

機関番号：12605
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2009～2010
 課題番号：21750113
 研究課題名（和文） 二酸化炭素の塩解離性を利用したリチウムイオン伝導型高分子ナノコンポジットの創製
 研究課題名（英文） Creation of Lithium-ion Conductive Polymer Nanocomposites using Dissociation Effect of Carbon Dioxide
 研究代表者
 富永 洋一 (TOMINAGA YOICHI)
 東京農工大学・大学院工学研究院・講師
 研究者番号：30323786

研究成果の概要（和文）：本研究は、超臨界二酸化炭素（scCO₂）処理技術を固体高分子電解質（SPE）とクレイからなる複合材料に利用し、分散性やイオン伝導度の改善を図るものである。非晶性のポリエーテル/サポナイト（S_{Na}）複合体は、scCO₂処理によって負電荷層の間隔に変化がほとんど無いにもかかわらず、イオン伝導度が向上した。特に、凍結乾燥 S_{Na} を充填した試料は、未処理のものと比較して、30℃で35倍以上のイオン伝導度の向上を示した。

研究成果の概要（英文）： We used a supercritical carbon dioxide (scCO₂) treatment technique for improvement in ionic conductivity and dispersion of solid polymer electrolytes (SPE)-clay composites. In this study, we prepared amorphous polyether/saponite (S_{Na}) composites treated with the scCO₂ and characterized the properties. Wide-angle X-ray diffraction (WAXD) patterns of the composite samples indicated almost no expansion of the *d*-spacing with the scCO₂ treatment. However, the conductivity of the scCO₂-treated samples was higher than that of the original samples. In particular, the scCO₂-treated sample including 10 wt% of freeze-dried S_{Na} showed approximately 35-times higher conductivity than the original sample at 30 °C.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 複合化学・高分子化学

キーワード： 二酸化炭素, 層状化合物, ナノコンポジット, イオン伝導度, Li イオン二次電池, クレイ

1. 研究開始当初の背景

固体高分子電解質（SPE）は、様々な無機塩を溶存し、比較的高いイオン伝導度を発現できることから、フレキシブルで軽く、液漏れの心配がない安全な Li イオン二次電池な

ど、次世代クリーンエネルギーデバイスに応用できる新しいイオニクス系ソフトマテリアルとして期待されている。1970年代に始まった SPE の研究では、ベースポリマーとしてポリエチレンオキシド（PEO）に代表されるポリエーテルが多く用いられている。PEO に

Li 塩を溶解させた SPE のイオン伝導度は、PEO の高結晶性の影響を受けるため、室温付近のイオン伝導度は 10^{-7} S/cm 程度と極めて低い。そのため、ポリエーテルのグラフト化やネットワーク化による結晶化の抑制、Li 塩の改良、無機フィラーの添加など、SPE のイオン伝導度の改善を目的とした研究が続けられてきた。その結果、SPE のイオン伝導度は 10^{-4} S/cm 程度まで改善されたが、実用的にはゲルや液体電解質に匹敵する高い値が必要である。更に、Li イオン二次電池への応用には、Li イオン輸率（全体のイオン伝導度に寄与する Li イオンの割合）の評価が欠かせないが、ポリエーテル系 SPE では 0.1~0.4 程度と非常に低い（残りの 0.5 以上はアニオンに依存）。Li イオン輸率の低下は、電極表面の分極を引き起こすため、電池の性能低下につながる恐れがある。従って、 10^{-4} S/cm 以上のイオン伝導度および 0.5 以上の Li イオン輸率の両立が可能な、新しい SPE の材料設計が極めて重要である。

2. 研究の目的

本研究では、スメクタイト系層状化合物の SPE への利用に着目した。スメクタイトとは、天然に存在する 2:1 層型の粘土鉱物（クレイ）の総称であり、モンモリロナイトやサポナイトなどが代表的である。このスメクタイトは、層電荷が負の層状ケイ酸塩であり、層間には Na^+ や水が挟まれた構造を示す。これまでに、モンモリロナイトを充填した SPE の研究は多数報告されており、(a) 室温で 10^{-5} S/cm 以上のイオン伝導度、(b) 力学的強度の増加、(c) 高分子の結晶性低下、などが明らかになっている。特に、層間カチオンの交換によって、クレイ自身が Li 塩としても機能するばかりでなく、極めて高い Li イオン輸率（0.8~0.99）が実現できる注目すべき特徴がある。ところが、クレイはアルカリ金属イオンを層間に挟んだ状態では静電的相互作用が強く、高分子中で剥離させて均一に分散させるには、既存技術では極めて難しい。更に、モンモリロナイト以外のスメクタイトを SPE に利用した例は極めて少なく、剥離した負電荷層（ナノシート）の構造や組成が SPE のイオン伝導性に及ぼす影響は、未だに明らかになっていない。そこで本研究では、様々な SPE/スメクタイト複合材料を作製し、高圧下

