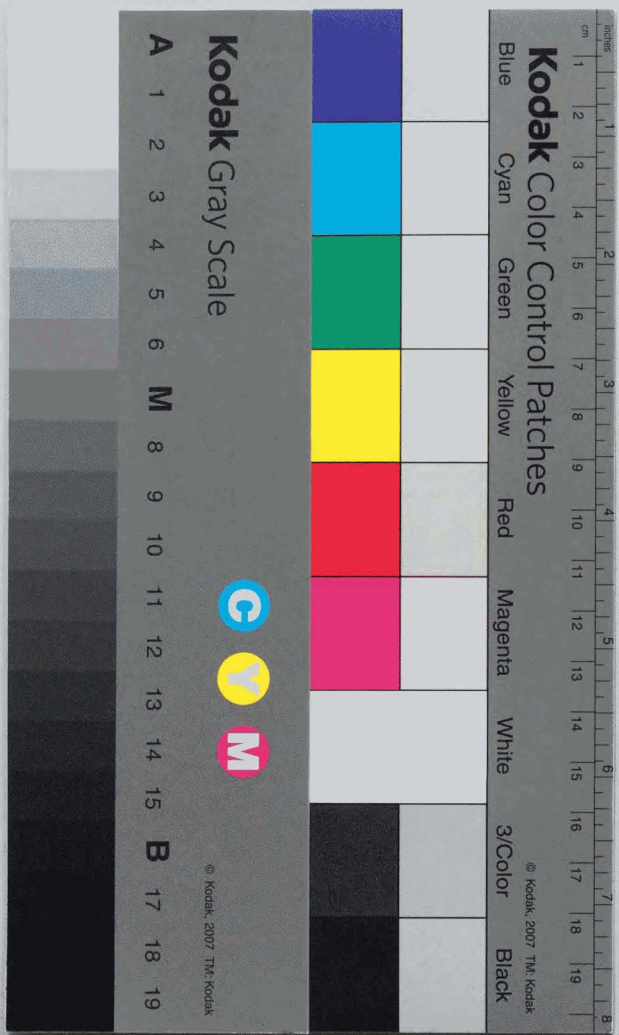


ポリアルキレンオキシド構造を有する
高分子固体電解質およびゲル電解質の開発

1999年6月

河野通之



①

ポリアルキレンオキシド構造を有する
高分子固体電解質およびゲル電解質の開発

1999年6月

河野通之

目次

第1章 序論	
1.1 研究の背景	1
1.1.1 高分子固体電解質と電池の関わり	1
1.1.2 ドライ系固体電解質の研究動向	8
1.1.3 ゲル系固体電解質の研究動向	14
1.2 本研究の目的	17
1.3 本研究の内容梗概	18
1.4 参考文献	19
第2章 短い側鎖を有するドライ系固体電解質の合成と評価	
2.1 緒言	22
2.2 実験	22
2.2.1 モノマーの合成と調製	22
2.2.2 ポリマー合成	23
2.2.3 エステル化	25
2.2.4 ドライ系固体電解質の調製	28
2.2.5 イオン伝導度の測定	30
2.2.6 熱分析	30
2.3 結果と考察	30
2.3.1 グリシジルエーテルホモポリマーの側鎖長および架橋基とイオン伝導度の関係	30
2.3.2 PME2GE の網目間距離 (分子量) とイオン伝導度の関係	38
2.3.3 PME2GE 系への EO ユニット導入の効果	45
2.4 結言	59
2.5 参考文献	59
第3章 自由鎖を有するドライ系高分子固体電解質の合成と評価	
3.1 緒言	61
3.2 実験	61
3.2.1 末端部分メチル化三官能性ポリエーテルアクリレート (PMPEA) の合成	61
3.2.2 固体電解質フィルムの調製	63
3.2.3 伝導度および界面抵抗の測定	63
3.2.4 熱分析	63
3.2.5 剪断弾性率 (G) の測定	64
3.2.6 サイクリックボルタンメトリー	64
3.2.7 ゲル分率の測定	64
3.3 結果と考察	64
3.3.1 PMPEA の合成と架橋に伴うゲル分率	64
3.3.2 PMPEA の機械的強度およびガラス転移温度	67
3.3.3 イオン伝導度	70
3.3.4 電荷移動抵抗	70
3.3.5 電気化学的安定性	80
3.4 結言	80
3.5 参考文献	82

第4章 ゲル系固体電解質のスクリーニング	
4.1 緒言	83
4.2 実験	83
4.2.1 アルキレンオキシド重合体の合成	83
4.2.2 アルキレンオキシド重合体アクリル酸エステル合成	84
4.2.3 アクリレートマクロモノマーの脱水	84
4.2.4 固体電解質の作成	84
4.2.5 3極式白金微小電極の作成方法	84
4.2.6 引張り強度、及び伸び率の測定及び折り曲げ試験	87
4.2.7 剪断弾性率の測定	87
4.2.8 イオン伝導度測定	87
4.2.9 膨潤度の測定	87
4.2.10 電位窓の測定	87
4.3 結果と考察	90
4.3.1 アクリレートマクロモノマーの合成	90
4.3.2 イオン伝導度	90
4.3.3 力学的強度	96
4.3.4 膨潤度の測定	103
4.3.5 電位窓の測定	109
4.4 結言	112
4.5 参考文献	114
第5章 ゲル系固体電解質の特性と電池への応用	
5.1 緒言	115
5.2 実験	115
5.2.1 アルキレンオキシド重合体の合成	115
5.2.2 アルキレンオキシド重合体アクリル酸エステル "T-8280" の合成	115
5.2.3 アクリレートマクロモノマーの脱水	115
5.2.4 ゲル系固体電解質の作成	116
5.2.5 リチウム電池の作成	116
5.2.6 力学的強度測定	116
5.2.7 イオン伝導度および界面抵抗の測定	117
5.2.8 膨潤度の測定	117
5.2.9 電位窓の測定	117
5.2.10 示差走査熱量測定	117
5.2.11 電池の充放電試験	117
5.3 結果と考察	117
5.3.1 力学的強度に与える UV 照射条件の検討	117
5.3.2 架橋反応の速度論的検討	124
5.3.4 イオン伝導度に関する検討	131
5.3.5 界面抵抗に関する検討	141
5.3.6 リチウム電池の性能評価	148
5.5 結言	158
5.6 参考文献	158
第6章 総括	161
謝辞	163
付記	164

第1章 序論

1.1 研究の背景

1.1.1 高分子固体電解質と電池の関わり

近年、有機高分子材料は我々の身近な材料として欠くべからざる地位を確保している。その用途は多岐に渡っており、衣・食・住全ての環境に対して、その貢献度は非常に高いものと言える。今日の有機高分子化学の歴史は、ただだか60~70年前の高分子化学の本格的な研究開始に遡れば事足りるほど浅い。例えば、我々にとってなじみの深いラジカル重合の機構が発表されたのは1930年のことであるし、イオン重合機構の発表は1940年のことである。高分子材料自身を取ってみると、ポリスチレンが量産されたのが1929年、ナイロンが1931年、ポリエチレンは1933年（工業化は1936年）そしてポリプロピレンの工業化に至っては1959年のことである。従ってその発展の速度はまさに驚異的なものである。

現代における高分子材料の研究分野では、エンジニアリングプラスチックに代表される、高度な性能をもつ構造材料の研究や生体関連の高分子、あるいは電気的特性・エネルギー変換・光特性・分離特性などの機能性分野で有機高分子化合物を利用する試みが非常に活発である。これらのような高分子材料は機能性高分子としてよく知られている。

一方、私たちを取り巻く生活環境の中で、特筆すべき変化としては、エレクトロニクスの進化が挙げられる。1990年代はマルチメディアの時代となり、コンピュータが従来とは異なった形態で使用されるようになった。コンピュータの小型化を含む携帯機器および移動体通信の発達と相俟って、モバイル時代が現実のものとなった。

先に述べた機能性高分子の研究のうち特に電気的特性やエネルギー変換特性をもつ高分子の研究は、このようなマルチメディアの発展と密接に関わっている。より信頼性が高く、より高性能なデバイスの創製にむけて、機能性高分子を積極的に応用していく試みが盛んに行なわれている。このようなカテゴリーに属する機能性高分子としては導電性高分子が代表例である。導電性高分子は導電キャリアの違いから、電子伝導性高分子とイオン伝導性高分子に分類される。電子伝導性高分子の例としては、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリンおよびそれらの誘導体が挙げられ、いずれも共役系の発達した高分子構造を持つ。これら一群の電子伝導性高分子のうち、ポリピロールは最も実用化が図られた高分子で、アルミ電解コンデンサの固体電解質としてよく知られている。ポリピロールの機能は、従来のアルミ電解コンデンサに用いられていた電解液に取って代わることにより、コンデンサの固体化が可能となり、耐熱性や寿命など信頼性の向上が図られたばかりでなく、インピーダンスの周波数特性が非常に向上することによって機器の小型化にも大いに貢献することとなり先に述べたモバイル化にも貢献している^{1,2)}。

一方、イオン伝導性高分子の研究も電子伝導性高分子の研究と同様に盛んに行われている。最も期待

される応用分野はリチウム電池の固体電解質である。従来、リチウム電池の電解質には非水溶媒に電解質塩を溶解した、いわゆる電解液が使用されてきた。電解液に用いられる非水溶媒は表 1-1 に示したように種々のものが挙げられる。これら非水溶媒の大部分は引火性の液体であり、なかには非常に引火点の低い溶媒が含まれている。従って、これら電解液をイオン伝導性高分子に置き換えることによってリチウム電池の固体化を図ることができ、先に述べたコンデンサの固体化同様に、湿式デバイスの追放という共通のモチーフを持つことになる。リチウム電池を全固体化することにより、安全性を含む信頼性、薄型化・小型化による高エネルギー密度化および形状の自由さなど、新たな特長を付与することが可能になると考えられる。

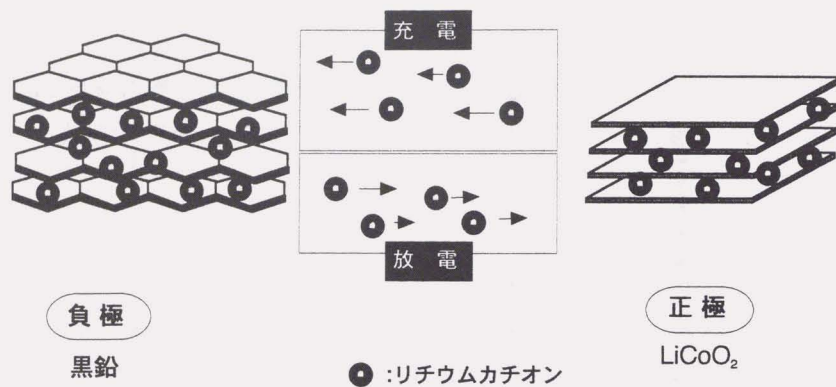
ここで本研究の背景をより明確にするために、リチウム電池について、その歴史、現状などに触れてみることにする。言うまでもなく、リチウム電池は、負極に金属リチウムを用いる電池であって、金属リチウムはあらゆる金属の中で最も卑な電位をもち、さらに軽量であるという特徴を有している。そのために金属リチウムを負極に用いる電池は、高い起電力と高いエネルギー密度をもつ電池として実用化がおおいに期待された。金属リチウムを用いる一次電池の研究は1950年代後半頃から行われた。リチウム一次電池は1970年代前半に日本のメーカーによりはじめて商品化・量産が行われ、その後各メーカーから続々と発売されるようになった。現在では、そのパワフルな性能から、カメラの電源をはじめとして種々の用途に用いられている。

