

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：15501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620205

研究課題名(和文) 包接構造を有する自発運動型固体高分子電解質の開発

研究課題名(英文) Development of Motile Solid Polymer Electrolyte Consisting of Inclusion Structure

研究代表者

山吹 一大 (yamabuki, kazuhiko)

山口大学・理工学研究科・助教

研究者番号：50510682

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：安全性、機能性に優れた全固体リチウムイオン二次電池を開発するための基礎研究として、自発運動性を有する包接型高分子固体電解質の合成とイオン伝導機構の解明を行った。新規ポリマーゲル電解質としては、クラウンエーテル誘導体と二級アンモニウム塩化合物のゲスト-ホスト相互作用によって構築された包接構造を架橋とする高運動性のネットワークポリマーを用いた結果、電解液量40wt%において0.14S/cmのイオン伝導度の値を室温を発現した。この高いイオン伝導度の発現機構を解明するために、動的粘弾性測定を行った結果、高い温度領域において、ネットワーク中の環分子が軸に沿って動く現象(環動現象)を確認することができた。

研究成果の概要(英文)：For Development of a solid lithium ion battery having high safety and function, we synthesized a new network polymer consisting of a rotaxane structure; RN1-RN4. The “slide-ring gel effect” was investigated by NMR, DSC, dynamic viscoelastic, tensile, and ionic conductivity measurement etc. In DSC and tensile data, [2]rotaxane network (RN1) showed the lowest Tg and highest elongation characteristic. In addition, the dynamic viscoelastic behavior indicated that RN1 had “slide-ring region” at high temperature. We can't measurement of the ionic conductivity of a solid polymer electrolyte consisting of RN1 and LiPF6 because of high bulk resistance. However, the polymer gel electrolyte with 1.0M LiPF6/EC-DMC showed a high ionic conductivity in low swelling degree. When the swelling degree was 60%, the ionic conductive behavior showed lower temperature dependence. The results supported the presence of “slide-ring effect” in these rotaxane networks.

研究分野：高分子化学、超分子化学、電気化学

キーワード：ロタキサン リチウムイオン二次電池 クラウンエーテル 二級アンモニウム塩 固体電解質 メタセシス重合

1. 研究開始当初の背景

ホスト分子(環状分子)の空洞にゲスト分子(線状分子)に入り込む貫通構造を有する複合体は包接ポリマーと呼ばれ、環分子に親水性のシクロデキストリンを用いた研究が行われている。この構造を利用したネットワークポリマーは架橋点が壊れることなく自由に移動することができ、外部のひずみに対して非常に柔軟に対応することができるため、水溶性の自己修復性塗料として携帯電話や自動車に実用されている。一方で、ホスト分子(環状分子)にクラウンエーテル、ゲスト分子(線状分子)に二級アンモニウム塩化合物を用いた有機溶媒に対して高い親和性を有する超分子も数多く報告されているが、応用段階には到達していない。しかし、近年申請者はクラウンエーテルとアンモニウム塩化合物を用いた新規超分子ネットワークポリマーを報告しており、リチウムイオン二次電池のポリマーゲル電解質として高いポテンシャルを有することを発見した。

2. 研究の目的

安全性・軽量性に優位性のある包接型固体高分子電解質の基礎開発およびそのイオン伝導機構の解明を行う。

3. 研究の方法

(1)数種類の包接型ネットワークポリマーを合成し、使用する電解液量とそのイオン伝導度の関係性について調査する。
 (2)包接構造を有さないネットワークポリマーを比較に用い、動的粘弾性測定などの解析により、本ネットワークポリマーの自発的な運動性とイオン伝導度の関係性について評価する。