で生じる二酸化炭素（ CO_2 ）の特異的な効果を利用した、コンポジット電解質のナノ分散化を試みる。

SPE に対する CO_2 の効果は、研究代表者による過去の科研費・若手研究 B の研究成果によって既に明らかであり、ポリエーテル中に浸透した CO_2 分子のルイス酸性に基づく相互作用によって、溶存する凝集イオンや塩の解離が促進され、イオン伝導度が大幅に向上することが分かっている。本研究では、これらの研究成果をもとに、 CO_2 処理による SPE/スメクタイト複合材料のナノコンポジット化を試み、優れたイオン伝導体を創製することを目的とした。具体的には、イオン伝導度（ 10^{-4} S/cm 以上）および Li イオン輸率（0.5 以上）の向上が可能な SPE/スメクタイト複合型ナノコンポジット電解質を開発するため、以下の 3 テーマを研究課題とした。

- (1) SPE のイオン伝導度に及ぼすスメクタイト系粘土鉱物の添加効果
- (2) ナノコンポジット電解質の物性や分散状態に及ぼす高圧 CO_2 処理の影響
- (3) Li イオン輸率の測定によるナノコンポジット電解質の電気化学的評価

(1) では、クレイとして研究例が極めて少ない Li 型スメクタイト（サポナイト・バイデライト・ノントロナイトなど）を、SPE として代表的なポリエーテル（PEO など）および Li 塩（ LiClO_4 など）を用いる。これらのコンポジット電解質を作製し、クレイの種類や充填量とイオン伝導度の関係を明らかにする。特に、Li 型サポナイトは、単体で 10^{-4} S/cm 以上のイオン伝導度を示し、ポリエーテルにも良く混ざることが報告されているが、SPE に対する充填量の影響や詳細な分散性の評価などは行われていない。従って、ナノシートの構造や組成などがコンポジット電解質のイオン伝導性に及ぼす影響を詳細に検討する必要がある。(2) では、(1) で得られた試料に対して、様々な条件下（温度・圧力・時間）で CO_2 処理を行い、ナノシートの分散状態の変化や諸物性との相関を詳細に解析する。(3) では、複素インピーダンス法による簡易セルの Li イオン輸率測定を行う。この測定からは、Li 電極/電解質界面のマクロ情報だけでなく、クレイの分散状態に基づくポリエーテル/ナノシート界面のミクロ情報も明らかにすることができる。充放電試験からは、Li イオン二次電池用材料としての性能を評価する。

3. 研究の方法

本研究では、モデルポリマーとして非晶性のポリエーテルであるP(EO/EM) (図1)、およびクレイにはスメクタイト類の合成サポナイト (Sa) を用いた。は、通常のNa型 (S_{Na})、凍結乾燥Sa (S_{Na}F)、およびイオン交換後のLi型も作製した。一般的に、Saのような層状化合物は、層間にNa⁺や水を含んでいるため、LiOH水溶液中に分散させてカチオンの変換を行い、十分に乾燥したものをを用いた。

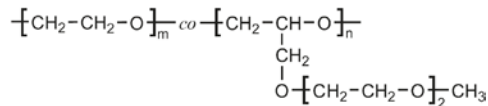


図1: P(EO/EM)の構造 (m:n=88:12 mol%)

次に、得られる各種コンポジット電解質に対する高压CO₂処理の方法や条件を決定し、イオン伝導度や分散性の変化を解析した。CO₂処理の方法は、通常の方法で作製した試料の後処理、および試料作製の段階で使用する前処理、の2通りを行った。過去の研究では、例えばポリスチレン/クレイ複合体のCO₂後処理によって、ナノシートの剥離や分散が促進されることが報告されており、本研究でも同様の効果を期待した。CO₂処理の条件は、単純なポリエーテル/Li塩混合物の場合では、温度40~100 °C、圧力10~20 MPa 程度が、最もSPEのイオン伝導度の改善には有効であることが分かっている。本研究では、この条件に従って詳細な実験を行った。

