

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288095

研究課題名(和文) 二酸化炭素/エポキシド共重合体型電解質の創製と特異的なイオン伝導挙動の解明

研究課題名(英文) Preparation and evaluation of unusual ion-conductive properties of CO₂/epoxide copolymer-based 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)・准教授

研究者番号：30323786

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、CO₂/エポキシド共重合体に見られるイオン伝導挙動の特異性を解明することを目的とした。高塩濃度のポリエチレンカーボネート電解質における特徴的なイオン伝導度の上昇は、緩和(セグメント運動)に関与しないイオン種が高分子鎖の絡み合いをほぐすことでセグメント運動が活性化し、速くなったセグメントがイオンと共に協同的な運動をするために起こることが示唆された。エーテル含有量が約30%の共重合体は、それぞれのホモポリマーの電解質よりも優れたイオン伝導度を示すことが分かった。得られた電解質のLiイオン輸率は0.7以上を示し、優れた電池特性を示すことが分かった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to obtain solid polymer electrolytes at the achievement of excellent ion-conductive properties using CO₂/epoxide copolymers. Increase in the unusual ionic conduction in poly(ethylene carbonate)-based electrolytes at very high salt concentrations may give rise to the increase in the segmental motion (relaxation) of polymer chains from aggregated ions which are not related to the relaxation, and enhanced segments may move faster with these ionic moieties. Moreover, the copolymerization of EC/EO with 30% of EO was successfully carried out, and the copolymer electrolyte with LiTFSI showed better properties as SPE compared with each corresponding homopolymer, PEC and PEO. The EC/EO copolymers showed great Li-ion transference numbers more than 0.7, and we evaluated these battery performance.

研究分野：高分子機能材料、イオン伝導材料、固体電解質、電池

キーワード：固体高分子電解質 ポリカーボネート型電解質 二酸化炭素/エポキシド共重合体 リチウムイオン二次電池 ポリマーバッテリー イオン伝導度 リチウムイオン輸率

1. 研究開始当初の背景

近年、高エネルギー密度で長時間の動作が可能な新しいエネルギー貯蔵デバイスに対するニーズが非常に高まっている。このような社会的背景の中で、Li イオン二次電池や次世代蓄電池の開発に関わる電解質の研究が、特に無機固体電解質 (Tastumisago *et al.*, *Nature* 2012 など) を中心に盛んに行われている。この電解質の「完全固体化」に関する研究は、電池の安全性の向上 (引火・破裂、液体漏洩、劣化によるガス発生などの改善) につながる重要なポイントである。一方で、発展著しい携帯電子端末や電気自動車の本格普及に対応するため、電池のニーズも日々多様化しており、高分子材料に特有の物性 (薄膜化が可能、軽量で柔軟、成型加工性が高いなど) にも注目が集まっている。電池の薄型化や加工性の向上は、ノート PC のような現在の電子機器類だけでなく、次世代のフレキシブルディスプレイなどにも貢献する重要な機能である。このような新電池に対するニーズは非常に高いものの、イオン伝導特性 (イオン伝導度・Li イオン輸率) にも優れる固体高分子電解質 (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。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用されてきた (Wright *et al.*, *Polymer* 1971 など)。これまでに、PEO 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 のイオン伝導度は室温で 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 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 (アニオンに依存する傾向)、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^{-3} S/cm オーダーのイオン伝導度および 0.5 以上の Li イオン輸率を達成する SPE の開発は極めて重要である。

2. 研究の目的

本研究では、PEO などのポリエーテル主体の分子構造に依存しない新しい高分子を創製し、SPE としての基礎的性質を明らかにすることを目的としている。これまでに、様々な非ポリエーテル系高分子による SPE の研究が国内外で多数報告されている (Forsyth *et al.*, *Electrochim. Acta* 2000 など) が、優れたイオン伝導度と 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) の両立は一度も達成されていない。本研究で着目する CO_2 /エポキシド共重合体からなる SPE は、室温付近で 10^{-4} S/cm のイオン伝導度および 0.5

