

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 21 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23550143

研究課題名(和文) 側鎖回転運動を利用した高イオン伝導性高分子固体電解質の創製

研究課題名(英文) Solid Polymer Electrolytes Exhibiting High Ionic Conductivity by Rotation of Side Groups

研究代表者

松本 幸三 (MATSUMOTO, Kozo)

近畿大学・産業理工学部・准教授

研究者番号：90273474

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：軸回転運動が可能な官能基としてコハク酸イミド構造の官能基を持つビニルエーテル系ポリマー、ならびに5員環状カーボネート構造の官能基を持つポリカルボシランを合成し、得られたポリマーにリチウム塩を添加して高分子固体電解質としての特性評価、ならびに、リチウムイオンバッテリー用の電解液のゲル化によるゲル電解質よしての特性評価を行った。その結果、5員環状カーボネート基を持つポリカルボシランが、高リチウムイオン添加条件下で特に高いイオン伝導度を示すことを見出した。

研究成果の概要(英文)：Novel vinyl ether-based polymers having functional groups of succinic imide structures, and carbosilane-based polymers having functional groups of 5-membered cyclic carbonate structures, were synthesized, and their characteristic properties were investigated in detail by adding lithium salts or by gel formation with liquid electrolytes for lithium ion batteries. As a result, it was found that polycarbosilanes having 5-membered cyclic carbonate groups showed remarkably high ionic conductivity at high added lithium ion contents.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子固体電解質 イオン伝導 リチウムイオン バッテリー

1. 研究開始当初の背景

近年、高出力、高エネルギー密度で環境負荷の少ない蓄電デバイスとしてリチウムイオンバッテリーが注目を集めている。しかしながら、使用される有機系電解液の液漏れや発火等の危険性が懸念されることから、信頼性、安全性の向上が急務の重要課題となっている。

2. 研究の目的

本研究では、柔軟な主鎖骨格の高分子にリチウムイオンに配位可能かつ低温でも高い運動性を維持する軸回転型の側鎖官能基を導入し、新規な高イオン伝導性高分子固体電解質を創出することを目指す。このような高分子においては、主鎖のセグメント運動性と側鎖官能基の自由回転運動を利用しリチウムイオンを近傍の官能基に次々と効率よく伝搬させることが可能で高いイオン伝導性を発揮するものと期待される。本研究の目的は、安全性が高く低温でも作動可能な次世代リチウムイオンバッテリー用のイオン伝導性固体電解質の開発を行うことである。

3. 研究の方法

電気化学的に安定で柔軟な主鎖骨格を有するポリマーとしてポリビニルエーテル、ポリカルボシランを取り上げる。これらのモノマー前駆体に軸回転型官能基として環状カーボナート基、およびスクシンイミド基をアルキレンやエチレンオキサイド等のスペーサーを介して導入し、新規モノマーを合成する。

1. ビニルエーテル系モノマーの合成と重合

2-クロロエチルビニルエーテルに適切な塩基の存在下で 2-ヒドロキシピリミジンを作用させ、リチウムへの配位力を持ち低いエネルギーで軸回転が可能なスクシンイミドを作用させることで、リチウムイオンへの配位力と低い軸回転エネルギーを持つスクシンイミド基を有するビニルエーテル系モノマーを合成する。さらに、2-クロロエチルビニルエーテルの代わりに、2-(2-クロロエトキシ)エチルビニルエーテルを用いることで、スクシニルイミド基を持つスペーサーの長いビニルエーテル系モノマーの合成を行う。得られたモノマーをカチオン重合することでポリマー化を検討するとともに、リチウム塩を添加してそのイオン伝導性を検討する。

2. 環状カルボシラン系モノマーの合成と重合

4員環状カルボシランであるシラシクロブタンに環状カーボナート基を導入することを検討する。環状カーボナート基はリチウムに対して高い配位能力と軸回転性を有するものと期待できる。エポキシ基を持つシラシクロブタンに二酸化炭素を作用させて合成を行う。得られたモノマーに対して白金系触媒を開環重合することでポリマー化を検討するとともに、リチウム塩を添加してそのイオン伝導性を検討する。また当該ポリマーをネットワーク化して電解液の

ゲル化を行いゲル電解質としての特性評価を行う。

4. 研究成果

スクシンイミド構造を有するビニルエーテルを合成した。具体的には、N,N-ジメチルホルムアミド中で 2-クロロエチルビニルエーテルとコハク酸イミドの混合物に水素化ナトリウムを加え 60 °C で 24 時間加熱することにより目的とする化合物を単離収率 70% で得た。さらに、このモノマーにジクロロメタン中-78 °C で三フッ化ホウ素のエーテル錯体を作用させることによって数平均分子量 5,500、重量平均分子量 12,500 の白色固体ポリマーが得られた。このポリマーのガラス転移温度を示差走査熱量分析により求めたところ、53 °C と見積もられ、予想以上に高いガラス転移を示したことから、比較的硬い主鎖骨格を有することがわかった。このポリマーのアセトニトリル溶液にモノマーユニットに対して 25mol% および 100mol% のリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを加え電極上にキャストしフィルムサンプルを作成しイオン伝導度を測定したところ、いずれのリチウム塩添加量のサンプルにおいても 1.0×10^{-8} S/cm 以下の極めて低いイオン伝導度であることがわかった。これはポリマーが室温でガラス状態であることが原因であると考えられた。

