

エーテル系及びカーボネート系ポリマーを用いた ポリマー電解質に関する研究

平成 23 年度

三重大学大学院工学研究科

博士後期課程材料科学専攻

松本 雅史

目次

第一章 序論	8-24
<1-1> 電池の歴史と原理	9
<1-2> 電池の種類	12
<1-3> リチウムイオン二次電池	15
<1-3-1> 有機電解液	15
<1-3-2> 固体電解質	17
<1-3-3> イオン液体	21
<1-4> 参考文献	22
第二章 EO/PO 共重合体/ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系電解質の特性	25-47
<2-1> 緒言	26
<2-2> 実験	27

＜2-2-1＞	使用した溶媒及び試薬	27
＜2-2-2＞	電解質フィルムの作製手順	27
＜2-2-3＞	イオン導電率測定用のサンプル調製手順	28
＜2-2-4＞	イオン導電率測定	28
＜2-2-5＞	示差走査熱量測定 (DSC)	29
＜2-2-6＞	熱重量分析 (TGA)	30
＜2-2-7＞	サイクリックボルタンメトリー (CV) の測定	30
＜2-2-8＞	リチウムイオン輸率測定	31
＜2-2-9＞	使用した装置	32
＜2-3＞	結果と考察	34
＜2-3-1＞	電解質の調製	34
＜2-3-2＞	イオン導電率測定	35
＜2-3-2-1＞	poly(EO- <i>ran</i> -PO)を基本としたポリマー電解質のイオン導電率	35

<2-3-2-2> PO 含量がイオン導電率に与える影響	37
<2-3-2-3> トリブロックコポリマーを基本としたポリマー電解質のイオン導電率	38
<2-3-2-4> ポリマー構造の違いがイオン導電率に与える影響	39
<2-3-3> 熱分析	40
<2-3-3-1> DSC 測定	41
<2-3-3-2> TGA 測定	42
<2-3-4> サイクリックボルタンメトリー (CV) の測定	43
<2-3-5> Li イオン輸率 (T_+) の測定	44
<2-4> 結論	45
<2-4> 参考文献	46
第三章 カーボネート系電解質の特性	48-72
<3-1> 緒言	49

<3-2> 実験	50
<3-2-1> 使用した溶媒及び試薬	51
<3-2-2> ポリカーボネートの合成	51
<3-2-3> 電解質フィルムの作製手順	56
<3-2-4> イオン導電率測定用のサンプル調製手順	57
<3-2-5> イオン導電率測定	57
<3-2-6> 示差走査熱量測定 (DSC)	58
<3-2-7> 熱重量分析 (TGA)	58
<3-2-8> サイクリックボルタンメトリー (CV) の測定	59
<3-2-9> リチウムイオン輸率測定	59
<3-2-10> 使用した装置	60
<3-3> 結果と考察	62
<3-3-1> ヒドロキノン誘導体ポリカーボネートの合成	62

＜3-3-2＞	電解質の調製	62
＜3-3-3＞	イオン導電率測定	63
＜3-3-3-1＞	ポリカーボネートを基本としたポリマー電解質のイオン導電率	63
＜3-3-2-2＞	側鎖の長さがイオン導電率に与える影響	65
＜3-3-4＞	熱分析	65
＜3-3-4-1＞	DSC 測定	66
＜3-3-4-2＞	TGA 測定	66
＜3-3-5＞	Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) 式による解析	67
＜3-3-6＞	サイクリックボルタンメトリー (CV) の測定	68
＜3-3-7＞	Li イオン輸率 (T_+) の測定	69
＜3-4＞	結論	70
＜2-4＞	参考文献	70

第4章 総括	73
投稿論文・学会発表リスト	75
謝辞	77

第一章 序論

<1-1> 電池の歴史と原理 [1]

・電気の歴史

1879 年、エジソンは白熱電球という偉大な発明によって世界を目映る灯かりで照らしました。電球の中を流れる電気の正体が突き止められたのは、それからさらに 20 年後の 1897 年、イギリスの物理学者 J.J.トムソンによってです。

この偉大な発見の後、発電所が各地に建設されるようになり、電力という大きなエネルギーを原動力に科学技術は進歩を続け、暮らしは見違えるほどに便利になっていきました。

・バグダッド電池

世界最古の電池であり、銅がプラス極、鉄がマイナス極と働く仕組みで電圧は約 1.5~2V 程度と推定されています。電解液になにが使われていたのかははっきりしていないが、ブドウ酒や酢が使用されていたのではないかとされている。その後、電池の歴史には大きな空白ができ、再び電池が注目を浴びるのは 18 世紀のガルバーニのカエルの実験と、それに続くボルタ電池になります。

・ボルタ電池

ボルタ電池にはプラス極材料として銅板、マイナス極材料として亜鉛板、電解液として希硫酸を使用。電圧は 1.1V で、電圧の単位 V(ボルト)は、ボルタの名前から付けられています。起電原理は、マイナス極の亜鉛板から亜鉛イオン(Zn^{2+})が希硫酸に溶けだす。次に亜鉛板に残された電子(e^-)が導線を介してプラス極の銅板へ移動する。この亜鉛板から銅板に移動することにより、電気が起こる。電子は銅板表面で電解液中の水素イオン(H^+)と結びついて、水素が発生する。しかし、この発生した水素がプラス極を覆うため、反応が進まなくなる欠点ある。

・ダニエル電池

ダニエル電池はボルタ電池の欠点を補うため、プラス極材料の銅を硫酸銅水溶液に、マイナス極材料の亜鉛を硫酸亜鉛水溶液にそれぞれ浸し、素焼きで仕切られた電池である。素焼きの穴より小さな硫酸イオンは自由に通過し、大きな銅イオンは通過せず、銅板の表面に銅が析出されることにより硫酸銅水溶液中に過剰に残った硫酸イオンが、素焼きの仕切りを通り抜け、硫酸亜鉛水溶液中へ移動する。硫酸亜鉛水溶液中では、亜鉛板から溶けだした亜鉛イオンが水溶液中に増えるが、プラス極から流れてきた硫酸イオンで電氣的に中性に保たれ、その結果、安定した反応を続けることができる。ダニエル電池の欠点は、亜鉛板のイオン化傾向が大きく、硫酸亜鉛水溶液が飽和してそれ以上反応がすすまなくなるため定期的に電解の交換が必要なことである。

・ルクランシェ電池

ダニエル電池の欠点を解決したのが、ルクランシェ電池である。ルクランシェ電池はプラス極材料として二酸化マンガンの粉末と少量の炭素の粉末を多孔質の素焼きつぼに詰め、その中心に炭素棒を差し込みます。マイナス極には亜鉛を使い、つぼとともに塩化アンモニウム水溶液に浸します。ルクランシェ電池はそのプラス極とマイナス極をつないだものです。現在、使っているマンガン電池の初期のものは、材料も化学反応もルクランシェ電池と同じであり、起電力は約 1.5V で現在の乾電池の起電力ともほぼ等しく、乾電池の原型といえるものでした。

・湿電池から乾電池へ

ルクランシェ電池は重くて壊れやすく、液体をいれているため持ち運びが不便であった。古代の電池からルクランシェ電池まですべての電池は湿電池であった。湿電池とは電解液を液体のまま使っている電池のことである。1886 年にカール・ガスナーは電解液をゲル状にした電池を開発した。これが乾電池である（日本でも同時期に屋井先蔵によって乾電池を発明）。乾電池の発明によって電池を逆さにしても横にしても使えるようになったため、機器への応用の幅も広がっていきました。

・二次電池の登場

1859 年、フランス人のガストン・ブランテが鉛蓄電池を発明。ブランテの蓄電池は電解液に希硫酸、プラス極に二酸化鉛、マイナス極に鉛を使用します。放電が進むにつれ、プラス・マイナス両極板ともに硫酸鉛に変化し、起電力も低下していく。電解液も両極で硫酸が消費されるため濃度が低下し、最後は電流を流すことができなくなり放電が停止する。放電した電池に外部から電流を流しこんで充電すると、放電のときと逆の電気化学反応で起電力を回復させながら硫酸の濃度も上昇していき、元に戻る。ブランテが発明した鉛蓄電池は大変完成度が高く、誕生から約 150 年が経過した今でも基本構造は変わっていない。

Table 1. 電池の歴史年表

年	出来事
紀元前 248~226	バグダッド電池の発明
1780	ガルバーニのカエルの実験
1800	ボルタがボルタ電池を発明
1836	ダニエルがダニエル電池を発明
1858	佐久間象山がダニエル電池を試作
1859	ブランテが鉛電池を発明
1868	ルクランシェがルクランシェ電池を発明
1885	屋井先蔵が屋井電池乾電池を発明
1886	ガスナーが乾電池を発明
1895	島津源蔵が日本で初めて鉛蓄電池を製造
1899	ユングナーがニカド電池を発明
1964	松下電器産業がアルカリマンガン乾電池発売
1979	リチウムイオン電池の発明
1990	ニッケル・水素電池の生産開始
1991	リチウムイオン二次電池の生産開始
1998	リチウムイオンポリマー電池の量産化（電解質：ゲル）

<1-2> 電池の種類 [1]

性能や形など多種多様な電池たちを大きく分類すると化学電池、物理電池、生物電池の3種類です。細かく分けると約40種類、さらに細かく分けると約4,000種類にもなる。

○化学電池

化学電池は内部の化学反応によって電気を起こし、その電気エネルギーを取り出す電池の総称で、一次電池、二次電池、燃料電池の3種類に分類される。普段よく目にする乾電池や充電式電池など、ほとんど化学電池に分類される。

① 一次電池

- ・放電のみで充電できない使い切り電池。
- ・充電しなくても使用できるため災害時にも活躍する。
- ・マンガン乾電池やアルカリ乾電池、大電流が必要な機器に適したニッケル系一次電池（オキシライド乾電池）や、精密機器などに使われるボタン電池などがある。

② 二次電池

- ・充放電を繰り返し行うことのできる電池。
- ・使用範囲は非常に幅広く、自動車などに使用されている鉛蓄電池や、情報通信機器やAV機器などの小型の電子機器に使用されているニカド電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池などがある。
- ・大容量化と小型化が進んでおり、本格的なユビキタスネットワーク社会の実現にも重要な役割を担っている。

③ 燃料電池

- ・水の電気分解と逆プロセスで水素と酸素を結合させ、水と電気を発生させる電池。

- ・火力発電などと比較すると、エネルギー効率が高く、大気汚染物質を排出しないので、地球環境への影響も軽減できる。
- ・ガソリンエンジンなどの内燃機関の代替として、また携帯型電子機器向けの電源として期待されている。

○物理電池

物理電池は、物理的なエネルギーを電気エネルギーに変換する装置のことです。電卓や腕時計、個人住宅自家発電用などに使用されている太陽電池、宇宙空間における観測機器や医療用機器などの電源用として開発が進められている原子力電池などがこれにあたる。

太陽光など無限ともいえるエネルギーを利用しているため寿命が長く、公害を出さないなど様々なメリットがあり、代替エネルギーとして注目を集めている。

○生物電池

生物電池は生体触媒（酵素やクロロフィルなど）や微生物を使った生物化学的な変化を利用して電気エネルギーを発生する装置です。生物太陽電池や生物燃料電池などの種類があるが、まだ研究段階のため、今後の展開に期待がかかっています。

その他の電池の種類は Table 2 に示した。

Table 2. 電池の系統図

化学電池	一次電池	ル克蘭シェ電池	マンガン乾電池
		アルカリ電池	アルカリ乾電池 ニッケル系一次電池（オキシライド） アルカリボタン電池 酸化銀電池 過酸化銀電池 水銀電池
			二酸化マンガン・リチウム電池 フッ化黒鉛リチウム電池 酸化銅リチウム電池 二酸化鉄リチウム電池
		有機電解液電池	塩化チオニル・リチウム電池 二酸化硫黄リチウム電池
			空気亜鉛電池 空気湿電池
		空気電池	
		リザーブ電池	注液式電池、海水電池 溶融塩電池
	二次電池	アルカリ電池	密封型ニッケル・カドミウム電池（ニカド） 開放型ニッケル・カドミウム電池 ニッケル水素電池 ニッケル・亜鉛蓄電池 空気亜鉛蓄電池
			鉛蓄電池 小型シール鉛蓄電池
		鉛酸系電池	
		有機電解液電池	リチウムイオン電池 金属リチウム二次電池
		ポリマー電池	リチウムポリマー電池
		電力貯蔵用電池	ナトリウム硫黄電池 レドックスフロー電池 亜鉛臭素、亜鉛塩素電池
			リン酸燃料電池 溶融炭素塩燃料電池 固体電解質燃料電池 高分子固体電解質燃料電池
	燃料電池		
物理電池	太陽電池		シリコン太陽電池 化合物太陽電池
			熱起電力電池 原子力電池
	生物電池		酸素電池 微生物電池

特に近年では、携帯電話やノート型パソコンなどのポータブルデバイスの発達とともに、これまでの二次電池と比較して高エネルギー密度が得られるリチウムイオン二次電池の研究が盛んに行われている。

<1-3> リチウムイオン二次電池

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。つまり、リチウムイオン電池の最大の特徴は高い作動電力にある。そのため、電解質には電位窓の広い有機系電解液が用いられている。電解質は電極の性能を発揮させるだけでなく、安全性、高出入力特性、寿命に大きな影響を与えている。

優れた電解質には

- ・イオン導電性が高い
- ・電気化学的に安定
- ・化学的に安定
- ・熱的に安定
- ・安価
- ・安全
- ・取り扱いやすい

しかし、これらすべてを満たした電解質の作製は難しく、特にリチウム二次電池では電圧が高くなるので、電解質の安定性は大きな課題になっている。

<1-3-1> 有機電解液

現在市販されているリチウムイオン電池では、電解質として有機溶媒にリチウム塩を溶解させた有機電解液を用いている。小型携帯機器電源のための市販のリチウムイオン電池は主に正極にコバルト酸リチウム系正極、負極に黒鉛化炭素材料を用いており、それぞれの電位はリチウム金属基準(Li^+/Li)で充電時には4.2V以上および0.03V以下となるので用いる電解液には幅広い電位窓が要求される。

リチウムイオン電池の電解液はリチウム塩の通り道となる。電池の充電・放電の際に電解液が反応すると、電池の充放電性能を低下させる。したがって、用いる溶媒は電極の酸化還元に対して安定でなければならない。溶媒には支持電解質であるリチウム塩を高濃度で溶解し、かつ塩を解離させ粘度が低いことが要求される。また、電池の作動温度領域は広く、低温でリチウム塩の溶解度が高く、粘度が低いことが必要である。アセトニトリルは誘電率が比較的高い極性溶媒であるが、粘性が低いこともあって、欧米では、非水系電気二重層キャパシタ電解液の溶媒として用いられている。また、黒鉛負極との相性が良いエチレンカーボネートやプロピレンカーボネートの比誘電率が高く、リチウム塩の溶解度や解離度が高くなり、酸化・還元に対する安定性も高いことから用いられている。

○リチウム塩

溶解度を高くして解離しやすいリチウム塩は、リチウムイオンとアニオンの相互作用が小さいことが必要である。リチウムイオンは強いルイス酸であるので大きくて荷電の小さい塩基であるアニオンが望ましく PF_6^- , ClO_4^- , BF_4^- , $\text{N}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2^-$, $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_4\text{SO}_2)_2^-$ がある。市販のリチウムイオン電池では、溶解度、酸化・還元安定性、負極との相性、熱的安定性、安全性、コストなどの点から、 PF_6^- のリチウム塩が支持電解質として用いられている。

このような塩を溶解させると強いルイス酸である Li^+ に強い塩基である溶媒（溶媒分子中の酸素原子など）が溶媒和（配位）して塩を解離させる。溶媒和したリチウムイオンはそのサイズが大きいためカチオン輸率は小さくなる。

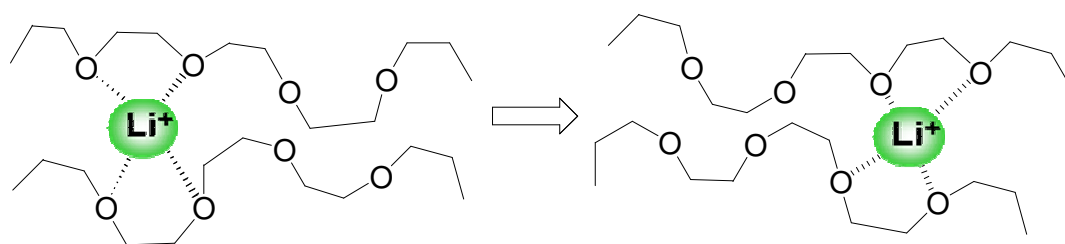
リチウムイオン電池で用いられている電解液のイオン導電率は水溶液と比較すると一桁ほど低く、 10^{-2}S/cm 程度のイオン導電率となる。