程度の高い Li イオン輸率を発現することが、研究代表者による最近の研究によって初めて明らかになった。本研究では、この初期研究成果を基に、様々な構造の CO_2 /エポキシド共重合体を合成し、SPE としての特異的な電気化学特性の要因を明らかにすることで、この高分子をポリエーテルに代わる新材料として提案することを目的とした。

3. 研究の方法

：重合用触媒の選定、 CO_2 /エポキシド完全交互共重合体の合成検討

：様々な交互性・側鎖の CO_2 /エポキシド共重合体の合成検討、SPE の作製

：イオン伝導度および基礎物性 (動的粘弾性、 T_g 、Li イオン輸率) の測定・解析

：ラマン分光測定による CO_2 /エポキシド共重合体中のイオン溶存状態の解析

最終的には、イオン伝導度： 10^{-3} S/cm (室温) かつ Li イオン輸率：0.5 以上を示す SPE の各組成 (共重合体・Li 塩・無機フィラー) を決定し、実用化研究へ向けた電気化学特性の評価を行う。

4. 研究成果

初年度は、まず単純な構造の CO_2 /エポキシド共重合体を合成し、カーボネート/エーテル比率 (交互性) とイオン伝導度の関係を調査した。具体的には、プロピレンオキシド (PO) を用いた交互性の異なる共重合体 P(PC-PO) の合成を行った。重合用の触媒については、Co サレン触媒の他、Fe および Mn コロル錯体を用いた。エーテル結合を多く含む P(PC-PO) 共重合体の合成には、特に Fe 錯体が触媒として優れていることが分かった。P(PC-PO) のエーテル含有量が約 0.6% から 70% まで 5 種類の共重合体を合成することに成功した。P(PC-PO)-LiTFSI (60 mol%) 電解質の複素インピーダンス測定および DSC 測定の結果からは、共重合体のエーテル含有量が 38% のときに最もイオン伝導度が高く、またエーテル含有量が 38% および 70% のときに最もガラス転移温度が低くなることが明らかになった。得られた各試料の VTF プロットからは、イオン輸送に関する活性化エネルギー E_a がエーテル含有量の増加に伴い上昇し、キャリアイオン数に關係する定数 A がエーテル含有量が 38% のところで極大値をとる挙動を示すことも分かった。エーテル結合部のある程度含むことによって、金属塩が解離しやすくなり、キャリアイオン数が増加する一方で、エーテル結合を多く含んでしまうことにより、解離したカチオンがエーテル酸素にトラップされやすくなり、キャリアイオン数が減少したためではないかと考えられる。一方、市販のポリエチレンカーボネート (PEC) を用いた LiTFSI 電解質の誘電緩和測定および動的粘弾性測定の予備実験を実施した。高塩濃度の PEC-LiTFSI における特徴的なイオン伝導度の上昇は、緩和 (セグメント運動)

に關与していないイオン種が高分子鎖の絡み合いをほぐすことでセグメント運動が活性化し、速くなったセグメントがイオンと共に協同的な運動をしているために起こることが示唆された。

次年度は、初年度に引き続きカーボネート/エーテル比率(交互性)とイオン伝導度の關係を調査した。具体的には、モノマーをプロピレンオキシドからイオン伝導性に優れたエチレンオキシド(EO)に変更し、交互性の異なる共重合体 P(EC-EO)の合成を行った。重合用の触媒については、従来の Co サレン触媒の他、ダブルメタルシアニド錯体を用いた。エーテル結合が比較的多く含まれる共重合体の合成には、特にダブルメタルシアニド錯体が優れていることが分かった。本年度は、P(EC-EO)のエーテル含有量が約 30%の共重合体を合成することに成功し、その LiTFSI 電解質はそれぞれの共重合成分のホモポリマー(PEO および PEC)の電解質よりも優れたイオン伝導度を示すことが分かった(図 1)。

