

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：13701

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14679

研究課題名（和文）高分子電解質の結晶化によって誘起される高強度化メカニズムの解明

研究課題名（英文）Crystallization-induced toughening mechanism in polymer electrolyte

研究代表者

橋本 慧 (Hashimoto, Kei)

岐阜大学・工学部・助教

研究者番号：20888276

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：肌や衣服に貼って使えるデバイスの開発は、社会をより便利にし、医療など緊急性の高い用途にも役立ちます。しかし、その材料には、体の動きに追従する「しなやかさ」、何度変形しても壊れない「強靭さ」、そして電気を伝える性質が必要です。私たちは、「延伸にตอบสนองして結晶ができ、強靭になる高分子網目」を用いて、金属塩を含有する「強靭なイオンゲル」を開発しました。この材料は、医療用センサーやIoTデバイスに应用が期待されます。成果の一部は「硬くて丈夫な電池用ゲル電解質」として日経新聞でプレスリリースされ、社会的意義も高く評価されました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

イオンゲル（塩と高分子網目からなる材料）において、高分子が延伸にตอบสนองして強靭化する「伸張誘起結晶化」を初めて報告しました。特に、最初から結晶化した高分子と伸張誘起結晶化を組み合わせる「硬さと強靭さを兼ね備えた材料」を作るという発想に学術的新規性があります。このような材料は、柔軟なデバイスへの应用到がります。例えば、医療分野では患者の体に貼るセンサーやモニター、Internet of Things (IoT) の分野では、衣服や日用品に取り付けるデバイスなど、多くの場面での利用が見込まれます。これにより、医療の進展や生活の利便性向上に大きく貢献できるため、高い社会的意義も見込まれます。

研究成果の概要（英文）：The development of devices that can be attached to the skin or clothing not only makes our society more convenient and prosperous but also contributes to urgent applications, such as in the medical field. However, the materials used for such devices need to possess "flexibility" to follow the movements of the body, "toughness" to withstand repeated deformation without breaking, and the ability to conduct electricity. We have realized such materials by developing a "tough ion gel" containing salts, utilizing a "polymer network that crystallizes in response to stretching and becomes tough."

研究分野：高分子材料

キーワード：電気化学材料 イオン液体 高分子網目 伸張誘起結晶化

1. 研究開始当初の背景

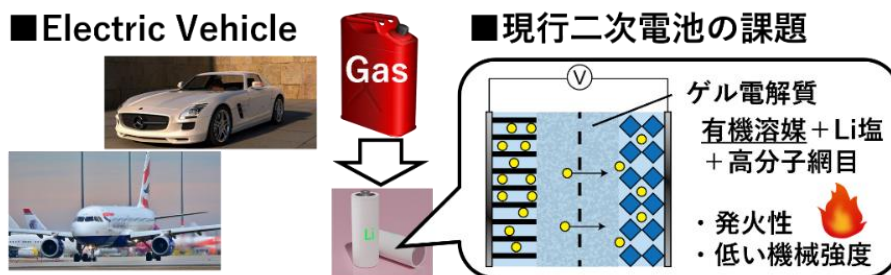


図 1. 現行蓄電デバイスの持続可能な社会の発展への貢献と課題

二次電池は現代社会においてなくてはならないものであり、持続可能な社会の発展のためにこれらの電気化学デバイスが担う役割は大きい。現在、大きな課題として挙げられているのがエネルギー密度と安全性の向上である(図 1)。前者の課題は電気化学分野において現在最も活発に研究されている課題の一つと言え、より単位重量・体積当たりの貯蔵可能エネルギーが高い材料の検討や、電池の重量の多くを占める電解質量の削減等、様々な検討がされてきた。しかし後者の課題、電池の安全性はエネルギー密度の向上とトレードオフの関係にある。すなわち、エネルギー密度が高い材料ほど短絡・破損時に生じる熱は爆発的になり、大きな危険性を伴う。評価の難しさも相まって、二次電池の安全性は検討が不十分な分野であると言える。

主に電池の安全性を担保するのは電解質の特性であり、電解質には機械的・熱的・化学的な強靱さが求められる。現行の二次電池では、ゲル電解質が用いられている。このゲル電解質とは、有機溶媒と塩からなる液系有機電解質を不溶性の多孔質高分子網目に含浸させた材料である。しかし、これらの材料は機械的強度が低く、揮発性の有機溶媒由来の可燃性という安全性上の問題がある。高エネルギー密度化により蓄電材料の危険性が増大していく以上、この問題の解決は急務である。揮発する溶媒のない固体電解質はこの問題の解決の糸口となると想定される。