4. 研究成果

(1)ロタキサンネットワークの合成

本研究では4種類のロタキサンを合成し、その物性について評価した。以下にそのロタキサンの構造(RN1-4)を図1に示す。

RN1は擬[2]ロタキサンを形成させた後に、分子間の二重結合をメタセシス反応によってランダムに結合させることで合成している。

一方で、RN2-4については、一つの軸にアンモニウム塩を2つ導入した軸を用いることで、擬[3]ロタキサンを形成させ、メタセシス反応を行うことで合成している。軸中に存在する2つのアンモニウム塩の距離はブタン(n=4, RN2)、オクタン(n=8, RN3)、ドデカン(n=12, RN4)ユニットをそれぞれ導入している。

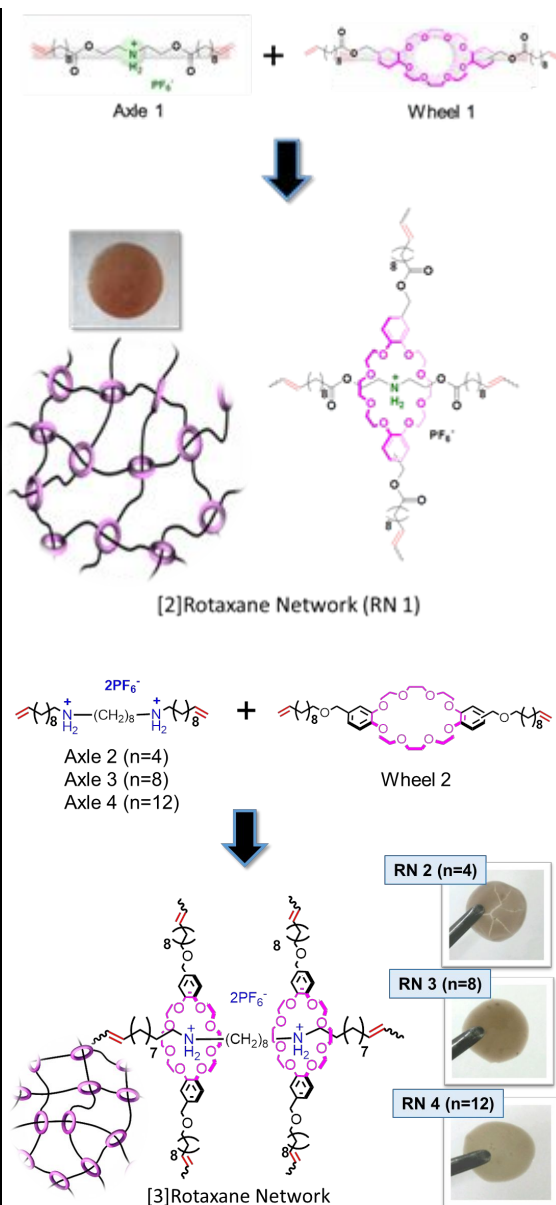


図1. ロタキサンネットワーク(RN)の合成

(2)RNのガラス転移温度特性

RN1-4のDSC測定を行い、ガラス転移温度を比較した。RN1は22.2、RN3は30.2、RN4は26.4であり、RN2は観察されなかった。これはアンモニウム塩間の距離が長いものほど網目が拡張することで、ガラス転移温度が低下する傾向にあった。これより、ネットワーク中におけるロタキサン構造の配向性の無秩序さおよび架橋密度がアモルファス相の誘起に関与していると考えられる。

RN2はアンモニウム塩間の距離が短すぎ、包接率が低下し架橋が不十分なため、エラストマー特性が発現されなかったものと考えられる。アンモニウム塩間の距離と包接率の関係性についてもNMR測定により調査し、RN2が最も包接率の低くなったという結果からもRN2のネットワーク化が十分に進行しなかったことが示唆された。

(3)RNの引張試験特性

RN1-4の引張試験特性を行った。RNの引張

試験特性の結果として、RN の伸長率は、RN1 で 2.9 倍、RN2 で 1.2 倍、RN3 で 2.2 倍、RN で 2.3 倍となった。この結果も(2)のガラス転移温度と同様に、アンモニウム塩間の距離が長く、架橋密度が低いものほど伸長率が高い結果となった。さらに、RN1 については、RN2-4 と比べて、ロタキサンの環分子の配向がより無秩序で存在しているため、より均一な網目へと架橋点が動き、高い伸長性を示したと考えられる。