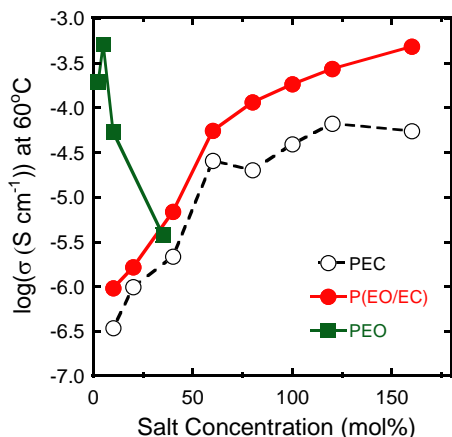


図 1

この結果は、初年度までに得られているプロピレンオキシド(PO)系の共重合体 P(PC-PO)における基礎知見にほぼ一致するものであり、エーテル含有量が 30%付近に最適な共重合体の組成があることが推察される。ポリカーボネート側鎖構造の影響については、エチレンオキシド長が 1 から 3 のものを合成し、イオン伝導性との関連を明らかにすることができた。一方、市販のポリエチレンカーボネート(PEC)を用いた高濃度 LiTFSI 電解質の広帯域誘電スペクトル測定からは、kHz 以下の低周波側ではイオンの動きを反映する電極分極の大きな緩和が現れ、kHz 以上の高周波側では高分子のセグメント運動に由来する誘電緩和が見られた。PEC およびポリエーテル電解質の誘電損失ピークの塩濃度依存性の比較からは、PEC 電解質では 2 種類のピーク(セグメント運動に由来する 緩和、何らかの局所運動に由来する 緩和)が観察された。塩濃度増加に伴い、緩和のピークが増大し、高濃度で高周波側にシフトすること

を初めて明らかにした(図 2)。

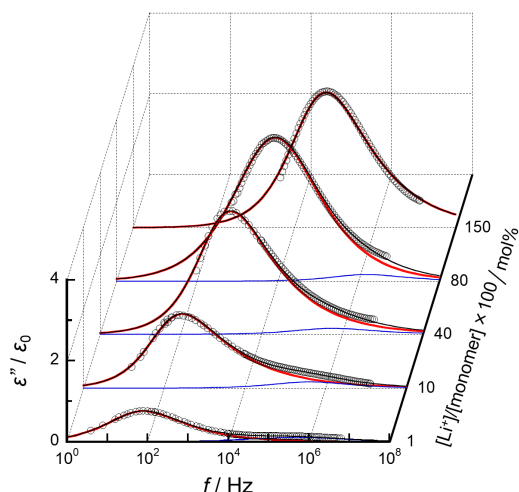


図 2

最終年度は、前年度までに得られた様々な交互性の PPC やグリシジルエーテル型共重合体のイオン伝導度を測定した。各種 SPE のイオン伝導度は、基礎物性測定により得られる各データとの相関性を詳しく調査し、その特異性の解明を試みた。さらに、各種 CO₂/エポキシド共重合体型 SPE の誘電緩和挙動を解析し、金属塩濃度の増加による T_g の低下を引き起こす要因を考察した結果、以下のことが分かった。イオンと相互作用していない速いセグメント運動(fast)と、塩の溶解に伴い安定な溶媒和構造を形成することで運動性が低下した遅いセグメント運動(slow)の 2 種類の誘電緩和ピークを測定したところ、従来型ポリエーテルとポリカーボネート電解質には 2 つの大きな相違点があった。1 つは、ポリカーボネート型の場合、高濃度において高分子の運動性が向上しているのに対し、ポリエーテル型では低下したことであり、もう 1 つは、ピーク全体の面積(誘電緩和の大きさに相当)がポリカーボネート型では大きく向上したことであり、これらは、高分子鎖の剛直性が関与していると考えられる。ポリカーボネートでは分子内外の水素結合により剛直性を保っているため、低濃度では緩和が小さくなる一方で、高濃度においてはそれらの相互作用が Li イオンによって切られるようなことが起こり、結果としてポリエーテルに近い柔軟性や誘電性が発現したと考察した。一方、Li 金属を両電極とした二極式セルから Li イオン輸率を測定し、ポリカーボネート型電解質は 0.7 以上の優れた値を示すことが明らかとなった。研究分担者は、前年度に引き続き様々な交互性の共重合体の生成に必要な触媒開発および重合条件の決定を中心に担当した。得られた SPE は、汎用の正・負極活物質を用いたコイン型セルの電池特性評価に使用し、電解質材料として実用化へ向けた性能評価を行った。