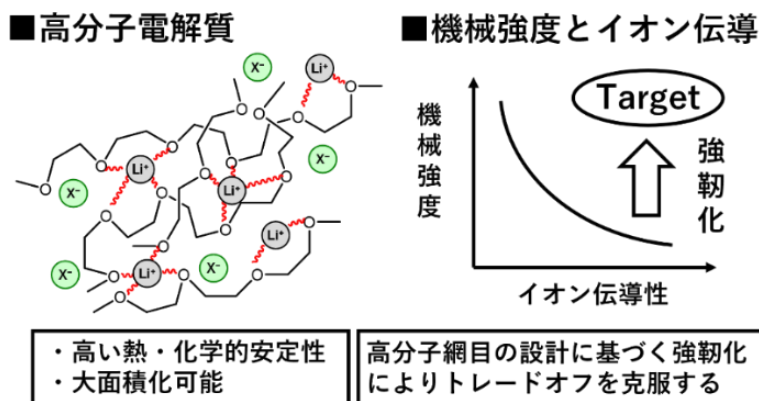


図 2. 高分子固体電解質 (SPE) のイメージ図、利点・欠点

特に、高分子固体電解質 (SPE) とは、リチウム塩に代表される金属塩と高極性の高分子網目からなる固体電解質のことであり(図 2)、柔軟性・安全性・耐久性に優れ、酸化物結晶からなる無機固体電解質と異なる利点を持つ。無機固体電解質は高いイオン伝導率を示すものの化学的に不安定、かつ大面積化が難しいという欠点があるため、信頼性の高い蓄電デバイスの創成に限定すれば、SPE に軍配が上がる。しかし、SPE には金属塩の添加に伴いイオン伝導率は上昇するが機械強度は低下するというトレードオフの問題があり、解決する手法はまだ確立されていない。機械強度が低下すれば、それだけ樹状 Li 結晶の成長や熱・機械的的刺激に起因する短絡の可能性は増大し、安全性の大幅な低下が危惧される。そのため SPE の機械強度の向上方法を模索する必要がある。高分子電解質の強靱化に成功すれば薄膜化が可能になり、実効的なイオン伝導抵抗の減少にも寄与しうる。すなわち、材料の強靱化は高分子系電気化学材料のトレードオフの解決の糸口になると考えられる。

近年、高分子網目の特性の理解を通して、高分子系材料の高強度化を実現しようという動きが、特にゲル研究分野において活発化している。分子レベルでの網目の多種多様なデザインに基づいて、強靱なゲルを創成した例が多数報告されている(図 3)。これらは、「ミクロスケールでの応力の集中」を防ぐことが鍵となっている。これらの知見が高分子系固体電解質に適用可能かどうかを確かめた研究はまだ前例がほぼない。ソフトマター分野における知見を SPE に生かすことで、機械強度とイオン伝導のトレードオフを打破した新奇な SPE の創成が可能と考えられる。

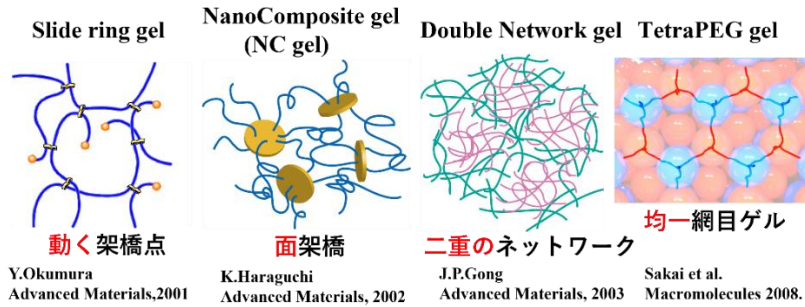


図 3. ゲル研究分野における網目の設計による高強度化の例 (西田理彦博士論文「高性能ナノコンポジットゲルの構造解析と力学物性」、2017 より一部改変のち掲載)