金属リチウムを負極とする二次電池もまた、究極の二次電池として注目され開発が行われてきた。二次電池の研究は1970年初頭からスタートをしたと言われている。1986年に初めてカナダの電池メーカーにより商品化が行われたが、不幸なことに1989年に爆発事故を起こし、金属リチウムを用いる二次電池はその高いエネルギー密度が期待されながらも開発が頓挫した。この事故の原因は、二次電池の充電にともなう金属リチウムのデンドリティックな析出にあると言われており、デンドライト状に析出した反応性に富む金属リチウムがセパレータを突き破って対極に達し、ショートを起こしたものと考えられる。ショートによる大電流とともに、電解液の急激な反応が爆発を起こした。電解液に可燃性の有機溶媒を使わざるを得ないことが事故の大きさに拍車をかけた。このような事情から、その後、ポータブル機器の電源としては、ニッケル-カドミウム電池や、その発展系であるニッケル-水素電池がその市場を席捲した。

しかしながら、1991年になって、リチウムイオン電池と呼ばれる電池が市場に登場することになった。リチウムイオン電池は、図1-1に示したように、負極にある種の炭素材料のような、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出できる材料を用いることによって、充放電に伴ってリチウムイオンが極間を往復する原理である。従って、金属リチウムを負極とするリチウム電池のように金属リチウムの溶解・析出反応が原理的には起きないために、リチウムのデンドライト成長がなく、その点安全性に富んだ電池系であると

表1-1 リチウム電池およびリチウムイオン電池の電解液に用いられる非水溶媒の例

溶媒略称	溶媒名	沸点 (°C)	引火点 (°C)	危険物分類	第4類
EC	Ethylene carbonate	248	152	非危険物	
DEC	Diethyl carbonate	127	31	第二石油類	
DMC	Dimethyl carbonate	90	18	第一石油類	
PC	Propylene carbonate	241	132	第三石油類	
DME	1,2-dimethoxyethane	85	1.1	第一石油類	
GBL	γ-butyrolactone	202	98	第三石油類	



負極
黒鉛

● : リチウムカチオン

正極
LiCoO₂

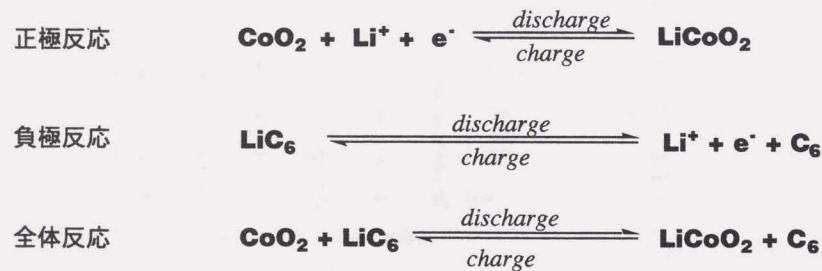


図1-1 リチウムイオン電池の原理と反応

える。このような原理上の特徴からみると、リチウムイオン電池系は金属リチウムを負極とするリチウム電池とは異なる電池系に分類されるべきものである。しかし、使用する電解液がリチウム電池系のアナロジーである点や、過充電による金属リチウムの析出およびそのデンドライト成長の懸念などから、リチウムイオン電池系はリチウム電池系と多くの共通点を持つこともまた事実である。いずれにせよ、未だに金属リチウムのデンドライト成長を抑制する決定的な手法が見いだされていない事実を考慮すると、リチウムイオン電池系の負極活物質として主に用いられている炭素材料が、理論容量として一般的に372mAh/gであり、金属リチウムの理論容量である3860mAh/gと比較して約10分の1であり、最終到達エネルギー密度は、金属リチウムを負極とする電池と比較して小さいと予測されるにもかかわらず、その安全性ははるかに高いこと、およびニッケル-水素電池と比較しても高いエネルギー密度が確保できる点などから、特に民生用二次電池としてその地位を着々と築き上げている。図1-2に最近のリチウムイオン電池の出荷量および販売量の伸長を示した。この図に示したように、リチウムイオン電池は、発売以来その伸長が著しく、既にニッケル-水素電池の市場を凌駕している。リチウムイオン電池を使用する機器は、カムコーダ、PHSを含む携帯電話、ノートパソコンなど正にモバイル機器になくてはならない存在となった。

ところで、このように隆盛を見ているリチウムイオン電池にも、さらに改善の余地が残されている。その一つは、液体電解質を用いるために液漏れ・発火などの危険性を潜在的にはらんでいることや、その対策のために密閉性の高い金属ケースが必要なこと、充放電時あるいは動作時の安全を確保するための様々な「仕掛け」が必要なことなどである。図1-3に現在市販されているリチウムイオン電池の構造図を示す³⁾。図中に示したように、圧力上昇に対するシャットダウン機構やPTC素子など安全確保のための機構が二重・三重に組み込まれている。このため我々消費者は安心してこの電池を使用することができるのであるが、裏腹に薄さなどの形状因子に対する制限が生じ、また安全に対する仕掛けのために体積が占有され、結果としてエネルギー密度を犠牲にしなければならないというパラドックスを生じている。しかしながら、今後ますます発展していくモバイル機器の現状をみると、そのパートナーである電源すなわち電池に対して、さらに容量を向上して欲しいという要求が高まるのは必至であり、どのようにしてそれを現実のものにしていくかが課せられた課題となっている。

以上述べてきたように電池、特に高エネルギー密度の期待できるリチウムイオン電池が安全性・信頼性を犠牲にすることなく高エネルギー密度を達成するというテーマに対し、従来の電解液に替えてイオン伝導性高分子を高分子固体電解質として使用する方法が有力な解決手段として認識されている。また、金属リチウムを負極活物質として使用した、リチウム二次電池の実現への期待もかけられている。

以上のような背景から、イオン伝導性高分子は大きな期待を担いつつ研究活動が活発に行われている。現在、イオン伝導性高分子の研究は、主として三つの異なったアプローチがなされている。その一つは、

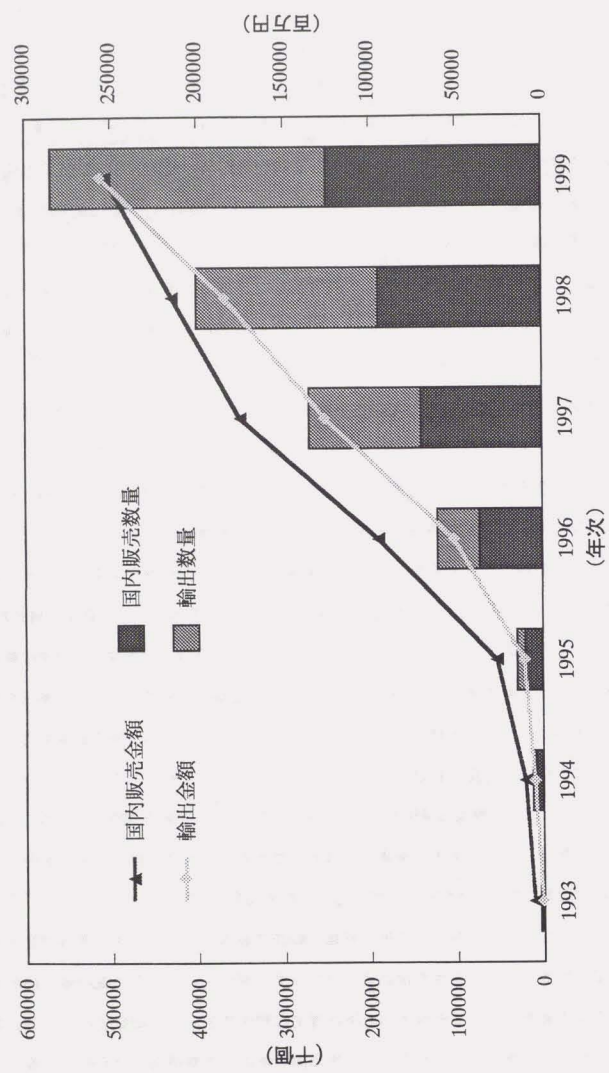


図1-2 リチウムイオン電池の市場規模推移と予測
 (富士経済ケミカルレポート, No. 988 (1997). より転載)

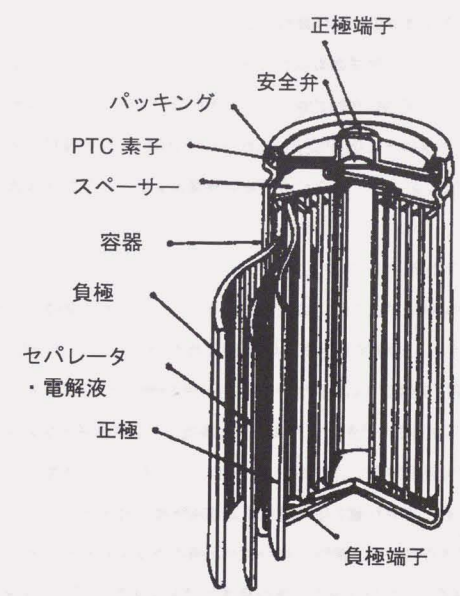


図 1-3 市販リチウムイオン電池の構造

高分子自身が持つイオンを溶解・解離する能力とイオンを輸送する能力とを基礎にしており、このような能力を有する高分子と電解質塩との複合体系である。このような系を本論文では「ドライ系固体電解質」と呼ぶ。二番目の系は、高分子をホストとし、電解質塩と共に低分子の極性溶媒を可塑剤として添加することによって、固体状態でイオン伝導性の物質を得る試みであり、上記の系と区別して、「ゲル系固体電解質」と称することとする。三番目の系は、室温で液体の性状を有する熔融塩を利用して高いイオン伝導度をもつイオン伝導性高分子を得ようとする意欲的で先進的な試みであり、非常に興味深いものである⁴⁻⁶。

本論文では、これらのイオン伝導性高分子物質群のなかの前二者について検討を行ったものであるために、熔融塩を主体とする物質群に関する記述は省略する。また、本研究はイオン伝導性高分子研究を、リチウム電池の固体電解質への応用という観点に絞って行ったために、以後イオン伝導性高分子を高分子固体電解質という用語に統一して論ずることとし、ドライ系固体電解質およびゲル系固体電解質研究の動向について次項以下に述べる。

1.1.2 ドライ系固体電解質の研究動向

ドライ系固体電解質の研究は、Wrightによってポリエチレンオキシドとアルカリ金属塩の複合体が調製され⁷、その複合体が比較的高いイオン伝導性を示すと報告に端を発しているが、その後1978年にAmundらによって電池の固体電解質に使用できる可能性があるとして示唆⁸されて以来、急速に研究が拡大してきた。ドライ系固体電解質における高分子の役割は、アルカリ金属塩などの電解質塩を高濃度に溶解し、かつ固体の状態でイオンを速い速度で移動することにある。したがって、その分子構造に必要な条件としては、カチオン配位をするために必要な電子供与性極性基を高密度に有することと、生成したカチオンを高分子鎖の局所運動で輸送できるほどの柔軟性に富む高分子鎖の構造を有することである。カチオン配位をするための極性基としてはポリエチレンオキシドの酸素、ポリエチレンスルフィドの硫黄⁹、ポリエチレンイミンの窒素¹⁰など高分子鎖中のヘテロ原子上の電子対がルイス塩基として作用する例が多い。これらのルイス塩基とカチオンの相互作用は比較的弱いために、複数の極性基が共同的にカチオンに配位し、極性サイトを形成することによって高分子中に電解質塩が溶解し、複合体が形成される¹¹。すなわち、高分子鎖中に存在する極性サイトがカチオンの配位子となる。

