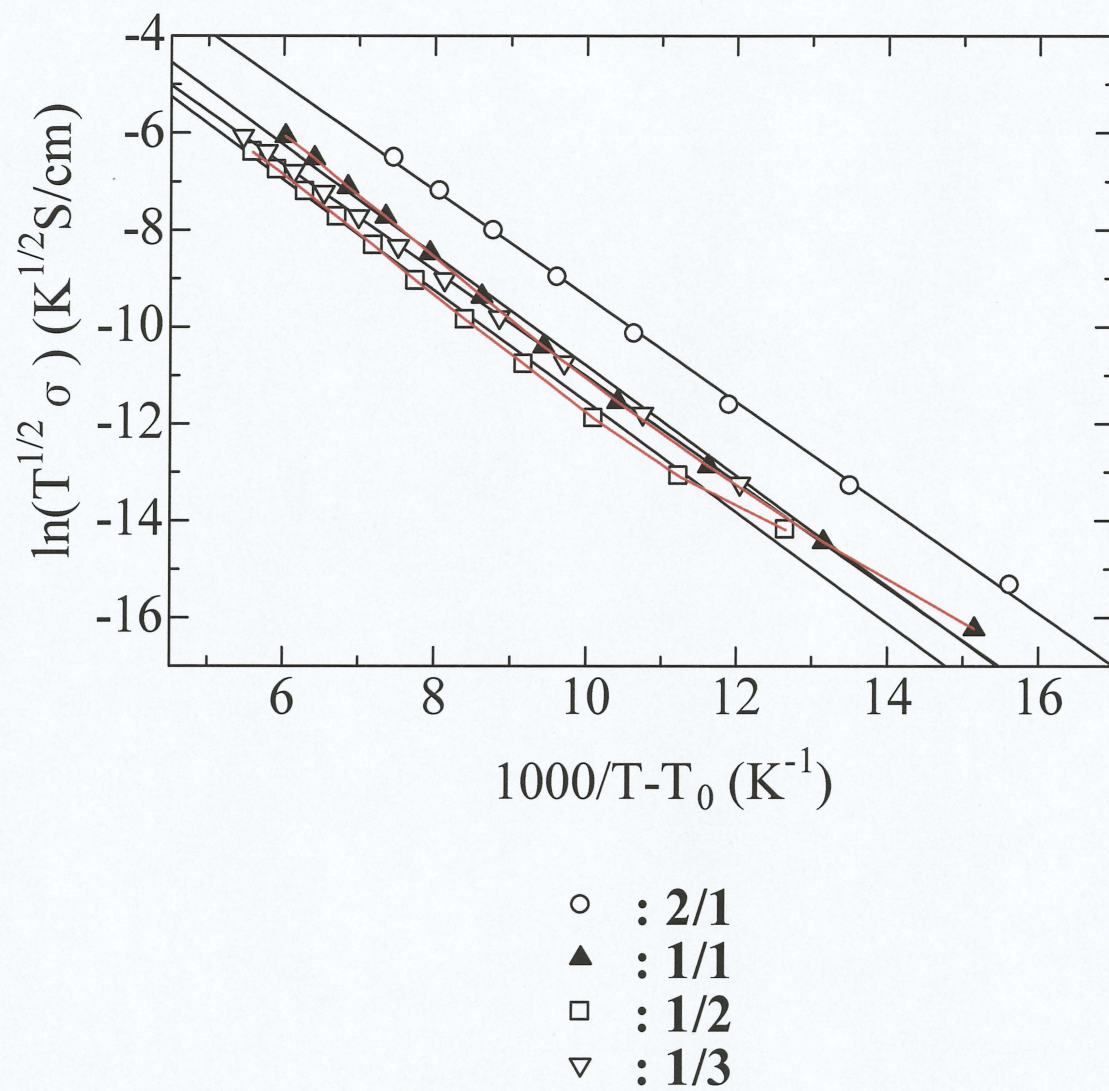


Figure 39 VTF Plots of 13/LiN(SO₂CF₃)₂ Electrolyte

<3-5> TGA 測定

今回調製した **9** または **13** / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ からなる電解質の熱的安定性を調査するため、TGA 測定を行った。昇温速度 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で窒素気流下、室温から $500\text{ }^\circ\text{C}$ の温度範囲で測定を行い、分解温度を求めた。得られた結果を Table 4 に、TGA 曲線を Fig. 40 - 49 に示す。

Table 4 電解質の熱的安定性

Run	Polymer	電解質	[Li]/[O]	5 wt% loss temperature ($^\circ\text{C}$)
0		Polymer のみ	-	292
1		[Li]/[Repeating units] = 2/1	1/4	303
2	9	[Li]/[Repeating units] = 1/1	1/8	304
3		[Li]/[Repeating units] = 1/2	1/16	302
4		[Li]/[Repeating units] = 1/3	1/24	303
5		Polymer のみ	-	327
6		[Li]/[Repeating units] = 2/1	1/6	316
7	13	[Li]/[Repeating units] = 1/1	1/12	316
8		[Li]/[Repeating units] = 1/2	1/24	317
9		[Li]/[Repeating units] = 1/3	1/32	319

9, **13** どちらを用いた電解質も分解温度に対するリチウム塩濃度の影響は小さく、**9** 系電解質では約 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、**13** 系電解質では $317\text{ }^\circ\text{C}$ 前後の比較的高い分解温度を示した。

