

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月4日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04199

研究課題名(和文)新規固体電解質の開発を目指した高Liイオン伝導性カーボネート型共重合体の創製

研究課題名(英文)Preparation of high Li ion-conductive carbonate-based copolymers for novel solid electrolytes

研究代表者

富永 洋一 (Tominaga, Yoichi)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30323786

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、単体ポリマー同士では混ざらないエチレンオキシド(E0)成分とエチレンカーボネート(EC)成分からなる共重合体を合成し、両者の特性を併せ持つ高分子からなる電解質を得ることで、次世代電池への応用を可能にする新材料を創製することを目的としている。重合触媒には、E0含有量をコントロールできるヘキサシアノコバルト酸亜鉛DMCを用い、E0含有量が20～90%のE0/ECランダム共重合体を複数得ることができた。この共重合体のイオン伝導度はE0型およびEC型高分子からなる電解質よりも優れており、60で10<sup>-3</sup> S/cm近いイオン伝導度および0.7程度の高いLiイオン輸率を示すことが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、二酸化炭素を原料にするポリカーボネートを用いた電解質材料の開発である。二酸化炭素由来ポリカーボネートの電解質としての特異性が、本研究および研究代表者による一連の研究によって初めて学術的に明らかにされており、その学術的意義は非常に高い。このようなポリカーボネート型電解質の研究は、研究代表者および海外協力者のBrandellグループ以外では報告例が無く、本研究この分野をリードしている。本研究の遂行によって、SPEの実用研究が大きく進展する可能性があり、将来的にはフレキシブル電池や超薄型電池への応用が期待され、本研究は社会的にも意義がある。

研究成果の概要(英文)：In this research, random copolymers consisting of ethylene oxide (E0) and ethylene carbonate (EC) units, which are immiscible between single polymers, were synthesized, and properties of the Li electrolytes were evaluated. The purpose of this study is to create new polymer candidate that enable application to next generation solid batteries. Some E0/EC random copolymers having an E0 content of 20 to 90% could be obtained using zinc hexacyanocobaltate DMC in which the E0 content can be controlled by the polymerization conditions as the polymerization catalyst. The ionic conductivities of these copolymers were superior to those of electrolytes composed of E0-type and EC-type polymers, and exhibited the conductivity values close to 10<sup>-3</sup> S / cm at 60 °C and excellent Li-ion transference numbers of about 0.7..

研究分野：高分子機能材料、固体電気化学、電池

キーワード：固体高分子電解質 イオン伝導性高分子 Liイオン二次電池 二酸化炭素/エポキシド共重合体 Liイオン輸率 ポリカーボネート 無機ファイバー

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年のエレクトロニクスの発展や電気自動車の世界的な広がりなどに伴い、高エネルギー密度で長時間の動作が可能な次世代電池に対するニーズは高まる一方である。このような社会的背景の中で、電池の高性能化と共に安全性にもつながる固体電解質の研究が、特に無機固体電解質を中心に盛んに行われている。一方で、固体材料としての特有の物性(高い成形加工性、薄膜化が可能、軽量で柔軟など)を有する固体高分子電解質(SPE)は、電池の薄型・軽量化や作製工程の簡素化などを可能にし、フレキシブル・ウェアラブルデバイスの発展に貢献する新材料として期待されている。このような新電池に対する電解質材料のニーズは非常に高いものの、イオン伝導性にも優れる SPE は現在まで見出されておらず、SPE を用いた電池は実用化までには至っていないのが現状である。SPE の過去の研究では、ポリエチレンオキド(PEO)と金属塩からなる電解質のイオン伝導性(Wright *et al.*, *Polymer* 1973)が初めて報告されて以来、高分子素材には EO 型のポリエーテル誘導体が主に用いられてきた。これまでに、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(Takeoka *et al.*, *Polym. Adv. Tech.* 1993)、Li 塩の改良(Armand *et al.*, *Electrochim. Acta* 1992)、無機フィラーの充填(Scrosati *et al.*, *Nature* 1998)などによって、SPE のイオン伝導度は  $10^{-4}$  S/cm 近くまで改善されたが、実用化が可能な  $10^{-3}$  S/cm レベルには依然 1 桁以上の差がある。さらに、Li イオン二次電池への応用には Li イオン輸率  $t_+$  の改善が欠かせないが、ポリエーテル型 SPE では 0.1~0.4 程度と非常に低い(アニオン依存の傾向)、 $t_+$  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。