<1-3-2> 固体電解質

リチウム二次電池は、高出力、高エネルギー密度といった特徴があり、携帯電話やノートパソコンのような携帯電子機器などの小型用途に限らず、電気自動車などの大型用途に対しても有効である。しかし、現在、小型用途に用いられているリチウム二次電池をそのまま大型化することは安全性や信頼性において大きな不安を抱える。特に<1-3-1>で記した有機電解液の使用は、液漏れ、発火の危険性、充放電に伴う溶媒の分解、成型性の問題などがあり、より安全性に優れた電解質材料が求められている。そこで、電解質に固体のイオン伝導性高分子複合体を用いるリチウムポリマー二次電池が検討されてきた。その利点としては、以下の点があげられる。

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

1975年に、P. V. Wright らによってポリエチレンオキシド (PEO) が固体状態でアルカリ金属塩と錯体を形成し、室温でイオン導電性を示すことが見出された。[3] その後 M. B. Armand らによって PEO のイオン導電性についてさらに検討され [4]、高分子固体電解質を用いた全固体型リチウム二次電池の可能性が示唆されて以来、様々な高分子固体電解質が研究されてきた。[5-8]



Scheme 1. Ion Transport by Segmental Motion

代表的なものとしてポリエーテル系、ポリエステル系、ポリアミン系、ポリスルフィド系などがある。ポリエチレンオキシド（PEO）とリチウム塩からなる高分子固体電解質は、PEO の融点以上の高温では高いイオン導電率を示すが、PEO の中ではエーテル酸素がリチウムイオンに配位し、ポリマーのセグメント運動に伴ってイオン伝導が起こるため、PEO の融点以下では PEO の結晶化により、導電率が大きく低下するという問題点がある。

＜1-3-2-1＞ ポリマー電解質

リチウムイオン電池の安全性を飛躍的に向上させるもっとも有効な手段としてリチウム二次電池の全固体化がある。全固体化を目指して、リチウムイオン導電性を有するポリマー電解質がこれまでに多くの研究がされてきた。ポリマー電解質とはポリエチレンオキシド（PEO）やポリプロピレンオキシド（PPO）に代表されるドナー型の極性基を有する高分子と電解質塩との複合材料である。ポリマー中に溶解したリチウム塩のリチウムイオンに酸素原子などの極性部位が配位して解離させ、イオン導電率を発現する。

リチウム二次電池用ポリマー電解質は

- ①固体電気化学デバイスとなり、漏液の心配がなく、構成材料の腐食もしにくい
 - ②揮発性溶媒を用いないので、発火などの危険性がすくない
- などの長所が期待される。

これまでに報告されているポリマー電解質のイオン導電率の最高値は室温付近で $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ の範囲にあり、有機系電解液のイオン導電率より一桁程度以上低い。したがって、リチウム二次電池にポリマー電解質を用いる場合、電解質の薄膜化による抵抗低減が重要となる。

ポリマー電解質中でイオン導電性を発現するためには、ポリマーが電解質塩を溶解および解離させ、これにより可動イオンを生み出す。さらに、生成した可動イオンを速く移動させる能力が要

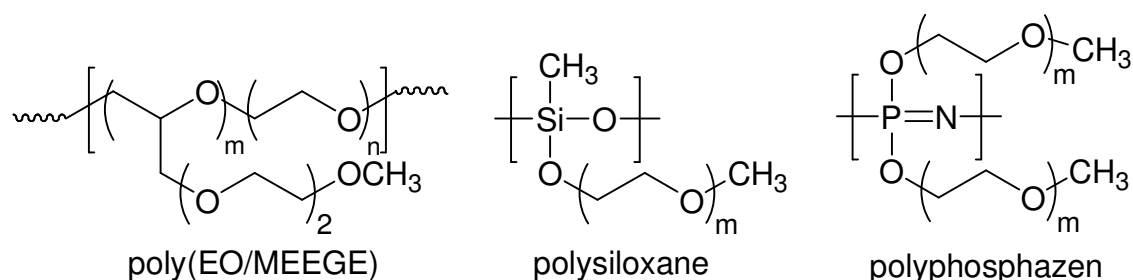
求される。このようなポリマーの特徴は電子供与性基（エーテル基、エステル基など）を高い濃度で含み、ポリマー鎖の柔軟性が高く、低いガラス転移点（ T_g ）をもつことである。

PEO 以外のポリマーについても多くの研究がなされており、そのほとんどが高イオン導電性を得るために結晶化を抑制し、アモルファスのポリマーとすることに焦点が当てられている。そのため、不規則性を導入した直鎖状ポリマー・枝分かれ、あるいは楕形ポリマー・無機骨格を有する楕形ポリマー・ネットワーク構造を有するポリマーなどが検討されてきた。イオン導電性はキャリア密度と移動度の積に比例するものは一般的に比誘電率が小さい。したがって、PEO などのエーテル基を有するポリマー中にリチウム塩を大量に溶解させることは難しい。そのため、イオン導電率の向上をはかるためには、移動度を上げる方向に研究が進んだ。

楕形ポリマーをさらに発展させた、主鎖がポリエーテル構造で、柔軟で短いエーテル鎖を有する 2-(2-メトキシエトキシ)エチルグリシジルエーテル（MEEGE）とエチレンオキシドを共重合させたポリマーは樹枝状側鎖の導入により側鎖のセグメント運動が増し、イオン導電率の向上が期待される。このポリマーを用いたポリマー電解質は室温付近で、 10^{-4}S/cm 、 0°C でも 10^{-5}S/m のイオン導電率を有する。[9] 他のエーテル系電解質の代表的な例を Table 3 に示す。

Table 3. エーテル系固体電解質のイオン導電性（室温）

電解質	イオン導電性（室温）
PEO/LiCF ₃ SO ₃ [10]	$10^{-6}\sim 10^{-7}$ (10^{-3} at 60°C)
PPO/LiCF ₃ SO ₃ [11]	10^{-6} (10^{-5} at 60°C)
Poly(EO/MEEGE) [9]	10^{-4}
ポリシロキサン/LiClO ₄ [12]	10^{-5}
ポリフォスファゼン/AgCF ₃ SO ₃ [13]	10^{-4}



このようにポリマー骨格のセグメント運動（ α 緩和）から側鎖の運動（ β 緩和）を利用し、導電性を向上させることがポリマー電解質の設計指針の一つとなった。

ポリマー電解質のイオン導電性は低温では急激に低下する。これを抑制するための一つの方法が β 緩和の利用である。また、無機フィラーを数 wt%添加させることにより低温での急激なイオン導電性低下を抑制できる。[14]

<1-3-2-2> ポリマーゲル電解質

ポリマー電解質を用いたリチウムイオン電池実用化への課題については、電解質のイオン導電性の向上、電極/ポリマー電解質界面の接合性などがある。これらの問題を解決するためには、ハードルは依然として高く、そのため、ポリマーに電解液を閉じ込めたポリマー電解質の研究開発が行われてきた。現在、リチウムポリマー電池として市販されているものでは、（ドライ）ポリマー電解質ではなく、ポリマーゲル電解質である。ポリマーゲル電解質のリチウムイオン導電性は有機電解液のものに近いが、ポリマーマトリックス中に電解液が存在するため、漏液の問題が飛躍的に改善され電池の安全性が向上する。

ポリマーゲル電解質のホストポリマーとしては種々検討されてきた。ポリビニリデンフルオライド(PVdF) とヘキサフルオロプロピレン(HFP)の共重合体 PVdF-HFP、PEO、多孔性 PVdF などがある。ホストポリマーとしての条件はイオン導電性を高くするために、できるだけ電解液をポリマー中に保持し、柔軟性かつ機械的強度を有することである。ドライポリマー電解質のイオン導電性はポリマーのセグメント運動に依存するのに対し、ポリマーゲル電解質では導電を支える分子運動が電解液の場合と同じである。したがって導電性は電解液のものに近くなる。

<1-3-2-3> 無機固体電解質

無機固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の研究開発が近年着目されている。この全固体電池は有機電解液を用いるリチウムイオン電池よりも飛躍的に安全性が向上するため、自動車用、宇宙用など、安全性が特に重要視される用途で注目をあびている。しかし実用化へのハードルは

ポリマー電解質よりも高く、今後の着実な研究が望まれる。

リチウムイオン導電体の1967年にヨウ化リチウム(LiI)のイオン導電性が報告されて以来さまざまなリチウムイオン導電性固体が見出された。[15] 代表的な例を Table 4 に示す。

Table 4. リチウムイオン導電性固体電解質のイオン導電性（室温）

電解質	イオン導電性（室温）
LiI [15]	10^{-7}
$\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{N}$ [16]	6×10^{-3} (in-plane)
$0.02\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-}0.97(\text{Li}_2\text{S-SiS}_2)$ [17]	7.6×10^{-4}
$\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ [18]	10^{-3} (bulk)
$\text{Li}_{2.9}\text{PO}_3\text{N}_{0.46}$ (LiPON) [19]	3.3×10^{-6}
$[\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}]\text{-AlPO}$ [20]	$>10^{-3}$
$(100\text{-}x) (0.6 \text{Li}_2\text{S} \cdot 0.4\text{SiS}_2) \cdot x\text{Li}_4\text{SiO}_4$ [21]	$>10^{-4}$
$\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ [22]	2.2×10^{-3}

10^{-3} を超える導電性を示すものも見出されたが、結晶化固体であるため、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。

<1-3-3> イオン液体

常温で固体の塩などを融解して液体状態にした物質は熔融塩と一般的に呼ばれる。例えば、KClなどの塩は高い融点をもつが、室温で液体状態の熔融塩（イオン液体と呼ばれる）も知られており、最近注目を集めている。イオン液体は環境負荷の小さいグリーン溶媒としての研究が盛んに行われているが、リチウムイオン電池、燃料電池、電気二重層キャパシタ、色素増感型太陽電池などのエネルギーデバイスへの応用も検討され始めている。これまで、使用されている電解質とは異なり、イオン液体の不揮発性、難燃性によりデバイスの長寿命化、安全性の向上を図ることが可能となる。

これまでエネルギーの研究で用いられているイオン液体は、粘性が低く、作製が容易なことからエチルメチルイミダゾリウム(EMI)カチオンを含むものが主であった。しかし、EMIカチオンをイオン液体の電位窓は低い。

松本らは脂肪族 4 級アンモニウム塩を用いたイオン液体を合成することにより、イオン液体より飛躍的に耐還元性を向上することに成功している。[23] また、リチウムイオン導電性のイオン液体の合成にはイオン液体にリチウム塩を加える必要があったが、藤波らはリチウム塩を液体にすることに成功し、新しいイオン液体を合成した。電位窓も広くリチウム金属にも安定であり、このイオン液体とポリエチレンオキシドと組み合わせたポリマー電解質はイオン導電性もよく、カチオン輸率は 0.7 以上と報告されている。[24]

<1-4> 参考文献

[1] よくわかる最新電池の基本と仕組み 松下電池工業株式会社監修 秀和システム

[2] リチウム二次電池 小久見善八 オーム社

[3] D. B. Fenton, J. M. Parker, P. V. Wright, *Polymer*, 14 (1975) 589

[4] M. B. Armand, "Fast ion transport in solid", Amsterdam, (1979) 131-136

[5] J.R. MacCallum, C.A. Vincent (Eds.), *Polymer Electrolyte Reviews 1 and 2*, Elsevier, London, 1987, 1989

[6] P.G. Bruce (Ed.), *Solid State Electrochemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, (1995) 95

[7] B. Scrosati (Ed.), *Applications of Electroactive Polymers*, Chapman and Hall, London, (1993) 251

- [8] F.M. Gray, Polymer Electrolytes, The Royal Society of Chemistry, London, (1997)
- [9] M. Kono, K. Furuta, S. Mori, M. Watanabe, N. Ogata, Poly. Adv. Tech., 4 (1993) 90
- [10] C.D.Robitaille, D.Fauteux, J.Electonchem.Soc, 133 (1986) 315
- [11] 第4版 実験化学講座 29 巻 丸善株式会社 (1993) p.366
- [12] P.G.Hall, G.R.Davis, J.E.McIntyre, Polymer Commun., 27 (1986) 98
- [13] P.M.Blosky, D.F.Shriver, P.Austin,H.R.Allcok, J.Am.Chem.Soc., 106, (1984) 6854
- [14] F. Croce, GB. Appetecchi, L.Persi, B. Scrosati, Nature, 394 (1998) 456
- [15] Y. F. Yao, J. T. Kummer, J. Inorg. Nucl. Chem., 29 (1967) 2453
- [16] T. Lapp, S. Skaarup, A. Hooper, Solid State Ionics 11 (1983) 97
- [17] K.Takada, N. Aotani, S. Kondo, J.Power Sources 43-44 (1993) 135
- [18] Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, Solid State Comm., 86 (1993) 689
- [19] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, J. Power Source 43-44 (1993) 103

[20] J. Fu, J. Am. Ceram. Soc., 80 (1997) 1901

[21] M. Tatsumisago, H. Morimoto, H. Yamashita, T. Minami, Solid State Ionics, 136-137 (2000) 483

[22] R. Kanno, M. Maruyama, J. Electrochem. Soc., 148 (2001) A742

[23] H. Matsumoto, H. Kageyama, Y. Miyazaki, Chem. Commun., (2002) 1726

[24] T. Fujinami, Y. Buzoujima, J. Power Source, 119-121 (2003) 438

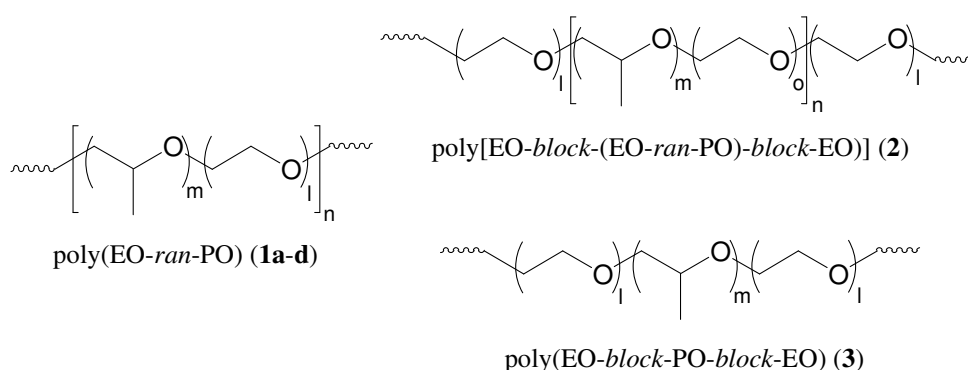
第二章

EO/PO 共重合体/ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系電解質の特性

<2-1> 緒言

ポリエチレンオキシド(PEO)と $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiClO_4 、 LiSO_3CF_3 のような Li 塩からなる固体ポリマー電解質は、高温領域において高いイオン導電性を示すため、全固体ポリマーリチウム二次電池の電解質材料の広く研究されています[1-4]。しかしながら、PEO を基本としたポリマー電解質は室温で十分なイオン導電率を示さない。これはリチウムイオン輸送が PEO 鎖のセグメント運動に大きく関係しており、低温領域では PEO 鎖の結晶化が生じるためである。そのイオン導電率の低下を改善するために、共重合化、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検討されてきている[5-11]。最近の報告では、PEO-PPO-PEO トリブロック共重合体(PPO= ポリプロピレンオキシド) や PEO に少量の低分子 PPO を可塑剤として用いるなど PPO を利用することで、PEO の結晶化を抑制し、イオン導電率が高くなったことが報告されている[12,13]。しかし、イオン導電率、熱的特性、電気化学安定性におけるポリマー構造とコポリマー組成の影響はまだ、系統的には調査されていない。

本研究では、組成の異なる EO/PO ランダム共重合体(**1a-d**)、ABA(B 成分はランダム)型 EO/PO トリブロック共重合体(**2**)、ABA 型 EO/PO トリブロック共重合体(**3**)のような種々の EO/PO 共重合体(Scheme 2)と $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ からなるポリマー電解質を調製し、ポリマーの分子構造や組成比の違いがそれらのイオン導電率、熱的特性、電気化学特性に及ぼす影響について系統的に検討を行った。



Scheme 2. EO/PO共重合体

<2-2> 実験

<2-2-1> 使用した溶媒及び試薬

(1) 以下の材料は精製せず、Dry Box 内で使用した。

- ・ PEO ($M_v=600,000$)
- ・ EO/PO 共重合体(**1a-d**, **2,3**) は 明成化学工業株式会社にて合成されたものを使用した。
(構造を Scheme 2 に、コポリマー組成、分子量、分子量分布を Table 5 に示した。)
- ・ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$
- ・ アセトニトリル (市販、脱水品)