5員環環状カーボナート構造の置換基を、柔軟かつ化学的、電気化学的に安定なポリマーであるポリカルボシランに導入したポリマーを合成して、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニルイミド)(LiTFSI)を 20mol% 添加してイオン伝導度の測定を行った。その結果、25 °C で 5.9×10^{-7} S/cm の低いイオン伝導度を示すことがわかった。一方、当該のモノマーを少量の架橋剤と白金系触媒とともにリチウムイオンバッテリー用の電解液に加えたところ、ゲル化が進行しゲル電解質が得られることを見出し、このゲル電解質でリチウムイオンバッテリーが作動することを実際に確認した。

高分子主鎖の運動性を高めるために柔軟なカルボシラン成分を添加して共重合を行い、得られたコポリマーに 25mol% の LiTFSI を添加してイオン伝導度測定を行ったところ、 2.8×10^{-5} S/cm の比較的高いイオン伝導度を示すことを見出した。

さらに、5員環環状カーボナート構造を持つポリカルボシランを用いて、リチウム塩の添加効果をより広範囲なイオン濃度領域で検討を行ったところ、LiTFSI の添加量を大幅に増加させるに従ってより高いイオン伝導度を示すことを見出した。特に、5員環環状カーボナート基に対して 1 等量の LiTFSI を添加した場合には 30 °C で 1.0×10^{-5} S/cm のイオン伝導度を示した。この結果は、従来のポリエチレンオキサイド系の高分子固体電解質とは異なる性質である。以上のように本研究によって、5員環環状カーボナート構造を

もつ柔軟なポリマーをさらに設計、改良すれば、これまでにない高イオン伝導性の高分子固体電解質が開発できる可能性があることを示すことができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

- 1) Kozo Matsumoto, Takeshi Endo, "Synthesis and Ring-Opening Polymerization of Functional Silacyclobutane Derivatives and Their Application to Lithium Ion Batteries", *Macromolecular Symposia*, 349, 21-28 (2015), DOI: 10.1002/masy.201300234. 査読有
- 2) Kozo Matsumoto, Yoshinori Goto, Naoki Nagao, Takeshi Endo, "Polymerization of Epoxy-Containing Silacyclobutane and Its Application to Networked Polymer System", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 52, 3400-3405 (2014), DOI: 10.1002/pola.27407. 査読有
- 3) Kozo Matsumoto, Tomoaki Chijiwa, Takeshi Endo, "Cationic Polymerization of a Novel Oxetane-Bearing Ionic Liquid Structures and Properties of the Obtained Polu(ionic Liquid)", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 52, 2986-2990 (2014), DOI: 10.1002/pola.27342. 査読有
- 4) Kozo Matsumoto, Takeshi Endo, Kouhei Katsuda, Hojin Lee, Kinji Yamada, "Synthesis of Polycarbosilanes Having a Five-Membered Cyclic Carbonate Structure and Their Application to Prepare Gel Polymer Electrolytes for Lithium Ion Batteries", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50, 5161-5169 (2012), DOI: 10.1002/pola.26359. 査読有

[学会発表](計 8 件)

- 1) Kozo Matsumoto, Takeshi Endo, "Polymerization of Silacyclobutane Having an Epoxy Functional Groups and its Application to Networked Polymer System", 248th American Chemical Society Fall National Meeting & Exposition, 2014 年 8 月 10~14 日, Hilton Hotel San Francisco, United States.
- 2) Kozo Matsumoto, Takeshi Endo, "Synthesis and Ring-Opening Polymerization of Silacyclobutane Derivatives and their Development to Functional Polymers", IUPAC IP2013, 2013 年 9 月 23~28 日, Awaji Umebutai, Hyogo, Japan.
- 3) Kozo Matsumoto, Kouhei Katsuda, Hojin

Lee, Kinji Yamada, Takeshi Endo, "Synthesis of Polycarbosilanes Having Five-Membered Cyclic Carbonate Structures and their Applications to Gel Polymer Electrolytes", IUPAC APME2013, 2013 年 8 月 18~22 日, Durham University, UK.

- 4) 松本幸三, 遠藤剛, "5員環状カーボナート構造を有するポリカルボシランで構成されるネットワークポリマーの合成とゲル電解質への応用", 第62回ネットワークポリマー講演討論会, 2012 年 10 月 17~19 日, 三重大学, 三重県.
- 5) 松本幸三, 遠藤剛, "5員環状カーボナート構造持つシラシクロブタンの重合によるリチウムイオンバッテリー用ゲル電解質の合成", 第61回高分子討論会, 2012 年 9 月 19~21 日, 名古屋工業大学, 愛知県.
- 6) 松本幸三, 遠藤剛, "ポリカルボシランを用いたリチウムイオンバッテリー用の新規ゲル電解質の開発", 第61回高分子学会年次大会, 2012 年 5 月 29~31 日, パシフィコ横浜, 神奈川県.
- 7) 松本幸三, 遠藤剛, "5員環状カーボナート構造をシラシクロブタンの合成と重合", 第61回高分子学会年次大会, 2012 年 5 月 29~31 日, パシフィコ横浜, 神奈川県.
- 8) Kozo Matsumoto, Takeshi Endo, "Design and synthesis of ionic-conductive polymers", 3rd International Symposium on Networked Polymers, 2011 年 9 月 2 日, Hotel Nikko Toyohashi, Aichi, Japan, 愛知県.

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 1 件)

名称: 新規カルボシラン、電解質、蓄電デバイスおよび電解質形成用組成物
発明者: 松本 幸三, 遠藤 剛, 勝田 耕平, イ ホジン, 山田 欣司
権利者: JSR 株式会社
種類: 特許
番号: 特願 2012-56825, 特開 2013-189556
出願年月日: 平成 24 年 3 月 14 日
国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
取得年月日:

国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6．研究組織

(1)研究代表者

松本 幸三 (MATSUMOTO, Kozo)
近畿大学・産業理工学部・准教授

研究者番号：90273474

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：