続いて、得られた各種ナノコンポジット電解質に対して、熱的性質や分散性の評価を行った。DSC 測定からは、スメクタイトの種類や充填量に応じたガラス転移温度の変化を解析し、イオン伝導度との相関を詳細に分析した。分散性の評価は、広角 X 線回折 (WAXD) 測定による層間隔の決定、さらに、所属機関に既設の共通設備である透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて行った。

最後に、Li 金属を活性電極とした Li イオン輸率の測定および電気化学的解析を行った。Li イオン輸率の決定には、複素インピーダンス法と直流分極法の併用による代表的な測定法を用いた。Li 金属のようなノンブロッキング電極からなる測定セルのインピーダンス挙動からは、電極/電解質界面やポリエーテル/ナノシート界面に発現する様々な電気化学的反応が観察される。これらの測定

データをもとに、マクロ・マイクロ界面の経時変化を詳細に解析し、Li イオン移動に最適な条件を探し、Li イオン輸率を決定した。

4. 研究成果

表 1 に各種サポナイト単体、各種 P(EO/EM)/サポナイト(10wt%)オリジナル試料、および各種 scCO₂ 処理した試料のイオン伝導度 (30°C)、および WAXD 測定結果から求めたサポナイトの層間隔(*d*-spacing)を示した。各種複合体は、サポナイト単体に比べて層間隔が拡大していることから、層間に P(EO/EM) が浸入したことが考えられる。scCO₂ 処理によって、試料中でのサポナイトの層間隔に変化は見られなかったが、イオン伝導度は大きく向上した。

表1: 各試料のクレイ層間隔(*d*-spacing)およびイオン伝導度 (σ at 30°C)

試料	<i>d</i> -spacing/nm	σ/Scm ⁻¹
S _{Na}	1.27	—
S _{Na} F	1.28	—
P(EO/EM)	—	—
+S _{Na} (10wt%)	1.95	5.8×10 ⁻⁹
+S _{Na} (10wt%)-scCO ₂	1.93	7.7×10 ⁻⁸
+S _{Na} F(10wt%)	2.03	2.1×10 ⁻⁸
+S _{Na} F(10wt%)-scCO ₂	1.97	6.5×10 ⁻⁷

図2には、サポナイト単体(S_{Na})、凍結乾燥サポナイト単体(S_{Na}F)、P(EO/EM)/サポナイト (10wt%) オリジナル試料(S_{Na}10)、P(EO/EM)/凍結乾燥サポナイトオリジナル試料(S_{Na}F10)、

