

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：17301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750224

研究課題名(和文)カーボネートオリゴマーを利用した全固体型高分子電解質の開発

研究課題名(英文)Development of solid polymer polyelectrolyte based on carbonate oligomer

研究代表者

小椎尾 謙 (Kojio, Ken)

長崎大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20346935

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：ポリカーボネートオリゴマーのメチレン連鎖数、側鎖メチル基の有無、分子量などをファクターとして系統的な解析を行った。カーボネート基間に存在するメチレン連鎖の数が多いおよびオリゴマー自身の分子量が低い方が、粘度が低く、導電率は高い値を示した。側鎖メチル基の有無は顕著な導電率への影響を示さなかった。これらの結果をまとめると、導電率の絶対値は、粘度のみに支配されているのではなく、他のファクターにも依存していることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：The organic solvent electrolyte for lithium ion secondary battery has the danger of liquid leaking or explosion. There are many studies to increase the conductivity by focus on viscosity or chemical structure. However, the effect of branched polymer on the diffusion coefficient of lithium ions was not revealed. Thus, we investigated the relationship between conductivity and molecular weight or branched structure of the PC-glycols. The conductivity increased with a decrease of molecular weight or decrease of temperature. Conductivity and viscosity of branched and star polymer was lower or higher than that of linear polymer. Conductivity and viscosity was not proportional to the change of molecular weight and introduce of branch. The sigma-eta value was calculated in order to cancel the viscosity effect on the sigma value. As the results, the high molecular weight-PC-glycol and branched one exhibited larger magnitude. It seems that these effects influenced the ease of ion hopping.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子材料物性 導電率 カーボネート 粘度

1. 研究開始当初の背景

地球環境を考えた低炭素社会の実現するために、様々な技術の開発が切望されているが、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な課題である。今回の東日本大震災での需要増からも明らかのように、蓄電デバイスのニーズは、電気自動車用動力源にとどまらず、家庭内、会社内でもその要求は高まっている。さらに、このような蓄電デバイスは、最終的にはCO₂削減にも強力に威力を発揮する。現在の蓄電デバイスの開発では、大容量化、安全性の向上、低コスト化のための技術開発が活発に行われているが、これらを大きく超えるワンランク上の性能を有する蓄電デバイスの創製が必要である。

このような要件を満たす蓄電デバイスとして有望視されているものに、リチウムイオン二次電池(吉野ら, 特許出願(1987))がある。このリチウムイオン二次電池は、小型でも容量が大きいと、携帯電話やノートパソコンの電源としてすでに実用化されている。しかしながら、使用時に爆発が起こるなど安全面で問題があり、飛躍的な安全性の向上が急務である。さらに、電気自動車用・家庭用電源としても期待されていることから、高速充電化と大容量化の達成も改良されるべき問題点である。

リチウムイオン二次電池は、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、作動電圧が高い(負極の作動電位が水素発生電位よりかなり低い)ため、電解液は通常の水ではなく非プロトン性の有機溶剤である必要がある。その中で、汎用の電解液として、誘電率と粘度の兼ね合いからエチレンカーボネート(EC)/ジメチルカーボネート(DMC)の混合電解液が広く使用されている。しかしながら、有機溶剤の電解質の場合、液漏れや発火などの安全性に問題を抱えている。さらに、自動車用家庭用電源などへの利用を考えた際、充電速度や容量に問題があり、大きく改善する必要が求められている。

これらの問題点を解決するため、本研究

では、電解質の構成成分として、これまでに使用例のないカーボネートオリゴマーを用いる。このカーボネートオリゴマーは、分子量が800~2000程度のオリゴマーであるため、揮発性が無く、安全性の著しい向上が期待される。また、ガラス転移温度は、室温より十分低いため、室温において、液体(粘ちゅう物)である。さらに、図1中のカーボネート基間の化学構造(Xおよび

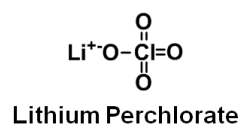
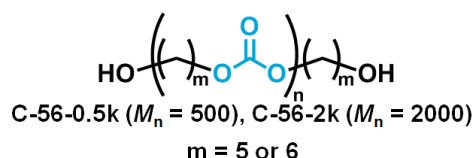


図1 試料の化学構造

Y)は、メチレン鎖の鎖長および側鎖メチル基を有する構造の導入が可能である上、これらを共重合化することも可能である。このため、電解質の伝導度に著しい影響を及ぼす粘度のみならず、カーボネート基濃度も制御することが可能で、カーボネート系電解質の電気伝導度に関して基礎的知見を取得するのに極めて有効な試料である。したがって、本研究申請で提案しているカーボネートオリゴマーの電解質への利用は、既存の安全面が問題であったEC/DMCなどの有機溶剤系や伝導性に問題があったポリエチレングリコール(PEG)などのエーテル系と比較して、「安全面の飛躍的な向上」と「高速充電化と大容量化」の期待が大いに望まれる。

2. 研究の目的

本研究では、カーボネートオリゴマーを骨格に有する架橋高分子電解質を調製し、リチウムイオン二次電池の安全性、高速充電化と大容量化を可能とする全固体型高分

子電解質を創製することを目的とする。

3. 研究の方法

図1は用いた原料の化学構造である。カーボネートオリゴマーのイオン伝導機構の解明するため、種々の化学構造を有するカーボネートオリゴマーを用いた。分子量は、数平均分子量(M_n)500-2000のものを用いた。各PC-glycolに溶媒および所定量のリチウム塩(LiClO_4)を加え、攪拌後、溶媒を除去することで、電解質を調製した。各試料について、30~80℃の温度範囲で導電率および粘度を測定した。