### 2. 研究の目的

本研究では、単体ポリマー同士では混ざらないエチレンオキド(EO)成分とエチレンカーボネート(EC)成分からなる新しい共重合体を合成する。EO と EC 両者の SPE としての特性を併せ持つことで、次世代電池への応用を可能にする新材料を創製することを目的としている。イオン伝導度  $\sigma$  だけでなく  $t_+$  にも優れる SPE の開発は極めて重要であり、最終的には、 $10^{-3}$  S/cm 以上の Li イオン伝導度  $\sigma_{Li}$  ( $= \sigma \times t_+$ ) の発現を目指す。ポリエーテル主体の分子構造に依存してきた SPE の研究は、研究代表者がこれまでに見出してきたカーボネート構造を基幹ユニットとする CO<sub>2</sub>/エポキシド共重合体(H25~27・基盤研究 B の成果など)によって再び注目を集め始めている。この CO<sub>2</sub>/エポキシド共重合体(ポリカーボネート)型 SPE は、従来のポリエーテル型では達成できない優れたイオン伝導特性(室温付近のイオン伝導度  $\sigma$ :  $10^{-4}$  S/cm 以上かつ Li イオン輸率  $t_+$ : 0.5 以上)を示す(富永ら特許 5610468, *Chem. Commun.* 2014 など)ところが、このポリカーボネート型 SPE が優れたイオン伝導特性を発現できる Li 塩濃度は、非常に高い範囲に限られる。一方のポリエーテル型 SPE は、ポリエーテルの低いガラス転移温度  $T_g$  によって比較的低い Li 塩濃度範囲でのイオン伝導性に優れている。EO と EC 両者の特性を組み合わせることで、これまでに無い優れた SPE の創製につなげる。

### 3. 研究の方法

- (H28): 様々な共重合比率の EO/EC ポリマーの合成, 構造解析  
: 基礎物性(イオン伝導特性, 熱・力学物性)測定, 解析
- (H29): 無機フィラーの最適化(形状, 構成元素種), 分散性評価
- (H30): 電池の充放電試験・サイクル特性評価, 電極界面構造解析

最終的には、イオン伝導度  $\sigma$ :  $10^{-3}$  S/cm かつ Li イオン輸率  $t_+$ : 0.8 以上を達成する EO/EC 共重合体の構造および無機フィラーの充填量・種類を決定する。

### 4. 研究成果

初年度は、EO/EC 共重合体を合成するための触媒、重合条件の設定、および共重合体の各種構造解析を行った。重合用触媒は、EO 含有量を重合条件によってコントロールできるヘキサシアノコバルト酸亜鉛 DMC (*J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 2013) を選定した。市販の EO (99.9%) 及び CO<sub>2</sub> (99.99%) を用い、DMC を EO 1 ml に対して 0.1 ~ 1mg となるように量り取り、ステンレススチール製反応容器に入れた。反応容器内の減圧及び Ar 導入を 3 回繰り返し、容器内を Ar 雰囲気下としたのちに、触媒量に対応する量の EO を容器内に導入した。EO と CO<sub>2</sub> との共重合は、重合温度と圧力を変化させて 20 時間反応させた。反応終了後、減圧して残留する EO を除去し、得られた生成物をクロロホルムに溶解後に塩酸を少量加えたメタノール中に滴下して沈殿させ、触媒、モノマーおよび低分子量生成物を除去する操作を 3 回行った。沈殿させた生成物をクロロホルムに溶解させ、60 °C で 24 時間減圧乾燥した。合成によって得られた各種共重合体 P(EC/EO) は、<sup>1</sup>H NMR により構造を同定した。4.4 ppm 付近のピークはカルボナート-カルボナート結合間(a)、4.3 ppm 付近のピークはカルボナート-エーテル結合間(カルボナート結合側)(b)、3.7 ppm 付近のピークはカルボナート-エーテル結合間(エーテル結合側)(c)、3.6 ppm 付近のピークはエーテル-エーテル結合間のメチレン水素(d)にそれぞれ帰属された。これらのピークの積分面積から、導入されたエーテルユニットのモル分率は以下の式を用いて算出した。

$$\text{Ether unit} = (A_c + A_d) / (A_a + A_b + A_c + A_d)$$

ここで、A は各ピークの積分面積を表す。各ピークの規格化された積分面積( $A_a$ ,  $A_b$ ,  $A_c$ ,  $A_d$ )は、それぞれの NMR スペクトルから見積もった。ここで、(d)の積分面積は、P(EC/EO)中の連続したエチレンオキシド鎖の割合である。この式を用いて P(EC/EO)のエーテル含有量を見積もった。