従来の電解液系でも、同様に溶媒とカチオンの配位(溶媒和)が起こるが、この系では溶媒がカチオンを溶媒和した状態でのイオン移動が可能である。高分子固体電解質の系では高分子鎖が長距離移動できないためにイオン移動は異なる形態をとる。すなわち、形成された複合体中でイオンが移動するためには、配位子交換が行われなければならない。速い配位子交換のためには高分子鎖の速い局所運動が必要とされ、したがってドライ系固体電解質系におけるイオン移動はその殆どの場合が微視的な高分子鎖の分子運動と協同的に起きることが知られている。

ドライ系固体電解質のイオン解離およびイオン移動の概略は以上の通りである。上記のような性質をもつ高分子(以下、高分子ホスト)の例は余り多くはない。先に述べたポリエチレンオキシド、ポリエチレンスルフィド、ポリエチレンイミン等に加え、ポリエステル^{12,13}などがこれまでに見いだされた固体電解質の高分子ホストである。この中でポリエチレンオキシドを含むポリアルキレンオキシドセグメントを主鎖または構造の一部に有する固体電解質に関する研究が最も多く、かつ有望と見られている。以下にこれまでの研究の流れについて、アルキレンオキシド系固体電解質の具体例を中心に概観する。

先に述べたとおり、ドライ系固体電解質の出発点は、ポリエチレンオキシド(PEO)を高分子ホストとするものであった。ところが、PEO-電解質塩の複合体は結晶性高分子であるために約60°C以上の温度では良好なイオン伝導性を示すのに対し、それ以下の温度では結晶相の増加によってイオン伝導度が急激に低下し、例えばPEO-LiClO₄複合体の場合、室温でのイオン伝導度は10⁻⁸ S/cm以下のオーダーまで低下する⁷。このような欠点を補うために主として無定形のポリアルキレンオキシドセグメントを有する高分子ホストの合成と評価が精力的に行われた。図1-4にそれらの化合物群の例を示した。この図に示したのはいずれも短いポリエチレンオキシド鎖を導入することにより、高分子量PEOのもつ結晶化を防ぐ試みであり一般に櫛型構造といわれる。このうち、(1)および(2)はいずれも骨格に柔軟なポリシロキサン構造を有し、高分子自身の分子運動を活発にすることを狙っている^{14,15}。(3)もこれらと同様の考え方から合成されたものであり、ヘキサクロロトリフオスファゼンの開環重合により得られるポリジクロロフオスファゼンと2-(2-メトキシエトキシ)エタノールNa塩との縮合反応により得られる^{16,17}。(4)は短いポリアルキレンオキシドのメタクリル酸エステルの重合体である^{18,19}。ここに示したドライ系固体電解質群は、電解質塩の種類・量あるいはポリエチレンオキシド鎖長の最適化によりいずれも室温で10⁻⁴~10⁻⁵ S/cmのイオン伝導性を示し、PEO-電解質塩複合体と比較して約3~4桁高い伝導度を与えた。この意味ではPEO-電解質塩複合体のもつ欠点を克服しているが、一方でこれらの化合物群は分子量が低い場合には液状を呈し、また高分子量であっても高温では流動化が起こるなど力学的特性には大きな問題があった。さらにポリシロキサン構造を有するドライ系固体電解質では電位窓が狭いなど電気化学的特性にも問題があった。

このように、イオン伝導度に関してはPEO-電解質塩複合体からの大幅な改善がなされたが、ドライ系固体電解質に必要な構造材料としての特性が犠牲にされる結果となった。このような問題に対して化学的架橋または物理的架橋が解決手段として導入された。図1-5に主として化学的架橋を施したドライ系固体電解質のいくつかの例を示した。このうち(5)~(8)はポリアルキレンオキシド化合物の末端水酸基を利用してウレタン架橋あるいはエステル架橋したものであり室温で10⁻⁵ S/cm程度の比較的高いイオン伝導度が報告されている²⁰⁻²²。(9)はポリエチレンオキシドを γ -線で架橋した例である²³。また(10)はエチレンオキシド、メチルグリシジルエーテルおよび二重結合を有するアリルグリシジルエーテ

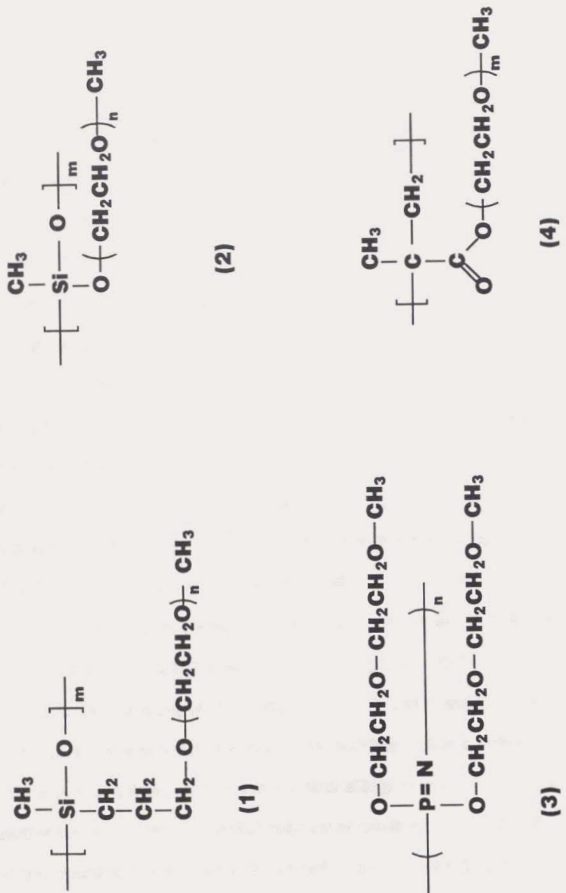


図1-4 櫛型構造を有する無定形の高分子固体電解質の例

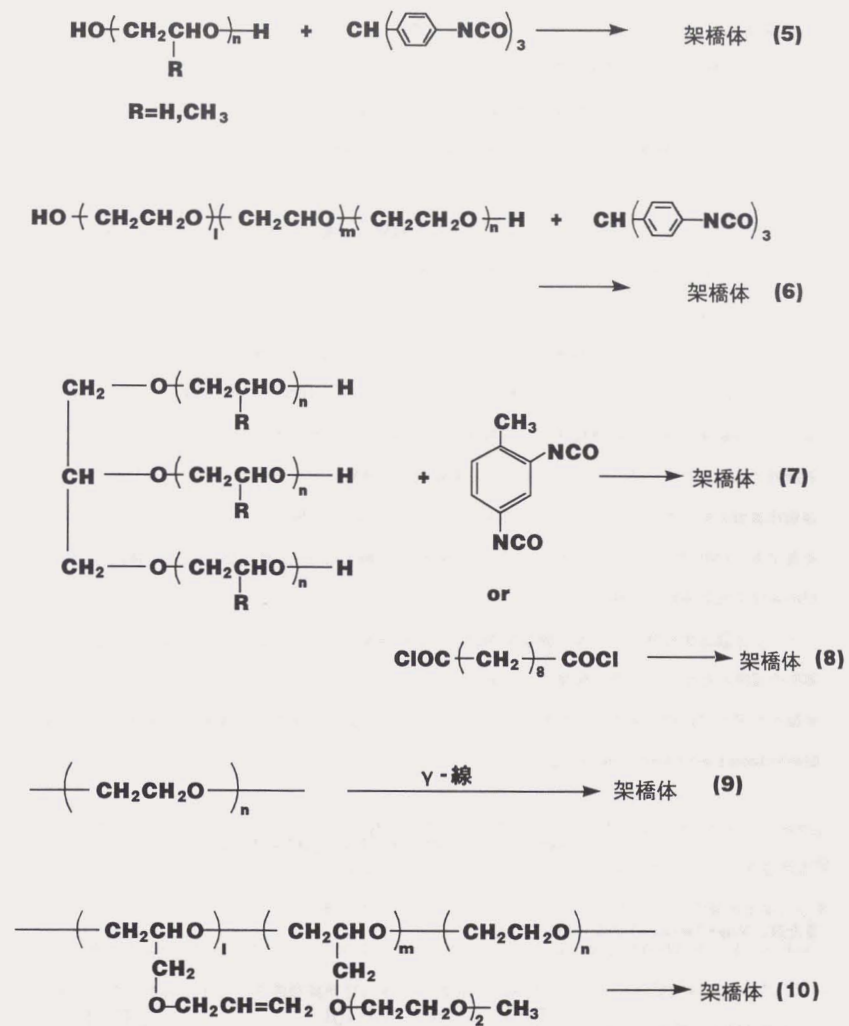


図1-5 架橋構造を持つドライ系固体電解質の例

ルを開環重合により共重合して分子内に架橋基を導入している²⁶⁾。

ドライ系固体電解質の探索研究では、以上の他にアニオンを高分子鎖に固定したいいわゆる高分子電解質型などが知られているが、これまで得られたドライ系固体電解質の室温におけるイオン伝導度は、力学的特性も兼ね備えた架橋系のもので 10^{-5} S/cm程度であり、実用化という意味では少なくともあと1桁の向上が必要であった。

しかしながら、このようにして行われてきた研究過程で、高分子構造あるいは電解質塩との相互作用など、ドライ系固体電解質を理解するうえで重要な数々の基礎的知見が明らかにされた。

高分子と電解質塩との複合体形成においては、高分子の有する極性サイトがカチオンに配位することは既に述べた。このことは、電解質塩の格子エネルギーおよび高分子の凝集エネルギーを、極性サイトによるカチオンの溶媒和エネルギーおよび複合体の凝集エネルギーが補償する過程が起こることを示している。従って、複合体形成においては、用いる電解質塩の格子エネルギーが小さいほど有利であり、このことは実験的にも示されている²⁵⁾。また、高分子の複数の極性基による、極性サイトの協同的形成においては隣接極性基間の配位がエントロピー的に有利である。Xieらの研究例に見られるように、ポリエーテル構造を有する、PMO, PEOおよびPTMOを比較した場合、圧倒的にPEOが複合体形成能に優れていたことも上記の考察を現象論的に支持する²⁶⁾。

ドライ系固体電解質のうち特に無定形相がイオン伝導を担う系におけるイオン輸送については、その導電率の温度依存性から、自由体積モデルあるいはコンフィグレーション・エントロピーモデルのような現象論的モデルで説明できることが多い²⁷⁾。このような系におけるイオン伝導度の温度依存性は一般に、下記のWilliam-Landel-Ferry (WLF) 式

$$\log[\sigma(T)/\sigma(T_g)] = [C_1(T-T_g)]/[C_2+(T-T_g)] \quad (1.1)$$

または、Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) 式

$$\sigma(T) = A \cdot T^{1/2} \exp[-B/(T-T_0)] \quad (1.2)$$

に適合することが多い。ここで $\sigma(T)$ は温度Tにおけるイオン伝導度、 T_g はガラス転移温度、 C_1, C_2, A, B は定数、 T_0 は理想的な T_g を表す。(1.1)式および(1.2)式共に本来は種々の温度における高分子の緩和弾性率の測定値と、いろいろな時間における緩和弾性率の関係を記述する経験式であり、高分子を含むガラス形成液体の粘性率(η)と温度の関係にも成立し、時間-温度換算則として知られており、下記式で表