すべての電解質において、比較的高い分解温度を示したことから、これらの電解質は、十分な熱的安定性を持つことがわかった。

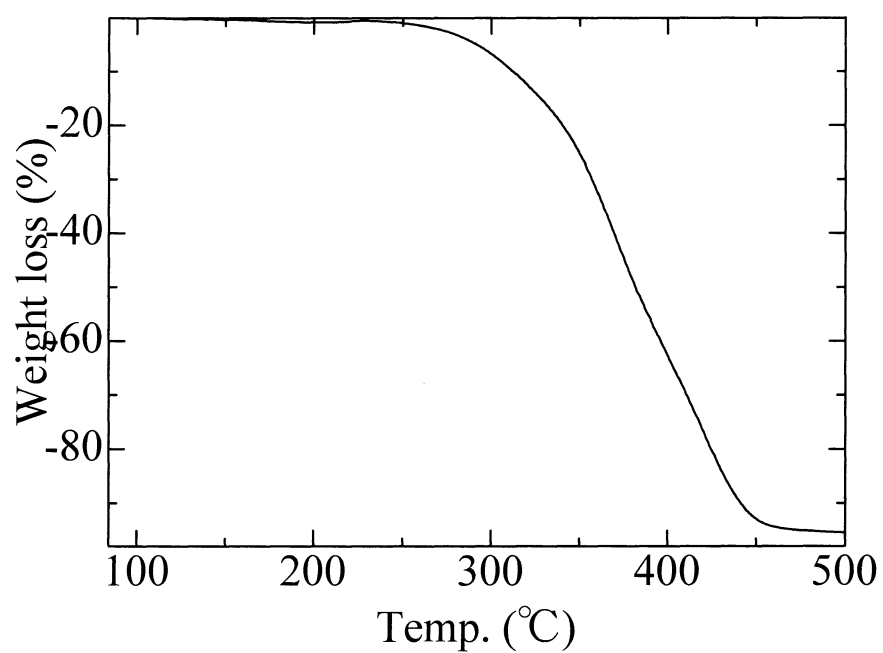


Figure 40 TGA curve of 9

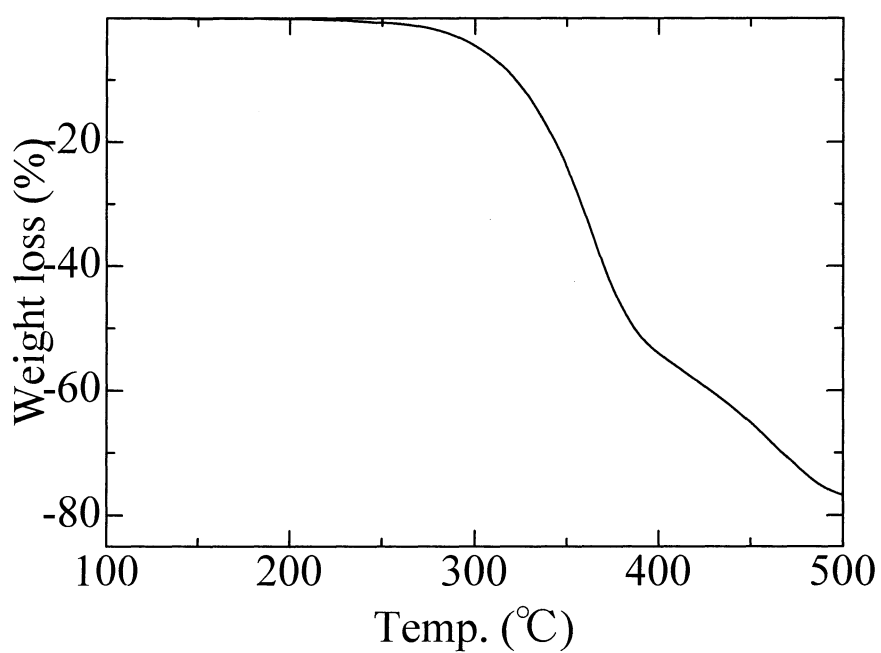


Figure 41 TGA curve of 9/LiN(SO₂CF₃)₂ ([Li]/[Repeating units] = 2/1) Electrolyte

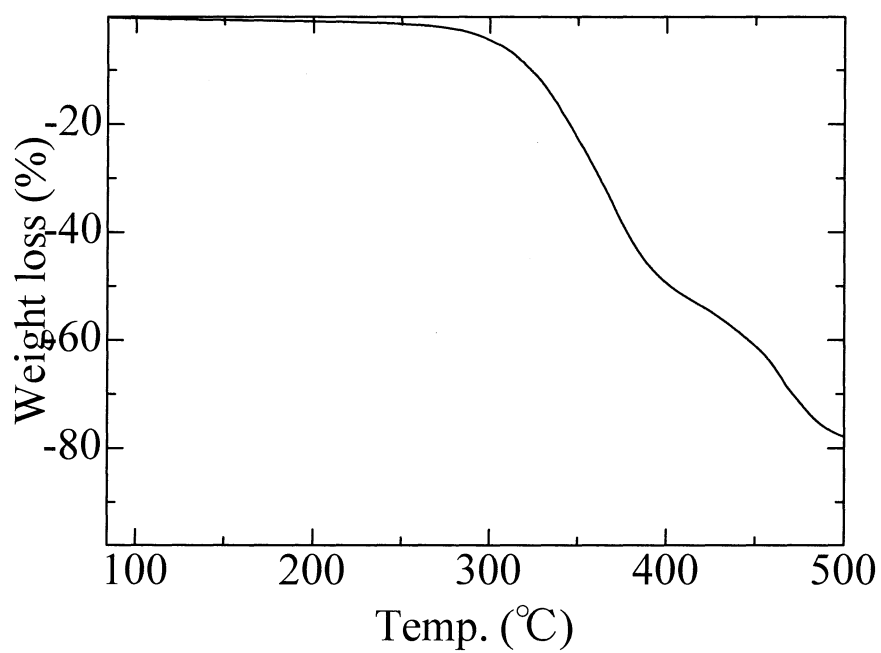


Figure 42 TGA curve of 9/LiN(SO₂CF₃)₂ ([Li]/[Repeating units] = 1/1) Electrolyte

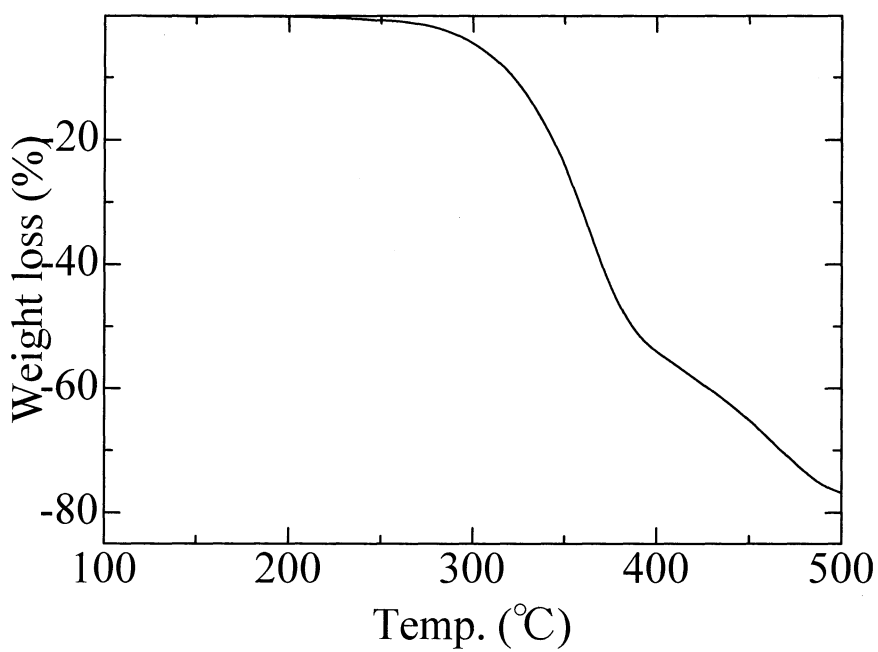