次年度および最終年度は、各種電解質の物性評価および電気化学的特性評価を行った。各 LiFSI 電解質の 60 におけるイオン伝導度の塩濃度依存性を図 1 に示す。エーテル比率 20% の P(EC<sub>0.80</sub>/EO<sub>0.20</sub>)電解質では、塩濃度の増加に伴ってイオン伝導度が上昇する PEC 電解質と同様のイオン伝導挙動を示し、その値は PEC 電解質よりも高い傾向を示した。エーテル比率が 53% の P(EC<sub>0.47</sub>/EO<sub>0.53</sub>)電解質では、塩濃度の増加とともに、一旦イオン伝導度が低下する挙動を示した。この挙動は P(EC<sub>0.30</sub>/EO<sub>0.70</sub>)電解質でも認められている。また、PEC 型電解質が塩濃度の増加とともにイオン伝導度が大きく上昇するのに対し、P(EC<sub>0.30</sub>/EO<sub>0.70</sub>)電解質では塩濃度依存性が小さくなった。エーテル比率が 70% ではすべての塩濃度においてポリマー単体よりも電解質の  $T_g$  が高かった。エーテル比率が 53% を超えると  $T_g$  が高くなる傾向を示したことから、一定のエーテル比率以上となるとイオン-ポリマー間の相互作用が PEC 型から PEO 型の挙動へと変化してくることが示唆される。塩濃度 20 mol% 以下では、塩濃度の増加に伴ってすべての P(EC/EO)の  $T_g$  が上昇した。これは、Li イオンとカルボネート基もしくはエーテル基が相互作用したためと推測される。また、低塩濃度領域でイオン伝導度が低下したのは、この  $T_g$  の増加が原因であると推測された。また、P(EC/EO)-LiFSI 120 mol% 電解質の  $T_g$  は、エーテル比率が 26~53% で最も低くなり、イオン伝導度は、差はわずかであるが P(EC<sub>0.47</sub>/EO<sub>0.53</sub>)電解質が最も高かった。P(EC<sub>0.47</sub>/EO<sub>0.53</sub>)及び P(EC<sub>0.30</sub>/EO<sub>0.70</sub>)-LiFSI 電解質ともに、Li イオン輸率  $t_+$  は塩濃度が高くなるほど高くなる傾向を示した。塩濃度が 5~40 mol% 程度では、これらの電解質の Li イオン輸率は 0.5 以下の低い値を示した。塩濃度が 80 mol% 以上となると、これらの電解質の Li イオン輸率は 0.6 を上回り、P(EC<sub>0.47</sub>/EO<sub>0.53</sub>)-LiFSI (120 mol%) で最も高い 0.69 を示した。これらの電解質は、基本的に塩濃度が増加するほどイオン伝導度が高くなるため、イオン伝導度の変化が Li イオン輸率と相関している可能性が考えられる。これらのことから、Li イオン輸率には塩濃度が大きく影響していることが示唆される。特に、イミド系の Li 塩では高塩濃度でアニオンがイオン対もしくは凝集イオンとして存在するため、アニオンが凝集していればアニオンの移動度は低下し、Li イオン輸率は向上すると推測された。

