

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06000

研究課題名(和文) 新規多分岐ポリカーボネートを用いたリチウムイオン二次電池へ応用可能なSPEの創製

研究課題名(英文) Development of SPE applicable to lithium-ion secondary battery using novel hyperbranched polycarbonate

研究代表者

本九町 卓 (MOTOKUCHO, Suguru)

長崎大学・工学研究科・助教

研究者番号：70404241

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：これまで合成が困難と言われていた多分岐構造を有するポリカーボネートの合成に成功した。得られた多分岐ポリカーボネートは、線状高分子よりも多くのイオンを溶解することが可能であるばかりか、高いイオン伝導度を示し、従来の線状高分子よりも優れた高分子電解質となりうることが明らかとなった。本研究は、新しい材料創生のための設計思想を提供するものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化学構造に高度に枝分かれした構造を導入した高分子を用いることで高分子電解質の物性を制御することを試みた。分岐構造の導入により、電解質の電位電導度が向上する現象が見られた。より詳細に評価することにより、分岐構造の導入が高分子鎖の活性化エネルギーを低下させることが明らかとなった。このことから、より高いイオン伝導度を示す高分子の化学構造に対して分岐が影響することを示し、新たな分子設計の指針を与えた。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in synthesizing a polycarbonate with a hyperbranched structure. The obtained hyperbranched polycarbonate not only can dissolve more lithium salts than linear polymers, but also show high ionic conductivity and can be a polymer electrolyte superior to previous reported linear polymers. This research provides a design concept for new material creation.

研究分野：高分子合成

キーワード：電解質 ポリカーボネート

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

低炭素社会を実現するために、様々な技術の開発が行われているが、その中でも、蓄電デバイスのさらなる高性能化は極めて重要で急務である。

現在、蓄電デバイスとして有望視されているリチウムイオン二次電池(LIB: 吉野ら, 特許1987)は、小型でも容量が大きいため、携帯電話やノートパソコンの電源として実用化されている。

LIBは、通常の電池と同様、正極および負極の電極部分と電解質部分から構成されている。ただし電解液は水溶液ではなく、誘電率と粘度の兼ね合いから、低分子カーボネートが有機系電解液として広く使用されている。しかしながら、有機系電解液の場合、充放電時に発熱に伴う体積膨張、液漏れや発火などの安全性に問題を抱えている。そこで、改善策の一つとして固体高分子電解質(SPE)を用いた研究がなされている。

SPEの開発は、1973年のポリエチレングリコール(PEG)を用いたWrightによる報告から進められている。様々なポリエーテル系SPEについて研究開発され、イオン輸送機構も明らかとされている。ポリエーテル系SPEのイオン輸送機構は、分子鎖の熱運動によりイオン輸送が行われるため、結晶性のポリエーテルでは、融点(T_m)以下で大きくイオン伝導度が低下する(室温で0.001 mS/cm程度)という問題点がある。そのような中で、主鎖の化学構造が電解液と同じカーボネート構造を有する(ポリカーボネート(PC))を用いたSPEが複数の研究者によって報告された(例えば、富永ら, *Polymer*, 2010 および Brandel et al. *Electrochimica Acta*, 2011)。PCは、非晶質高分子であるため、PEGのように特定の温度を境に急激にイオン伝導度が低下することがない。また、ポリエーテルに比べて非常に高いイオン輸率を示すことが報告されている。様々な側鎖を有するPC誘導体について詳細な検討の結果、側鎖を持たないPC(Polyethylene carbonate)が最も高いイオン伝導度を示すことが報告された。これらの報告により、主鎖骨格にはカーボネート構造が優れていることが明らかとなったが、線状PCでは、側鎖の導入による物理的、化学的性質の望ましい向上には寄与せず、実用可能な1.00 mS/cmにはおよばなかった。以上より、高分子の主鎖変換、側鎖置換基導入が試みられ、格段に優れた高分子電解質が開発されてきており、さらなる物性改善の設計指針に資する研究が強く望まれていた。

2. 研究の目的

リチウムイオン二次電池(LIB)は、次世代の大容量蓄電デバイスとしての利用が高く期待されている一方で体積膨張、発火、爆発の抑制など安全面の飛躍的な向上が望まれている。本研究では、安全で高いイオン電導度を有する固体電解質(SPE)を創製する。研究代表者は、予備実験から分岐構造を有するポリカーボネート(HPC)が、高いイオン電導度を示すことを確認している。本研究ではHPCを用いたSPEについて以下を明らかとする。(1) HPCの分岐度とイオン電導度の関係を明らかとする。(2) 末端修飾HPCを合成し、イオン電導度向上のためにガラス転移温度(T_g)の低下、金属塩の溶解性向上などの物理的性質の制御を試みる。以上より、LIBとして実用化に必要なイオン電導度1.00 mS/cmを超えるSPEを創製する。

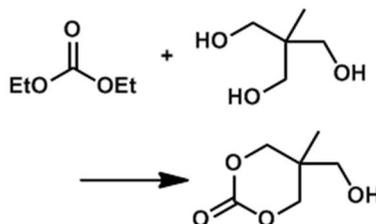
3. 研究の方法

本研究では、主鎖にポリカーボネート骨格を有する多分岐高分子型SPEの特異的なLiイオン電導挙動を評価する。(1)多分岐ポリカーボネートの合成、(2)イオン溶存状態の解析、基礎物性測定ならびに電気化学的評価を行い、多分岐ポリカーボネート型SPEとしての挙動を明らかにする、(3)分岐構造の導入によるイオン電導度ならびに基礎物性評価を構造の異なる高分子にも展開することで、高分子固体電解質への新規な分子設計指針の基礎知見を得る。