Figure 43 TGA curve of 9/LiN(SO₂CF₃)₂ ([Li]/[Repeating units] = 1/2) Electrolyte

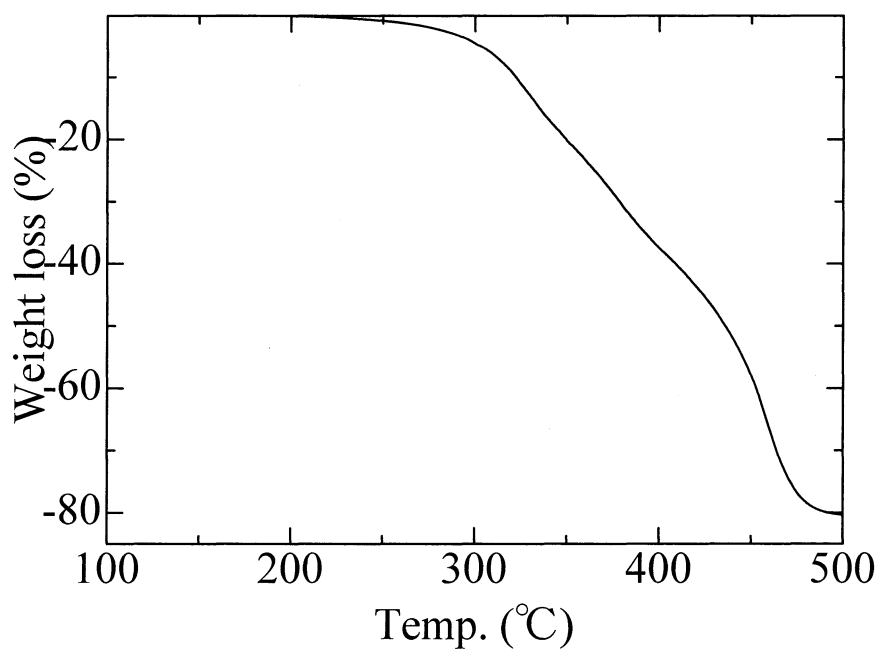


Figure 44 TGA curve of 9/LiN(SO₂CF₃)₂ ([Li]/[Repeating units] = 1/3) Electrolyte

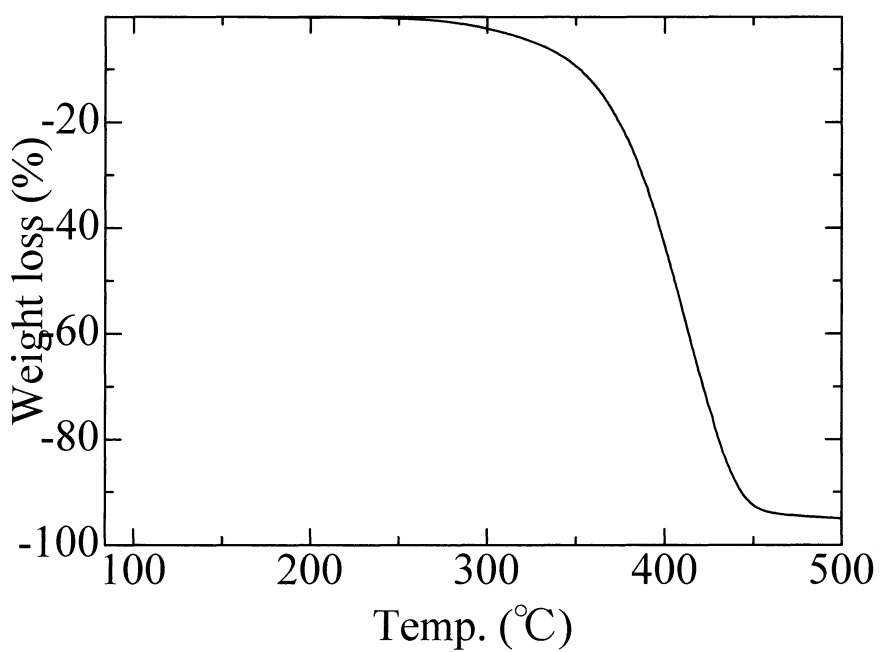


Figure 45 TGA curve of 13

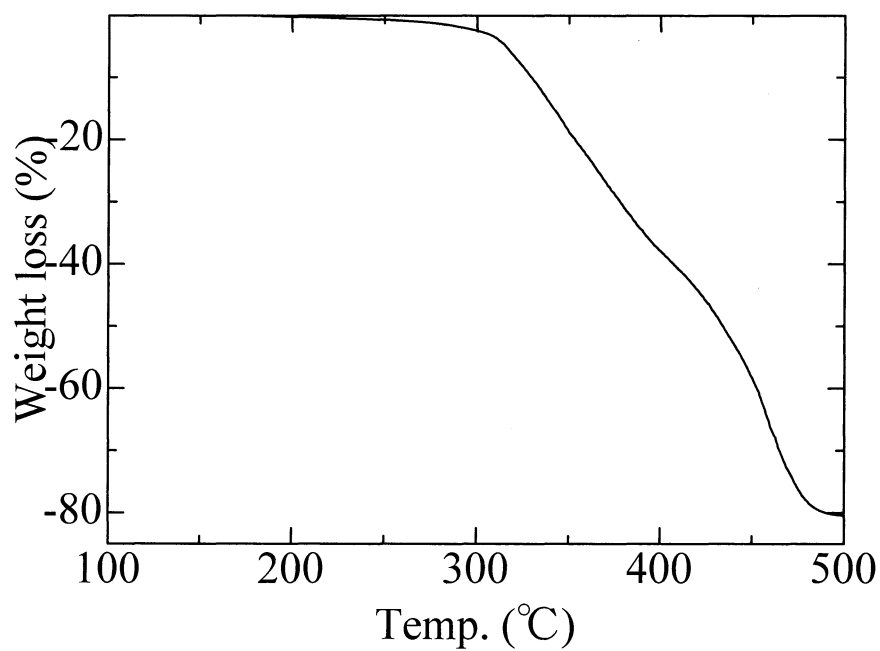


Figure 46 TGA curve of 13/LiN(SO₂CF₃)₂ ([Li]/[Repeating units] = 2/1) Electrolyte