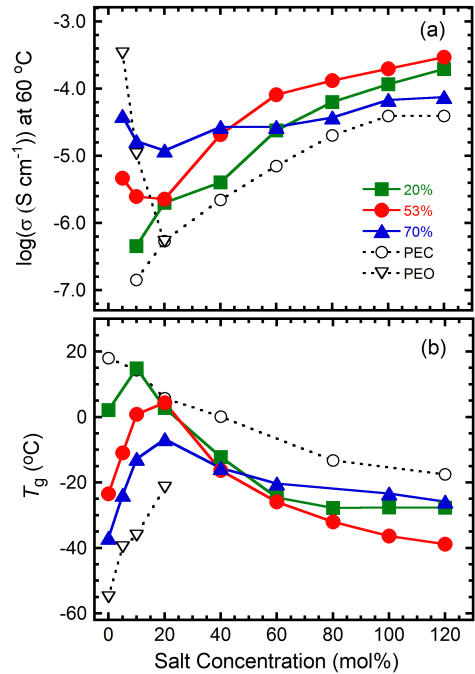


図 1 P(EC/EO)電解質の(a)イオン伝導度および(b)ガラス転移温度の LiFSI 濃度依存性

最終年度は、本研究の目的から派生した PEC 型電解質の電気化学的特性をさらに改善する検討を様々行い、新たな成果が得られた。

PEC 型 SPE の性能の向上を目指し OH 末端を酸無水物でエステル化することで、OH 末端を起点とするバックバイティングによる熱・電気化学的分解を抑制することを目的とし、それらをベースとした電解質の特性を評価している。PEC をアセトニトリルに溶解後、触媒としてピリジン、末端修飾剤として酸無水物を加え 40 で 4 時間反応させることで末端修飾 PEC を得た。1H-NMR 測定から、ポリマー末端のメチル基のシグナルが確認できた。ポリカーボネートは末端を修飾することによって比較的低温領域における末端からのバックバイティングが抑制され熱分解温度が向上することが知られている。TG/DTA の測定結果から、熱分解温度が向上することが確認され、PEC の OH 末端が酸無水物によって修飾されたことが示唆された。未修飾 PEC および得られたアセチル末端

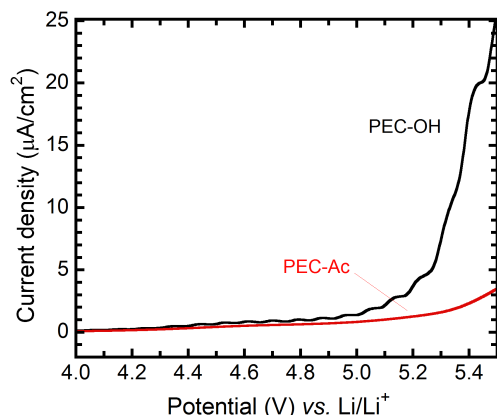


図 2 Ac 末端修飾 PEC-LiFSI 電解質の LSV 測定結果

修飾PECからなる電解質を用いたSUS/Liセルのリニアスイープボルタンメトリー(LSV)測定結果を図2に示す。PEC-LiFSIでは4.4 V付近からLSV曲線の不安定化および5.0 V付近からの酸化分解が見られるのに対し、末端をアセチル修飾したPEC-Ac-LiFSIでは5.4 V以上の酸化耐性を示すことが分かった。さらに、LiFePO<sub>4</sub>を正極活物質とするハーフセルの充放電特性からは、末端未修飾PEC電解質では見られない60回以上の安定した充放電サイクルが130-160 mAh/gの優れた放電容量で安定的に動作することも分かった。

さらに、濃厚系PEC電解質の優れた電気化学的特性に基づき、ポリエーテルを用いた場合には難しい4 V以上の高い電圧で作動するリチウムポリマー電池への適用性の調査も行っている。正極活物質にはLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を用い、PEC-LiFSI電解質(120 mol% (x mol%))の充放電測定を行った。ステンレス電極を作用電極として用いたLSV測定からは、PEC電解質が高濃度領域で5 V vs. Li/Li+以上に及ぶ優れた耐酸化性を示すことがわかった。またAl電極を用いたCV測定からも、高濃度領域ではAl金属の腐食反応による電流が大きく減少することがわかった。これまでの実験では、金属塩としてLiTFSIを用いた場合も同様の結果が

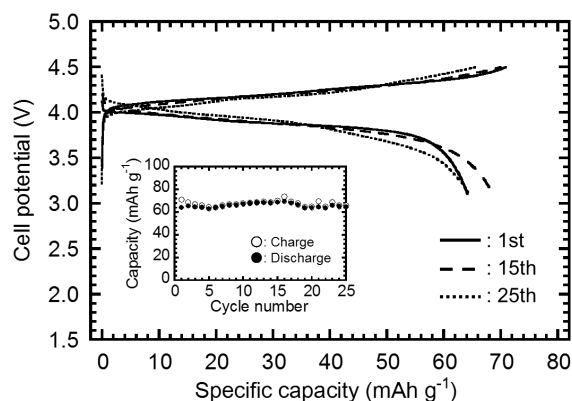


図3 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> | PEC/LiFSI 120 mol% | Li ハーフセルの充放電測定結果(40 °C, C/10)