2. 研究の目的

ソフトマター分野の高分子網目に関する知見を電気化学材料分野に適用することで、高強度な SPE の創成を目指すことを目的とする。特に、本検討では(1)均一網目効果及び(2)過渡的架橋点の効果に着目する。均一網目効果とは、空間的に架橋点が均一に分散した高分子網目が、応力の均一分散によって高い機械特性を示す効果と呼ぶ (図 3 右)。後者の過渡的架橋点 (図 4) は、通常の化学的架橋点に加え物理架橋点が存在する場合、すなわち、高分子鎖間に物理的引力が働き疑似的な架橋点として働く場合に、優先的に物理的架橋点が壊れることで延伸特性・機械特性が向上する効果である。

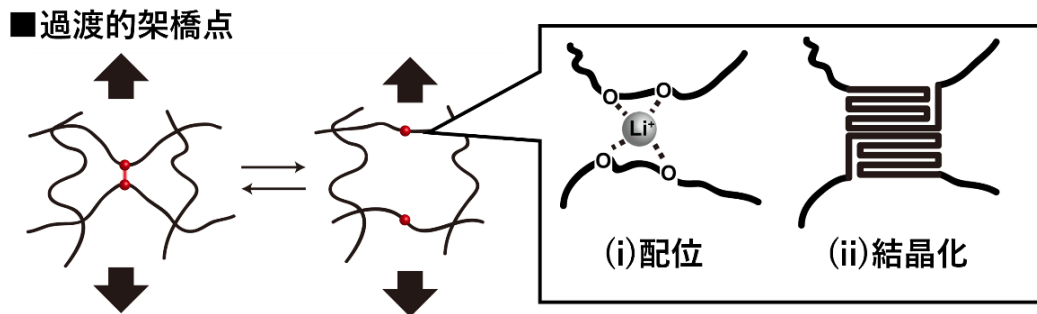


図 4. 本研究で着目する過渡的架橋点の効果

本検討では、高分子電解質系特有の性質といえる (i)カチオンと高分子の配位構造形成による引力、(ii)高分子鎖の結晶化を物理的架橋点として用いる (図 4)。

3. 研究の方法

強靱化効果を評価するにあたり、物性評価と構造評価の両面からのアプローチを行った。

スライドリング (SR) 網目 (図 3 左)、及び 4 分岐ポリエチレングリコール (TetraPEG) 網目 (図 3 右) からなる 2 種の SPE を対象とした。作成した材料に対し、力学特性、イオン伝導性をはじめとする物性評価を行った。さらに、延伸下での高分子の構造変化を X 線散乱測定によって観察することで、ナノオーダーの構造変化とマクロな物性の関連付けを行った。

4. 研究成果

結論から言えば、当初の方法として挙げた (i) Li 塩の配位、(ii) 高分子鎖の結晶化のどちらも機械特性の向上に働き、イオン伝導性を損なわず、機械特性を向上させるという当初の目的を達成できた。そればかりか、伸張誘起結晶化 (SIC) という強靱化メカニズムが高分子電解質でも発現することが明らかになり、きわめて強靱かつ、硬さ・伸び・変形の可逆性を高いレベルで制御可能な材料が開発可能であることが明らかになった。

(1) SR 網目と Li 塩からなる強靱性と硬さを両立した SPE

ヤング率と破断エネルギーは、SPE の機械的な信頼性を確保するために重要なパラメーターである。前者は充放電中の Li 樹状結晶の成長による短絡を抑制するのに重要な役割を果たし、後者は材料が曲げなどの応力がかかった際、亀裂の進行をどの程度抑制できるかを示している。しかし、ヤング率が高い SPE は一般的に脆いというトレードオフの関係が存在する。ヤング率が 10 MPa 以上 (Li 金属のヤング率 $E \sim 9 \text{ GPa}$ の $1/1000$ に相当) であれば、Li デンドライトの成長を機械的に防ぐことができるという報告があり、安全上、これ以上のヤング率を持った SPE が必要となる。しかし、ヤング率と破断エネルギーが共に高い SPE はまだ報告されていない。このヤング率と強靱性のトレードオフを打破するために、本研究ではスライドリング SPE (SR-SPE) を作製した (図 5)。