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5件)

1. K. Kimura, J. Motomatsu, Y. Tominaga, Correlation between Solvation and Ion-Conductive Behavior of Concentrated Poly(ethylene carbonate)-based Electrolytes, The Journal of Physical Chemistry C (掲載確定). 査読有

2. T. Morioka, K. Ota, Y. Tominaga, Effect of oxyethylene side chains on ion-conductive properties of polycarbonate-based electrolytes, Polymer, 84, 21-26 (2016). 査読有 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2015.12.036>)

3. K. Kimura, H. Matsumoto, J. Hassoun, S. Panero, B. Scrosati, Y. Tominaga, Electrochemical properties of a novel poly(ethylene carbonate)-lithium bis-(trifluoromethanesulfonyl) imide composite electrolyte filled with silica nanofiber, Electrochimica Acta, 175, 134-140 (2015). 査読有 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.117>)

4. J. Motomatsu, H. Kodama, T. Furukawa, Y. Tominaga, Dielectric relaxation behavior of a poly(ethylene carbonate)-lithium bis-(trifluoromethanesulfonyl) imide electrolyte, Macromolecular Chemistry and Physics, 216 (15), 1660-1665 (2015). 査読有 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/macp.201500125>)

5. K. Kimura, Y. Tominaga, A poly(ethylene carbonate)/lithium bis(fluorosulfonyl) imide/titanium oxide composite electrolyte containing a pyrrolidinium-based ionic liquid, ECS Transactions, 66 (39), 15-20 (2015). 査読無 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1149/06639.0015ecst>)

[学会発表](計33件)

1. Y. Tominaga, Polycarbonate-based electrolytes for flexible Li-ion batteries (Invited Lecture), XV International Symposium on Polymer Electrolytes (ISPE-15), Uppsala (Sweden), August 14-19, 2016. 発表確定

2. K. Kimura, Y. Tominaga, Effect of Solvation Structure on Electrochemical Performance of Carbonate-based Solid Polymer Electrolytes (Poster), XV International Symposium on Polymer Electrolytes (ISPE-15), Uppsala (Sweden), August 14-19, 2016. 発表確定

3. T. Morioka, K. Nakano, Y. Tominaga, Ion-conductive properties of poly(ethylene oxide-co-ethylene carbonate)/LiFSI electrolytes (Poster), XV International Symposium on Polymer Electrolytes (ISPE-15), Uppsala (Sweden), August 14-19, 2016. 発表確定

4. K. Kimura, Y. Tominaga, Correlation Between Solvation Structure and Ion-Conductive Properties of Highly-Concentrated Poly(ethylene carbonate)-Based Electrolytes (Poster), 18th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB2016), Chicago (USA), June 19-24, 2016. 発表確定

5. 船越由惟子, 富永洋一, ポリエチレンカーボネート電解質のイオン伝導特性におけるフュームドシリカの添加効果 (ポスター), 平成 28 年度繊維学会年次大会, タワーホール船堀(東京都江戸川区), 2016 年 6 月 9 日 発表確定

6. 木村謙斗, 富永洋一, カーボネート型濃厚高分子電解質の電気化学特性とイオン溶存状態 (口頭), 平成 28 年度繊維学会年次大会, タワーホール船堀(東京都江戸川区), 2016 年 6 月 9 日 発表確定

7. 古賀舞都, 橋本啓輔, 富永洋一, プロピレンカーボネート/プロピレンオキシド共重合体のイオン伝導特性 (口頭), 平成 28 年度繊維学会年次大会, タワーホール船堀(東京都江戸川区), 2016 年 6 月 9 日 発表確定