される。

$$\log[\eta(T)/\eta(T_g)] = [C_1(T-T_g)]/[C_2+(T-T_g)] = \log a_T \quad (1.3)$$

ここで a_T は時間-温度を換算するシフトファクターと呼ばれている。一方、系の粘性率とイオンの拡散定数(D)の間は、下記のStokes-Einstein式が成立する。

$$D = kT / \sigma \pi \eta r \quad (1.4)$$

ここで r はイオンのストークス半径を表す。さらに、イオンの拡散定数とイオンの移動度(μ)はNernst-Einstein式により、式(1.5)のように関係づけられる。

$$\mu = Dq/kT \quad (1.5)$$

ここで、 q はキャリアーのイオン電荷を示す。また一方、イオン伝導度(σ)は下記式で表される。

$$\sigma = \sum n_i q_i \mu_i \quad (1.6)$$

ここで、 n_i は単位体積当りのキャリアイオンの数を表す。無定形のドライ系固体電解質において、イオン輸送がイオンの移動度(μ)のみによって支配されると仮定し、その拡散定数が式(1.4)で示したように粘性率の逆数に比例するという仮定に基けば、式(1.3)、式(1.5)および式(1.6)の関係から、イオン伝導度の温度依存性に関する式(1.1)の関係が導かれる。イオン伝導の温度依存性に関するこの式は、実際に無定形相を有するドライ系固体電解質に多くの場合よく適合することが実験的にも示されている^{28,29)}。この様なモデルから、先に述べたようにイオン移動は高分子鎖の局所運動と共同して行われることが理解でき、イオン移動速度に T_g が支配的要因を示していると考えられる。

以上述べてきたように、ドライ系固体電解質研究においては、機械的強度を犠牲にすることなくイオン伝導度を向上することが課題であり、そのための指針として、過去における知見の蓄積から、電解質塩の解離促進と、速いイオン移動すなわち局所的な高分子鎖の速い運動が必要な条件であることが明らかとなった。

1.1.3 ゲル系固体電解質の研究動向

ゲル系固体電解質における高分子ホストの役割は、今まで述べてきたようなタイプのドライ系固体電解質における高分子の役割とは異なる。すなわち、高分子ホストはイオン伝導媒体としての役割ではなく、電解質塩を含む低分子非水溶媒溶液（以下、非水電解液という）の固化剤として働いている。従って、用いられる高分子ホストは、アルキレンオキッド重合体のように必ずしもイオン解離性を有する高分子である必要は無く、非水電解液を膨潤（含浸）できる高分子であれば良いということになる。

このような、コンセプトに基づくゲル系固体電解質の研究は1970年代から既にスタートしており³⁰⁾、現在までに提案されたゲル系固体電解質の高分子ホストは主に以下のように分類される。

- (1) 非架橋系高分子量重合体
- (2) 架橋基をもつ比較的低分子量のモノマーの架橋体
- (3) (1),(2)を組合せたもの

例えば(1)の非架橋系高分子量重合体（熱可塑性高分子）を高分子ホストに用いた例として、Reichらは、水を溶媒とした過塩素酸塩類溶液とポリアクリロニトリル(PAN)を複合化してゲル系固体電解質を作成し、 $10^7 \sim 10^2 \text{ S/cm}$ のイオン伝導度を得ている³¹⁾。また、PANを高分子ホストとする非水溶媒を用いたゲル系固体電解質として渡辺らは、EC,PC,DMFなどを溶媒として用い、電解質塩として LiClO_4 を用いることにより、 $7.58 \times 10^4 \text{ S/cm}$ の高イオン伝導性を得ている³²⁻³⁴⁾。高分子ホストとしてこれら以外にポリフッ化ビニリデンを用い、 LiClO_4 を電解質塩としてEC,PC, γ -ブチロラクトンなどで可塑化した系^{35,36)}や、ポリビニルピロリドンに LiCF_3SO_3 /ポリエチレングリコール溶液で可塑化した例³⁷⁾あるいはポリメチルメタクリレートを高分子ホストとして用いた系も良く知られている³⁸⁾。

さらに最近ではTarasconらによるPVDF-HFP共重合体を高分子ホストとした、いわゆるBellcore技術が注目されている³⁹⁾。この技術の特徴は、一旦DOPなどの一次溶媒で高分子ホストを膨潤させ、これを抜き取り、最終的に所望の電解液で膨潤させる手法でゲル系固体電解質を得ることである。この方法によれば、途中段階まではドライルームなどの特別な設備を使用することなく取り扱える。また、必要な膨潤度を確保するために、Fumed Silicaを使用していることも特徴である。

小川らはPEO-PVDFの系をホストポリマーとし、溶媒としてPC,GBLまたはPC/ECなどの LiPF_6 溶液を用いたゲル系電解質を用いて、リチウムイオン電池を試作している。この電池はC/6の放電レートで電解液系に対し90%の容量出現率を示した。彼らによればこの時用いたゲル系固体電解質は、1.5M LiPF_6 /EC+EMC溶液を使用し、伝導度は $1.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。このゲル系固体電解質において、PVDFは機械的強度を与え、PEOは溶媒膨潤性を与えるものと考えられる⁴⁰⁾。

以上のような熱可塑性高分子をホストに用いたゲル系固体電解質では、高イオン伝導度を得るためには

比較的少量の電解液を含浸する必要があるため、結果として得られる固体電解質の強度が低くなりがちであり、場合によってはセパレータなどのサポートを併用して補強しなければならないこともある。また、高分子ホストによっては所望の電解液に対する膨潤度が低く、低沸点系溶媒の取り扱いが困難になるという問題や、高分子ホストの膨潤作用をドライビングフォースとして電解液を含浸する方法では、溶媒量のコントロールが難しいなどの問題が生じる。さらに、場合によっては比較的高温時にはゲルの流動などが起こることも指摘されている。

ゲル系固体電解質の高分子ホストとしては、上記熱可塑性高分子材料の他に架橋系高分子を用いた、(2)に分類される研究も知られている。架橋系ポリマーとしては、アルキレンオキッドオリゴマーのアクリレートまたはメタクリレート体を架橋モノマーとし、これに非水電解液を添加して、光または電子線等の活性光線で架橋してゲル系固体電解質とする方法が中心である。この方法によりゲル系固体電解質を得る方法はMEAD Corp.⁴¹⁾、宇部興産⁴²⁾、三洋化成-リコー⁴³⁾、日本石油⁴⁴⁾などから多数提案されている。これらに用いられた反応性二重結合を有するオリゴマーは、分子量400程度までの比較的分子量のものであり、材料系としては、従来コーティングなどに用いられていた材料を流用したものである。これらの材料の欠点としては、架橋ネットワークであるがゆえに架橋密度がかなり高くなり、可塑化前では強度の高い膜が形成されるが、電解液を添加した場合、非常に脆弱な膜となってしまうことが挙げられる。従って、(1)の例と同様に補強のためのセパレータを併用することも必要となる。さらには、光、電子線にて架橋する場合、高いエネルギーの照射により、非水電解液の溶媒の揮散や分解あるいは電解質塩の分解などが観察される場合がある。

(3)の例としては、Leeらはトリメチロールプロパントリアクリレート及びエチレングリコールジメタクリレートと高分子量PEOの混合体をUV架橋し、 LiCF_3SO_3 を電解質塩としてPCで可塑化することにより室温で $2 \times 10^3 \text{ S/cm}$ の伝導度を有するゲル系固体電解質を得ている⁴⁵⁾。

以上に述べてきたように、これまで種々のタイプのゲル系固体電解質が提案されており、この背景として、図1-2に示したように非水電解液を用いる民生用リチウムイオン電池の急激な発展と日本メーカーによる独占状態が挙げられる。アメリカを始めとする欧米諸国は日本メーカーのリチウムイオン電池の寡占状態に対し、次世代リチウムイオン電池として、ゲル系固体電解質をリチウムイオン二次電池に適用して対抗しようとしている。欧米の、殊にベンチャー企業の活動が活発となっていることからこのことを伺い知ることができる。その好例として、日本を含む欧米企業におけるゲル系固体電解質を用いた電池の開発状況を表1-2に示した⁴⁶⁾。

このような事情から、めざましい発展を続けるリチウムイオン電池の一部にゲル系固体電解質を用いた次世代リチウムイオン電池が登場することは確実であろうと思われる。従って、未だ改良の余地があるが、

表1-2 開発中のポリマー電池仕様

メーカー又は 開発機関名	体積エネルギー 密度 (Wh/l)	重量エネルギー 密度 (Wh/kg)	正 極	負 極	高分子 固体電解質	製品化時期
Ultralife (米)	300	140	LiMn ₂ O ₄	カーボン	PVDF	97年第1四半期
Valence (米)	220	140	LiMn ₂ O ₄	カーボン	PVDF	97年第1四半期
ユアサ エイセップ	200	100	LiCoO ₂	カーボン	PEO系	97年内
Bellcore (米)	300	130	LiMn ₂ O ₄	カーボン	PVDF	97年
リコー	168	62	V ₂ O ₅	カーボン	低分子 アクリレート	未定
LithiumTech. (米)	240	200	V ₆ O ₁₃	Li合金	PP	98年
Polyplus (米)	600	500	サルファ複合材	Li金属	PAN	98年
ソニー	300	-	LiCoO ₂	Li金属	PAN	98-2000年
松下電器	350	200	サルファ複合材	Li金属	PAN	未定

比較的容易に高いイオン伝導度が期待でき、民生用リチウム電池に用いられる可能性を秘めたゲル系固体電解質の研究を行なうことは意義のあることと考えられた。

1.2 本研究の目的

本研究はリチウム二次電池およびリチウムイオン電池に実用化可能なドライ系固体電解質およびゲル系固体電解質開発を究極の目的としている。

ドライ系固体電解質では、これまで述べてきたように力学的強度を保持しながら高いイオン伝導度を達成することが必要な条件である。この目的のために、これまで多数のドライ系固体電解質の探索研究が行われてきたが、未だ実用化の域に達するまでには至っていない。その原因は第一にイオン伝導度の低さにある。現在のドライ系固体電解質におけるイオン伝導度の最高値は、非架橋系のポリホスファゼンを高分子ホストとする系で、40°Cにおいて10⁻⁴ S/cmの値が報告されている。しかし、この系は非架橋であるために高温で流動しやすく力学的強度に関して目標を達していない。最近の研究では、無定形相を有するドライ系固体電解質のイオン伝導度は、室温において10⁻⁴ S/cmが限界であるとの説があり⁴⁷⁾、このイオン伝導度は非水電解液系のイオン伝導度よりも1-2桁低いために、仮にこの限界までイオン伝導度を高めたとしても実用化には至らないという危惧がある。比較的低温から室温までの領域において作動する民生用電池においては、室温におけるイオン伝導度の低さは致命的であるが、電気自動車を始めとする大型の電池の場合、電池内部抵抗によるジュール熱の発生により常用作動温度が60°C付近に達すると見られ、この分野では、十分な性能を発揮すると考えられる。この際重要なことは、イオン伝導度の低さをカバーするための薄膜化であり、従って力学的強度を保持しながら高いイオン伝導度を達成することは必須の条件である。また、大型電池においては安全性も非常に重要な課題となり、この意味でドライ系固体電解質を大型電池に応用することは意義のあることであると思われる。