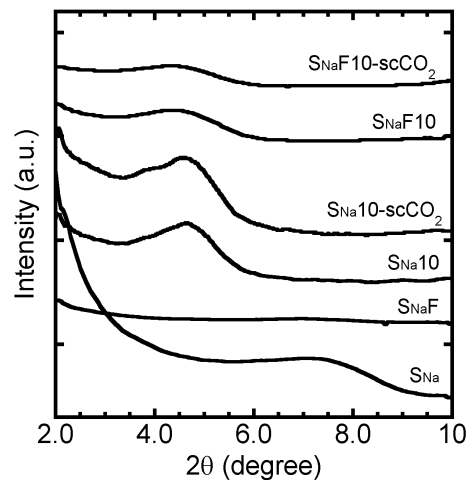


図2: 各P(EO/EM)/SaコンポジットのWAXD測定結果

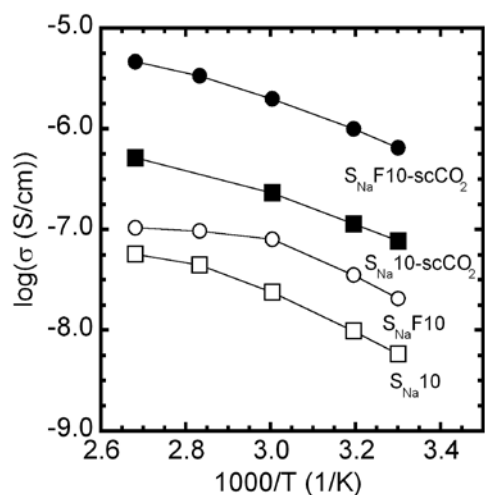


図3: 各P(EO/EM)/Saコンポジットのイオン伝導度の温度依存性

および所定の条件で各種オリジナル試料を scCO₂ 処理した試料(S_{Na}10-scCO₂; 20MPa, 5時間, 100°C), (S_{Na}F10-scCO₂; 14MPa, 5時間, 100°C)の WAXD 測定結果を示した。S_{Na}単体に比べ、S_{Na}Fでは層構造に由来する一次ピークの強度が小さくなり、ピークの形状もブロードになった。この結果から、凍結乾燥することにより、多くのサポナイトは層剥離していることが示唆される。S_{Na}F10 および S_{Na}F10-scCO₂では、S_{Na}10 および S_{Na}10-scCO₂に比べ、S_{Na}Fと同様にピークがブロードになっていることから、S_{Na}Fにおける層剥離した状態がポリマー中においてもある程度保持され、サポナイトの分散性が向上することが分かった。また、サポナイト複合体と同様に、凍結乾燥サポナイト複合体においても、scCO₂ 処理によるサポナイトの層間隔の変化は見られなかった。

図3には、各種複合体のイオン伝導度の温度依存性を示した。S_{Na}Fを充填することで、サポナイト複合体のイオン伝導度の向上が見られた。更に、S_{Na}10をscCO₂処理すると、

表2: 各P(EO/EM)/SaコンポジットのDSC測定結果

各種試料	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$
P(EO/EM)単体	-70	19
+S _{Na} (10wt%) original	-71	17
+S _{Na} (10wt%) scCO ₂ -treated	-69	33
+S _{Na} F(10wt%) original	-69	-
+S _{Na} F(10wt%) scCO ₂ -treated	-68	-

イオン伝導度の向上は約15倍であったのに対して、凍結乾燥サポナイト複合体(S_{Na}F10)では、イオン伝導度は約35倍向上し、40°Cで10⁻⁶ S/cmを示した。凍結乾燥することにより、scCO₂処理によるイオン伝導度の向上も大きいことが分かった。S_{Na}10を基準に考えると、凍結乾燥およびscCO₂処理により、イオン伝導度は約100倍向上した。

表2には、DSC測定結果をまとめた。各種複合体では、scCO₂処理および凍結乾燥処理によるT_gの変化は見られなかったが、イオン伝導度は大きく向上した。一般のポリエーテルと金属塩からなる固体高分子電解質のイオン輸送は、高分子鎖と協同的に生じるため、イオン伝導度はT_gに依存していることが知られている。そのため、本研究における複合体のイオン輸送は、従来のポリエーテル/金属塩とは異なるメカニズムによってイオン伝導性が発現していることが考えられる。

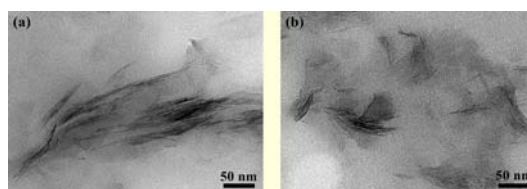


図4: (a) P(EO/EM)/S_{Na}, (b) P(EO/EM)/S_{Na}FコンポジットのTEM像(充填量: 10 wt%)

図4には、各Sa(オリジナルおよび凍結乾燥したもの)コンポジット(10 wt%)のTEM観察結果を示す。黒く写っているのがP(EO/EM)中に分散したSaである。凍結乾燥処理により、明らかにSaのP(EO/EM)中における分散性が向上しているのが分かる。この結果は、図2のWAXD測定結果を支持するものであるが、負電荷層の間隔は変化していないのも確認できる。

最後に、Li型Saを充填したP(EO/EM)コンポジットのLiイオン輸率(t_+ , 60°C)測定を行った。その結果、クレイ未充填のオリジナル試料(P(EO/EM)+LiClO₄, 10mol%)の t_+ が0.20であったのに対し、オリジナル試料にLi型Saを5wt%充填したコンポジット試料は、 t_+ が0.33に上昇した。Saの充填によって、わずかではあるが t_+ の改善につながった。

なお、今回の研究期間では、クレイの分散状態に基づくポリエーテル/ナノシート界面のマイクロ情報や、充放電試験によるLiイオン二次電池用材料としての性能評価は行うことが出来なかった。今後の研究課題としたい。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件)