Table 5. EO/PO共重合体のコポリマー組成、分子量、分子量分布

Polymers	Copolymer composition (mol %)		M_w	M_w/M_n
	EO	PO		
1a	94	6	53,000	2.23
1b	85	15	86,000	1.64
1c	68	32	37,000	1.22
1d	61	39	47,000	1.32
2^{a)}	66	34	56,000	1.56
3^{b)}	25	75	36,000	1.49

^{a)} EO/EO-ran-PO/EO = 11/78/11

^{b)} EO/PO/EO = 12.5/75/12.5

<2-2-2> 電解質フィルムの作製手順

1. 減圧乾燥させたポリマー (**1a-d**, **2, 3**) を 20 ml のサンプル瓶へ計り入れた後、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 12 時間攪拌させた。
3. 混合物をテフロンシャーレ (直径 : 5.0 cm, 深さ : 1.0 cm) にキャストイングし、乾燥炉に入れゆっくり減圧し、最大減圧した後、この状態を一晩続けた。
4. 乾燥炉を 90 °C まで徐々に上温し、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。

<2-2-3> イオン導電率測定用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 のポンチまたははさみでくり抜く。
2. UFO 型セルに 5 mm の穴を開けたスペーサーを置き、スペーサーの穴の中に電解質を置き、上からステンレス電極を置き、下図のようにセルを組み立てて、セルの完成。

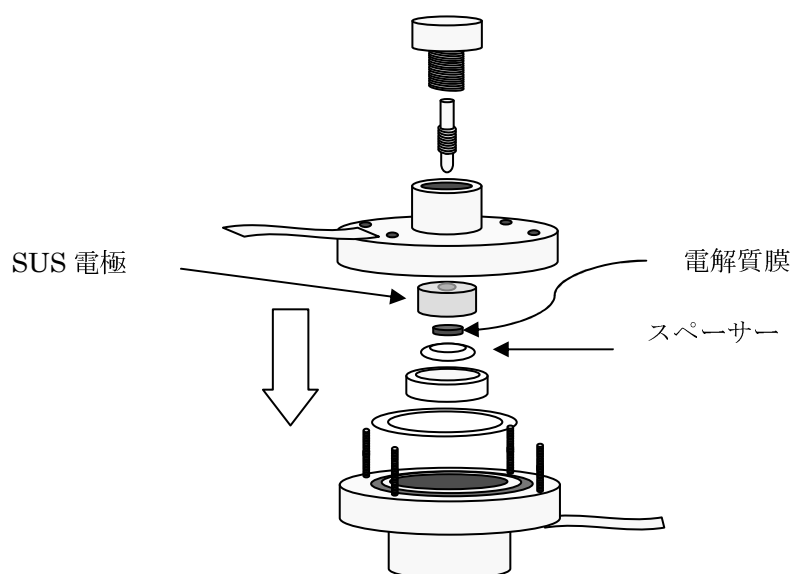


Fig. 1. UFO 型セルの構造

<2-2-4> イオン導電率測定

作製したセルを複素交流インピーダンス測定装置に銅線を用いて接続し、その抵抗値を測定した。測定はセルを 80 °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、80 °C から -20 °C まで 10 °C ずつ温度を下げ、各温度で 40 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として用い、イオン導電率を求めた。

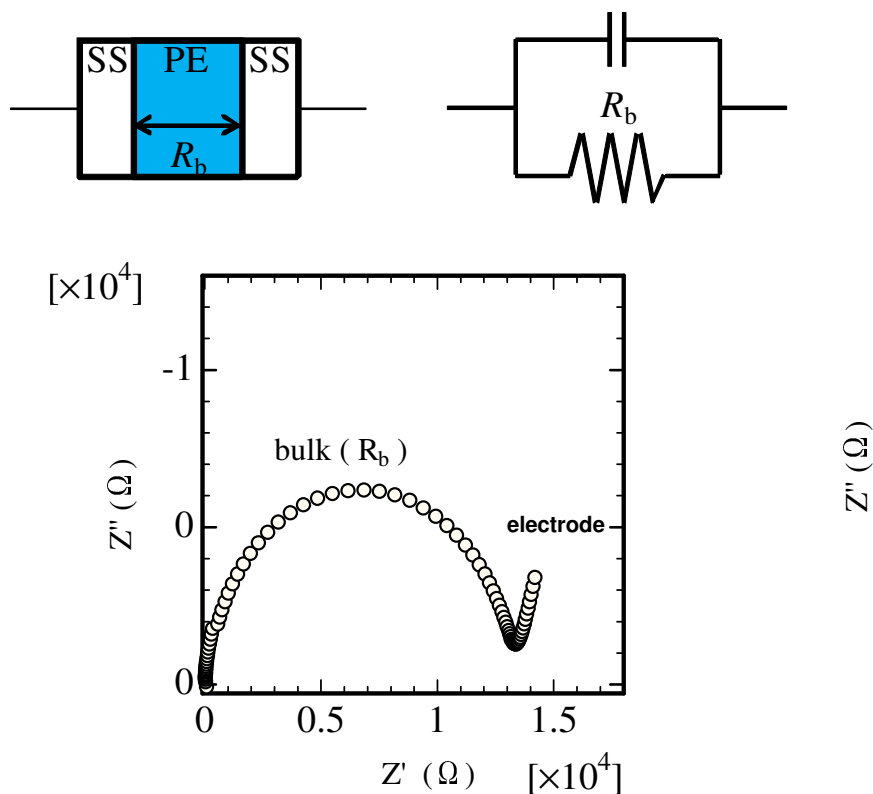


Fig. 2. Cole-Cole プロット

<2-2-5> 示差走査熱量測定 (DSC)

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

本研究においては、高分子固体電解質のガラス転移温度 (T_g)、融点 (T_m) を調査するため重量 (約 10 mg を目安) を測定したのち、アルミ製の試料ホルダー (アルミパン) につめてアルミの蓋をして測定に用いた。測定温度は-100 ~ 150°C (一部 200°C) の範囲で測定し T_g , T_m を決定した。スキャン速度は、昇温、降温ともに 10 °C / min、窒素気流下で測定した。

<2-2-6> 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高分子固体電解質により作製し、TGA 測定を行った。試料ホルダーにはアルミパンを使用し、重量を測定した試料 (約 10 mg) をアルミパンに入れた。昇温速度 10 °C / min で室温 (30 °C) から 500 °C まで窒素気流下で測定した。

<2-2-7> 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と考えられている。

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、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より高分子固体電解質の分解電圧を求めた。



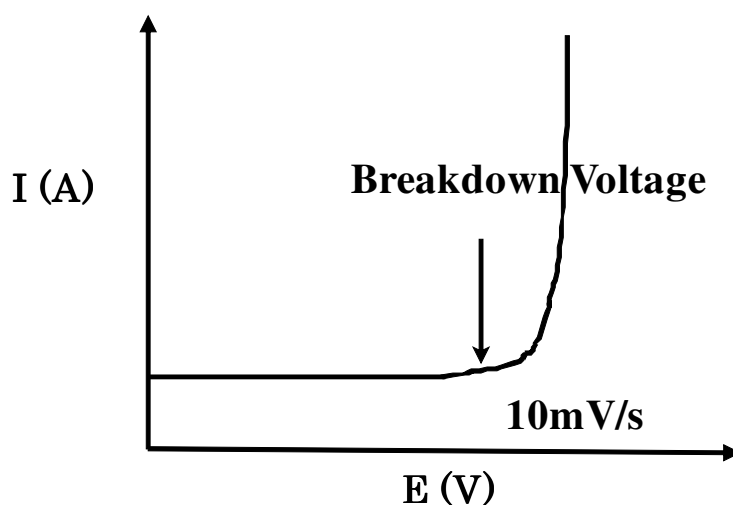


Fig. 3. Cyclic Voltammogram

<2-2-8> リチウムイオン輸率測定

伝導に関するキャリアーが1種類以上存在する場合、ある特定のキャリアーによる導電率の全導電率に対する比を輸率という。特にそのキャリアーが特定のイオンの場合、そのイオンのイオン輸率という。本研究では、直流分極測定と複素インピーダンス測定の併用によってイオン輸率を求めた。その方法として、いま M^+ および X^- が移動する可能性を持つイオン導電体 (M^+X^-) において、 $M/M^+X^-/M$ 型の対称セルを考える。まずこのセルの複素インピーダンスを測定した後、10 mV 以下の直流分極電圧 ΔV を加え、セルを流れる電流の経時変化を測定する。 M 電極は M^+ イオンに対してノンブロッキングであるが、 X^- に対してはブロッキングであるため、セルを流れる電流は初期値 I^0 から経時的に減少し、定常電流 I^s に達する。このときのセル中の電流は、カチオンのみによって運ばれていることになる。ここでカチオン輸率 (T_+) は、

$$T_+ = I^s (\Delta V - I^0 R_i^0) / I^0 (\Delta V - I^s R_i^s)$$

で与えられる。 R_i^0, R_i^s は、それぞれ初期と定常状態の M/M^+ の電解質と電極の界面抵抗であり、複素インピーダンス測定から求められる。 I^0, I^s を直流分極測定から求めることにより、カチオン

輸率を算出することができる[14, 15]。

本研究では、UFO 型セルを用いて、Li / 電解質 / Li の対称セルを組み、80 °Cでのリチウムイオン輸率を測定した。セルは、まず 80 °Cの恒温槽の3時間おき、その後複素インピーダンス測定を行い、直流分極測定を行った。そして、得られた抵抗値と電流値からリチウムイオン輸率を算出した。

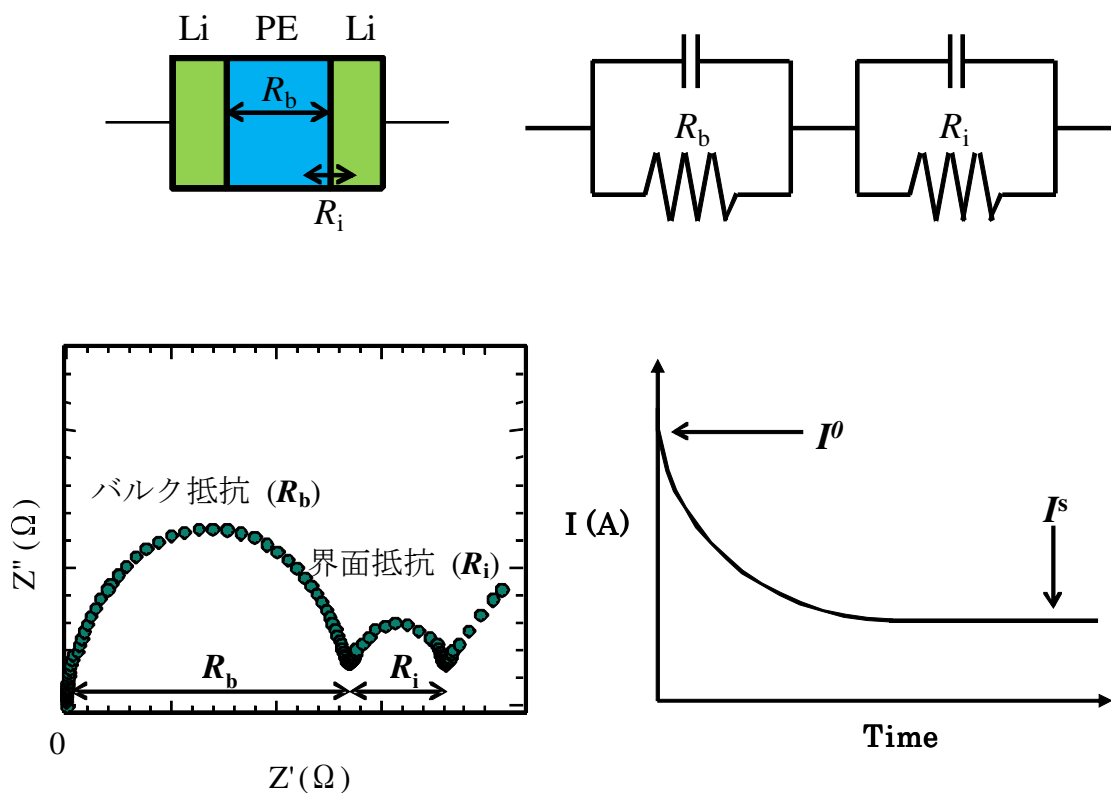


Fig. 4 直流分極測定と複素インピーダンス測定

<2-2-9> 使用した装置

(1) イオン導電率測定

Solartron 1287 Potentiostat / Galvanostat

Solartron 1260 Impedance / Gain-Phase Analyzer

(2) DSC 測定

SII EXSTAR 6000 示差走査熱量計 DSC 6220

(3) TGA 測定

SII EXSTAR 6000 熱分析装置 TG / DTA 6200

(4) 乾燥炉付グローブボックス装置

美和製作所 DBO-1.5-T2000 + MM2-15s-CH 型

アルゴン雰囲気下、水分 -70 ℃以下に制御

<2-3> 結果と考察

<2-3-1> 電解質の調製

EO/PO 共重合体 (**1a-d**, **2**, **3**) にリチウム塩 $[\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ (LiTFSI) を $[\text{Li}]/[\text{O}] = 1/8, 1/12, 1/16, 1/20$ となるように添加して高分子固体電解質を調製した。また、比較対照として PEO/ LiTFSI も調製した。それらの調製条件を Table 6 に示す。

Table 6. polymer / $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ポリマー電解質の調製

Run	Polymer (EO/PO)	mg	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ mg (mmol)	$[\text{Li}]/[\text{O}]$	Form
1	1a (94/6)	999.8	799.3 (2.78)	1/8	Film
2		999.9	532.9 (1.86)	1/12	
3		999.7	399.6 (1.39)	1/16	
4		999.7	319.7 (1.11)	1/20	
5	1b (85/15)	1000.0	778.5 (2.71)	1/8	Film
6		1000.0	519.0 (1.81)	1/12	
7		1000.0	389.3 (1.36)	1/16	
8		1000.0	311.4 (1.08)	1/20	
9	1c (68/32)	944.8	698.6 (2.43)	1/8	viscous oil
10		1015.7	500.6 (1.74)	1/12	
11		1036.8	383.3 (1.34)	1/16	
12		1040.3	307.7 (1.07)	1/20	
13	1d (61/39)	1229.2	892.1 (3.11)	1/8	viscous oil
14		1164.6	563.5 (1.96)	1/12	
15		1545.2	560.7 (1.95)	1/16	
16		1156.5	335.7 (1.17)	1/20	
17	2 (66/34)	985.8	712.4 (2.48)	1/8.1	viscous oil
18		1013.5	488.3 (1.70)	1/12.2	
19		966.4	349.2 (1.22)	1/16.3	
20		968.3	279.9 (0.97)	1/20.4	
21	3 (25/75)	1093.2	718.9 (2.50)	1/8	viscous oil
22		969.1	424.9 (1.48)	1/12	
23		1144.7	376.4 (1.31)	1/16	
24		1020.8	268.5 (0.94)	1/20	
25	PEO (100/0)	1000.0	814.7 (2.83)	1/8	Film
26		1000.0	543.2 (1.89)	1/12	
27		1000.0	407.4 (1.42)	1/16	
28		1000.0	325.9 (1.14)	1/20	

<2-3-2> イオン導電率測定

<2-3-2-1> poly(EO-ran-PO)を基本としたポリマー電解質のイオン導電率

組成の異なる poly(EO-ran-PO)を基本としたポリマー電解質の種々の Li 塩濃度 ($[Li]/[O]=1/8, 1/12, 1/16, 1/20$)におけるイオン導電率の $80^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ の範囲での温度依存性を Fig. 5a-d に示した。