本研究では以上の背景から、力学的強度を重要視し、架橋系のドライ系固体電解質のイオン伝導度を究極まで高めるための分子設計、およびそれに基づく合成を行うこととした。架橋系のドライ系固体電解質のイオン伝導度を究極まで高める設計思想としては、先に述べたこれまでの知見から、高分子鎖の局所運動を高めるために、ポリアルキレンオキシド主鎖を有する高分子に短い側鎖あるいは自由鎖を導入し、その速い分子運動によってイオン伝導度を向上させることを目的とした。また、イオン解離に注目して、比較的高いイオン解離能を有するエチレンオキシド単位を共重合して最適化を図ることも目的とした。

本研究ではさらに、民生用電池に用いるための実用的なゲル系固体電解質の開発をも目標とした。ゲル系固体電解質においては、ドライ系固体電解質における事情以上に力学的強度が重要な課題となっている。なぜならば、ゲル系固体電解質では、比較的容易に高いイオン伝導度が達成できることが既に解かっている。

るからである。力学的強度を確保するためには架橋系の高分子ホストが好適であると思われたが、従来検討が行われてきた架橋系の高分子ホストでは、かならずしも良好な力学的特性を示していない。これは、架橋系高分子ホストを用いる従来の研究においては既存の、工業的に用いられている化合物を流用したためであって、必ずしもゲル系固体電解質の用途に適合していないとの理由による。

本研究では、様々な電解液に相溶性の高いポリアルキレンオキシド構造を骨格とすることとし、力学的強度に重点をおいてゲル系固体電解質専用の化合物の設計および合成を行い、最適化を行うこととした。また、スクリーニングを行った高分子ホストについて詳細な評価と電池への適用性について検討することも目的とした。

1.3 本研究の内容梗概

本論文は、著者が横浜国立大学工学部物質工学科、渡辺正義教授の指導の基に第一工業製薬株式会社において行った高分子固体電解質の合成と評価についてその研究成果をまとめたものである。以下にその内容を要約する。

第二章 短い側鎖を有するドライ系固体電解質の合成と評価 本章では、ドライ系固体電解質のイオン伝導度が、速い高分子鎖の局所運動によって影響を受けるという知見と、イオン解離を促進するための極性基の導入という概念を基に新たなドライ系固体電解質の設計を行った。主鎖および側鎖に極性基を有する分子構造を達成するために、2-(メトキシエトキシ)エチル グリシジルエーテル (ME2GE) を中心とするグリシジルエーテル類を合成し、これを開環重合した。力学的強度を確保するために、三官能性の分子構造をとり、これを架橋することにより三次元網目構造を形成した。架橋による分子運動の抑制を極力少なくするように網目間距離の最適化を行った。また、電解質塩の量を最適化することによって、力学的強度を保ち、これまでに報告されてきたドライ系固体電解質のなかでは特に比較的低温領域において高いイオン伝導度を達成することが確認された。また、架橋点や架橋密度のイオン伝導度に与える影響についても検討した。本章ではさらにイオン解離を促進するという観点から、上記分子構造に、エチレンオキシドセグメントをランダムに導入した。導入するエチレンオキシドセグメントの割合および網目間距離の最適化などにより、40℃で約 10^{-4} S/cmの高いイオン伝導度が得られた。この値は、架橋系で力学的強度を保ったドライ系固体電解質では、これまで得られた最高の値であった。

第三章 自由鎖を有するドライ系固体電解質の合成と評価 本章では、汎用モノマーである、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダムコポリマーを骨格構造とする三官能性のドライ系固体電解質を合成し、その末端の一部を架橋点から解放することにより分子内に自由鎖を有する固体電解質を合成した。自由鎖の含有割合を調節し、電解質塩の最適化を行うことにより、30℃で約 10^{-4} S/cmの高いイオン

伝導度が得られることを示した。さらに、自由鎖を導入することにより、金属リチウムとの界面抵抗が大きく減少するなど、イオン伝導度以外に副次的な好ましい性質が発現することを見いだした。

第四章 ゲル系固体電解質のスクリーニング 本章では新しいゲル系固体電解質の創製をめざし、エチレンオキシドやプロピレンオキシドなどの汎用モノマーから多官能系で末端を架橋可能なアクリロイル基で修飾したマクロモノマーを種々合成した。このマクロモノマー架橋体を高分子ホストとするゲル系固体電解質を多数調製し、ネットワークの官能基数、モノマー比率、ネットワーク長さなどの分子構造が、得られたゲル系固体電解質の力学的強度に与える影響について検討した。この結果、従来にない力学特性を有するゲル系固体電解質を与えるマクロモノマーを見いだした。

第五章 ゲル系固体電解質の特性と電池への応用 本章では第四章にてスクリーニングを行って最適化したマクロモノマーを用いて、ゲル系固体電解質を得る際の架橋特性について検討した。また種々の電解液を用いて作成したゲル系固体電解質の電気化学的特性について検討を行い、本研究で得られたマクロモノマーが広い範囲の電解液に対して適用可能であり、そのイオン伝導度は用いる電解液のイオン伝導度に支配されることを明らかにした。金属リチウムとの界面抵抗の評価においては、電解液単独とは異なる、ゲル特有の性質が反映することも明らかにした。また、本研究で得られたゲル系固体電解質を、金属リチウムを負極とするリチウム電池およびリチウムイオン電池系へ適用してその性能を確認した。

1.4 参考文献

- 1) H. Yamamoto, M. Fukuda, I. Isa and K. Yoshino, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **227**, 255 (1993).
- 2) 伊佐、福田、保坂、山本、吉野、電気情報通信学会誌、**J75-C-II**, 537(1992).
- 3) 芳尾、小沢編 「リチウムイオン電池」、日刊工業新聞社
- 4) 山田、明石、渡辺、讃井、緒方、第14回高分子学会予稿集、551(1992).
- 5) C. A. Angell, C. Liu and E. Sanchez, *Nature*, **362**, 137 (1993).
- 6) M. Watanabe, S. Yamada and N. Ogata, *Electrochim. Acta.* **40**, 13, 2285(1995).
- 7) P.V. Wright, *Br. Polym. J.*, **7**, 319(1975).
- 8) M.B. Armand, J. M. Chabagno and M. J. Duclot, "Fast Ion Transport in Solids", (P. Vashishta, J. N. Mundy and G. K. Shenoy, eds.), ELSEVIER, NEW YORK, (1979), p131.
- 9) S. Claucy, D. F. Shriver and L. A. Ochrymowycz, *Macromolecules*, **19**, 606(1986).
- 10) C. S. Harris, D. F. Shriver and M. A. Ratner, *ibid.*, **19**, 987(1986).
- 11) K. Ono, H. Konami and K. Murakami, *J. Phys. Chem.*, **83**, 2665(1979).
- 12) M. Watanabe, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, H. Kato, T. Kobayashi and Z. Ohtaki, *Macromolecules*,

- 17, 2902(1984).
- 13) M. Watanabe, M. Togo, K. Sanui, N. Ogata, T. Kobayashi and Z. Ohtaki, *Macromolecules*, **17**, 2908(1984).
- 14) I. M. Khan, Y. Yuan, D. Fish, E. Wu, and J. Smid, *ibid.*, **21**, 2684(1988).
- 15) P. G. Hall, G. R. Davis, J. E. McIntyre, I. M. Ward, D. J. Bannister and K. M. F. LeBrocq, *Polym. Commun.*, **27**, 98(1986).
- 16) P. M. Blonsky, D. F. Shriver, P. Austin and H. R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6854(1984).
- 17) P. M. Blonsky, D. F. Shriver, P. Austin and H. R. Allcock, *Solid State Ionics*, **18 & 19**, 258(1986).
- 18) D. W. Xia, D. Soltz and J. Smid, *Solid State Ionics*, **14**, 221(1984).
- 19) D. J. Banister, G. R. Davis, I. M. Ward and J. E. McIntyre, *Polymer*, **25**, 1600(1984).
- 20) (a) J. F. LeNest, A. Gandini and H. Cheradame, *Br. Polym. J.*, **20**, 253(1988); (b) A. Killis, J. F. LeNest, A. Gandini and H. Cheradame, *Macromolecules*, **17**, 63(1984); (c) A. Killis, J. F. LeNest, H. Cheradame and A. Gandini, *Macromol Chem.*, **183**, 2835(1982).
- 21) (a) M. Watanabe, K. Sanui, N. Ogata, F. Inoue, T. Kobayashi and Z. Ohtaki, *Polym. J.* **16**, 711(1984); (b) M. Watanabe, K. Sanui, N. Ogata, F. Inoue, T. Kobayashi and Z. Ohtaki, *Polym. J.* **17**, 549(1985); (c) M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui and N. Ogata, *Polym. J.* **18**, 809(1986).
- 22) M. Watanabe, A. Suzuki, T. Santo, K. Sanui and N. Ogata, *Macromolecules*, **19**, 1921(1986).
- 23) J. R. MacCallum, M. J. Smith and C. A. Vincent, *Solid State Ionics*, **11**, 307(1984).
- 24) D. J. Ballard, P. Cheshire, T. S. Mann and J. E. Przeworski, *Macromolecules*, **23**, 1256(1990).
- 25) 緒方直哉編、"導電性高分子", 講談社,(1990), p110.
- 26) L. Xie, H. Yang and G. C. Farrington, The 3rd International Symposium on Solid Polymer Electrolyte, Extended Abstract, p17(1991), Annecy, France.
- 27) M. Ratner, "Polymer Electrolyte Reviews-I" (J. R. MacCallum and C. A. Vincent, eds.), ELSEVIER Applied Science, LONDON, (1987), p173.
- 28) J. J. Fontanella, M. C. Wintersgill, M. K. Smith, J. Semacik and C. G. Andeen, *J. Appl. Phys.*, **60**, 3665(1986).
- 29) 渡辺正義、鈴木晶子、讃井浩平、緒方直哉、日化誌, **1986**, 428(1986).
- 30) G. Feuillade and Ph. Perche, *J. Appl. Electrochem.*, **5**, 63(1975).
- 31) S. Reich, I. Michaeli, *J. Polym. Sci., Polym., Phys. ed.*, **13**, 9(1975).
- 32) M. Watanabe, M. Kanba, H. Matsuda, K. Tunemi, K. Mizoguchi, E. Tsuchida, I. Shinohara, *Makromol.*

- Chem., Rapid Commun.*, **2**, 741(1981).
- 33) M. Watanabe, M. Kanba, K. Nagaoka, I. Shinohara, *J. Polym. Sci., Polym., Phys. ed.*, **21**, 939(1983).
- 34) M. Watanabe, M. Kanba, K. Nagaoka, I. Shinohara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4191(1982).
- 35) E. Tsuchida, H. Ohno, K. Tsunemi, *Electrochim. Acta*, **28**, 591(1983).
- 36) E. Tsuchida, H. Ohno, K. Tsunemi, *ibid.*, **28**, 833(1983).
- 37) R. Spindler, D. F. Shriver, *Macromolecules*, **19**, 347(1986).
- 38) O. Bohnke, G. Frand, M. Rezzazi, C. Rousselot, C. Truche, *Solid State Ionics*, **66**, 97(1993).
- 39) J. M. Tarascon, A.S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, P.C. Warren, *ibid.*, **86-88**, 49(1996).
- 40) M. Ogawa, K. Nishimura, A. Ishida, N. Eda, A. Ohta, presented at The Fifth International Symposium on Polymer Electrolytes, Uppasala, Sweden (1997).
- 41) M. T. Lee, D. R. Shackle, G. Shwab, USP 4830939(1986).
- 42) 特開昭63-94501
- 43) T. Kabata, T. Fujii, O. Kimura, T. Ohsawa, T. Samura, Y. Matsuda, M. Watanabe, *Polym. Adv. Tech.*, **4**, 205(1993).
- 44) 小林、黒田、松浦、特開平3-177409
- 45) G. Shwab, M. T. Lee, USP 4792504(1987).
- 46) NIKKEI MICRODEVICES, 8月号(1996), p136.
- 47) M. A. Ratner, Paper presented at the DOE/EPRI Workshop on Polymer Electrolytes, Kirkland, Washington (1990).