4. 研究成果

ポリカーボネートオリゴマーのメチレン連鎖数、側鎖メチル基の有無、分子量などをファクターとして系統的な解析を行った。まず、塩濃度の影響を評価した結果(図2参照)、約1Mの濃度の場合最も高い導電率を示したことから、すべての実験を1Mの条件で行った。導電率および粘度測定の結果より、カーボネート基間に存在するメチレン連鎖の数が多く、オリゴマー自身の分子量が低い方が、粘度が低く、導電率は高い値を示した。側鎖メチル基の有無は顕著な導電率への影響を示さなかった。ただし、粘度の変化の度合いと導電率の変化の度合いに、定量的な関係は観測されなかった。

以上の結果をまとめると、導電率の絶対値

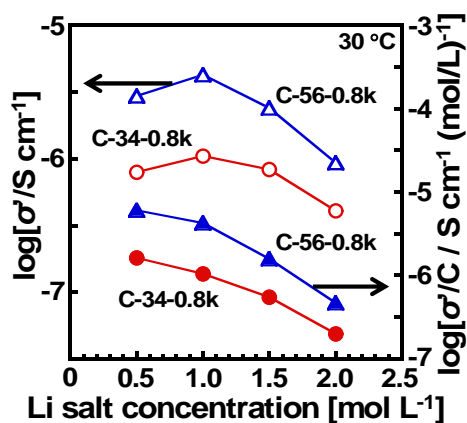


図2 各電解質の σ' の濃度依存性

は、粘度のみに支配されているのではなく、他のファクターにも依存していることが明らかとなった。

導電率への粘度の寄与をキャンセルするため、導電率と粘度の積($\sigma'\eta$)を算出した。図3は、各電解質の $\sigma'\eta$ の温度依存性である。分子量が高いC-56-2kおよびTri-C-56-2kは、分子量が低いC-56-0.5kおよびTri-C-56-0.5kよりも高い $\sigma'\eta$ 値を示した。これは、分子量が高い場合、分子内でのイオンのホッピングが容易に起こるためと推測される。また、分岐高分子および星形高分子からなる電解質の $\sigma'\eta$ 値は、直鎖状のそれと比較して高い値を示した。これは、分岐構造が誘起すると考えられる自由体積がイオンのホッピングを助長する効果があるためと推測される。

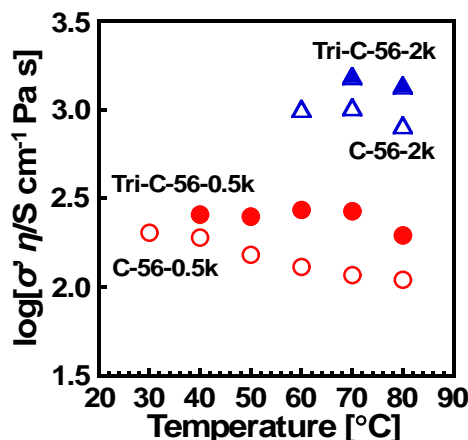


図3 各電解質の $\sigma'\eta$ の温度依存性

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 0件)

[学会発表](計 7件)

山田悠太、本九町卓、吉永耕二、小椎尾 謙、高分子固体電解質の分子量および分岐構造が導電率へ及ぼす影響、第63回高分子年次大会(2014年5月29日)神奈川県横浜市

山田悠太、本九町卓、吉永耕二、小椎尾 謙、ポリカーボネート電解質の分子量および分岐構造の導電率への影響、ポリウレタ

ンを考える XV (2014 年 2 月 28 日)愛知県
名古屋市

Yuta Yamada, Suguru Motokucho, Kohji
Yoshinaga, Ken Kojio, The effect of bond on
backbone and structure on conductivity of
polymer solid electrolytes, 2013
Kyushu-Seibu/Pusan-Gyeongnam Joint
Symposium on High Polymers (16th) and Fibers
(14th) (2013 年 11 月 9 日)佐賀県佐賀市

Yuta Yamada, Suguru Motokucho, Kohji
Yoshinaga, Ken Kojio, The Effect of the Main
Chain Structure and Side Groups on
Conductivity of Polymer Solid Electrolytes,
The 4th Asian Symposium on Advanced
Materials (2013 年 10 月 22 日)台湾 台北市

山田悠太、本九町卓、吉永耕二、小椎尾 謙、
カーボネートおよびエステルオリゴマー
の主鎖の結合および側鎖官能基が及ぼす
導電率への影響、第 62 回高分子討論会
(2013 年 9 月 12 日)石川県金沢市

山田悠太、本九町卓、吉永耕二、小椎尾 謙、
高分子固体電解質の主鎖の結合および側
鎖メチル基が導電率へ及ぼす影響、第 50
回化学関連支部合同九州大会 (2013 年 7
月 6 日)福岡県北九州市

山田悠太、本九町卓、吉永耕二、小椎尾 謙、
ポリカーボネート電解質の化学構造と導電
率の関係、第 62 回高分子年次大会 (2013
年 5 月 30 日)京都府京都市

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

小椎尾 謙 (KOJIO, Ken)

長崎大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20346935