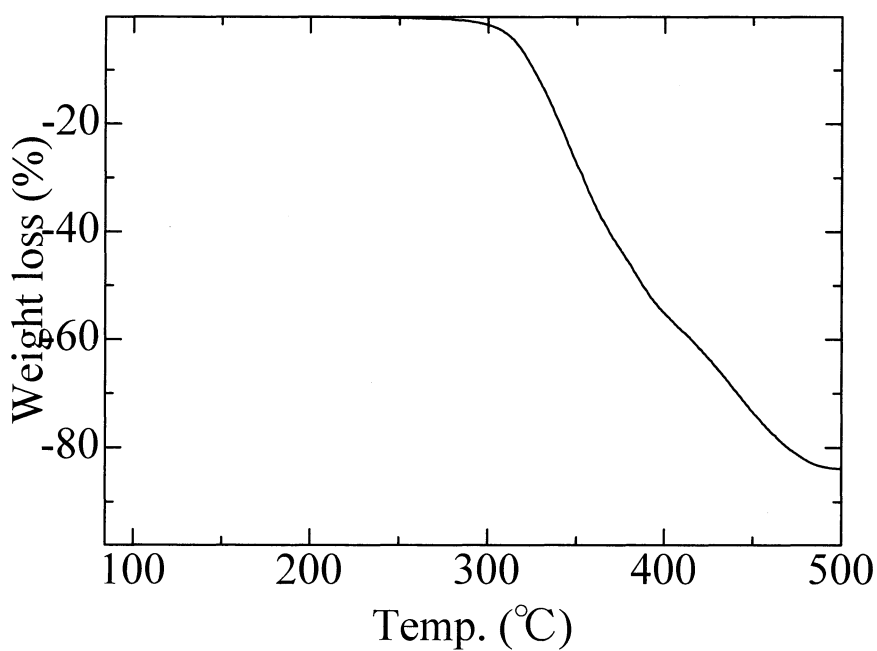


Figure 47 TGA curve of 13/LiN(SO₂CF₃)₂ ([Li]/[Repeating units] = 1/1) Electrolyte

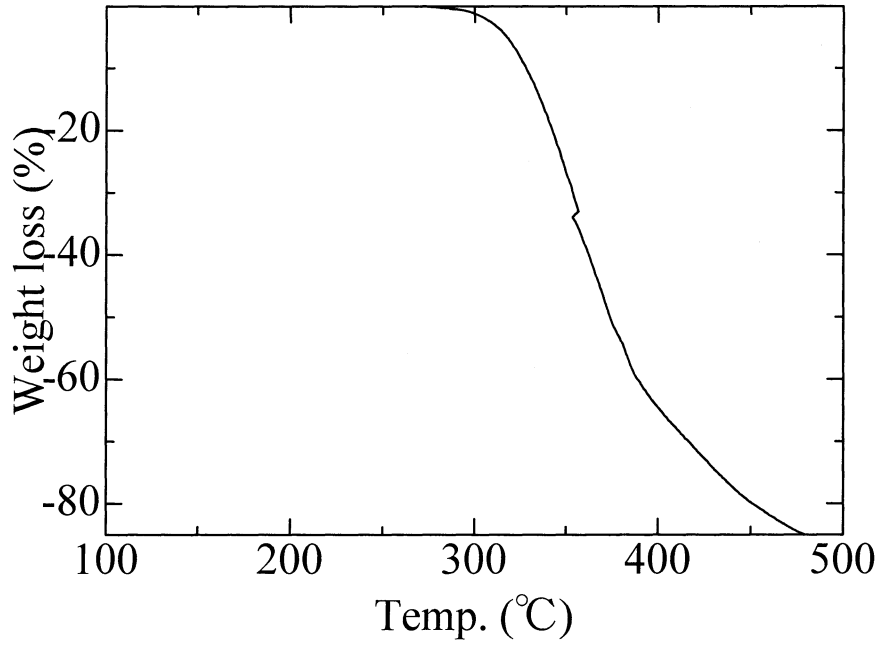


Figure 48 TGA curve of 13/LiN(SO₂CF₃)₂ ([Li]/[Repeating units] = 1/2) Electrolyte

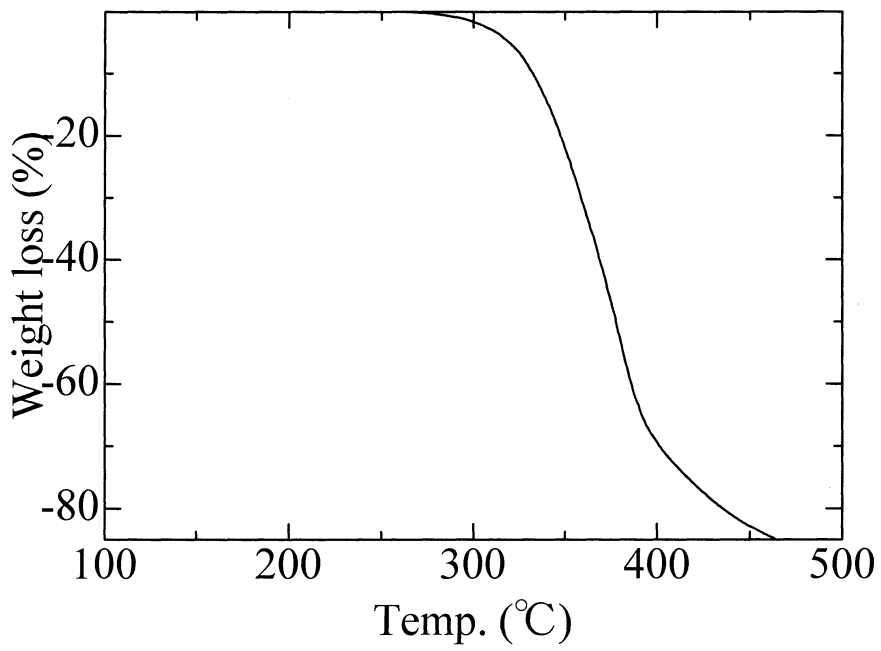


Figure 49 TGA curve of 13/LiN(SO₂CF₃)₂ ([Li]/[Repeating units] = 1/3) Electrolyte

<3-6> サイクリックボルタンメトリー (CV) の測定

今回調製した **9** または **13** / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ からなる電解質の分解電圧を調査するため、UFO 型セルで Li / ポリマー電解質 / ステンレスの非対称型セルを組み、測定温度は 80 °C、電圧掃引速度は 10 mV/S で、CV 測定を行なった。得られたボルタモグラムより分解電圧を求めた。得られた結果を Table 5 に、ボルタモグラムを Figure 50 - 57 に示す。