第2章 短い側鎖を有するドライ系固体電解質の合成と評価

2.1 緒言

ドライ系固体電解質におけるイオン移動はその殆どの場合、高分子主鎖の分子運動と協同して行われており、15-20の繰り返し単位の高分子セグメントが関与していると考えられている。従って、イオン移動またはイオン伝導度は、移動するイオン自身が比較的小さいにも関わらず、比較的最長い緩和時間を示し、かつその温度依存性の大きい高分子主鎖の分子運動に支配されている¹⁾。

イオン伝導度が高く、またその温度依存性の小さいドライ系固体電解質を得るために、これまで様々な研究が行われてきた。この目的を達成するための一つのコンセプトとして比較的短いPEO側鎖をペンダントの様に高分子主鎖にぶら下げた、いわゆる櫛型高分子が挙げられる。Bronskyらは、ポリホスファゼン構造を応用してこの型のドライ系固体電解質を合成している²⁾。また、他のグループでも様々な高分子骨格を有する櫛型ドライ系固体電解質を合成しその評価を行っている³⁻⁵⁾。これらの高分子ホストは熱可塑性の高分子であって、比較的高温時には固体電解質自身が流動する現象を起こすことや、結果として得られる固体電解質フィルムの力学的特性が低いなどの欠点を有していた。

これに対し、同様な櫛型構造を持ち、架橋系の高分子ホストを用いた例は非常に少なく、poly(3,6,9,12-tetraoxatridec-1-ene)を高分子ホストとして用いた例⁶⁾が僅かに知られているのみであった。

本研究では、比較的短い緩和時間を持ち、しかも温度依存性の小さい側鎖の分子運動とイオン移動との協同性に注目し、短いエチレンオキシドユニットを側鎖に持つポリグリシジル系の新しいドライ系固体電解質の創製を目指した。さらに、力学的特性と熱的安定性を確保するために、分子構造を網目架橋構造とし分子量や架橋構造の最適化を行った。合成した高分子ホストは、poly(2-methoxyethoxyglycidylether) (PME1GE)、poly[2-(2-methoxyethoxy)ethylglycidylether] (PME2GE)およびpoly{2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethylglycidylether} (PME3GE)であり、主鎖のみならず側鎖にもエーテル酸素を有する構造である。

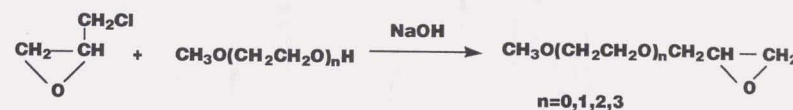
またさらに、PME2GE構造の主鎖にエチレンオキシド (EO) セグメントを導入することによりイオン解離の促進および鎖長延長の効果によりイオン伝導度を向上させることを試みた。

以下に、上記した新規ドライ系固体電解質の合成およびイオン伝導性について述べる。

2.2 実験

2.2.1 モノマーの合成と調製

グリシジルエーテル系のモノマーのうち、2-(methoxyethoxy)glycidylether [ME1GE]、2-[2-(methoxyethoxy)ethyl]glycidylether [ME2GE] および 2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethylglycidylether [ME3GE]はスキームIに従って、対応するアルコールとエピクロロヒドリンとのWilliamson合成により得た。



スキーム I

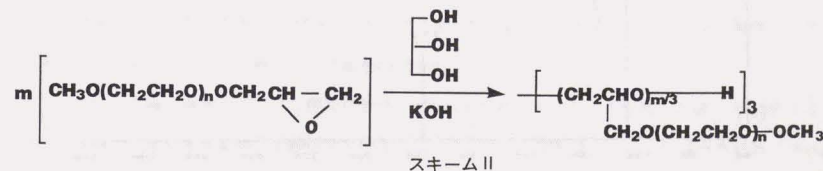
このスキームによって得られた粗製物はオルダージョー精密蒸留装置(柴田科学製、20段)により蒸留し、GC純度99.9%以上の留分を集めた。これらのモノマーにモレキュラーシーブス(4A)を加え脱水した後、重合用のモノマーとした。精製後のME2GEのNMR,GCおよびMSスペクトルを図2-1~図2-3に示した。

methylglycidylether [ME0GE]は日本油脂(株)製のもを上記と同様に精製して用いた。

エチレンオキシド (EO) およびプロピレンオキシド (PO) は三菱化学(株)製をそのまま用いた。

2.2.2 ポリマー合成

グリシジルエーテルのホモポリマーは、KOHを触媒とする、アニオン開環重合により合成した。網目状ドライ系固体電解質を得るために、スキームIIに従って、グリセリンを出発アルコールとして三官能性のポリエーテルを合成した。



スキーム II

EOのホモポリマー、EOとPOのランダムコポリマーおよびグリシジルエーテルとEOのランダムコポリ

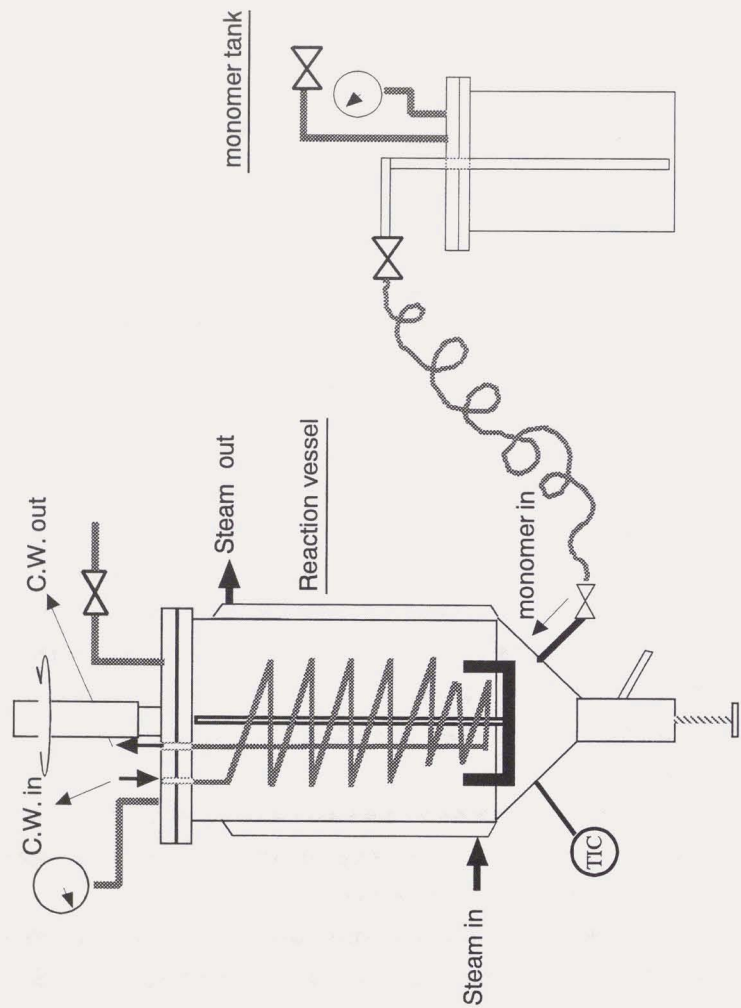


図2-4 重合反応装置概略図

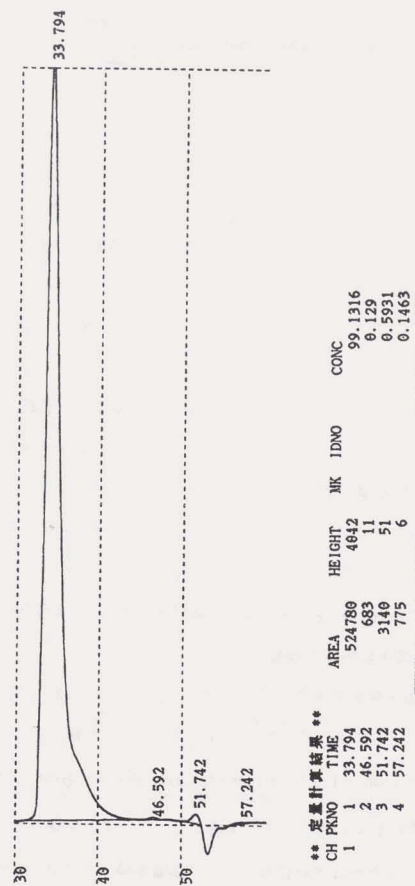
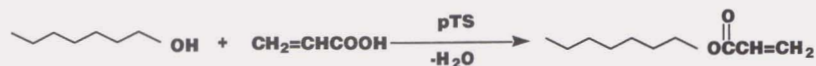


図 2-5 P(EO/ME2GE)の典型的な GPC チャート

EO/ME2GE=70/30, Mn=10667, see Table 2-3, No. 16 to refer to structure



スキーム IV

典型的な合成例を以下に示す。テフロン攪拌シール、温度計およびジムロートコンデンサのついた検水管を備えた四つ口丸底フラスコに、2.2.2で得たポリエーテルをアクリル酸、pTS、トルエンおよびヒドロキノンモノメチルエーテルと共に仕込んだ。アクリル酸はポリエーテルの末端水酸基に対して2.5当量、pTSはポリエーテルに対し5wt%、ヒドロキノンモノメチルエーテルはポリエーテルに対して0.05wt%添加した。トルエンはポリエーテルとアクリル酸の合計重量に対して1.5重量倍とした。反応は攪拌下に系の還流温度（約110°C）で行い、反応によって生じる水を除きながら約6-10時間行った。反応の終点は留出水量および酸価により決定した。

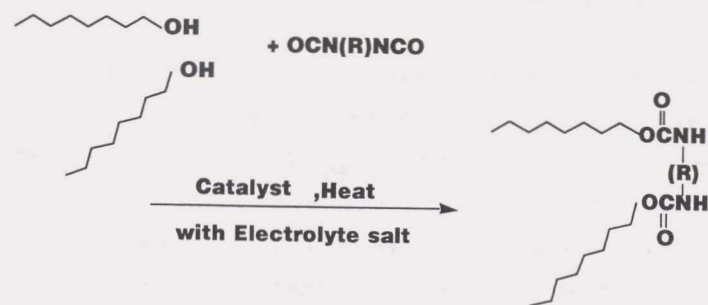
反応終了後、過剰のアクリル酸およびpTSをNaOH水溶液中で中和後、水洗および酸吸着剤により脱塩精製を行った。このようにして得られた三官能性アクリレートマクロモノマーのトルエン溶液はモレキュラーシープス（4A）にて乾燥した後、トルエンを減圧下に留去して目的物を得た。