8. 古賀舞都, 本松謙, 児玉秀和, 古川猛夫, 富永洋一, カーボネート型濃厚高分子電解質の特異的な誘電緩和挙動の解析 (ポスター), 第 65 回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場(兵庫県神戸市), 5 月 27 日発表

9. 森岡孝至, 中野幸司, 富永洋一, 共重合比率の異なるエチレンオキシド/エチレンカーボネート共重合体のイオン伝導特性 (ポスター), 第 65 回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場(兵庫県神戸市), 2016 年 5 月 27 日発表

10. 木村謙斗, 富永洋一, カーボネート型濃厚高分子電解質のイオン伝導特性に及ぼす溶媒和構造の影響 (ポスター), 第 65 回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場(兵庫県神戸市), 2016 年 5 月 27 日発表

11. 船越由惟子, 富永洋一, 比表面積の異なるフュームドシリカを充填したポリエチレンカーボネート電解質複合体の基礎物性測定 (ポスター), 第 65 回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場(兵庫県神戸市), 2016 年 5 月 27 日発表

12. 富永洋一, 次世代蓄電池に貢献するポリ

マーイオニクス材料の創製 (依頼講演), 日本ゴム協会 2016 年年次大会, 大宮ソニックシティ(埼玉県さいたま市), 2016 年 5 月 20 日発表

13. K. Kimura, Y. Tominaga, Poly(ethylene carbonate)-based composite electrolytes for all-solid-state lithium polymer batteries (Oral), The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) 2015, Hawaii (USA), December 16, 2015.

14. 古賀舞都, 富永洋一, ポリエチレンカーボネート型電解質におけるリチウムイオン伝導に対する無機フィラー及びアニオンの効果 (ポスター), 第 25 回日本 MRS 年次大会, 横浜開港記念会館(神奈川県横浜市), 2015 年 12 月 10 日発表

15. 森岡孝至, 富永洋一, 二酸化炭素/エチレンオキシド共重合体の合成とリチウムイオン電池特性評価 (ポスター), 第 25 回日本 MRS 年次大会, 横浜開港記念会館(神奈川県横浜市), 2015 年 12 月 10 日発表

16. 森岡孝至, 中野幸司, 富永洋一, エチレンオキシド/エチレンカーボネート共重合体のイオン伝導特性 (ポスター), 第 64 回高分子討論会, 東北大学・川内キャンパス(宮城県仙台市), 2015 年 9 月 17 日発表

17. 木村謙斗, 富永洋一, ポリエチレンカーボネート型電解質の電気化学特性とイオン溶存状態の相関 (ポスター), 第 64 回高分子討論会, 東北大学・川内キャンパス(宮城県仙台市), 2015 年 9 月 17 日発表

18. 本松謙, 児玉秀和, 古川猛夫, 赤井伸行, 富永洋一, ポリカーボネート型濃厚電解質のイオン伝導挙動の解析 (ポスター), 第 64 回高分子討論会, 東北大学・川内キャンパス(宮城県仙台市), 2015 年 9 月 17 日発表

19. 富永洋一, 高 Li イオン伝導性ポリカーボネート型電解質の開発と蓄電池材料への展開 (招待講演), 第 64 回高分子討論会, 東北大学・川内キャンパス(宮城県仙台市), 2015 年 9 月 16 日発表. H27 日立化成賞受賞講演

20. Y. Tominaga, Li-ion conductive polycarbonate-based electrolytes and composites for flexible batteries (Invited Lecture), International Conference on Frontiers in Materials Processing, Applications Research & Technology (FiMPART'15), Hyderabad (India), June 13, 2015.

21. 森岡孝至, 太田啓介, 富永洋一, 脂肪族ポリカーボネート型電解質へのエーテル側鎖導入効果 (ポスター), 第 64 回高分子学会年

次大会, 札幌コンベンションセンター(北海道札幌市), 2015 年 5 月 29 日発表

22. Y. Tominaga, Ionic conduction and dielectric relaxation in poly(ethylene carbonate)-Li salt electrolytes (Invited Lecture), 227th ECS Meeting, Chicago (USA), May 27, 2015.