① M. Nakamura, Y. Tominaga, *Utilization of carbon dioxide for polymer electrolytes [III]: Synthesis of alternating copolymers with glycidyl ethers as novel ion-conductive polymers*, *Electrochimica Acta*, in press (2011). 査読有

② Y. Oe, Y. Tominaga, *Utilization of carbon dioxide for polymer electrolytes [I]: Effect of supercritical treatment conditions on ionic conduction in amorphous polyether/salt mixtures*, *Electrochimica Acta*, in press (2011). 査読有

③ Y. Tominaga, T. Shimomura, M. Nakamura, *Alternating copolymers of carbon dioxide with glycidyl ethers for novel ion-conductive polymer electrolytes*, *Polymer*, **51** (19), 4295-4298 (2010). 査読有

④ 富永洋一, 二酸化炭素の有効利用による新しいイオン伝導性ポリマーの開発技術, ケミカルエンジニアリング (化学工業社, 解説), **55** (3), 17-23 (2010). 査読無

⑤ S. Kitajima, Y. Tominaga, *Enhanced cationic conduction in a polyether/saponite nanocomposite treated with supercritical carbon dioxide*, *Macromolecules*, **42** (15), 5422-5424 (2009). 査読有

[学会発表] (計11件)

① S. Kitajima, Y. Tominaga, *Improvement in ionic conductivity of polyether/clay composites* (Poster), The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM) 2010, Hawaii (USA), December 19, 2010.

② 北島峻輔, 富永洋一, 凍結乾燥クレイを利用したポリエーテルナノ複合材料の作製と超臨界二酸化炭素処理によるイオン伝導度の改善 (口頭), 第22回高分子加工技術討論会, 名古屋市工業研究所, 10月26日 (2010)

③ 北島峻輔, 富永洋一, 凍結乾燥クレイを充填したポリエーテル型ナノコンポジットの作製と超臨界二酸化炭素処理によるイオン伝導度の改善 (口頭), 第59回高分子討論会, 北海道大学, 9月16日 (2010)

④ S. Kitajima, Y. Tominaga, *Improvement in ionic conductivity of polyether/clay composites by supercritical carbon dioxide treatment* (Poster), XII International Symposium on Polymer Electrolytes (ISPE-12), Padova (Italy), August 31, 2010.

⑤ 北島峻輔, 富永洋一, 平原英俊, ポリエーテル/凍結乾燥クレイ複合体の作製と超臨界二酸化炭素によるイオン伝導度の改善 (口頭), 平成22年度繊維学会年次大会, タワーホール船堀, 6月17日 (2010)

⑥ 北島峻輔, 富永洋一, 超臨界二酸化炭素を利用した固体高分子電解質/クレイ複合体のナノ分散化とイオン伝導挙動の解析 (ポスター), 第59回高分子学会年次大会, パシフィコ横浜, 5月26日 (2010)

⑦ 北島峻輔, 富永洋一, ポリエーテル/クレイ複合体の作製と超臨界二酸化炭素処理によるイオン伝導度の改善 (ポスター), 電気化学会第77回大会, 富山大学, 3月29日 (2010)

⑧ 北島峻輔, 大江祥元, 中村美月, 富永洋一, 二酸化炭素の有効利用による固体高分子電解質の高性能化 (ポスター), 第58回高分子分子討論会, 熊本大学, 9月17日 (2009)

⑨ 北島峻輔, 富永洋一, 超臨界二酸化炭素を利用した新規クレイ/イオン伝導性高分子ナノコンポジットの作製 (ポスター), 平成21年度繊維学会年次大会, タワーホール船堀, 6月10日 (2009)

⑩ 北島峻輔, 富永洋一, イオン伝導性クレイ/高分子電解質ナノコンポジットの作製と超臨界二酸化炭素処理の影響 (ポスター), 第20回プラスチック成形加工学会年次大会, タワーホール船堀, 6月3日 (2009)

⑪ 北島峻輔, 富永洋一, 超臨界二酸化炭素処理によるクレイ/固体高分子電解質ナノコンポジットの作製とイオン伝導性の評価 (ポスター), 第58回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場, 5月27日 (2009)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ

http://www.tuat.ac.jp/~tominaga/main/research/2-1_clay.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富永 洋一 (TOMINAGA YOICHI)

東京農工大学・大学院工学研究院・講師

研究者番号: 30323786