また、比較のため同条件で測定した PEO を基本とした電解質のイオン導電率の温度依存性を Fig.5e に示した。

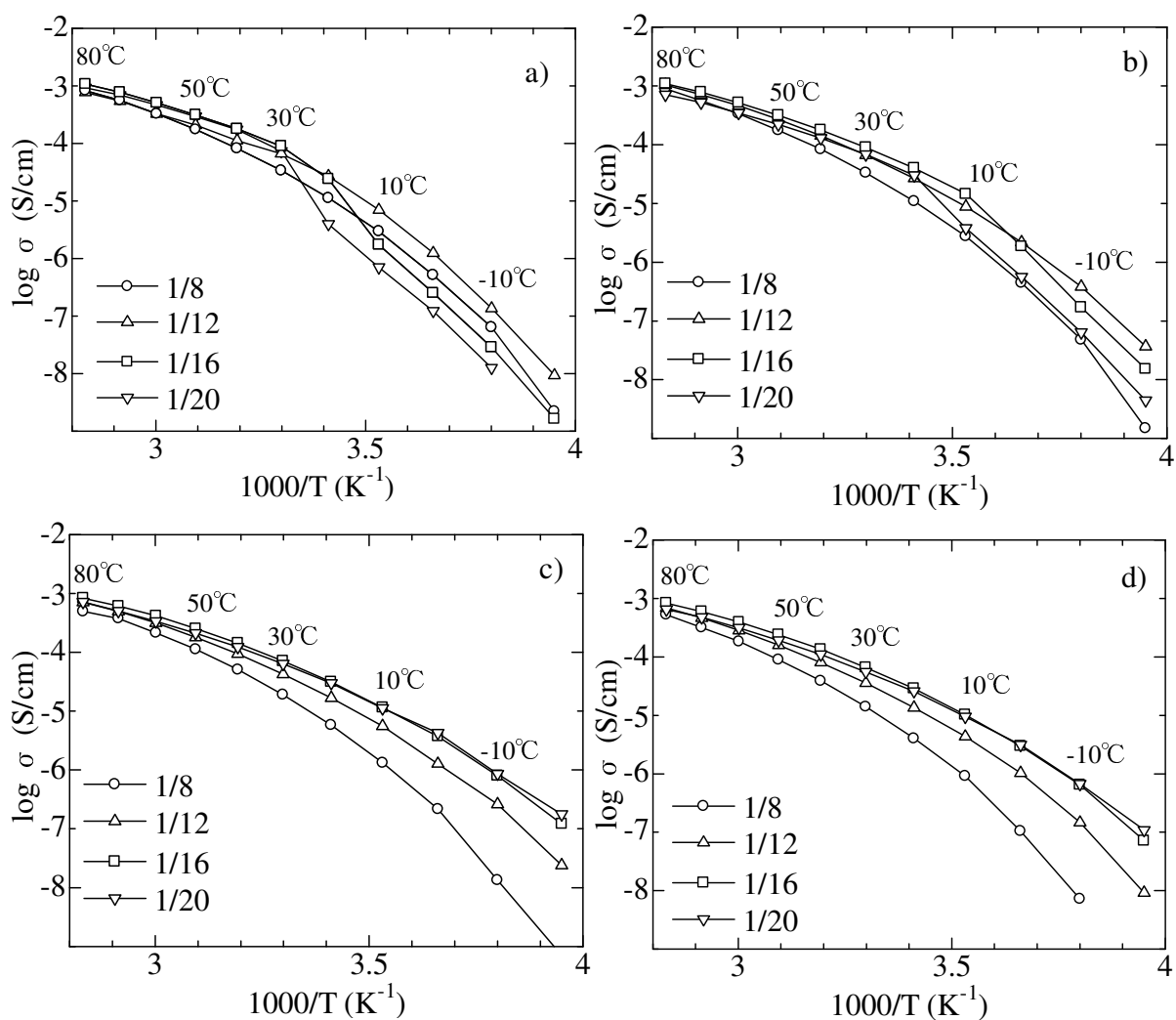


Fig. 5 poly(EO-ran-PO) (**1a-d**)/LiTFSI 電解質の 4 つの塩濃度 ($[Li]/[O]=1/8 \sim 1/20$) におけるイオン導電率の温度依存性: a) **1a** (EO/PO = 94/6), b) **1b** (85/15), c) **1c** (68/32), **1d** (61/39) 電解質

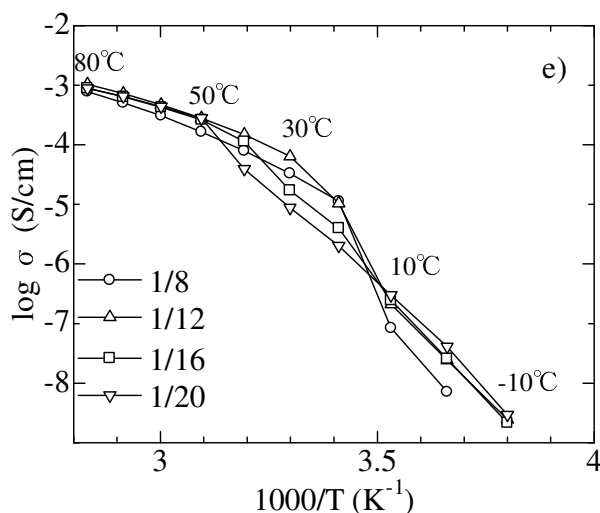


Fig. 5e. PEO/LiTFSI 電解質の 4 つの塩濃度 ($[\text{Li}]/[\text{O}]=1/8\sim 1/20$) におけるイオン導電率の温度依存性

4 種類の poly(EO-*ran*-PO)/LiTFSI 系ポリマー電解質において PO 含量の低い **1a** (EO/PO=94/6) と **1b** (EO/PO=85/15) では塩濃度が低い 1/16, 1/20 では 30℃以下において PEO/LiTFSI 系ポリマー電解質 (Fig.5e) で観察されたと同様に EO 成分の結晶化によるイオン導電率の低下が観察された。 (Fig.5a, 5b) このことは後で示される熱分析で T_m が観察されたことから支持される。 (Table 2) 一方、1/8, 1/12 と Li 塩濃度が高い場合には EO 成分の結晶化によるイオン導電率の低下は認められない。これは LiTFSI の可塑化効果のためだと考えられる [16]。しかし、1/12 から 1/8 とさらに塩濃度が増加するとイオン導電率の低下が観察される。これは、リチウム塩濃度が増加するほど、イオンキャリアーの濃度は増加するものの、エチレンオキシド鎖のエーテル酸素とリチウムカチオン間の擬似架橋によるポリマー鎖のモビリティの低下により導電率は低くなったと考えられる。このことはガラス転移温度 (T_g) が増加していることから支持される。 (Table 2)

PO 含量の高い **1c** (EO/PO=68/32) 電解質または **1d** (EO/PO=61/39) 電解質と LiTFSI からなるポリマー電解質においてはいずれの塩濃度 ($[\text{Li}]/[\text{O}]=1/8, 1/12, 1/16, 1/20$) においても EO 成分の結晶化による 30℃以下におけるイオン導電率の低下は観察されない。 (Fig.5c, 5d) 塩濃度が低い 1/16, 1/20 では低い温度範囲にわたりほぼ同じイオン導電率を示した。そのイオン導電率は $[\text{Li}]/[\text{O}]=1/20, 30^\circ\text{C}$ において **1c** 電解質が $6.34 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 、**1d** 電解質が $5.55 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ を示した。し

かし、塩濃度が 1/12, 1/8 と高くなるに従って低温でのイオン導電率の大きな低下が観察された。

これは **1a, 1b** ポリマー電解質と同様に擬似架橋によるものと考えられる。

<2-3-2-2> PO 含量がイオン導電率に与える影響

PO 含量が異なる poly(EO-ran-PO) (**1a-d**)/LiTFSI 電解質の [Li]/[O]=1/12, 1/20 で 80 ~ -20°C におけるイオン導電率を Fig. 6 に示した。

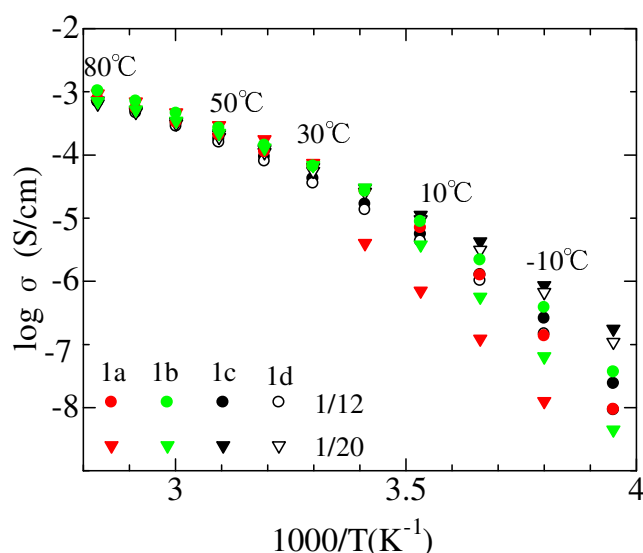


Fig. 6 PO 含量が異なる poly(EO-ran-PO) (**1a-d**)/LiTFSI 電解質の [Li]/[O]=1/12, 1/20 におけるイオン導電率の温度依存性の比較

[Li]/[O]=1/12 の時には PO 含量には大きく影響しなかった。しかしながら、塩濃度が低い [Li]/[O]=1/20 の時には、高温領域において PO 含量による大きな違いはみられなかったが、低温領域では、PO 含量が多い **1c, 1d** 電解質は結晶化におけるイオン導電率の低下はなく、**1c** (PO 32 mol%) ポリマー電解質がもっとも高いイオン導電率を示し、**1d** (PO 39 mol%) ポリマー電解質のイオン導電率は **1c** ポリマー電解質と比べて低下した。その **1c** ポリマー電解質イオン導電率は 0°C で 4.26×10^{-6} S/cm、-20°C で 1.76×10^{-7} S/cm を示した。これは、PO 含量が結晶化抑制に大きく影響するが、リチウムイオンの移動も阻害していることを示唆していると思われる。

<2-3-2-3> トリブロックコポリマーを基本としたポリマー電解質のイオン導電率

EO/PO のトリブロックコポリマーを基本としたポリマー電解質の4種類のLi塩濃度 ($[Li]/[O]=1/8, 1/12, 1/16, 1/20$) におけるイオン導電率の $80^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ の範囲で温度依存性を Fig.7 に示した。

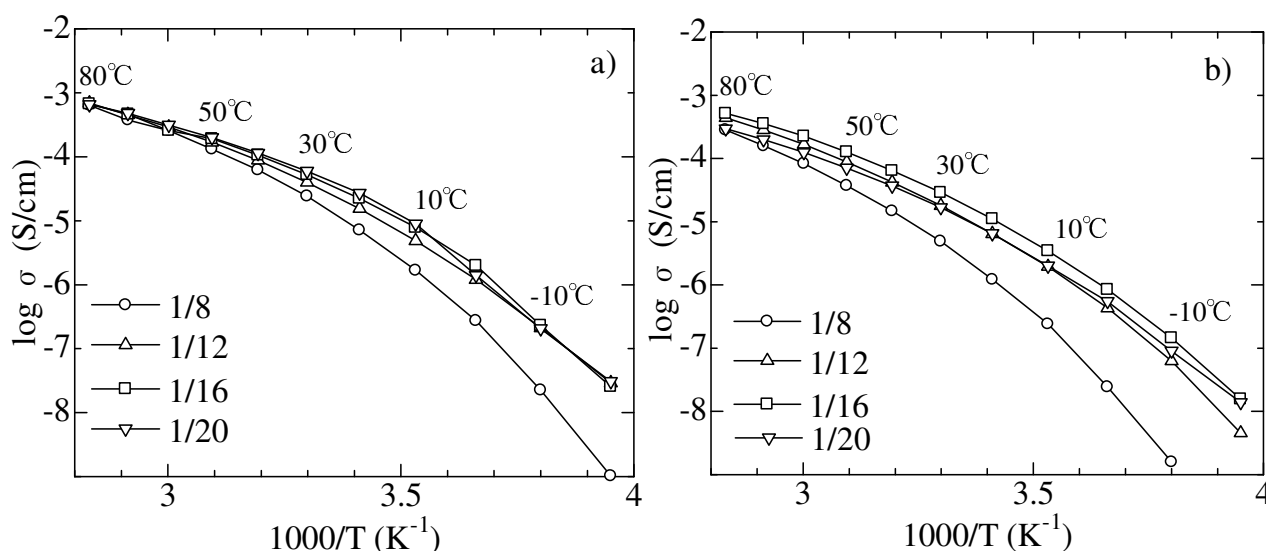


Fig. 7 triblock copolymer / LiTFSI 電解質の $[Li]/[O]=1/8-1/20$ におけるイオン導電率の温度依存性

a) poly[EO-block-(EO-ran-PO)-block-EO] (2), b) poly(EO-block-PO-block-EO) (3)

両ポリマー電解質とも塩濃度が高い場合 ($[Li]/[O]=1/8$) には大きなイオン導電率の低下が観察された。これは、リチウム塩濃度が増加するほど、イオンキャリアの濃度は増加するものの、エチレンオキシド鎖のエーテル酸素とリチウムカチオン間の擬似架橋によるポリマー鎖のモビリティの低下により導電率は低くなったと考えられる。**2** のポリマー電解質に対して $[Li]/[O]=1/20$ と低い塩濃度で低温において若干のイオン導電率の低下が認められ、それ以外はほぼ同じイオン導電率を示した。**2** で観察されたイオン導電率の低下は **2** が **3** より長い EO 成分 (**2**, 重合度 130 と **3**, 重合度 83) を有しており、かつ PO 含量が少ないため EO 成分の結晶化が起きやすいことによると思われる。熱分析での T_m の観察がそれを支持している。(Table 2) これらのことによりトリブロックにおける中央ブロック成分の構造の違い EO/PO ランダムか PO ブロックかはイオン導電率に大きな与えてないように思われる。

<2-3-2-4> ポリマー構造の違いがイオン導電率に与える影響

PO 含量はほぼ同じであるが、ポリマー構造の異なる **1c**(EO/PO=68/32)を基本とするポリマー電解質と ABA (B はランダム) 型 **2** (EO/PO=66/34) を基本とするポリマー電解質のイオン導電率の比較を行った。(Fig. 8)

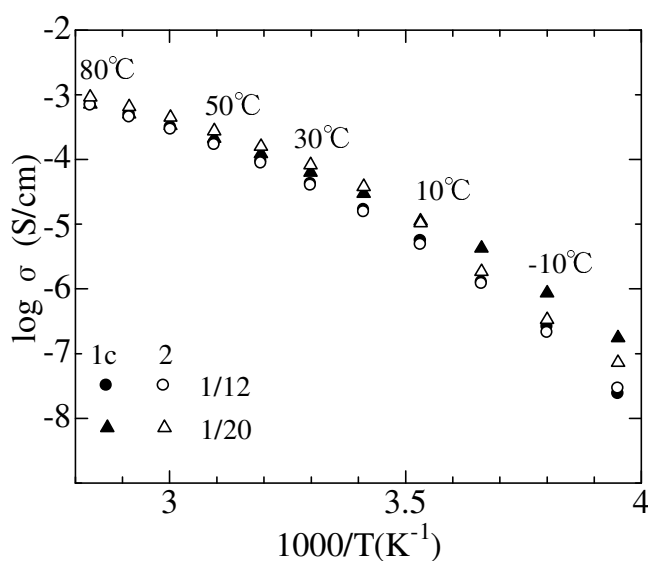


Fig. 8 **1c** / LiTFSI 電解質と **2** / LiTFSI 電解質の $[Li]/[O]=1/12, 1/20$ におけるイオン導電率の温度依存性の比較

$[Li]/[O]=1/12$ では両ポリマー電解質とも広い温度領域にわたり同じイオン導電率を示したが、 $[Li]/[O]=1/20$ では 20°C 以下の低温領域において **1c** のポリマー電解質の方が **2** のポリマー電解質よりも若干であるが、高いイオン導電率を示した。これは **2** の末端 EO 鎖の部分的な結晶化のためだと再確認することができる。構造の違いはイオン導電率に大きな影響は与えないようにみられた。

<2-3-3> 熱分析

EO/PO 共重合体/LiN(SO₂CF₃)₂ 系電解質のガラス転移温度(T_g)、融点(T_m)を調査するために、-100°C ~ 150°C の温度範囲で DSC 測定を行った。また、熱的安定性を調査するため、30°C ~ 500°C の温度範囲で TGA 測定を行い、5%重量損失温度(T_{d5})を求めた。得られた結果を Table 7 に示す。

また、比較のためにポリマーのみの測定結果も合わせて示す。

Table 7. polymer / LiN(SO₂CF₃)₂ ポリマー電解質の T_g 、 T_m 、 T_{d5}

Run	Polymer (EO/PO)	[Li]/[O]	T_g °C	T_m °C	T_{d5} °C
1	1a (94/6)	-	-62	46	367
2		1/8	-31	-	342
3		1/12	-41	-	348
4		1/16	-46	32	353
5		1/20	-37	35	352
6	1b (85/15)	-	-64	47	369
7		1/8	-31	-	349
8		1/12	-43	-	350
9		1/16	-48	-	349
10		1/20	-51	37	347
11	1c (68/32)	-	-70	-1	361
12		1/8	-28	-	347
13		1/12	-40	-	344
14		1/16	-47	-	344
15		1/20	-51	-	344
16	1d (61/39)	-	-68	-15	358
17		1/8	-24	-	350
18		1/12	-38	-	347
19		1/16	-47	-	346
20		1/20	-49	-	346
21	2 (66/34)	-	-69	47	351
22		1/8.1	-29	-	349
23		1/12.2	-41	-	348
24		1/16.3	-47	-	346
25		1/20.4	-51	33	343
26	3 (25/75)	-	-68	47	353
27		1/8	-22	-	343
28		1/12	-39	-	338
29		1/16	-46	-	341
30		1/20	-46	-	344
31	PEO (100/0)	-	-57	66	374
32		1/8	-31	-	391
33		1/12	-41	43	387
34		1/16	-33	52	385
35		1/20	-33	56	385