Table 5 電解質の電気化学的安定性

Run	Polymer	[Li]/[Repeating units]	[Li]/[O]	Breakdown Voltage (V) at 80 °C
1	9	2/1	1/4	4.5
2		1/1	1/8	4.2
3		1/2	1/16	4.2
4		1/3	1/24	4.4
5	13	2/1	1/6	4.3
6		1/1	1/12	4.2
7		1/2	1/24	4.2
8		1/3	1/36	4.2

いずれのポリマーを用いた電解質も約 4.2V に分解電圧を持つことが分かった。つまり、用いたリチウム塩の濃度の違いが、電解質の電気化学的安定性に与える影響は小さいことが分かった。

電解質として使用する場合 4.2 V 程度までの使用が可能であり、一般のリチウムイオン二次電池の電圧が 3.6 V であることから、いずれの電解質も比較的高い電気化学的安定性を持つことが明らかとなった。

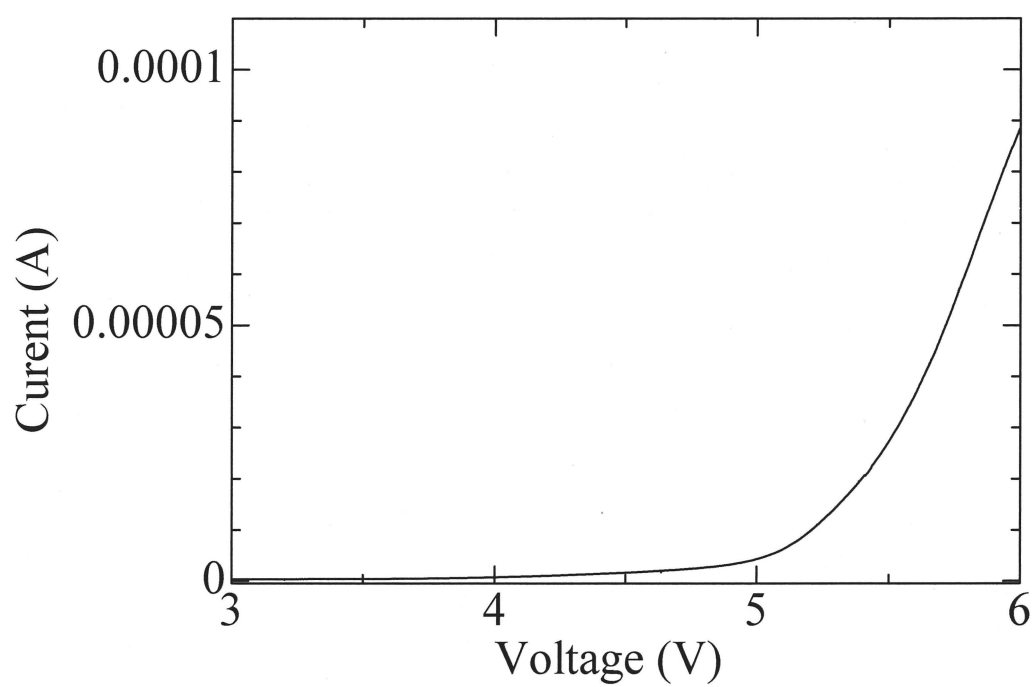


Figure 50 Cyclic Voltammogram of 9/LiN(SO₂CF₃)₂ ([Li]/[Repeating units] = 2/1) Electrolyte

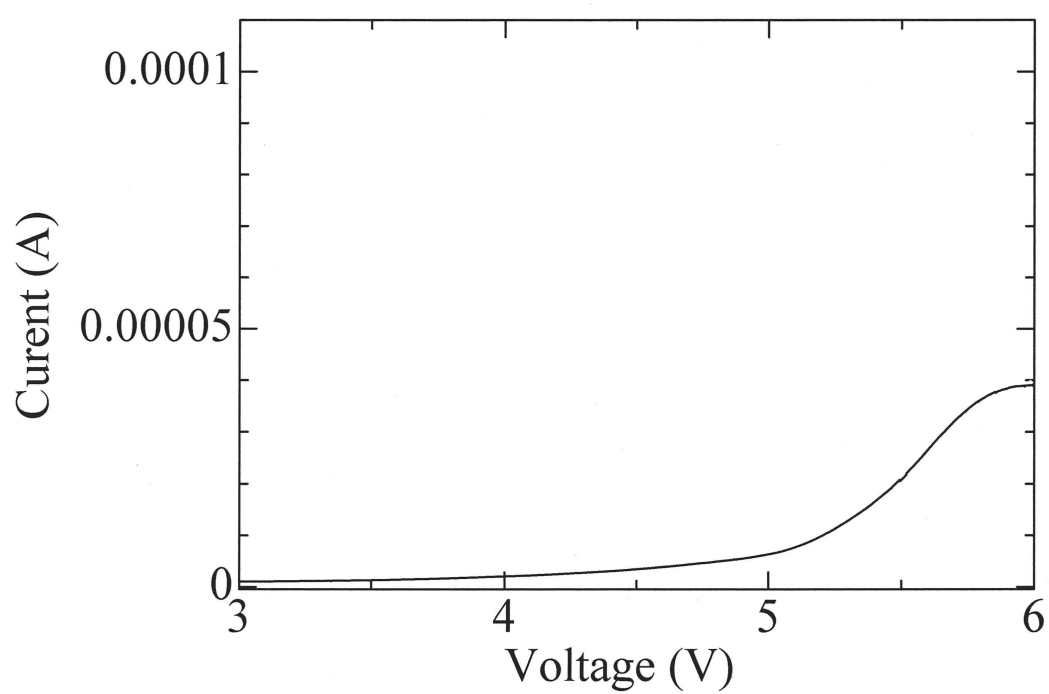


Figure 51 Cyclic Voltammogram of 9/LiN(SO₂CF₃)₂ ([Li]/[Repeating units] = 1/1) Electrolyte