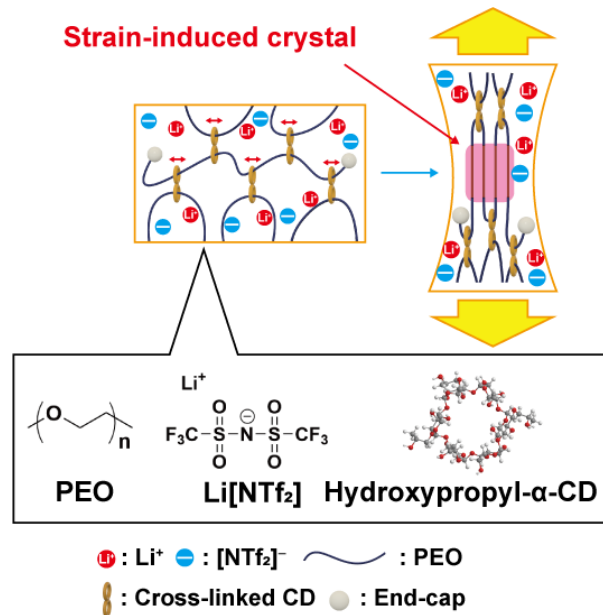


図 5. SR-SPE 及び延伸時の SIC の模式図

SR 網目では、PEG 鎖の一部に集中した応力がリング状の架橋点のスライドによって緩和されることで応力が均一化され、強靭性を示す。驚くべきことに、本検討で作製した SR-SPE では伸張誘起結晶化、SIC が観測された (図 5 右)。図 6 に示すように、伸張によって広角散乱 (WAXS) 像スポットが観測された。この現象はゴムやエラストマー等ではよく知られた強靭化機構であり、伸張によって配向した高分子鎖が結晶を作る現象である。マイクロクラックの先端で配向した高分子鎖が結晶を作ることで、クラックの成長を妨げ、材料全体の強靭化に繋がる。SIC が高分子と溶媒で構成されたゲル材料で観測された報告はこれまで数例しかなく (① C. Liu et al. Science, 372, 1078-1081 (2021)、② Fujiyabu et al. Sci. Adv., 8, eabk0010 (2022))、SPE 中の報告は世界で初めてである。

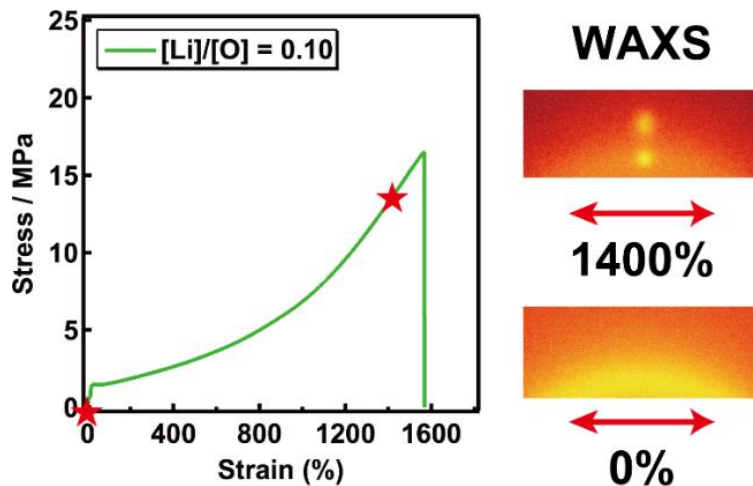


図 6. 応力ひずみ曲線及び伸張時の 2 次元広角散乱 (WAXS) 像。[Li]/[O] (Li 塩と PEG 中の酸素原子のモル比) が 0.10 のサンプルについて測定。この時、PEG の重量は 48 wt%。

さらに、この現象は (i) Li 塩による疑似架橋の効果、(ii) 初期状態で形成される結晶による力学特性の向上と共存可能であることが分かった。図 6 の破断強度 (16 MPa) は、 Li^+ イオンをバルキーなカチオン (1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン) に変更すると 6 MPa 程度まで低下した。このことから、Li イオンの存在が力学強度を向上させていることがわかる。

また、図 7 で示したように、初期に WAXS 像で結晶由来の円環状のピーク (デバイ・シェラー環) が観測される系においては、結晶が最初から存在するにもかかわらず、延伸した際、SIC 由来の新たなピークも発現する。この材料は初期結晶由来の高いヤング率と SIC 由来の高い破壊エネルギーを両立し、トレードオフの打破に成功した材料となった。イオン伝導率も従来の PEG 系電解質の標準値 ($10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) を示しながらも、既存の材料の中でも最高値に近い力学特性を示し (図 8)、イオン伝導性と力学特性のトレードオフを大幅に克服した材料の開発に成功したと結論付けた。