<2-3-3-1> DSC 測定

ポリマー中の PO 含量の影響を調査するために PO 含量の異なる 4 つのポリマー(**1a-d**)と PEO の DSC 曲線を Fig. 9 に示した。ポリマーの PO 含量が高くなるにつれ、融点(T_m)が下がり、その吸熱量(ΔH)も小さくなっていることがわかる。この結果は、PO ユニットを導入することによって T_m に大きな影響を与えることを示している。

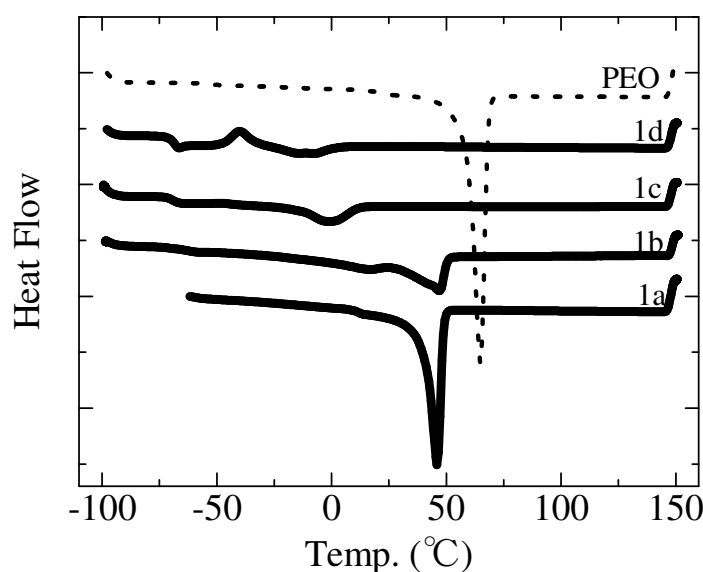


Fig. 9. ポリマー(**1a-d**, PEO)の DSC 曲線

結晶性のポリマーに Li 塩を添加した場合は添加量によって T_m が消失した。例として Fig. 10 に **1a** 電解質の DSC 曲線を示す。このことから LiTFSI の可塑化効果がわかる。PO 含量が低い PEO、**1a**、**1b** は Li 塩添加量によって T_m が観測された。また、末端 EO 成分を有している **2** においても塩濃度が低い時に T_m が観測された。これは、イオン導電率測定における導電率の低下と結果が一致している。(Fig. 3a, 3b, 3e) また、 T_g の値が高い時に低いイオン導電率を示し、 T_g の値が低い時に高いイオン導電率を示した。これも、イオン導電率測定における結果と一致している。PO 含量は T_m , T_g に大きな影響与えることがわかった。

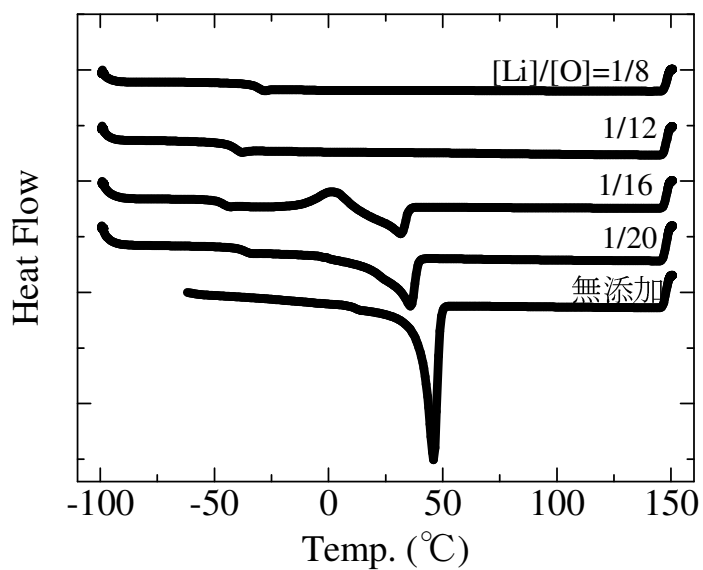


Fig. 10. 1a 電解質の DSC 曲線

<2-3-3-2> TGA 測定

ポリマー自体は PO 含量が高くなると多少減少する傾向はあった。構造の違いによる影響もみられなかった。Li 塩の添加による大きな影響はみられず、 T_{d5} は 340°C 以上の安定な熱安定性を示した。しかしながら、PEO/LiTFSI 電解質よりも約 50°C 低かった。

<2-3-4> サイクリックボルタンメトリー (CV) の測定

80 °Cにおける分解電圧を求めるため、CV 測定を行った。結果を Table 8 に示す。

Table 8. EO/PO ポリマー電解質の分解電圧

run	polymer	[Li]/[O]	Breakdown Voltage (V) at 80°C
1	1a	1/8	4.4
2		1/12	4.4
3		1/16	4.3
4		1/20	4.4
5	1b	1/8	4.4
6		1/12	4.3
7		1/16	4.4
8		1/20	4.5
9	1c	1/8	4.2
10		1/12	4.0
11		1/16	4.1
12		1/20	4.1
13	1d	1/8	4.0
14		1/12	4.0
15		1/16	4.0
16		1/20	4.0
17	2	1/8	4.1
18		1/12	4.0
19		1/16	4.0
20		1/20	4.0
21	3	1/8	4.0
22		1/12	4.0
23		1/16	4.0
24		1/20	4.0
25	PEO	1/8	4.5
26		1/12	4.5
27		1/16	4.4
28		1/20	4.4

リチウム塩濃度の効果はほとんどみられなかったが、PO ユニット増加による分解電圧の減少がみられた。PO ユニットが少ない **1a**、**1b** 電解質においては PEO 電解質とほぼ同等の分解電圧を示したが、PO 含量が 32 mol%以上の電解質に関しては 4.0V 以上の分解電圧を示したものの、PEO/LiTFSI 電解質よりも低い値となった。

<2-3-5> Li イオン輸率 (T_+) の測定

80 °Cにおける各電解質のリチウムイオン輸率の測定を行った。結果を Table 9 に示した。

Table 9. EO/PO ポリマー電解質の Li イオン輸率 (T_+)

run	polymer	[Li]/[O]	T_+ at 80°C
1	1a	1/8	0.097
2		1/12	0.147
3		1/16	0.168
4		1/20	0.210
5	1b	1/8	0.059
6		1/12	0.084
7		1/16	0.111
8		1/20	0.142
9	1c	1/8	0.039
10		1/12	0.070
11		1/16	0.093
12		1/20	0.105
13	1d	1/8	0.035
14		1/12	0.054
15		1/16	0.061
16		1/20	0.077
17	2	1/8	0.042
18		1/12	0.081
19		1/16	0.107
20		1/20	0.110
21	3	1/8	0.026
22		1/12	0.047
23		1/16	0.039
24		1/20	0.056
25	PEO	1/8	0.163
26		1/12	0.202
27		1/16	0.243
28		1/20	0.280

塩濃度、PO 含量の影響を比較しやすくするために、PO 含量と T_+ の関係を Fig.6 にプロットした。塩濃度が増加すると、 T_+ は減少した。同様な挙動が PEO または PPO を基本としたポリマー電解質においても観察された。[17, 18]

PO 含量が増加するほど、 T_+ は減少した。組成や分子構造の違いはイオン導電率には大きな影響は認められないが、 T_+ においては組成の違いは大きな影響を与えている。これは PO 構造中の Me 基の存在がイオン輸送に不利に働くことを示している。

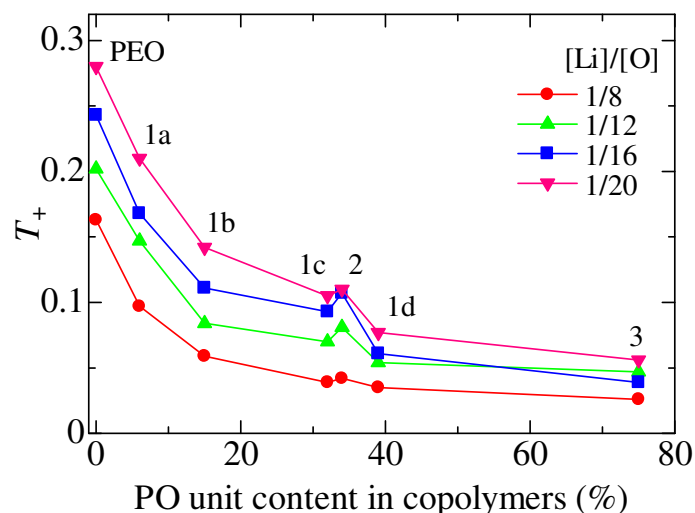


Fig. 11. リチウムイオン輸率と PO 含量との関係

<2-4> 結論

様々な EO/PO 共重合体と Li 塩($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)からなるポリマー電解質を調製し、それらのイオン導電率、熱的特性、電気化学安定性から分子構造及び PO 共重合率の影響を調査した。

ブロック共重合体よりもランダム共重合体の方が低温領域において優れており、PO 含量が 32 mol% の **1c** ポリマー電解質は $[\text{Li}]/[\text{O}]=1/20$ の時に 80°C で $7.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、 30°C で $6.3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 、 0°C で $8.6 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ と低温領域で比較的高い導電率を示すことがわかった。

EO/PO (**1a-d**, **2**, **3**) ポリマー電解質は $340\text{--}350^\circ\text{C}$ の分解温度であり、ポリマー電池に応用できる熱安定性であった。また、EO/PO (**1a-d**, **2**, **3**) ポリマー電解質は 4.0 V 以上の分解電圧を示したものの、PEO 電解質 ($4.4\text{--}4.5 \text{ V}$) よりも低い値を示した。輸率においては、PO 含量が高ければ高いほど、Li イオン輸率は低下したことから、PO ユニットがリチウムイオン輸送を妨げることがわかった。EO/PO 分子構造の違い (**1c** vs **2**) はイオン導電率には影響を与えたが、熱的特性、電気化学安定性、輸率には大きな影響はなかった。

<2-5> 参考文献

- [1] MacCallum JR, Vincent CA. Polymer Electrolyte Reviews 1 and 2, Elsevier, London (1987 and 1989)
- [2] Bruce PG. Solid State Electrochemistry, Cambridge University Press, Cambridge (1995)
- [3] Scrosati B. Applications of Electroactive Polymers, Chapman and Hall, London (1993)
- [4] Gray FM. Polymer Electrolytes, The Royal Society of Chemistry, London (1997)
- [5] Gray FM. Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications, VCH Publishers, New York (1991)
- [6] Lipowski J, Ross PN The Electrochemistry of Novel Materials, VHC Publishers, New York (1994)
- [7] Nishimoto A, Watanabe M, Ikeda Y, Kojiya S. High ionic conductivity of new polymer electrolytes based on high molecular weight polyether comb polymers. *Electrochim Acta* 43 (1998) 1177-1184.
- [8] Croce F, Appetecchi GB, Persi L, Scrosati B. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature* 394 (1998) 456-458.
- [9] Sun HY, Takeda Y, Imanishi N, Yamamoto O, Sohn H-J. Ferroelectric materials as a ceramic filler in solid composite polyethylene oxide-based electrolytes. *J Electrochem Soc* 147 (2000) 2462-2467.
- [10] Morita M, Fujisaki T, Yoshimoto N, Ishikawa M. Ionic conductance behavior of polymeric composite solid electrolytes containing lithium aluminate. *Electrochim Acta* 46 (2001) 1565-1569.

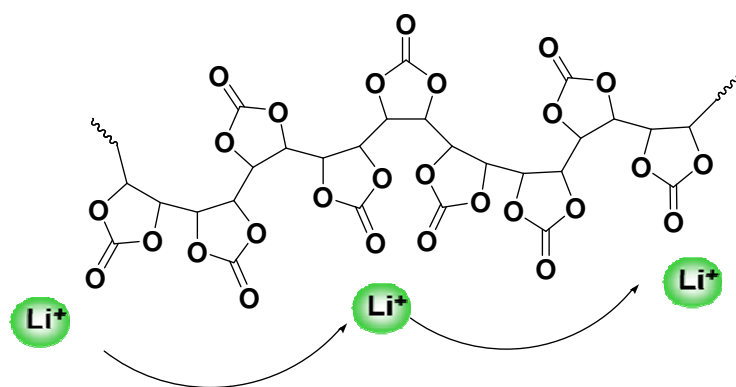
- [11] Wen Z, Itoh T, Uno T, Kubo M, Wen T, Yamamoto O Polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and cross-linked poly(ethylene oxide-co-propylene oxide). *Solid State Ionics* 175 (2004) 739-742.
- [12] Kao H-M, Chen C-L. An organic-inorganic hybrid electrolyte derived from self-assembly of a poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymer. *Angew Chem Int Ed* 116 (2004) 998-1004.
- [13] Khan MS, Shakoar A, Nisar J. Conductance study of poly(ethylene oxide)- and poly(propylene oxide)-based polyelectrolytes. *Ionics* 16 (2010) 539-542.
- [14] Evans J, Vincent CA, Bruce PG. Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes. *Polymer* 28 (1987) 2324-2328.
- [15] Bruce PG, Vincent CA. Steady state current flow in solid binary electrolyte cells. *J Electroanal Chem* 225 (1987) 1-17.
- [16] Marzantowicz M, Krok F, Dygas JR, Florjanczyk Z, Zygadlo-Monikowska E. The influence of phase segregation on properties of semicrystalline PEO: LiTFSI electrolytes. *Solid State Ionics* 179 (2008) 1670-1678.
- [17] Doeff MM, Georen P, Qiao J, Kerr J, De Jonghe LC. Transport properties of a high molecular weight poly(propylene oxide)-LiCF₃SO₃ system. *J Electrochem Soc* 146 (1999) 2024-2028.
- [18] Ferry A, Doeff MM, De Jonghe LC Transport property and Raman spectroscopic studies of the polymer electrolyte system P(EO)_n-NaTFSI. *J Electrochem Soc* 145 (1998) 1586-1592.