(4)RN の動的粘弾性特性

ロタキサン構造の架橋密度の高い RN1 を用いて、動的粘弾性測定を行った。周波数は 1Hz, 11Hz, 35Hz, 110Hz にて -150 -250 にて測定を行った(エー・アンド・デイ株式会社製、粘弾性試験機 | 試験・計測(材料試験機) 動的粘弾性自動測定器 DDV-GP シリーズ(レオバイブロン)を使用)

図 2 にその粘弾性結果を示す。

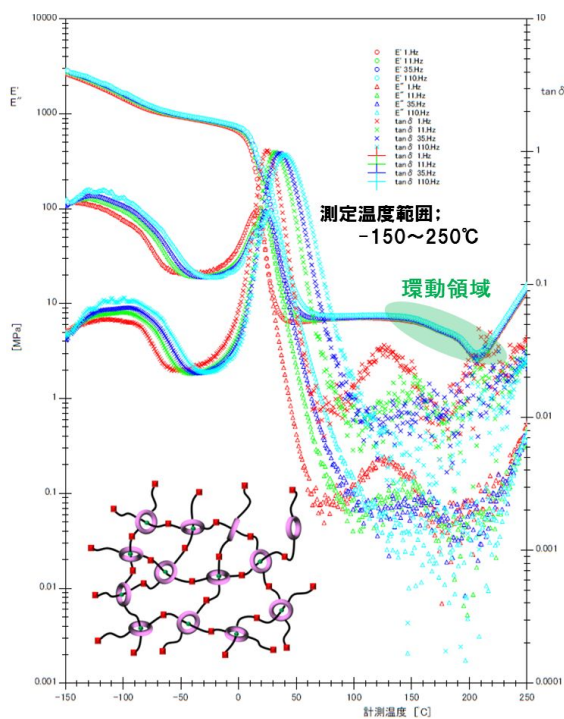


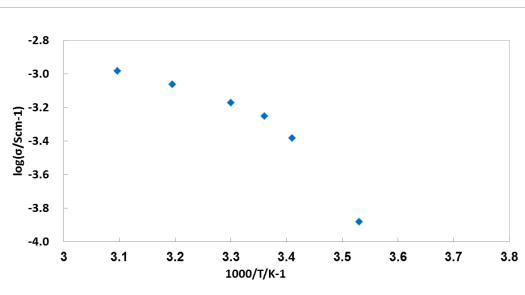
図 2. RN1 の動的粘弾性特性

その結果、150 付近でガラス転移温度以外の弾性率の低下が確認された。これは、一般的な高分子ネットワークには見られないものであり、ロタキサン特有の挙動であり、環分子が軸分子に沿って動く「環動効果」によるものであると考えられる。

(5)RN 電解質のイオン伝導度測定

RN1 と 1M Li(PF₆)/EC-DMC 電解液からポリマーゲル電解質を調製し、電解液量とイオン伝導度の変化についてアレニウスプロットより調査した(図 3)。

(A)膨潤度 100% (RN1 の重量に対して)



(B)膨潤度 60% (RN1 の重量に対して)

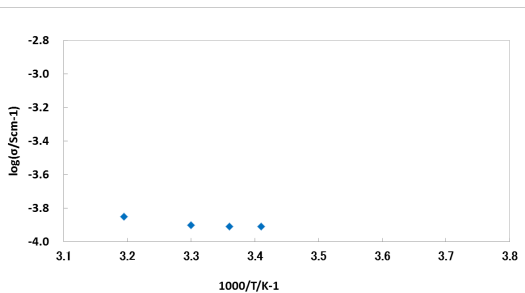


図 3. RN1 のイオン伝導度測定(アレニウスプロット)

膨潤度が低下することで、イオン伝導度は低下した。しかしながら、温度依存性に関しては、膨潤度が低い方がその影響が小さい結果となった。これよりポリマー主鎖の分子運動性およびロタキサン構造による運動性が支配的に作用していることが示唆された。