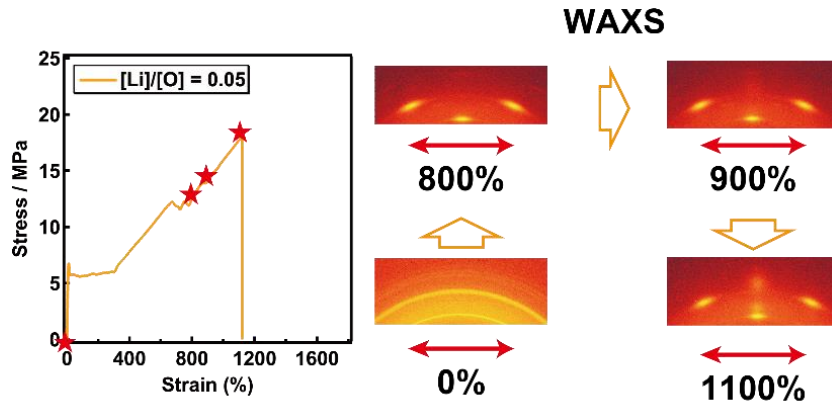


図 7. 応力ひずみ曲線及び伸張時の WAXS 像。[Li]/[O] = 0.05 のサンプルについて測定。この時、PEG の重量は 57 wt%。

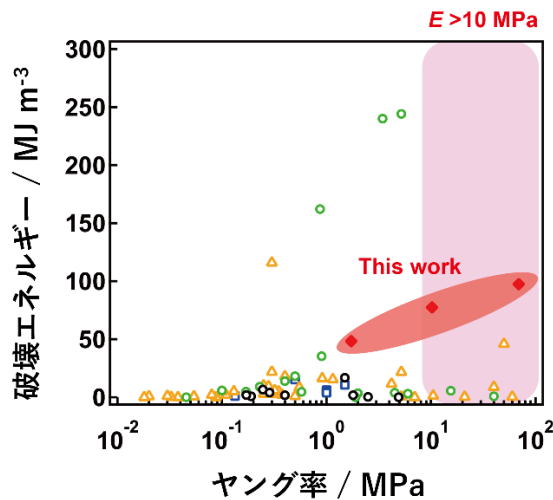


図 8. 既報の材料の破壊エネルギーをヤング率(E)に対してプロットしたグラフ。SR-SPE を赤で図示した。

(2) 伸張誘起結晶化による TetraPEG ゲルの強靱化

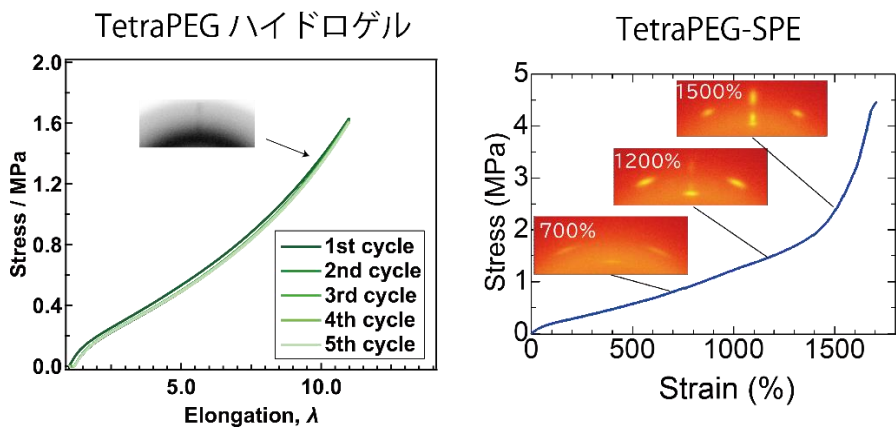


図 9. TetraPEG ハイドロゲル・SPE のひずみ応力曲線及び伸張中の WAXS 像。

TetraPEG 網目を水中で作成したハイドロゲルにおいて、①高い高分子濃度(>40 wt%)、②高い分岐点間の分子量(>10,000)を満たすとき、SIC が起き、強靱かつ延伸に対して可逆な応答を示す材料が出来ることが明らかとなった(図 9 左)。この溶媒を Li 塩に変えることで強靱、かつ作成がより簡便な SPE が作成可能であることも確認できており(図 9 右)、現在論文準備中である。