第三章

カーボネート系電解質の特性

<3-1> 緒言

高分子固体電解質は、液体電解質に比べて安全で加工性に優れるため、リチウム二次電池用電解質材料として注目されている。特に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、低コスト等の観点からポリエーテル系のポリエチレンオキシド (PEO) は、広く研究が行われてきた[1-4]。しかし PEO を基本としたポリマー電解質は、PEO の融点 (60 °C 付近) 以上では比較的高いイオン導電率を示すが、室温付近では部分的な結晶化のため十分なイオン導電率を示さないという欠点がある。この欠点を克服するために、架橋化、ランダムコポリマーやブロックコポリマーの使用、カーボネートやエーテル型溶媒の添加、高分岐ポリマーの使用、無機フィラーの添加など様々なことが研究されてきた[5-10]。一方、ポリビニレンカーボネートのような極性官能基をもつ固いポリマーとリチウム塩からなる高分子固体電解質のイオン導電率はイオン輸送がセグメント運動に依存せず、イオン導電率の温度依存性が小さいことが報告されている[11]。



Scheme 3. Ion Transport by Hopping Mechanism

また、同様な挙動がビニレンカーボネートと似た構造である poly(1,3-diacetyl-4-imidazolin-2-one) と LiTFSI からなるポリマー電解質について報告されている[12]。また最近、CO₂ とグリシジルエーテルの交互共重合によりポリカーボネートを合成し、その電解質のイオン導電率が報告されている[13]。しかしながら、ポリカーボネートをホストポリマーに用いた高分子固体電解質の報告例は少ない。そこで本研究では、カーボネート構造を有する一般のカーボネート構造に異なる長さのエーテル鎖を導入した構造を用いたポリマー電解質を調製し、構造、側鎖の長さの違いによるイオン導電性や熱的、電気化学安定性について調査した。

<3-2> 実験

<3-2-1> 使用した溶媒及び試薬

(1) 以下の試薬及び溶媒は MS3A または MS4A を加えて脱水したものを使用した。

- ・ピリジン MS4A
- ・N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) MS4A
- ・アセトニトリル (CH_3CN) MS3A
- ・ジクロロメタン (CH_2Cl_2) MS4A

(2) 以下の試薬及び溶媒は市販のものを精製せずにそのまま使用した。

- ・ epibromohydrin (3-bromopropylene oxide)
- ・ ethlene glycol monomethyl ether (2-methoxyethanol)
- ・ diethylene glycol monomethyl ether
- ・ triethylene glycol monomethyl ether
- ・ hydroquinone (1,4-benzendiols)
- ・ bisphenol A
- ・ 炭酸カリウム
- ・ 水酸化ナトリウム
- ・ triphosgene
- ・ glycidol
- ・ benzyl bromide
- ・ 水素化ナトリウム (NaH)
- ・ ヨウ化ナトリウム (NaI)

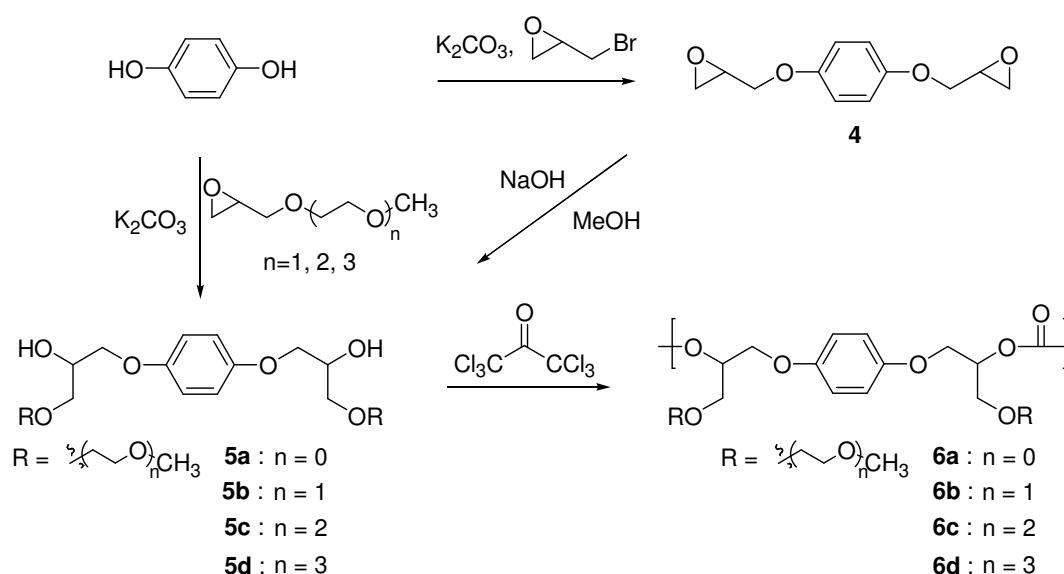
(3) 以下の材料は精製せず、Dry Box 内で使用した。

・アセトニトリル (市販、脱水产品)

・ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

<3-2-2> ポリカーボネートの合成

ポリカーボネートの合成は Scheme 4 に従って行った。



Scheme 4. hydroquinone 誘導体ポリカーボネート(6a-d)の合成経路

2-[(2-methoxyethoxy)methyl]oxirane (n=1)

200 mL ナスフラスコに 3-bromopropylene oxide (12.0 g, 87.6 mmol)、2-methoxyethanol (6.67 g, 87.6 mmol)を量り取り、アセトニトリル (100mL)を加えた。溶解後、NaOH (7.00 g, 175.2 mmol)を加え 23 時間反応させた。反応終了後、ろ過により NaOH を取り除き、ろ液を濃縮した。クロロホルム、水を加え有機層を抽出後、その有機層を飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過、濃縮を行い、得られた液体をシリカゲルカラム(Hexane/EtOAc = 10/1-5/1)で精製することで 2-[(2-methoxyethoxy)methyl]oxirane (6.23 g, 54 %) を透明液体として得た。IR (NaCl, cm^{-1}): ^1H NMR

(CDCl₃, ppm): δ 3.80 (dd, J = 3.2, 11.6 Hz, 1H), 3.53-3.75 (m, 4H), 3.44 (dd, J = 5.9, 11.9 Hz, 1H), 3.40 (s, 3H), 3.18 (m, 1H), 2.80 (t, J = 4.6 Hz, 1H), 2.61 (dd, J = 2.6, 5.0 Hz, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃, ppm): δ 72.0, 71.8, 70.5 (CH₂), 60.0 (OCH₃), 50.7 (CH), 44.2 (CH₂).

2-[[2-(2-methoxy)ethoxy]methyl]oxirane (n=2)

2-[[2-(2-methoxy)ethoxy]methyl]oxirane は diethylene glycol monomethyl ether と 3-bromopropylene oxide から 2-[(2-methoxyethoxy)methyl]oxirane と同様な方法で合成し、収率 65 %で透明液体として得た。

IR (NaCl, cm⁻¹): ¹H NMR (CDCl₃, ppm): δ 3.79 (dd, J = 3.0, 11.6 Hz, 1H), 3.54-3.75 (m, 8H), 3.44 (dd, J = 5.9, 11.6 Hz, 1H), 3.39 (s, 3H), 3.17 (m, 1H), 2.80 (dd, J = 4.2, 5.0 Hz, 1H), 2.61 (dd, J = 2.7, 5.1 Hz, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃, ppm): δ 71.1-69.6 (CH₂), 58.0 (OCH₃), 49.8 (CH), 43.1 (CH₂).

2-(2,5,8,11-tetraoxadodec-1-yl)oxirane (n=3)

200 mL 二口ナスフラスコに NaH (2.94 g (60% in oil), 73.5 mmol) を加え、N₂ 置換を行った。Hexane で oil を取り除き、THF (20 mL) を加えた。そこに triethylene glycol monomethyl ether (11.5 g, 70.0 mmol)の THF(20 mL)溶液をキャヌラーを用いて加え、30分攪拌した。さらに3-bromopropylene oxide (9.59 g, 70.0 mmol)の THF (30 mL)溶液を氷冷下でキャヌラーを用いてゆっくり加えた。すべて加え終わったら、室温に戻し、24 時間反応させた。反応終了後、蒸留水を加え、クロロホルムで抽出、その有機層を蒸留水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過、濃縮を行い、得られた液体をシリカゲルカラム (Hexane/EtOAc = 2/1-1/2)で精製することで 2-(2,5,8,11-tetraoxadodec-1-yl)oxirane (11.6 g, 76% (Hexane/EtOAc = 1/2)) を薄黄色液体として得た (NaOH, MeCN 系では 50~60%程度)。 IR (NaCl, cm⁻¹): ¹H NMR (CDCl₃, ppm): δ 3.79 (dd, J = 2.2, 11.6 Hz, 1H), 3.67 (s, 8H), 3.64 (m, 2H), 3.56 (m, 2H), 3.44 (dd, J = 5.7, 11.6 Hz, 1H), 3.32 (s, 3H), 3.17 (m, 1H), 2.79 (dd, J = 4.1, 4.9 Hz, 1H), 2.61 (dd, J = 2.7, 4.9 Hz, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃, ppm): δ 71.5, 70.3-70.0 (CH₂), 58.5 (OCH₃), 50.3 (CH), 43.7 (CH₂).

2,2'-[1,4-phenylenebis(oxyethylene)]bis[oxirane] (**4**)

300 mL ナスフラスコに hydroquinone (5.25 g, 47.7 mmol)、3-bromopropylene oxide (15.0 g, 109.5 mmol)、炭酸カリウム (26.3 g, 190.3 mmol)、アセトニトリル (100 mL) を量り取り、41 時間還流を行った。反応終了後、ろ過を行い、ろ液を濃縮した。再度、クロロホルムに溶解させ、蒸留水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過、濃縮を行い、得られた液体をシリカゲルカラム (Hexane/EtOAc = 1/1- CH₂Cl₂) で精製することで 2,2'-[1,4-phenylenebis(oxyethylene)]bis[oxirane] (**4**) (4.72 g, 45 %, $R_f=0.47$ (Hexane/EtOAc = 2/1)) を白色固体 (mp 106~107°C) として得た。IR (NaCl, cm⁻¹): $\nu_{C=C}$ 1508, ν_{C-O-C} 1228. ¹H NMR (CDCl₃, ppm): δ 6.86 (s, 4H), 3.91 (dd, $J=5.5, 11.2$ Hz, 2H), 3.36-3.30 (m, 2H), 2.90 (dd, $J=4.3, 4.9$ Hz, 2H), 2.74 (dd, $J=2.8, 5.0$ Hz, 2H), 1.63 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, ppm): δ 153.1, 115.7 (Ar), 69.5 (CH₂), 50.2 (CH), 44.7 (CH₂). Anal. Calcd for C₁₂H₁₄O₄: C 64.85, H 6.35, O 28.80. Found: C 64.85, H 6.25, O 28.90.

1,4-bis(3'-methoxy-2'-hydroxy-propoxy)benzene (**5a**)

200 mL ナスフラスコに 2,2'-[1,4-phenylenebis(oxyethylene)]bis[oxirane] (**4**) (3.61 g, 16.2 mmol)、水酸化ナトリウム (2.60 g, 64.9 mmol)、メタノール (100 mL) を量り取り、20 時間還流を行った。反応終了後、1N 塩酸で中和を行い、メタノールを濃縮した。再度、クロロホルムに溶解させ、蒸留水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過、濃縮を行い、得られた液体をシリカゲルカラム (EtOAc) で精製することで 1,4-bis(3'-methoxy-2'-hydroxy-propoxy)benzene (**5a**) (4.56 g, 98%, $R_f=0.52$ (EtOAc)) を透明液体として得た。IR (NaCl, cm⁻¹): ν_{O-H} 3425, ν_{C-H} 2924, $\nu_{C=C}$ 1508, ν_{C-O-C} 1230. ¹H NMR (CDCl₃, ppm): δ 6.85 (s, 4H), 4.16 (m, 2H), 4.02-3.92 (m, 2H), 3.61-3.50 (m, 2H), 3.42 (s, 6H), 2.55 (d, $J=4.6$ Hz, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃, ppm): δ 153.0, 115.5 (Ar), 73.5, 69.6 (CH₂), 68.9 (CH), 59.2 (OCH₃). Anal. Calcd for C₁₄H₂₂O₆: C 58.73, H 7.74, O 33.53. Found: C 57.82, H 7.67, O 34.51.

1,4-bis(2'-hydroxy-6'-methoxy-4'-oxahexyloxy)benzene (**5b**)

200 mL ナスフラスコに hydroquinone (1.23 g, 11.2 mmol)、2-[(2-methoxyethoxy)methyl]oxirane (3.24 g, 24.5 mmol)、炭酸カリウム (6.16 g, 44.6 mmol)、アセトニトリル (100 mL) を量り取り、48 時間還流を行った。反応終了後、ろ過を行い、ろ液を濃縮した。再度、クロロホルムに溶解させ、蒸留水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過、濃縮を行い、得られた液体をシリカゲルカラム (Hexane/EtOAc=2/1-EtOAc/MeOH=40/1) で精製することで 1,4-bis(2'-hydroxy-6'-methoxy-4'-oxahexyloxy) benzene (**5b**) (2.38 g, 57%, $R_f=0.30$ (EtOAc)) を薄黄色固体 (mp 61~62°C) として得た。IR (NaCl, cm^{-1}): $\nu_{\text{O-H}}$ 3413, $\nu_{\text{C-H}}$ 2881, $\nu_{\text{C=C}}$ 1510, $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1217, 1103. ^1H NMR (CDCl_3 , ppm): δ 6.84 (s, 4H), 4.15 (m, 2H), 3.97 (d, $J=4.3$ Hz, 2H), 3.73-3.54 (m, 12H), 3.42 (s, 6H), 2.95 (d, $J=4.3$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm): δ 152.9, 115.4 (Ar), 72.3, 71.7, 70.6, 69.5 (CH_2), 69.0 (CH), 59.2 (OCH_3). Anal. Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_8$: C 57.74, H 8.08, O 34.18. Found: C 57.92, H 8.07, O 34.01.

1,4-bis(2'-hydroxy-9'-methoxy-4',7'-dioxanonanyloxy)benzene (**5c**)

hydroquinone と 2-[[2-(2-methoxy)ethoxy]methyl]oxirane から **5b** と同様な方法で合成し、得られた crude をシリカゲルカラム (Hexane/EtOAc=1/1-EtOAc/MeOH=20/1) で精製することで 1,4-bis(2'-hydroxy-9'-methoxy-4',7'-dioxanonanyloxy)benzene (**5c**) (5.13 g, 74%, $R_f=0.27$ (EtOAc/MeOH=20/1)) を薄黄色液体として得た。IR (NaCl, cm^{-1}): $\nu_{\text{O-H}}$ 3425, $\nu_{\text{C-H}}$ 2877, $\nu_{\text{C=C}}$ 1508, $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1217, 1105. ^1H NMR (CDCl_3 , ppm): δ 6.84 (s, 4H), 4.20-4.08 (m, 2H), 3.97 (d, $J=5.1$ Hz, 2H), 3.74-3.52 (m, 20H), 3.38 (s, 6H), 2.95 (m, 2H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm): δ 152.9, 115.3 (Ar), 72.3, 71.7, 70.7, 70.4, 70.3, 69.5 (CH_2), 68.9 (CH), 59.2 (OCH_3). Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_{10}$: C 57.13, H 8.28, O 34.59. Found: C 56.52, H 8.31, O 35.17.

1,4-bis(2'-hydroxy-12'-methoxy-4',7',10'-trioxadodecanyloxy)benzene (**5d**)

hydroquinone と (2,5,8,11-tetraoxadodec-1-yl)oxirane から **5b** と同様な方法で合成し、得られた crude をシリカゲルカラム (EtOAc のみ-EtOAc/MeOH=15/1) で精製することで 1,4-bis(2'-hydroxy-9'-methoxy-4',7'-dioxanonanyloxy)benzene (**5c**) (4.56 g, 74%, $R_f=0.20$ (EtOAc/MeOH=20/1)) を薄黄色液体として得た。IR (NaCl, cm^{-1}): $\nu_{\text{O-H}}$ 3450, $\nu_{\text{C-H}}$ 2877, $\nu_{\text{C=C}}$ 1510, $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1232, 1105. ^1H NMR (CDCl_3 , ppm): δ 6.84 (s, 4H), 4.14 (m, 2H), 3.96 (d, $J=6.2$ Hz, 2H), 3.73-3.53 (m, 28H), 3.37 (s, 6H), 3.20 (d, $J=5.7$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm): δ 152.9, 115.4 (Ar), 72.3, 71.8, 70.7, 70.43, 70.41, 70.36, 69.5 (CH_2), 69.0 (CH), 58.9 (OCH_3). Anal. Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_{12}$: C 56.71, H 8.42, O 34.87. Found: C 55.92, H 8.33, O 35.17.

PHQ-Me (**6a**)

50 mL ニロナスフラスコに 1,4-bis(3'-methoxy-2'-hydroxy-propoxy)benzene (**5a**) (2.32 g, 8.1 mmol) 、 pyridine (2.00 mL, 25.5 mmol)、 dichloromethane (8 mL) を量り取り、完全に溶解したら triphosgene (0.84 g, 2.8 mmol) の dichloromethane (2 mL) を滴下ロート用いて N_2 下で 5 分かけて加えた。さらに 5 分攪拌し、反応溶液をメタノールに沈殿させる過を行い、PHQ-Me (**6a**) (1.81 g, 72%, $M_n=6,700$, $M_w=11,500$, $M_w/M_n=1.71$) を白色固体として得た。IR (NaCl, cm^{-1}): $\nu_{\text{C-H}}$ 2887, $\nu_{\text{C=O}}$ 1747, $\nu_{\text{C=C}}$ 1510, $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1271, 1223. ^1H NMR (CDCl_3 , ppm): δ 6.81 (s, 4H), 5.15 (m, 2H), 4.10 (m, 4H), 3.68 (m, 4H), 3.37 (m, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm): δ 154.2 (-O-CO-O-), 152.9, 115.6 (Ar), 75.8 (CH), 70.7, 66.8 (CH_2), 59.3 (OCH_3). Anal. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_7$: C 57.69, H 6.45, O 35.86. Found: C 57.58, H 6.50, O 35.92.

6b-d は **6a** の合成方法と同じ方法で **5b-d** から合成した。

6b : Yield 76%, 白色固体: IR (NaCl, cm^{-1}): $\nu_{\text{C-H}}$ 2881, $\nu_{\text{C=O}}$ 1747, $\nu_{\text{C=C}}$ 1510, $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1221, 1111. ^1H NMR (CDCl_3 , ppm): δ 6.82 (m, 4H), 5.15 (m, 4H), 4.12 (m, 4H), 3.86-3.42 (m, 12H), 3.34 (m, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm): δ 154.2 (-O-CO-O-), 152.9, 115.5 (Ar), 75.1 (CH), 71.7, 70.8, 69.2, 66.8 (CH_2), 58.9 (OCH_3). Anal. Calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_9$: C 56.99, H 7.05, O 35.96. Found: C 57.17, H 7.17, O 35.66.