しかしながら、膨潤度 0(電解質塩のみ)の状態ではイオン伝導度の測定を行うことができず、「環動効果」をより発揮させた分子設計が必要である。

結果として、今回の調査よりロタキサンネットワークにおいて、ネットワーク中の環分子が軸分子上を動く「環動効果」を、DSC 測定、引張試験測定、動的粘弾性測定よりその挙動を示唆するデータを得ることができた。しかしながら、その動きがイオン伝導性に与える明確な証拠を確認することができず、今後、その解明に向けた分子設計・解析方法が必要である。

5. 主な発表論文等研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 10 件)

坂下 友美、鬼村 謙二郎、山吹 一大、「クラウンエーテル錯体のチオール-エン反応によるロタキサンネットワークの合成とゲル電解質への応用」、第 30 回中国四国地区高分子若手研究会、道後温泉にぎたつ会館

(愛媛県松山市)、H27.11.5-11.6

井上遥、鬼村 謙二郎、山吹 一大、「クラウンエーテルを用いた[3]擬口タキサンメタセシス反応によるネットワーク合成とジアンモニウム塩の影響」、第30回中国四国地区高分子若手研究会、道後温泉にぎたつ会館(愛媛県松山市)、H27.11.5-11.6

坂下 友美、鬼村 謙二郎、山吹 一大、「24員環クラウンエーテルからなる包接化合物のチオール-エン反応による口タキサンネットワークポリマーの合成」、第64回高分子討論会、東北大学(宮城県仙台市)、H27.9.15-17

井上遥、鬼村 謙二郎、山吹 一大、「メタセシス反応による 24 員環クラウンエーテル/2 級ジアンモニウム塩錯体の口タキサンネットワークの合成」、第64回高分子討論会、東北大学(宮城県仙台市)、H27.9.15-17

坂下友美、山吹 一大、鬼村謙二郎、「24員環クラウンエーテルを用いた4官能性オレフィン包接化合物のチオール-エン反応による口タキサンネットワークの合成架橋剤として[3]口タキサンを用いたメタクリル酸モノマーのラジカル重合」、第29回中国四国地区高分子若手研究会、サンポート高松(香川県高松市)、H26.10.30-31

井上遥、山吹 一大、鬼村謙二郎、「Diels-Alder 反応による 24 員環クラウンエーテル/2 級アンモニウム塩錯体の口タキサンネットワークの合成」、第29回中国四国地区高分子若手研究会、サンポート高松(香川県高松市)、H26.10.30-31

坂下友美、山吹 一大、鬼村謙二郎、「長鎖アルケンを有する 24 員環クラウンエーテル錯体と二官能性スペーサーからなる口タキサンネットワークポリマーの合成」、第63回高分子討論会、長崎大学(長崎県長崎市)、H26.9.24-26

井上遥、山吹 一大、鬼村謙二郎、「長鎖

アルケニルオキシ基を有する 24 員環クラウンエーテル錯体のメタセシス反応による口タキサンネットワークポリマーの合成」、第63回高分子討論会、長崎大学(長崎県長崎市)、H26.9.24-26

坂下友美、山吹 一大、鬼村謙二郎、「24員環クラウンエーテル錯体とビス(ウンデセノイルオキシ)エタンのメタセシス反応による新規口タキサンネットワークポリマーの合成」、第63回高分子年次大会、名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)、H26.5.28-30

井上遥、山吹 一大、鬼村謙二郎、「24員環クラウンエーテル錯体とビス(ウンデセノイルオキシ)エタンのメタセシス反応による新規口タキサンネットワークポリマーの合成」、第63回高分子年次大会(ポスター)、名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)、H26.5.28-30

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
なし

6. 研究組織
(1)研究代表者
山吹 一大 (YAMABUKI, Kazuhiro)

山口大学 理工学研究科 助教
研究者番号：50510682

(2)研究分担者
なし ()

研究者番号：

(3)連携研究者
なし ()

研究者番号：