強靱な環動高分子固体電解質(K. Hashimoto et al. Sci. Adv., 9, eadi8505 (2023))及び伸張誘起結晶化を発現する TetraPEG ゲル(K. Hashimoto et al. Macromolecules, 57, 1461 (2024))に関する研究は、論文としてそれぞれ Top 10%ジャーナル及び Q1 ジャーナルに掲載されたほか、プレスリリースが行われた。これらの優れた延伸特性を持った電解質材料は、需要の高まるフレキシブルデバイスへの応用という面でも重要な意義を持つ。本課題で得られた成果を利用することでより良い特性を示す新たな材料の開発にも繋がると考え、研究を継続中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hashimoto Kei, Shiwaku Toru, Aoki Hiroyuki, Yokoyama Hideaki, Mayumi Koichi, Ito Kohzo	4. 巻 9
2. 論文標題 Strain-induced crystallization and phase separation used for fabricating a tough and stiff slide-ring solid polymer electrolyte	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 ead18505
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1126/sciadv.adi8505	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hashimoto Kei, Enoki Takato, Liu Chang, Li Xiang, Sakai Takamasa, Mayumi Koichi	4. 巻 57
2. 論文標題 Strain-Induced Crystallization in Tetra-Branched Poly(ethylene glycol) Hydrogels with a Common Network Structure	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 1461 ~ 1468
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.macromol.3c02038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 橋本 慧、塩飽 透、横山 英明、伊藤 耕三、真弓 皓一
2. 発表標題 スライドラング網目と不揮発性溶媒からなるゲルの力学特性
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 橋本 慧、塩飽 透、横山 英明、伊藤 耕三、真弓 皓一
2. 発表標題 スライドラング網目を有する高分子固体電解質のナノオーダー構造
3. 学会等名 日本中性子科学会 第22回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 橋本 慧
2. 発表標題 中性子・X線散乱を用いた高強度環動イオンゲルの延伸中における構造解析
3. 学会等名 中性子小角散乱研究会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 榎木崇人、橋本慧、伊藤耕三、眞弓皓一
2. 発表標題 環動イオンゲルにおける伸長誘起結晶化と力学物性の相関
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takato Enoki, Kei Hashimoto, Kohzo Ito, Koichi Mayumi
2. 発表標題 Strain-Induced Crystallization in Conductive, Durable, and Stretchable Slide-Ring Ion Gels
3. 学会等名 IPC2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takato Enoki, Kei Hashimoto, Kohzo Ito, Koichi Mayumi
2. 発表標題 Strain-induced Crystallization for Tough and Reversible Ion Gels
3. 学会等名 9th IDMRCs (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 橋本慧
2. 発表標題 スライドラング網目と塩からなる電解質材料の力学特性
3. 学会等名 接着界面科学研究会Part 第6回例会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 榎木崇人、橋本慧、小田達郎、伊藤耕三、眞弓皓一
2. 発表標題 中性子小角散乱法とX線散乱法の相補的利用による環動イオンゲルの構造解析
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 榎木崇人、橋本慧、Li Xiang、酒井崇匡、眞弓皓一
2. 発表標題 均一高分子ゲルにおける伸長誘起結晶化
3. 学会等名 第71回レオロジー討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 榎木崇人、橋本慧、小田達郎、伊藤耕三、眞弓皓一
2. 発表標題 高分子鎖の伸長誘起結晶を活用した強靱なイオンゲルの開発
3. 学会等名 第32回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kei Hashimoto, Toru Shiwaku, Koichi Mayumi, Hideaki Yokoyama, Kohzo Ito
2. 発表標題 Tough and Stiff Slide-Ring Solid Polymer Electrolyte based on Strain-Induced Crystallization and Phase-Separation
3. 学会等名 MRM2023/IUMRS-ICA2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takato Enoki, Kei Hashimoto, Tatsuro Oda, Kohzo Ito, Koichi Mayumi
2. 発表標題 In-Situ WAXS, SAXS, and SANS for Identifying the Structure of Tough Ion Gels Being Stretched
3. 学会等名 MRM2023/IUMRS-ICA2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 高い強靭性を有する高分子固体電解質	発明者 眞弓皓一、伊藤耕三、橋本慧	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-113741	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関