6c : Yield 51%, 薄黄色粘稠液体: IR (NaCl, cm^{-1}): $\nu_{\text{C-H}}$ 2877, $\nu_{\text{C=O}}$ 1745, $\nu_{\text{C=C}}$ 1510, $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1217, 1107. ^1H NMR (CDCl_3 , ppm): δ 6.82 (m, 4H), 5.14 (m, 2H), 4.12 (m, 4H) 3.90-3.42 (m, 20H), 3.36 (m, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm): δ 154.2 (-O-CO-O-), 152.9, 115.5 (Ar), 75.1 (CH), 71.8, 70.9, 70.5, 70.4, 69.2, 66.8 (CH_2), 58.9 (OCH_3). Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_{11}$: C 56.55, H 7.43, O 36.03. Found: C 56.49, H 7.58, O 35.93.

6d : Yield 65%, 薄黄色粘稠液体: IR (NaCl, cm^{-1}): $\nu_{\text{C-H}}$ 2875, $\nu_{\text{C=O}}$ 1745, $\nu_{\text{C=C}}$ 1508, $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1217, 1103. ^1H NMR (CDCl_3 , ppm): δ 6.82 (m, 4H), 5.15 (m, 2H), 4.12 (m, 4H), 3.85-3.45 (m, 28H), 3.37 (m, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm): δ 154.1 (-O-CO-O-), 152.8, 115.4 (Ar), 75.0 (CH), 71.7, 70.8, 70.5, 70.4, 70.3, 69.1, 66.7 (CH_2), 58.9 (OCH_3). Anal. Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_{13}$: C 56.24, H 7.69, O 36.07. Found: C 56.06, H 7.92, O 36.02.

<3-2-3> 電解質フィルムの作製手順

1. 減圧乾燥させたポリマー (**6a-d**) を 20 ml のサンプル瓶へ計り入れた後、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 (+ CHCl_3) を適量加え、約 12 時間攪拌させた。
3. 混合物をテフロンシャーレ (直径 : 5.0 cm, 深さ : 1.0 cm) にキャストし、乾燥炉に入れゆっくり減圧し、最大減圧した後、この状態を一晩続けた。
4. 乾燥炉を 90 °C まで徐々に上温し、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。

<3-2-4> イオン導電率測定用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 のポンチまたははさみでくり抜く。
2. UFO 型セルに 5 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、セルを組み立てて、セルの完成 (p28 参照)。

<3-2-5> 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、その抵抗値を測定した。測定はセルを 80 °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、80 °C から -20 °C まで 10 °C ずつ温度を下げ、各温度で 40 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' 軸と交わることをバルク抵抗として用い、イオン導電率を求めた。

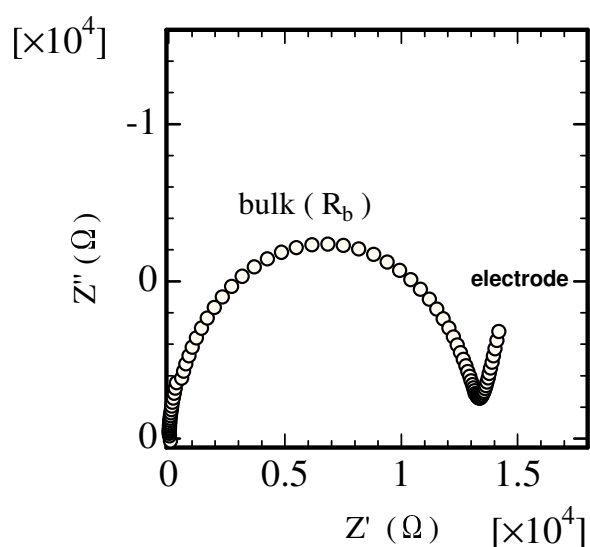


Fig. 12. Cole-Cole プロット

<3-2-6> 示差走査熱量測定 (DSC)

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

本研究においては、高分子固体電解質のガラス転移温度 (T_g)、融点 (T_m) を調査するため重量 (約 10 mg を目安) を測定したのち、アルミ製の試料ホルダー (アルミパン) につめてアルミの蓋をして測定に用いた。測定温度は-100 ~ 150℃の範囲で測定し T_g , T_m を決定した。スキャン速度は、昇温、降温ともに 10 °C / min、窒素気流下で測定した。

<3-2-7> 熱重量分析 (TGA)

TGA では、熱天秤によって温度に対する物質の重量変化を連続的に測定し、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高分子固体電解質により作製し、TGA 測定を行った。試料ホルダーにはアルミパンを使用し、重量を測定した試料 (約 10 mg) をアルミパンに入れた。昇温速度 10 °C / min で室温 (30 °C) から 500 °C まで窒素気流下で測定した。

<3-2-8> 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と考えられている。

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、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より高分子固体電解質の分解電圧を求めた。

<3-2-9> リチウムイオン輸率測定

伝導に関するキャリアーが 1 種類以上存在する場合、ある特定のキャリアーによる導電率の全導電率に対する比を輸率という。特にそのキャリアーが特定のイオンの場合、そのイオンのイオン輸率という。本研究では、直流分極測定と複素インピーダンス測定の併用によってイオン輸率を求めた。その方法として、いま M^+ および X^- が移動する可能性を持つイオン導電体 (M^+X^-) において、 $M / M^+X^- / M$ 型の対称セルを考える。まずこのセルの複素インピーダンスを測定した後、10 mV 以下の直流分極電圧 ΔV を加え、セルを流れる電流の経時変化を測定する。M 電極は M^+ イオンに対してノンブロッキングであるが、 X^- に対してはブロッキングであるため、セルを流れる電流は初期値 I^0 から経時的に減少し、定常電流 I^s に達する。このときのセル中の電流は、カチオンのみによって運ばれていることになる。ここでカチオン輸率 (T_+) は、

$$T_+ = I^s (\Delta V - I^0 R_i^0) / I^0 (\Delta V - I^s R_i^s)$$

で与えられる。 R_i^0, R_i^s は、それぞれ初期と定常状態の M/M^+ の電解質と電極の界面抵抗であり、複素インピーダンス測定から求められる。 I^0, I を直流分極測定から求めることにより、カチオン輸率を算出することができる[14, 15]。

本研究では、UFO 型セルを用いて、Li / 電解質 / Li の対称セルを組み、80 °Cでのリチウムイオン輸率を測定した。セルは、まず 80 °Cの恒温槽の3時間おき、その後複素インピーダンス測定を行い、直流分極測定を行った。そして、得られた抵抗値と電流値からリチウムイオン輸率を算出した。

<3-2-10> 使用した装置

(1) $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ 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 (Poly Styrene)

(4) イオン導電率測定

Solartron 1287 Potentiostat / Galvanostat

Solartron 1260 Impedance / Gain-Phase Analyzer

(5) DSC 測定

SII EXSTAR 6000 示差走査熱量計 DSC 6220

(6) TGA 測定

SII EXSTAR 6000 熱分析装置 TG / DTA 6200

(7) 乾燥炉付グローブボックス装置

美和製作所 DBO-1.5-T2000 + MM2-15s-CH 型

アルゴン雰囲気下、水分 -70 °C以下に制御

<3-3>. 結果と考察

<3-3-1> ヒドロキノン誘導体ポリカーボネートの合成

ポリカーボネート (**6a-d**) は Scheme 6 に示した方法に従って室温でピリジン存在下、ジオール (**5a-d**) とトリホスゲンとの重縮合反応により合成した。**6a, 6b** のポリカーボネートは、白色固体として得られ、**6c, 6d** は粘性液体として得られた。ポリカーボネートの重量平均分子量 (M_w)、ガラス転移温度 (T_g)、5%重量損失温度 (T_{d5}) を Table 10 にまとめた。

Table 10. ヒドロキノン誘導体ポリカーボネート(**6a-d**)の分子量 (M_w), ガラス転移温度 (T_g), 5%重量損失温度(T_{d5})

polycarbonates	M_w	M_w/M_n	T_g °C	T_{d5} °C
6a (n = 0)	11,500	1.71	24	336
6b (n = 1)	100,800	2.98	-9	334
6c (n = 2)	22,300	1.29	-37	336
6d (n = 3)	16,600	1.33	-41	339

合成したポリマーの M_w は 11,500-100,800 であった。ポリカーボネート **6a-d** の T_g は 24~ -41°C であり、側鎖（オキシエチレン鎖）の長さが長くなるに従って低くなり、側鎖（オキシエチレン鎖）が最も長い **6d** は-41°Cと最も低いガラス転移温度を示した。ポリカーボネート(**6a-d**)の T_{d5} は、334-339°Cであり、側鎖の長さは分解温度に影響を与えなかった。

<3-3-2> 電解質の調製

ポリカーボネート (**6a-d**) にリチウム塩 $[\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ (LiTFSI) を $[\text{LiTFSI}]/[\text{repeating unit}] = 2/1, 1/1, 1/2, 1/3$ となるように添加して高分子固体電解質を調製した。その調製条件を Table 11 に示す。

Table 11. polycarbonate / LiN(SO₂CF₃)₂ ポリマー電解質の調製

polycarbonates	mg (mmol)	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂ mg (mmol)	[LiTFSI]/ [repeating unit]	[Li]/[O]
6a (n = 0)	432.2 (1.38)	794.6 (2.76)	2/1	1/3.5
	470.0 (1.50)	432.1 (1.50)	1/1	1/7
	466.5 (1.49)	214.4 (0.75)	1/2	1/14
6b (n = 1)	291.8 (0.73)	418.5 (1.46)	2/1	1/4.5
	323.8 (0.81)	232.2 (0.81)	1/1	1/9
	379.6 (0.95)	136.1 (0.47)	1/2	1/18
	154.1 (0.39)	36.8 (0.13)	1/3	1/27
6c (n = 2)	270.4 (0.55)	317.8 (1.11)	2/1	1/5.5
	304.3 (0.62)	178.8 (0.62)	1/1	1/11
	445.3 (0.91)	130.9 (0.46)	1/2	1/22
	224.6 (0.46)	44.0 (0.15)	1/3	1/33
6d (n = 3)	303.7 (0.52)	302.7 (1.05)	2/1	1/6.5
	338.7 (0.59)	168.8 (0.59)	1/1	1/13
	404.4 (0.70)	100.8 (0.35)	1/2	1/26
	213.4 (0.37)	35.4 (0.12)	1/3	1/39

ポリマー電解質の形状は **6a** の場合は塩濃度が高いと柔軟な膜になった。[LiTFSI]/[repeating unit] = 1/2 の時には、硬くもろい膜になった。対照的に、**6b**, **6c** は、塩濃度が低いと柔軟な膜になり、**6c** において [LiTFSI]/[repeating unit] = 1/3 の時に粘稠液体になった。**6d** の場合はどの塩濃度でも曳糸性粘稠液体となった。

<3-3-3> イオン導電率測定

<3-3-3-1> ポリカーボネートを基本としたポリマー電解質のイオン導電率

側鎖を導入した4種類のポリカーボネート (**6a** (n=0), **6b** (n=1), **6c** (n=2), **6d** (n=3)) と LiN(SO₂CF₃)₂ からなるポリマー電解質のイオン導電率の温度依存性は4つの異なるリチウム塩濃度 ([LiTFSI]/[repeating unit] = 2/1, 1/1, 1/2, 1/3) で 80-0℃の温度範囲で調査し、その結果を Fig.13a-d に示した。

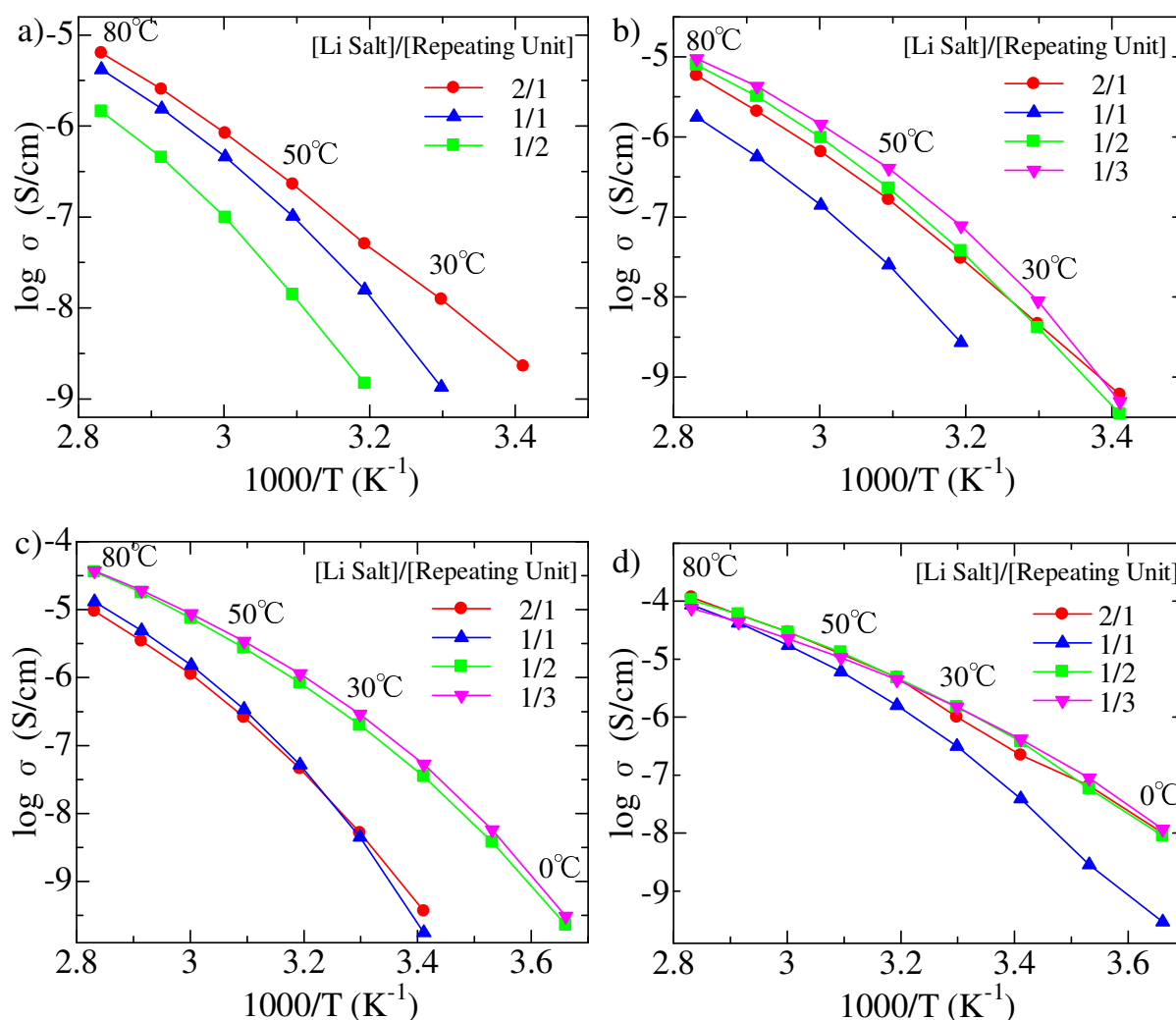


Fig. 13. a) **6a** ($n=0$), b) **6b** ($n=0$), c) **6c** ($n=0$), d) **6d** ($n=0$) ポリマー電解質の4つの異なる塩濃度 ([Li Salt]/[repeating unit] = 2/1, 1/1, 1/2, 1/3) におけるイオン導電率の温度依存性

6a ポリマー電解質を除いて、塩濃度が低い時([Li Salt]/[repeating unit] ratio of 1/2~1/3)に高いイオン導電率を示した。そのなかでも **6d** ポリマー電解質が [Li Salt]/[repeating unit] = 1/2 の時に 80°Cで 1.0×10^{-4} S/cm、30°Cで 1.5×10^{-6} S/cm のイオン導電率を示した。低温領域においては、[Li Salt]/[repeating unit] = 1/3 の方がわずかに良いイオン導電率を示した。

<3-3-3-2> 側鎖の長さがイオン導電率に与える影響

イオン導電率におけるポリマー構造中の側鎖の影響を調査するために、 $[\text{Li Salt}]/[\text{repeating unit}]=1/2$ で比較を行い、その結果は Fig. 14 にまとめた。