4. 研究成果

最初に、目的とする高分子電解質の原料となるモノマーの合成を行った。本研究では、種々の分子量および分岐度を有する多分岐ポリカーボネートを得るために環状モノマーである5-Methyl-5-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan-2-onの合成法を詳細に検討した。

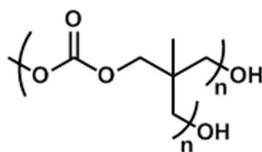
既報(K. D. Weilandt et al. *Macromol. Chem. Phys.* 197,3851-3868 1996)に従って、ジメチルカーボネートとトリメチロールエタン、塩基性触媒としてナトリウムメトキッドを用いた。触媒量、温度、反応条件を詳細に検討したが、目的とする5-methyl-5-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan-2-onは、5%程度でごく少量しか得られなかった。



Scheme 1. Synthesis of 5-methyl-5-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan-2-on

次にジエチルカーボネートとトリメチロールエタン、固体酸性触媒としてAmberlighを用いたところ22%の収率で目的とする5-methyl-5-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan-2-onを得た。

得られた 5-methyl-5-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan-2-on を用いて、無溶媒あるいは、種々の溶媒中で重合反応を行った。得られたジエチルエーテル不溶成分は、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により主鎖にカーボネート基を、末端に水酸基を有する数平均分子量が 1,000 程度の重合体を得た。



Scheme 2. Chemical structure of hyperbranched polycarbonate.

多分岐ポリカーボネートへ過塩素酸リチウムを加えて調整した SPE の種々の基礎物性測定ならびに電気化学的評価を行った。

得られた多分岐ポリカーボネート型 SPE の熱分解温度と加えた塩のカーボネート基に対するモル%を示す。いずれの SPE においても実用に耐えうる 443 K 以上の高い値を示した。またイオン電導度は、多分岐構造を導入したポリカーボネートを用いた SPE の値 ($1.86 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 343 K and $8.52 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 303 K) が、線状のそれ ($4.79 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 343 K and $8.32 \times 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 303 K) よりも約二桁高い値を示した。それぞれのイオン電導度から算出された活性化エネルギーは、多分岐高分子のほうが約 4 kJ/mol 低く見積もられた。このことが分岐構造の導入が高分子型 SPE の分子設計に有効であることを報文 (DOI: 10.1016/j.polymer.2018.05.010) にまとめた。

多分岐高分子と線状高分子を用いた固体高分子電解質の種々様々な物性値を評価した。

線状高分子は、リビングアニオン重合により調整し、分子量並びに分子量分布の狭い高分子量体を得た。また、分子量の制御は容易であり、任意の分子量を持つ線状高分子を得ることが可能である。また、分岐度の異なる多分岐高分子の調整も可能であることを明らかとした。異なる分子量ならびに異なる分岐度を自在に制御可能であることを明らかとした。

調整した多分岐高分子並びに線状高分子へ過塩素酸リチウムを加えたところ、それぞれ異なる塩の溶解度を示した。具体的には、線状高分子では、ある濃度から明確に不溶の塩が析出していることが目視でも確認できるばかりか、融点測定により、室温より若干高い 40 ~ 50 度付近に融点を持つことが明らかとなった。その一方で、多分岐高分子においても異常ともいえる高濃度であれば塩の析出並びに結晶化と思われる融解挙動が確認されたが、リチウム塩の溶解量は、線状高分子の 3 倍以上であり、かつ線状高分子から調整された固体電解質よりも著しく高いイオン電導度を示した。さらには、活性化エネルギーが低いことを明らかとしたことで、報文 (DOI: 10.1016/j.polymer.2018.05.010) 同様に多分岐高分子が線状高分子よりも低い活性化エネルギーを示すことを明らかとした。

上記の通り、分岐構造の導入により高分子固体電解質として優れた性質を示すことを明らかとした。

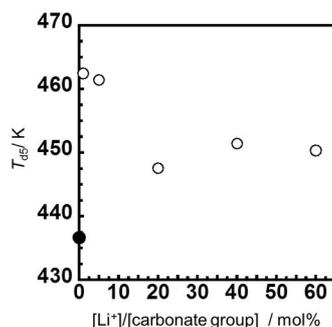


Figure 1. 5% weight loss temperature (T_{d5}) of HBPC (●) and HBPC-based SPEs (○).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Motokucho Suguru, Yamada Hirotooshi, Suga Yusuke, Morikawa Hiroshi, Nakatani Hisayuki, Urita Kouki, Moriguchi Isamu	4. 巻 145
2. 論文標題 Synthesis of an aliphatic hyper-branched polycarbonate and determination of its physical properties for solid polymer electrolyte use	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 194 ~ 201
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.05.010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 祝迫 宏記, 本九町 卓, 中谷 久之
2. 発表標題 ポリグリシドールの分岐度と物性の関係
3. 学会等名 68回高分子学会年次大会 2019
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

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