23. K. Kimura, Y. Tominaga, Poly(ethylene carbonate)-based composite electrolytes containing ionic liquids and inorganic fillers (Poster), 227th ECS Meeting, Chicago (USA), May 26, 2015.

24. 木村謙斗, 富永洋一, ポリエチレンカーボネート型 Mg 電解質のイオン伝導特性, 電気化学会第 82 回大会, 横浜国立大学(神奈川県横浜市), 2015 年 3 月 16 日.

25. Y. Tominaga, Development of ion-conductive polymer electrolytes for flexible batteries, The Materials Research Society of Indonesia Meeting, Bali (Indonesia), September 27, 2014.

26. 本松謙, 児玉秀和, 古川猛夫, 富永洋一, 広帯域誘電分光法によるポリカーボネート型電解質のダイナミクスに関する研究, 第 63 回高分子討論会, 長崎大学・文教キャンパス(長崎県長崎市), 2014 年 9 月 24 日.

27. J. Motomatsu, H. Kodama, T. Furukawa, Y. Tominaga, Dielectric relaxation behavior of polycarbonate-based electrolytes, XIV International Symposium on Polymer Electrolytes, Geelong (Australia), August 24~29, 2014.

28. Y. Tominaga, Fast Li-ion conductive polycarbonate-based electrolytes, XIV International Symposium on Polymer Electrolytes, Geelong (Australia), August 24~29, 2014.

29. Y. Tominaga, K. Yamazaki, V. Nanthana, Li-ion conductive poly(ethylene carbonate)-based electrolytes and composites for novel battery materials, 17th International Meeting on Lithium Batteries, Como (Italy), June 10~14, 2014.

30. Y. Tominaga, Novel ion-conductive solid polymer electrolytes and composites, 2014 EMN Meeting, Cancun (Mexico), June 9, 2014.

31. 本松謙, 児玉秀和, 古川猛夫, 富永洋一, ポリカーボネート型電解質の広帯域誘電分光および動的粘弾測定, 第 63 回高分子学会年次大会, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市), 2014 年 5 月 28~31 日.

32. 橋本啓輔, 丹野理華, 中野幸司, 富永洋一, ポリプロピレンカーボネート電解質のイオン伝導度に及ぼすエーテル含有量の影響, 第63回高分子学会年次大会, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市), 2014年5月28~31日.

33. 富永洋一, 山崎憲太, 橋本啓輔, 本松謙, 太田啓介, ナンタナーワンナサー, Li イオン伝導性に優れるカーボネート型高分子電解質, 電気化学会第81回大会, 関西大学(大阪府吹田市), 2014年3月31日発表.

〔図書〕(計1件)

1. 古賀舞都, 富永洋一, 二酸化炭素を原料利用した固体高分子電解質の研究開発, 二酸化炭素を用いた化学品製造技術 (S&T 出版), 305 (pp. 237-248), 2016.

〔産業財産権〕

出願状況(計3件)

名称: 脂肪族ポリカーボネート樹脂, 固体電解質, およびリチウムイオン二次電池
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: 特願 2015-163579
出願年月日: 2015年8月21日
国内外の別: 国内

名称: 脂肪族ポリカーボネート樹脂, 固体電解質, およびリチウムイオン二次電池
発明者: 森岡孝至, 太田啓介, 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: 特願 2015-033188
出願年月日: 2015年2月23日
国内外の別: 国内

名称: 脂肪族ポリカーボネート樹脂, 固体電解質, およびリチウムイオン二次電池
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: 特願 2014-239291
出願年月日: 2014年11月26日
国内外の別: 国内

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/main/research/1-3_CO2.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・准教授

研究者番号: 30323786

(2) 研究分担者

中野 幸司 (NAKANO, Koji)

東京農工大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 70345099

(3) 連携研究者

中村 暢文 (NAKAMURA, Nobufumi)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 60313293