2.2.4 ドライ系固体電解質の調製

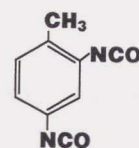
2.2.2で得た、末端水酸基を有するポリグリシジルエーテルからドライ系固体電解質を得る際には、二官能系のイソシアナートによりポリグリシジルエーテルの架橋を行った。二官能系イソシアナートとして toluene-2,4-diisocyanate (TDI)、hexamethylene diisocyanate (HMDI)、または diphenylmethane diisocyanate (MDI) を用いてウレタン架橋を行った。また架橋の際の反応触媒としてジブチル錫ジラウリレートを用いた。本章では電解質塩として、過塩素酸リチウム (LiClO₄、富山薬品(株)製リチウム電池グレード) をそのまま用いた。概要を図2-6に示した。また、以下にウレタン架橋によるドライ系固体電解質の調製例を示す。

2.2.2で得たポリグリシジルエーテルの所定量に、上記触媒をポリグリシジルエーテルに対して0.8%添加して完全に溶解させた溶液を調製した（溶液A）。別に、乾燥したMEKに所定量のLiClO₄を溶解し、さらに上記ポリグリシジルエーテルの末端の水酸基とイソシアナート基が等モルになるように上記二官能イソシアナート化合物を添加して均一な溶液を調製した（溶液B）。溶液Aと溶液Bを混合して均一溶液とし、この溶液をガラス板上にキャストし、乾燥窒素気流下60°Cの温度にて大部分のMEKを除去した後に減圧

Cross-linking reaction :



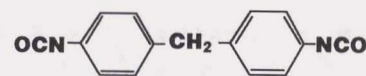
OCN(R)NCO :



toluene-2,4-diisocyanate (TDI)



hexamethylene diisocyanate (HMDI)



diphenylmethane diisocyanate (MDI)

Catalyst :



dibutylbis(lauroyloxy)tin

図2-6 ウレタン架橋反応とそれに用いるジイソシアナート及び触媒

し、同温度で5時間保ち、架橋反応を行うことによりフィルムを得た。このようにして得た固体電解質フィルムに残存する水分および溶媒を完全に除去するために、さらに減圧下、80°Cにおいて48時間乾燥を行った。

2.2.3で得た末端にアクリル基を有する三官能性アクリレートマクロモノマーを用いて固体電解質を作成する際は以下の様に行った。すなわち、乾燥したMEKに所定量のLiClO₄を溶解し、この溶液に所定量の三官能性アクリレートマクロモノマーを添加して均一に混合した。この均一溶液に、光増感剤として2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA) を三官能性アクリレートマクロモノマーの重量に対して0.05wt%添加して均一溶液とした。この溶液をガラス板上にキャストし窒素雰囲気下またはアルゴン雰囲気下において、紫外線 (365nm, 30mW/cm²) を10分間照射して架橋反応を行いフィルムを得た。このようにして得た固体電解質フィルムに残存する水分および溶媒を完全に除去するために、さらに減圧下、80°Cにおいて48時間乾燥を行った。図2-7に概要を示した。

2.2.5 イオン伝導度の測定

2.2.4で示した方法にて、特に水分を除去して調製した固体電解質フィルムをアルゴングローブボックス (露点-80~90度, O₂ 濃度 1ppm以下) 内で直径13mmに打ち抜き、同じ直径の白金板で挟み、図2-8に示すような密閉型のインピーダンス測定用セルに封入した。このセルを恒温槽に入れ、温度をコントロールした。イオン伝導度の測定はマイクロコンピュータ(NEC PC-9801VX)で制御したインピーダンスアナライザー(Hewlett-Packard製、4192A)を用い、周波数範囲5Hz~13MHz、発振レベル500mVで固体電解質のインピーダンスの絶対値と位相角を測定し、マイクロコンピュータを用いて図形処理してイオン伝導度を求めた。温度を種々変えて測定する際には、フィルムを恒温にするために所定温度に少なくとも2時間保った後行なった。

2.2.6 熱分析

セイコー電子(株)製示差走査熱量計(DSC-220)を用いて固体電解質のT_g(ガラス転移温度)を測定した。昇温速度は10°C/minとした。

2.3 結果と考察

2.3.1 グリシジルエーテルホモポリマーの側鎖長および架橋基とイオン伝導度の関係

表2-1にグリシジルエーテルホモポリマーの架橋体を高分子ホストとして調製したドライ系固体電解質の分子構造などの詳細を、T_gの測定値と共に集約した。また、比較のために合成した、EOのホモポリマーおよびEOとPOのランダムコポリマーを高分子ホストとするドライ系固体電解質についても表中に含めた。表中に示した様に、グリシジルエーテル系のホモポリマーについてはPME_nGEと表記してnの数によ

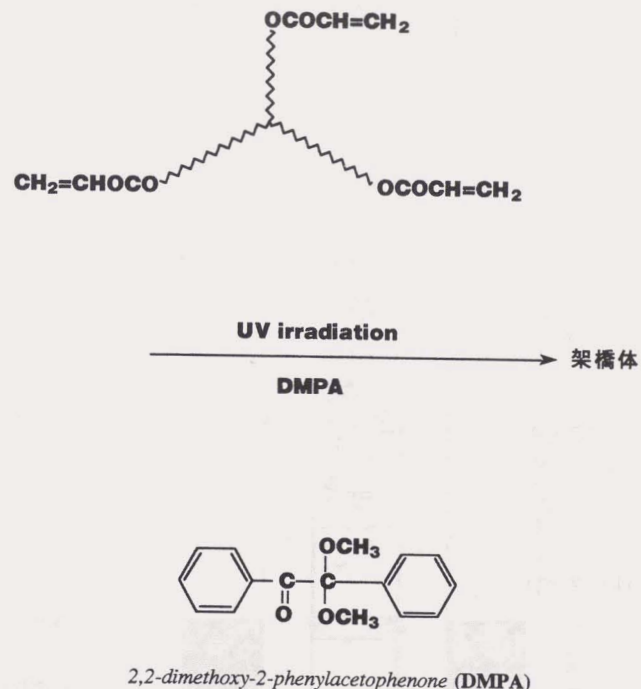


図2-7 三官能性アクリレートマクロモノマーのUV架橋と光増感剤

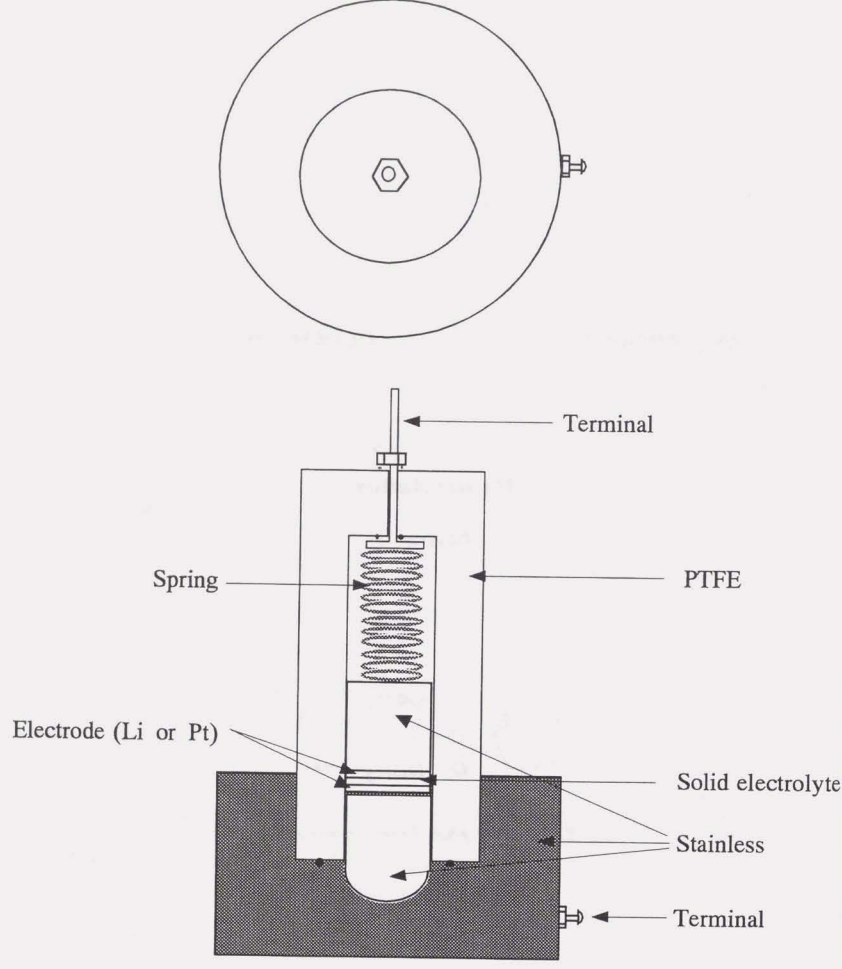
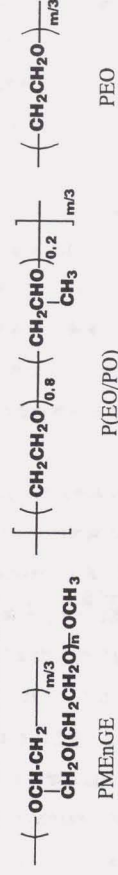


図2-8 密閉型インピーダンス測定用セル

表2-1 ポリグリシジルエーテル系固体電解質のキャラクタリゼーション

Abbreviation of ^{a)} polymer electrolytes	n of side chain	m/3 of ^{b)} polyether triol	Mol. wt. of polyether triol	Crosslinking ^{c)} reagent	LiClO ₄ content [Li]/[-O-]	Tg (°C)
PME0GE	0	10.2	2785	TDI	0.015	-42.0
PME1GE	1	10.5	4255	TDI	0.015	-51.0
PME2GE 1	2	9.7	5230	TDI	0.015	-55.2
PME2GE 2	2	9.7	5230	Acrylate	0.015	-57.3
PME2GE 3	2	9.7	5230	HMDI	0.015	-56.5
PME2GE 4	2	9.7	5230	MDI	0.015	-54.2
PME3GE	3	9.5	6342	TDI	0.015	-58.5
PEO	-	22.0	3080	TDI	0.025	-43.0
P(EO/PO)	-	20.6	2980	TDI	0.025	-43.8

a) Main structures are shown below.



b) m/3 corresponds to the average number of repeat units in one of three chains branched from glycerol

c) TDI, toluene-2,4-diisocyanate; HMDI, hexamethylene diisocyanate; MDI, diphenylmethane diisocyanate

て側鎖基中のエチレンオキシド単位が示されている。例えば、PME2GEであれば側鎖中に2個のエチレンオキシド単位を有する。PME0GEはmethylglycidyletherのホモポリマーであり、側鎖基は $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ であってエチレンオキシド単位を含まないものである。本項においてはイオン伝導度に対する側鎖の影響に焦点を当てるために、グリシジルエーテル系のホモポリマーであるPME0GEからPME3GEまでは主鎖のモノマーユニット数を約10に統一した。また、電解質塩 (LiClO_4) の添加量もエーテル酸素当り、 $[\text{Li}]/[\text{O}]=0.015$ に統一した。

図2-9にポリマー構造の異なる4種の固体電解質についてそのイオン伝導度の温度依存性を示した。PEOは室温以上の温度領域では比較的高いイオン伝導度を示したが、室温以下の領域で急激なイオン伝導度の低下を示した。これは固体電解質中でPEO鎖の部分的結晶化が起きていることを示している⁷⁾。P(EO/PO)の場合、ランダムに導入されたPOユニットのために結晶化が抑制されており、このような問題点の克服が図られている。