得られることがわかっている。これらは、溶解したイオンが凝集した状態で存在することによって由来すると考えられる。図3には、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>正極を用いたリチウムハーフセルの充放電測定の結果を示した。ポリエーテル電解質は耐酸化性に劣ることから、4 V以上での充電を必要とする正極材料との適合性はないことが指摘されている。一方で、濃厚PEC電解質を用いた場合は、優れた電気化学的安定性から4 V以上でも作動が可能であることが示唆された。

PECと同様にカーボネート系としての優れた特性が報告されているポリトリメチレンカーボネートPTMCとのブレンド電解質を作製した。PEC電解質の優れたLiイオン輸率やイオン伝導性とPTMCの優れた力学強度や充放電特性を組み合わせた新しいSPEとなることを期待した。LiFePO<sub>4</sub>を正極活物質としたPEC<sub>6</sub>PTMC<sub>4</sub>-LiFSI 150 mol%電解質のハーフ電池セルの充放電測定結果を図4に示す。0.1 Cのレートで約150 mAh/gの充放電容量を5サイクル維持することができた。ブレンド型電解質は各PEC型とPTMC型電解質よりも安定して優れた充放電性能を示す事が分かった。この結果から、PECとPTMCからなるブレンド型電解質を用いた高分子電池への応用が期待できる。

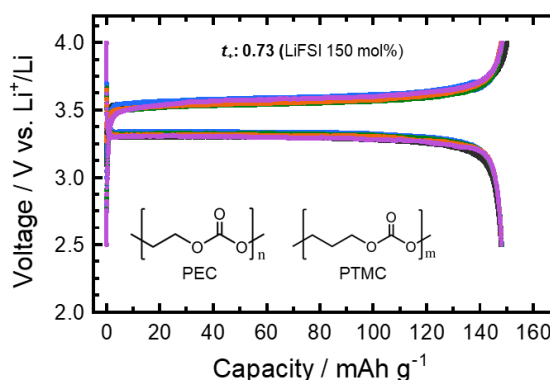


図4 LiFePO<sub>4</sub> | PEC<sub>6</sub>PTMC<sub>4</sub>-LiFSI 150 mol% | Li ハーフセルの充放電測定結果(50 °C, C/10)

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 9件)

1. Y. Tominaga, K. Nakano, T. Morioka, Random copolymers of ethylene carbonate/ethylene oxide for Li-ion conductive solid electrolytes, *Electrochimica Acta* (掲載確定). 査読有 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.004>)
2. Z. Li, J. Mindemark, D. Brandell, Y. Tominaga, A concentrated poly(ethylene carbonate)/poly(trimethylene carbonate) blend electrolyte for all-solid-state Li battery, *Polymer Journal*, In press (2019) 査読有 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/s41428-019-0184-5>)
3. Y. Tominaga, Y. Kinno, K. Kimura, An end-capped poly(ethylene carbonate)-based concentrated electrolyte for stable cyclability of lithium battery, *Electrochimica Acta*, **302**, 286-290 (2019) 査読有 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.052>)
4. K. Kimura, Y. Tominaga, Understanding electrochemical stability and lithium ion-dominant

- transport in concentrated poly(ethylene carbonate) electrolyte, *ChemElectroChem*, **5**, 4008-4014 (2018). 査読有 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/celec.201801105>)
- 富永洋一, 電解質特性に優れるカーボネート型イオン伝導性高分子, *繊維学会誌 (解説)* **74** (11) 546-553 (2018) 査読無
  - Z. G. Li, R. Mogensen, J. Mindemark, T. Bowden, D. Brandell, Y. Tominaga, Ion-conductive and thermal properties of a synergistic poly(ethylene carbonate)/poly(trimethylene carbonate) blend electrolyte, *Macromolecular Rapid Communication*, **39**, 1800146 (2018). 査読有 (DOI: <https://doi.org/10.1002/marc.201800146>)
  - Z. G. Li, H. Matsumoto, Y. Tominaga, Composite poly(ethylene carbonate) electrolytes with electrospun silica nanofibers, *Polymers for Advanced Technologies*, **29** (2) 820-824 (2018). 査読有 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pat.4190>)
  - K. Kimura, Y. Tominaga, Ionic liquid-containing composite poly(ethylene oxide) electrolytes reinforced by electrospun silica nanofiber, *Journal of The Electrochemical Society*, **164** (13) A3357-A3361 (2017). 査読有 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1149/2.1691713jes>)
  - T. Morioka, K. Nakano, Y. Tominaga, Ion-conductive properties of a polymer electrolyte based on ethylene carbonate/ethylene oxide random copolymer, *Macromolecular Rapid Communications*, **38**, 1600652 (2017). 査読有 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/marc.201600652>)