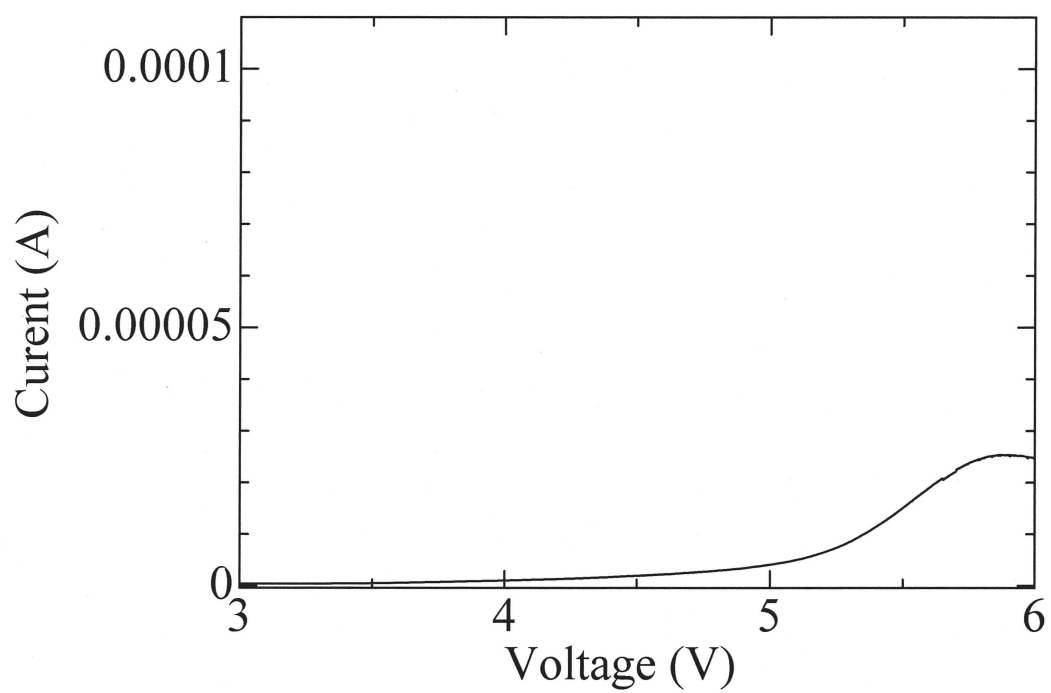


Figure 52 Cyclic Voltamogram of 9/LiN(SO₂CF₃)₂ ([Li]/[Repeating units] = 1/2) Electrolyte

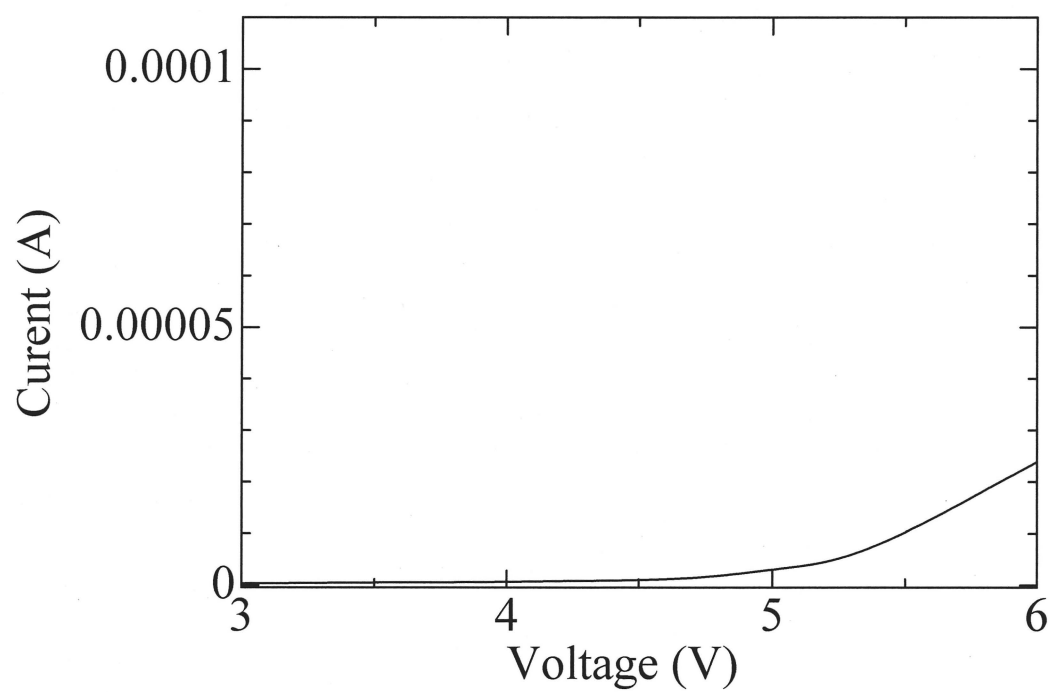


Figure 53 Cyclic Voltamogram of 9/LiN(SO₂CF₃)₂ ([Li]/[Repeating units] = 1/3) Electrolyte

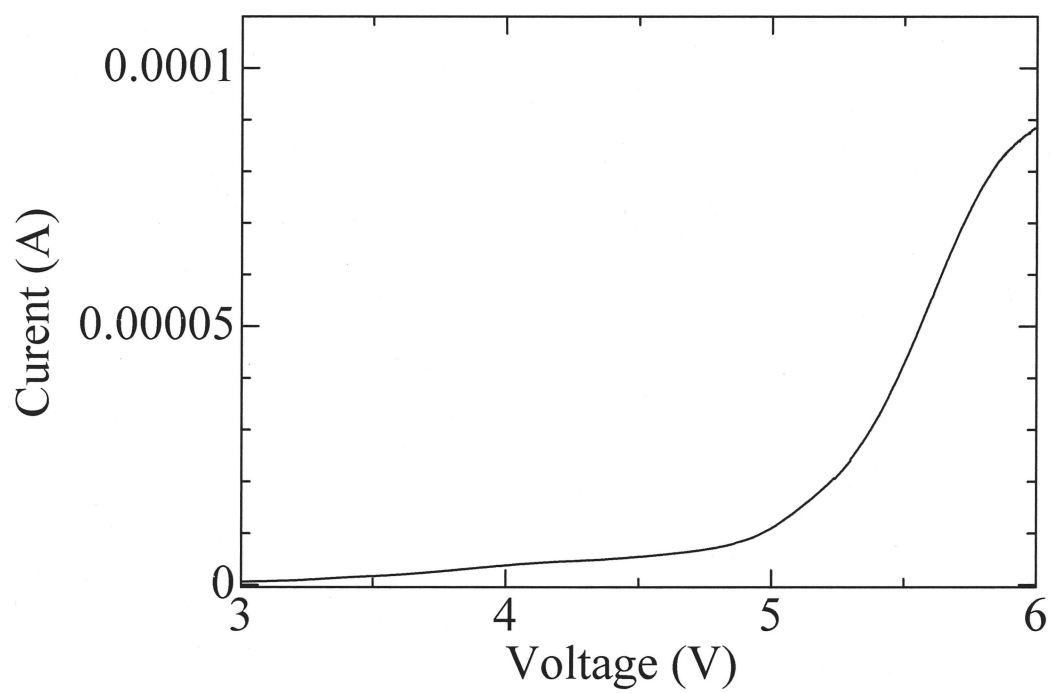


Figure 54 Cyclic Voltamogram of 13/LiN(SO₂CF₃)₂ ([Li]/[Repeating units] = 2/1) Electrolyte