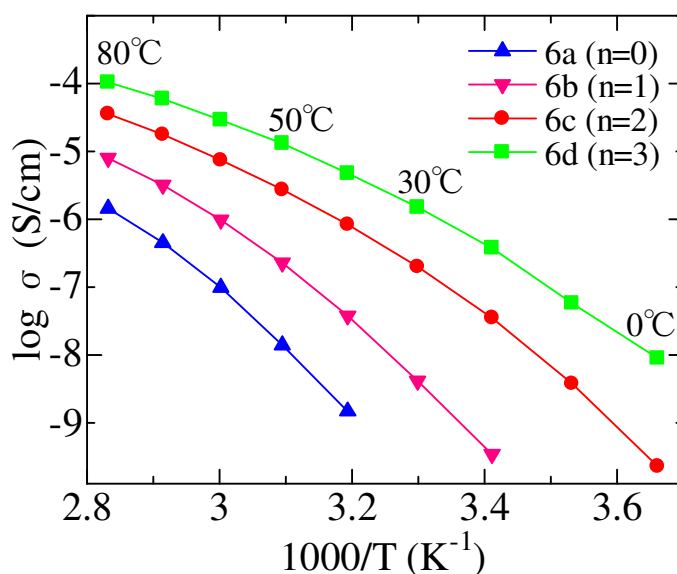


Fig. 14. $[\text{Li Salt}]/[\text{repeating unit}] = 1/2$ における **6a-d** ポリマー電解質の温度依存性

そのイオン導電率は、側鎖が長くなるほど高くなり、**6d** ポリマー電解質が最も高い値を示した。これらと同様な挙動が、オリゴオキシエチレン鎖を有するポリ (*p*-フェニレン) 電解質でも観察されている。[16] 側鎖の長さが変化することによって温度依存性に影響することを期待したが、**6a-d** 電解質は同様な温度依存挙動を示した。

<3-3-4> 熱分析

ポリカーボネート/ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 系電解質のガラス転移温度 (T_g)、融点 (T_m) を調査するために、 $-100^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の温度範囲で DSC 測定を行った。また、熱的安定性を調査するため、 $30^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ の温度範囲で TGA 測定を行い、5%重量損失温度 (T_{d5}) を求めた。得られた結果を Table 12 に示す。

Table 12. ポリカーボネート/LiN(SO₂CF₃)₂ 系電解質の T_g , T_{d5}

polycarbonates	[LiTFSI]/ [repeating unit]	[Li]/[O]	T_g °C	T_{d5} °C
6a (n = 0)	2/1	1/3.5	11	279
	1/1	1/7	20	285
	1/2	1/14	28	293
6b (n = 1)	2/1	1/4.5	29	281
	1/1	1/9	32	287
	1/2	1/18	25	296
	1/3	1/27	17	302
6c (n = 2)	2/1	1/5.5	8	290
	1/1	1/11	20	305
	1/2	1/22	3	311
	1/3	1/33	-8	317
6d (n = 3)	2/1	1/6.5	-1	308
	1/1	1/13	1	311
	1/2	1/26	-17	319
	1/3	1/39	-23	320

<3-3-4-1> DSC 測定

いずれの電解質も融点を示さず、アモルファスであった。**6a-d** 電解質の T_g は、それぞれ 11~28°C (**6a**)、17~32°C (**6b**)、-8~20°C (**6c**)、-23~1°C (**6d**)の値を示した。**6a** 電解質は、塩濃度が高くなるにつれ T_g が低くなり、その他の電解質は塩濃度が低くなるにつれ T_g が低くなった。これは、イオン導電率測定において、 T_g が低い電解質は導電率が高いという結果と一致している。

<3-3-4-2> TGA 測定

6a-d 電解質の T_{d5} は、それぞれ 279~293°C (**6a**)、281~302°C (**6b**)、290~317°C (**6c**)、308~320°C (**6d**) の値を示した。 T_{d5} はリチウム塩の添加量の増加に伴い、低くなる傾向を示した。また、側鎖が長くなるほど、高い熱安定性を示した。

<3-3-5> Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) 式による解析

これらのポリマー電解質のイオン導電率がセグメント運動に関係しているかは、

Vogel-Tamman-Fulcher (VTF)式(1)で説明され、[17-19]:

$$\sigma = AT^{-1/2}\exp[-B/(T-T_0)] \quad (1)$$

A はキャリアー濃度、 B は活性化エネルギー(E_a)に関係した値である。 T_0 は理想的なガラス転移温度 (ポリマーの自由体積が 0 になる温度) であり、一般的にガラス転移温度より 50℃低い値である。今回は、 $T_0 = T_g - 50$ とした時の VTF 解析を行い、その **6a-d** 電解質の VTF プロットは Fig. 15 に示し、VTF パラメーターは Table 13 にまとめた。

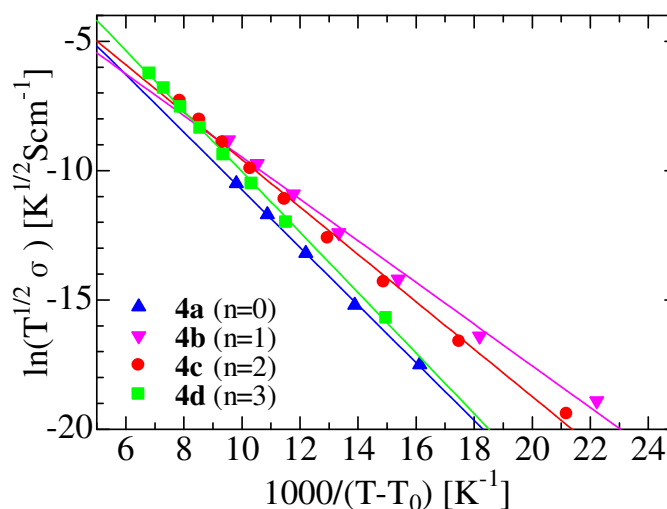


Fig. 15. [Li Salt]/[repeating unit] = 1/2 における **6a-d** ポリマー電解質の VTF プロット

Table 13. [Li Salt]/[repeating unit] = 1/2 における **6a-d** ポリマー電解質の VTF パラメーター

Polycarbonates	VTF parameters		
	A ($\text{Scm}^{-1}\text{K}^{-1/2}$)	B (K)	T_0
6a (n = 0)	1.348	1106	251
6b (n = 1)	0.250	810	248
6c (n = 2)	0.653	915	226
6d (n = 3)	5.920	1185	206

A の値はオキシエチレン鎖の長さが増加するほど増加し、 B の値はほとんど同じであった。これは、イオン導電率が増加したことは、電荷キャリアの増加によるものであることを示している。

3EG のような長い極性基の存在は、イオンの解離を引き起こすことが考えられる。

<3-3-6> サイクリックボルタンメトリー (CV) の測定

80 °Cにおける分解電圧を求めるため、CV 測定を行った。結果を Table 14 に示す。

Table 14. ポリカーボネート/LiTFSI 系ポリマー電解質の分解電圧

polycarbonates	[LiTFSI]/ [repeating unit]	[Li]/[O]	分解電圧 V
6a (n = 0)	2/1	1/3.5	5.0
	1/1	1/7	5.0
	1/2	1/14	5.0
6b (n = 1)	2/1	1/4.5	5.0
	1/1	1/9	5.0
	1/2	1/18	5.0
	1/3	1/27	4.4
6c (n = 2)	2/1	1/5.5	4.9
	1/1	1/11	5.0
	1/2	1/22	4.1
	1/3	1/33	4.3
6d (n = 3)	2/1	1/6.5	4.1
	1/1	1/13	4.2
	1/2	1/26	4.3
	1/3	1/39	4.2

6a-d 電解質の分解電圧は、それぞれ 5.0 V (**6a**)、4.4~5.0 V (**6b**)、4.1~5.0 V (**6c**)、4.1~4.3 V (**6d**) の値を示した。塩濃度が低い時と EO 鎖が長い時に低い分解電圧を示す傾向があった。分解電圧が 5.0 V 以上示す電解質もあり、高い電気化学安定性を示すことがわかった。

<3-3-7> Li イオン輸率 (T_+) の測定

80 °Cにおける各電解質のリチウムイオン輸率の測定を行った。結果を Table 15 に示した。

直流分極測定を行った際、24 時間たっても定常電流に達しない電解質は 10 万秒(約 28h)の電流値を $t_+ = F (\Delta V - I^0 R_i^0) / I^0 (\Delta V - I^s R_i^s)$ に代入し計算を行った。

Table 15. ポリカーボネート/LiTFSI 系ポリマー電解質のリチウムイオン輸率 (T_+)

polycarbonates	[LiTFSI]/ [repeating unit]	[Li]/[O]	T_+ at 80°C
6a (n = 0)	2/1	1/3.5	0.555
	1/1	1/7	0.626
	1/2	1/14	0.666
6b (n = 1)	2/1	1/4.5	0.511
	1/1	1/9	0.486
	1/2	1/18	0.474
	1/3	1/27	0.369
6c (n = 2)	2/1	1/5.5	0.251
	1/1	1/11	0.290
	1/2	1/22	0.294
	1/3	1/33	0.329
6d (n = 3)	2/1	1/6.5	0.122
	1/1	1/13	0.211
	1/2	1/26	0.293
	1/3	1/39	0.349

もともとのイオン導電率が高くなかったためか 24 時間たっても定常電流に達しない電解質が多かった。そのため、**6a**, **6b**, **6c** (2/1, 1/1)電解質は正確な値が求められないものと思われる。しかしながら、**6d** 電解質において[LiTFSI]/ [repeating unit] = 1/3 の時に、約 0.35 と PEO 電解質 (0.20) よりも高いリチウムイオン輸率であった。また、PEO, EO/PO 共重合体系電解質と同様に、塩濃度が高くなるとリチウムイオン輸率が小さくなる傾向があった。[20]

<3-4> 結論

エーテル鎖を有するポリカーボネートと Li 塩($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)からなるポリマー電解質を調製し、オキシエチレン鎖長の変化によるイオン導電率、熱的特性、電気化学安定性に与える影響を調査した。最も長い側鎖（オキシエチレン鎖）を持つ **6d** ポリマー電解質は塩濃度が低い $[\text{LiTFSI}]/[\text{repeating unit}]=1/2$ の時に 80°C で $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、 30°C で $1.5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であり、今回合成したポリカーボネートを基本とした電解質の測定では一番高いイオン導電率を示すことがわかった。ポリカーボネート(**6a-d**)ポリマー電解質は $279\text{-}320^\circ\text{C}$ の分解温度を持っており、ポリマー電池に応用できる熱安定性であった。また、 4.1 V 以上の分解電圧を示し、高いものでは 5.0 V 以上の電気化学安定性を示した。リチウムイオン輸率においては、**6d** ポリマー電解質が $[\text{LiTFSI}]/[\text{repeating unit}]=1/3$ の時に、0.35 と PEO/LiTFSI 系電解質(0.20)よりも高い値を示した。

<3-5> 参考文献

- [1] MacCallum JR, Vincent CA.: Polymer Electrolyte Reviews 1 and 2. Elsevier, London (1987, 1989).
- [2] Bruce PG.: Solid State Electrochemistry. Cambridge University Press, Cambridge, 95 (1995).
- [3] Scrosati B.: Applications of Electroactive Polymers. Chapman and Hall, London, 251 (1993).
- [4] Gray FM.: Polymer Electrolytes. The Royal Society of Chemistry, London (1997).
- [5] Gray FM.: Solid Polymer Electrolytes. Fundamental and Technological Applications, VCH Publishers, New York (1991).

- [6] Liplowski J, Ross PN.: Polymeric materials for lithium batteries. *The Electrochemistry of Novel Materials*, VCH Publishers, New York, 65-110 (1994).
- [7] Croce F, Appetecchie GB, Persi L, Scrosati B.: Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature*, **394**, 456-458 (1998).
- [8] Sun HY, Takeda Y, Imanishi N, Yamamoto O, Sohn HJ.: Ferroelectric materials as a ceramic filler in solid composite polyethylene oxide-based electrolytes. *J Electrochem Soc*, **147**, 2462-2467 (2000).
- [9] Itoh T, Hirata N, Wen Z, Kubo M, Yamamoto O.: Polymer electrolytes based on hyperbranched polymers. *J Power Sources*, **97-98**, 637-640 (2001).
- [10] Tominaga Y, Izumi Y, Kwark GH, Asai S, Sumita H.: Effect of Supercritical Carbon Dioxide Processing on Ionic Association and Conduction in a Crystalline Poly(ethylene oxide)-LiCF₃SO₃ Complex, *Macromolecules*, **36**, 8766-8772 (2003).
- [11] Wei X, Shriver DF.: Highly Conductive Polymer Electrolytes Containing Rigid Polymers. *Chem Mater*, **10**, 2307-2308 (1998).
- [12] Mitsuda H, Uno T, Kubo M, Itoh T.: Solid Polymer Electrolytes Based on Poly(1,3-diacetyl-4-imidazolin-2-one). *Polymer Bulletin*, **57**, 313-319 (2006).
- [13] Tominaga Y, Shimomura T, Nakamura M.: Alternating copolymers of carbon dioxide with glycidyl ethers for novel ion-conductive polymer electrolytes. *Polymer*, **50**, 4295-4298 (2010).

- [14] Evans J, Vincent CA, Bruce PG.: Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes. *Polymer*, **28**, 2824-2828 (1987).
- [15] Bruce PG, Vincent CA.: Steady state current flow in solid binary electrolyte cells, *J Electroanal Chem*, **225**, 1-17 (1987).
- [16] Lauter U, Meyer H, Wegner G.: Molecular Composites from Rigid-Rod Poly(p-phenylene)s with Oligo(oxyethylene) Side Chains as Novel Polymer Electrolytes. *Macromolecules*, **30**, 2092-2101 (1997).
- [17] Vogel H.: The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature. *Phys Z*, **22**, 645-646 (1921).
- [18] Tammann VG, Hesse WZ.: The dependence of viscosity upon the temperature of supercooled liquids. *Anorg Allg Chem*, **156**, 245-257 (1926).
- [19] Fulcher GS.: Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *J Am Ceram Soc*, **8**, 339-355 (1925).
- [20] Matsumoto M, Uno T, Kubo M, Itoh T.: Electrochemical and Thermal Properties of Polymer Electrolytes Based on the Random and Triblock Copolymers of Poly(Ethylene Oxide) with Poly(Propylene Oxide). *J Material Sci & Engineering A*, **1**, 607-615 (2011).

第四章 総括

様々な EO/PO 共重合体と Li 塩($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)からなるポリマー電解質を調製し、それらのイオン導電率、熱的特性、電気化学安定性から分子構造及び PO 共重合率の影響を調査した。

その結果、イオン導電性には良い影響を与えたものの、分解温度、分解電圧、輸率においては悪影響を与えた。PO 含量が高いものにおいて、少量のリチウム塩で低温領域においても、高いイオン導電率を示すことがわかった。また、リチウムイオン輸率は塩濃度に依存していることがわかった。この EO/PO 共重合体電解質の場合は、リチウム塩をポリマー塩にすることで輸率は改善することができるかもしれない。これらの成果から EO/PO 共重合体の知見を得られたことで、電池関係材料としての PEO 系の合成に生かせると思われる。

また、エーテル鎖を有するポリカーボネートと Li 塩($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)からなるポリマー電解質を調製し、エーテル系側鎖の長さ変化によるイオン導電率、熱的特性、電気化学安定性に与える影響を調査した。

イオン導電率は高くなかったものの、5.0 V 以上の電気化学安定性を示すものがあった。上記の EO/PO 共重合体電解質の研究においてもあったように塩濃度が低い時に、0.35 と PEO 電解質よりも高いリチウムイオン輸率を示した。側鎖の長さにより、カーボネートの影響がでることを期待したが、影響はみられなかった。

これらの結果から、カーボネートの効果は、はっきり観測できなかったが、PEO を基本とした電解質と比較して電気化学的には安定であることがわかった。複合材料としてこのカーボネートを使用することで別の良い結果が得られるかもしれない。

投稿論文・学会発表リスト

【投稿論文】

“Electrochemical and Thermal Properties of Polymer Electrolytes Based on the Random and Triblock Copolymers of Poly(ethylene oxide) with Poly(propylene oxide)”

Masashi Matsumoto, Takahiro Uno, Masataka Kubo, Takahito Itoh

Journal of Materials Science and Engineering A 1 (2011) 607-615

“Polymer Electrolytes Based on Polycarbonates and their Electrochemical and Thermal Properties”

Masashi Matsumoto, Takahiro Uno, Masataka Kubo, Takahito Itoh

To be submitted

【学会発表】

59回高分子討論会

“ポリカーボネートを利用した高分子固体電解質 ”

松本 雅史・宇野 貴浩・久保 雅敬・伊藤 敬人

謝辭

本研究を行うにあたり、多大なるご指導をいただいた伊藤敬人 教授、久保雅敬 教授、宇野貴浩 助教、田村雅史 技術員に心から感謝致します。

また、Acryl-HBPの合成や測定関係のサポートをしてくださった平井 さと子 事務員、電池関係の測定機器の使用を譲ってくれた学生さん、高分子設計化学で共に実験をしてきたすべての人に心から感謝致します。

最後に、このような研究の場を与えてくださった明成化学工業株式会社に深く感謝致します。

以上