〔学会発表〕(計 44件)

- Y. Tominaga, Recent advances in Li-ion conductive polycarbonate electrolytes for battery applications (Keynote Lecture), 15th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, Penang, Malaysia, June 17-21, 2019 (発表確定)
- 金野ゆきの, 富永洋一, 末端修飾ポリエチレンカーボネート電解質を用いたリチウム二次電池の作製と評価 (ポスター), 第67回高分子学会年次大会, 名古屋国際会議場, 2018年5月24日発表
- 李珍光, R. Mogensen, J. Mindemark, T. Bowden, D. Brandell, 富永洋一, ポリカーボネートブレンド型濃厚電解質を用いたLiイオン電池の作製及び評価 (ポスター), 第67回高分子学会年次大会, 名古屋国際会議場, 2018年5月24日発表
- 富永洋一, 電解質特性に優れるイオン伝導性高分子・繊維材料の開発 (受賞講演), 平成30年度繊維学会年次大会, タワーホール船堀, 2018年6月14日発表
- 富永洋一, 七星里奈子, エポキシド/二酸化炭素共重合体の電解質特性の及ぼす合成溶媒の効果 (口頭), 平成30年度繊維学会年次大会, タワーホール船堀, 2018年6月14日発表
- 富永洋一, 船越由惟子, 新規環状カーボネートの合成とリチウム電解質特性 (口頭), 平成30年度繊維学会年次大会タワーホール船堀, 2018年6月14日発表
- 金野ゆきの, 富永洋一, 末端修飾ポリエチレンカーボネートの合成とリチウム二次電池の充放電特性 (ポスター), 平成30年度繊維学会年次大会, タワーホール船堀, 2018年6月14日発表
- 小林香織, 児玉秀和, 古川猛夫, Di Noto Vito, 富永洋一, ポリカーボネート型電解質のイオン伝導挙動に及ぼす可塑剤の添加効果 (口頭), 第67回高分子討論会, 北海道大学札幌キャンパス, 2018年9月12日発表
- 金野ゆきの, 富永洋一, 末端修飾ポリエチレンカーボネート電解質を用いたLi電池の充放電特性 (ポスター), 第28回日本MRS年次大会, 北九州国際会議場, 2018年12月19日発表
- Z. Li, R. Mogensen, J. Mindemark, T. Bowden, D. Brandel, Y. Tominaga, Concentrated poly(ethylene carbonate)/poly(trimethylene carbonate) blend electrolytes for lithium-ion batteries (Poster), The 19th International Meeting on Lithium Batteries, Kyoto, June 19, 2018

他 34件

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 8件)

名称：固体電解質および電池  
発明者：森岡孝至, 中野幸司, 富永洋一  
権利者：リンテック(株), 東京農工大学  
種類：特許  
番号：2015-163579  
出願年月日：2016年8月17日  
国内外の別：国内

名称：固体電解質および電池  
発明者：森岡孝至, 中野幸司, 富永洋一  
権利者：リンテック(株), 東京農工大学  
種類：特許  
番号：PCT/JP2016/073966, 105126238 (台湾)  
出願年月日：2016年8月17日  
国内外の別：国外

名称：固体電解質および電池  
発明者：森岡孝至, 富永洋一  
権利者：リンテック(株), 東京農工大学  
種類：特許  
番号：2016-134858  
出願年月日：2016年7月7日  
国内外の別：国内

名称：電解質および電池  
発明者：森岡孝至, 富永洋一  
権利者：リンテック(株), 東京農工大学  
種類：特許  
番号：2016-156642  
出願年月日：2016年8月9日  
国内外の別：国内

名称：電解質および電池  
発明者：森岡孝至, 富永洋一  
権利者：リンテック(株), 東京農工大学  
種類：特許  
番号：2016-156643  
出願年月日：2016年8月9日  
国内外の別：国内

他3件

取得状況(計 0件)

〔その他〕

研究室ホームページ

<http://web.tuat.ac.jp/~tominaga/denkaishitsu.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：敷中 一洋

ローマ字氏名：Shikinaka Kazuhiro

所属研究機関名：国立研究開発法人 産業総合技術研究所

部局名：材料・化学領域

職名：主任研究員

研究者番号(8桁)：00507189

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：古賀 舞都

ローマ字氏名：Koga Maito

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。