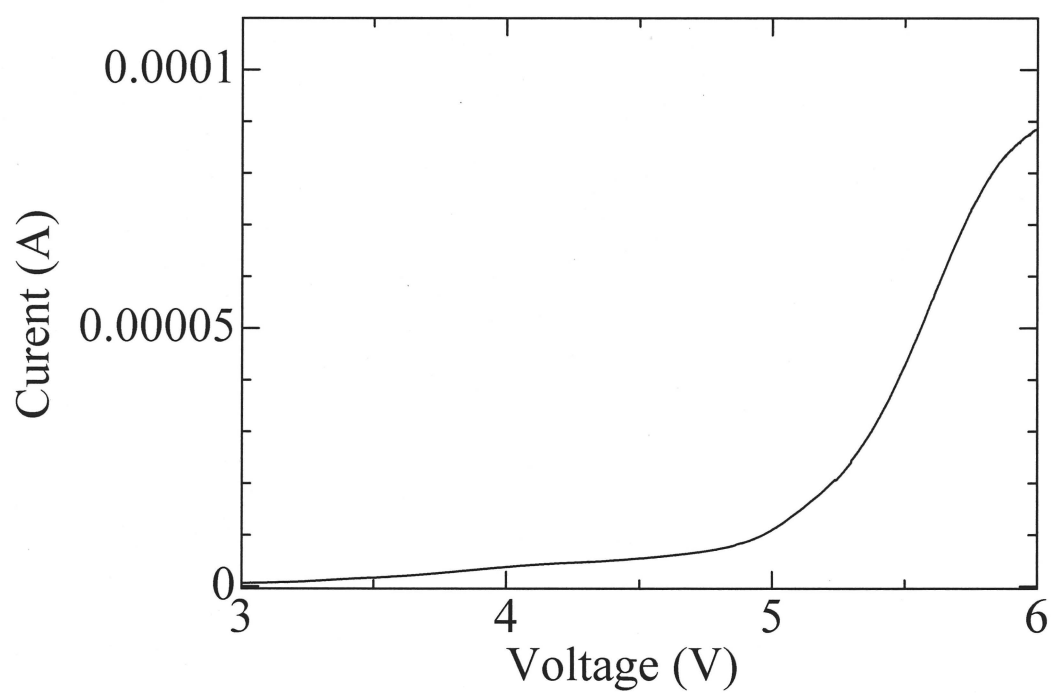


Figure 55 Cyclic Voltamogram of 13/LiN(SO₂CF₃)₂ ([Li]/[Repeating units] = 1/1) Electrolyte

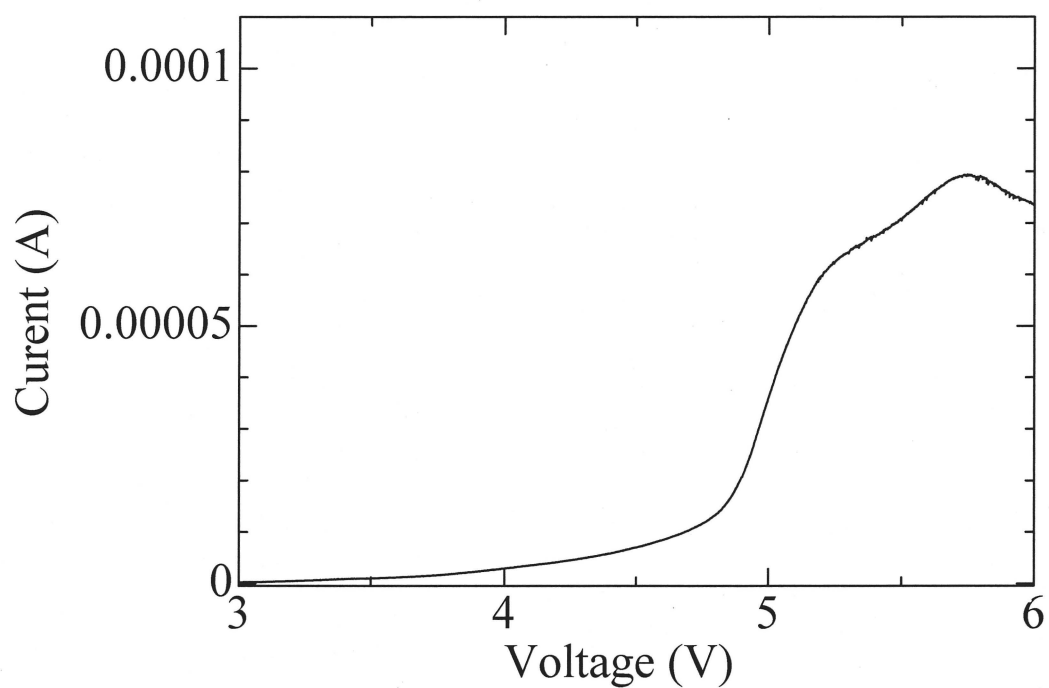


Figure 56 Cyclic Voltammogram of 13/LiN(SO₂CF₃)₂ ([Li]/[Repeating units] = 1/2) Electrolyte

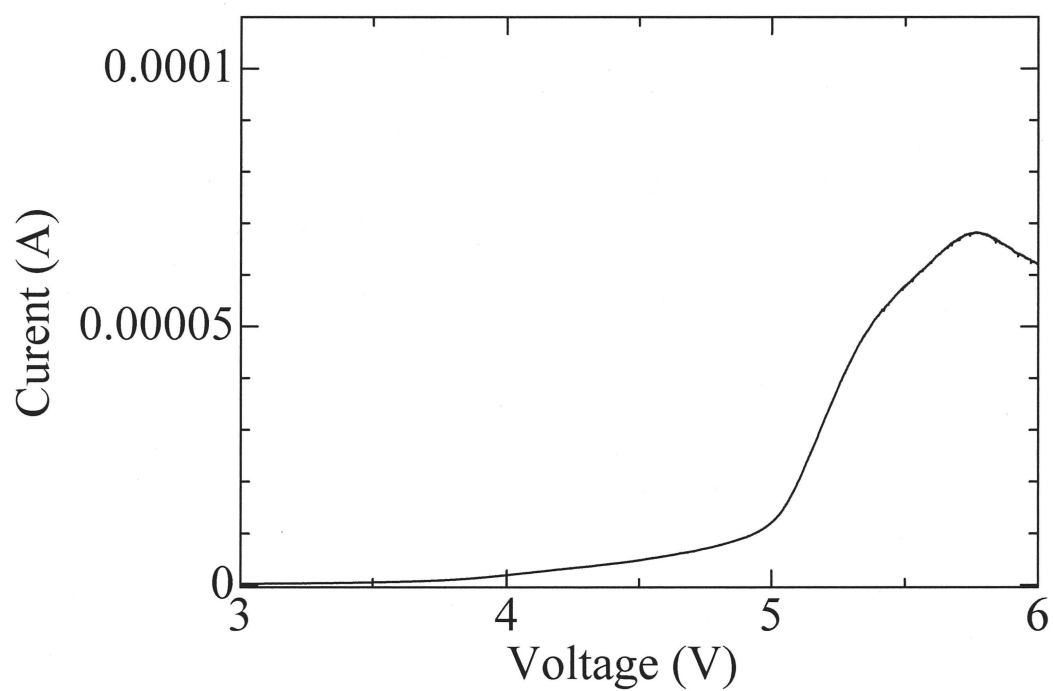


Figure 57 Cyclic Voltammogram of 13/LiN(SO₂CF₃)₂ ([Li]/[Repeating units] = 1/3) Electrolyte

第四章 総括

広い温度範囲で高いイオン導電率を示す高分子固体電解質の開発を目的に、ポリ(2,4-ジアミン 6-イソプロペニルトリアジン)の側鎖アミノ基にエチレンオキシド鎖(EO鎖)を導入し、さらに繰り返し鎖長が2また3のEO鎖($x=2, 3$)を4つ導入したポリマー、**9**および**13**を合成し、リチウム塩として $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ を添加した高分子固体電解質のイオン導電性、熱的特性などの電解質材料としての特性を調査した。

9 / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系電解質は、Li 塩濃度 ($[\text{Li}]/[\text{Repeating units}] = 1/2$) の電解質が全温度範囲において最も高いイオン導電率を示した。**13** / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系電解質は、リチウム塩の添加量の低下に伴い、イオン導電率は高くなる傾向を示し、 $[\text{Li}]/[\text{Repeating unit}] = 1/3$ の電解質が、全温度範囲において最も高い導電率を示した。また、同じリチウム塩の濃度 ($[\text{Li}]/[\text{O}] = 1/24$) で比較すると**9**系電解質よりも、**13**系電解質の方が高いイオン導電率を示した。

ガラス転移点 (T_g) はリチウム塩の添加量の増加に伴い高くなる傾向を示した。EO 鎖長の異なる**9**, **13**を用いた電解質を比較すると、EO 鎖長が長い**13**の方が、 T_g が低くなることが分かった。

Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) 式による解析の結果から、**9** / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系電解質の A 値は、リチウム塩濃度の増加に伴い高くなる傾向を示し、 $[\text{Li}] / [\text{Repeating units}] = 1/1$ で最大となった。一方、B 値は $[\text{Li}] / [\text{Repeating units}] = 1/1$ の場合に最大値を示し、 $[\text{Li}] / [\text{Repeating units}] = 1/2$ の場合に最小値を示した。**13** / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系電解質の A 値は、**9** / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系電解質と同様にリチウム塩濃度の増加に伴い高くなり、最もリチウム塩濃度の高い $[\text{Li}] / [\text{Repeating units}] = 2/1$ で最大となった。一方、B 値は $[\text{Li}] / [\text{Repeating units}] = 2/1$ と $1/3$ の場合に最小値を示し、**9** / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系電解質と比較すると、いずれのリチウム塩濃度の場合にも 300 ~ 400 K 低い値を示した。

また、いずれの電解質の VTF プロットも比較的良い直線関係を示したことから、ポリマー鎖の T_g に依存したカップリング系のイオン伝導であることが示唆され、今回調製した電解質中では、主にEO鎖のセグメント運動によるイオン輸送が起きていることが示唆されたが、**9** / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系電解質の $[\text{Li}] / [\text{Repeating units}] = 1/3$ の場合、および**13** / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系電解質の $[\text{Li}] / [\text{Repeating units}] = 1/1, 1/2$ の場合には、低温領域において明らかに直線からのずれが見られ、これらの電解質においては、わずかながらポリマー側鎖のトリアジン環の回転運動によるイオン輸送も寄与していると分かった。

TGA 測定結果から、**9**, **13** どちらを用いた電解質も分解温度に対するリチウム塩濃度の影響は小さく、**9** 系電解質では約 300 °C、**13** 系電解質では 317 °C 前後の比較的高い分解温度を示した。すべての電解質において、比較的高い分解温度を示したことから、これらの電解質は、十分な熱的安定性を持つことがわかった。

サイクリックボルタンメトリー (CV) の測定の結果から、いずれのポリマーを用いた電解質も約 4.2V に分解電圧を持つことが分かった。つまり、用いたリチウム塩の濃度の違いが、電解質の電気化学的安定性に与える影響は小さいことが分かった。電解質として使用する場合 4.2 V 程度までの使用が可能であり、一般のリチウムイオン二次電池の電圧が 3.6 V であることから、いずれの電解質も比較的高い電気化学的安定性を持つことが明らかとなった。

参考文献

- 1) K. Takagi, M. Muramatsu, H. Kunisada, and Y. Yuki, "Synthesis of Triazine-Based Solid Polymer Electrolyte Bearing Oligo(ethylene oxide) Chain", *Kobunshi Ronbunshu*, pp. 208-213, (2005).
- 2) 佐野 弘毅 平成 19 年度 三重大学卒業論文「ポリエーテル型高分岐ポリマーの合成と固体電解質材料への応用」
- 3) 本間 匠 平成 20 年度 三重大学卒業論文「種々のリチウムイミド塩を用いた高分子固体電解質の特性」
- 4) 北村 充 平成 21 年度 三重大学修士論文「全固体ポリマーリチウム二次電池用の架橋型固体電解質の開発」
- 5) 本間 匠 平成 22 年度 三重大学修士論文「多分岐高分子を基本とした架橋型高分子固体電解質の電池材料特性」
- 6) 田村 英雄 「次世代型リチウム二次電池」 エヌティーエス

謝辞

本研究を行うにあたり、多大なるご指導をいただいた伊藤敬人 教授、久保雅敬 教授、宇野貴浩 助教、田村雅史 技官に心から感謝致します。特に、直接ご指導いただきました宇野貴浩 助教には、常に適切なご助言と実験の手解きを頂き、誠にありがとうございました。

また、3 年間、研究室の皆様には大変お世話になりました。深く感謝しております。皆様のおかげで楽しい研究室生活を送ることができました。

平成 23 年度 2 月 8 日

DINH THANH TUNG