当初期待したとおり、エチレンオキシドユニットを側鎖に有する、PME2GE 1 およびPME2GE 2はPEOやP(EO/PO)と比較して低温領域での高いイオン伝導度を達成し、またイオン伝導度の温度依存性も小さくなっており、 20°C において 10^{-5}S/cm 、 -20°C において 10^{-7}S/cm の高いイオン伝導度を示した。

イオン伝導度は、架橋点の構造にも影響を受けていることが見られた。アクリロイル基で架橋した、PME2GE 2はTDIでウレタン架橋したPME2GE 1と比較して高いイオン伝導度を与えた。このことはベンゼン環を含む架橋点で固体電解質の高分子主鎖をリジッドな構造にするために、分子運動を抑制する結果であると考えられた。

図2-10にイオン伝導度を与える架橋基の影響を示した。図に示したように、イオン伝導度は架橋基であるイソシアナートの種類によって大きく影響を受けた。ウレタンで架橋したものについては、イオン伝導度の傾向は、PME2GE 3>PME2GE 1>PME2GE 4の順であり、ベンゼン環を含まないHMDIで架橋したPME2GE 3が最も高いイオン伝導度を与えた。一方、二つのベンゼン環を含むdi-isocyanateであるMDIで架橋したPME2GE 4はPME2GE1よりも低いイオン伝導度を示し、先の推論を裏付ける結果となった。また、表2-1にも示したとおり、これら固体電解質の T_g がPME2GE 2<PME2GE 3<PME2GE 1<PME2GE 4の順に高くなっていることもこれを支持する結果であると考えられた。

図2-11に、イオン伝導度を与える側鎖の長さの影響について検討した結果を示す。イオン伝導度はPME0GE<PME1GE<PME2GE<PME3GEの順で高くなっており、PME1GE、PME2GEおよびPME3GEはエチレンオキシドユニットからなる側鎖を持たないPME0GEと比較してかなり高いイオン伝導度を示した。イオン伝導度は、側鎖の長さが長くなるほど(すなわちエチレンオキシドユニットが多くなるほど)高くなり、この結果から、イオン移動は短い側鎖の分子運動と協同して行われていることが示唆された。一方、

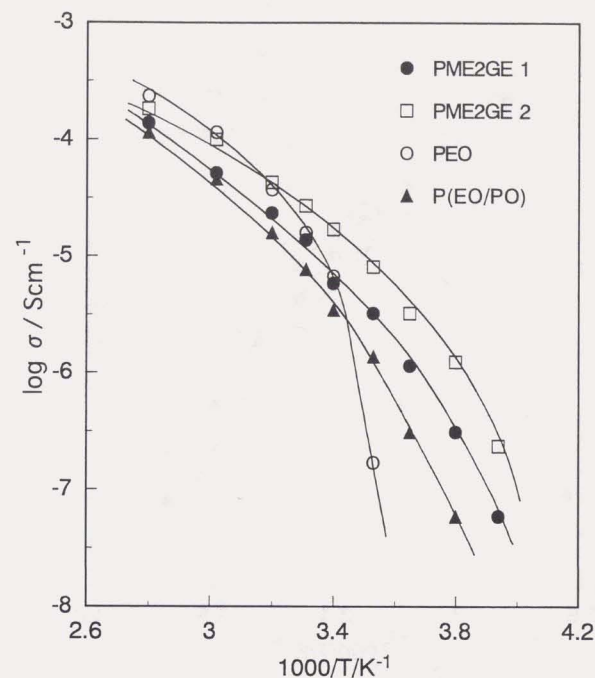


図2-9 高分子ホスト構造の違いによるイオン伝導度(σ)の温度依存性の違い
(各ポリマーホストの構造は表2-1に示した)

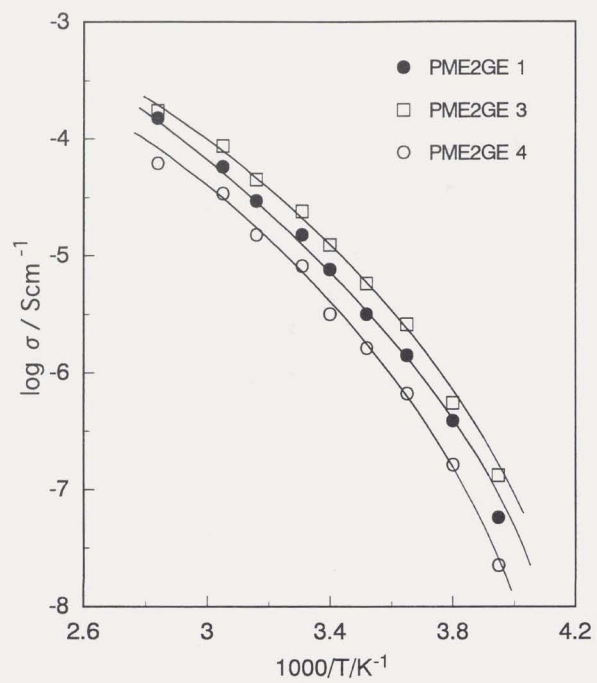


図2-10 架橋点構造の違いによるイオン伝導度(σ)の違い
(各ポリマーホストの構造は表2-1に示した)

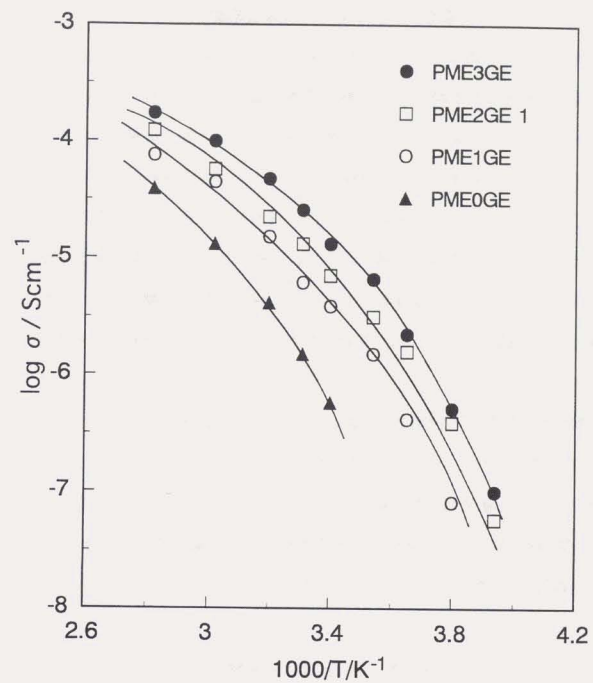


図2-11 側鎖の長さの違いによるイオン伝導度(σ)の違い
(各ポリマーホストの構造は表2-1に示した)

本研究の温度範囲においては、側鎖の長さはイオン伝導度の温度依存性には影響を及ぼさないことが示されている。poly[γ -methoxy-oligo(ethylene oxide)-L-glutamate]を高分子ホストとする固体電解質の研究においては側鎖の長さがイオン伝導度の温度依存性に明確な影響を与えることが示されている¹⁾。本研究における固体電解質の場合、主鎖もかなり柔軟性に富んでいるために、上記研究における固体電解質と異なり、イオン移動は、主鎖および側鎖の分子運動の双方と協同的に行われているのではないかと推測される。

本項では、ポリグリシジルエーテルを高分子ホストとする新規の筒型構造ドライ系固体電解質を得た。この固体電解質は、20°Cにおいて 10^5 S/cm、-20°Cにおいて 10^7 S/cmの高いイオン伝導度を示し、特にこれまで得られている架橋系の固体電解質の中では、低温領域において最も高いイオン伝導度を示した。しかしながら、60°C以上の、より高温領域においては、PEOのイオン伝導度が高い結果となった。このことから、ポリグリシジルエーテル架橋体を高分子ホストとする固体電解質のイオン伝導度をさらに高めるために、分子量および溶解する電解質塩の最適化を行うこととした。PME2GE系を中心とした検討結果を次項に述べる。

2.3.2 PME2GEの網目間距離(分子量)とイオン伝導度の関係

前章(1.1)式で示したとおり、固体電解質のイオン伝導度は、そのT_gによって支配される。従って、T_gが低いほどイオン伝導度が一般に高くなることを意味している。

ところで、高分子のT_gは、非架橋系の高分子の場合、一般にその分子量の関数として下記(2.1)式で与えられている⁸⁾。

$$T_g = T_{g_0} - K/Mn \quad (2.1)$$

ここに、T_{g0}は分子量無限大のときのT_gの漸近値、Kはその高分子に特有の定数である。架橋系の高分子に対して、DiMarzioらは、架橋によって起こるT_gの変化を表す理論式として、下記(2.2)式を誘導した⁹⁾。

$$(T_g - T_{g_0}) / T_{g_0} \approx KX_c / (1 - KX_c) \approx 2K / n_c \quad (2.2)$$

ここに、Kは定数、(T_g - T_{g0})は架橋によって起こるT_gの変化であり、X_cは単量体のモル分率、n_cは架橋点間の数平均分子量を表す。この式は、架橋することによって高分子のT_gが上昇することを示しており、架橋密度が上がるほどT_gは高くなることを示している。固体電解質のイオン伝導度の観点に立つと、先に述べたようにT_gの上昇により高分子ホストの局所的分子運動すなわちセグメント運動が制約さ

れ、結果としてイオン伝導度の低下を招くことから、本研究のように架橋系の高分子ホストを用いる場合には、架橋密度をさげること、すなわち架橋点間分子量をあげることはイオン伝導度を上げるための有力な手段であると考えられる。Le Nestらは、PEO系の固体電解質においても、(2.2)式の関係が見られることを見出している¹⁰⁾。

以上のような背景から、前項にて検討したポリグリシジルエーテル系固体電解質のイオン伝導度を向上させるために、分子量の異なるポリエーテルを合成し、電解質塩と溶解・複合化して架橋することによって架橋点間分子量の異なる固体電解質を調製して、イオン伝導度を与える影響を検討した。

表2-2に、本項で検討した固体電解質の構造とキャラクターゼーションの結果を集約した。本項では、固体電解質のポリマーホスト構造の影響を比較するために、LiClO₄の溶解量を、エーテル酸素当たり0.02に統一して検討した。また、前項の結果から、架橋はアクリレートによるものとした。分子量の異なる4種類の三官能PME2GE (Mn=5230からMn=11577、構造は表2-2に示した。)を合成し、その末端をアクリロイル変性してマクロモノマーとして、これに電解質塩を溶解した後、UV架橋を行って固体電解質を調製し、キャラクターゼーションを行なった。

表に示したように、調製した固体電解質のT_gは、架橋前の分子量の増大とともに低下する傾向を示した。架橋密度の低下によりT_gの上昇が抑制されたためと考えられる。図2-12に架橋密度とT_gの関係を示した。この直線関係により、PME2GEの架橋密度とT_gの関係は $1/T_g = 1/T_{g_0} - 3.6 \times 10^{-3} X_c$ と表され、(2.2)式の形に変形し、定数K=0.76が得られた。このことから、本研究の系においても架橋に伴うT_gの変化は(2.2)式に従うことが明かとなった。

図2-13にNo. 4 (Mn=11577)の架橋体を高分子ホストとする固体電解質のWLFプロットを示した。基準温度は-20°Cとした。図に示すように、この系のイオン伝導度の温度依存性はWLF式(第1章、1.1式)によく適合し、高分子ホストのT_gがイオン伝導度に影響を及ぼしているものと理解できる。

以上のことから、本研究のPME2GE系固体電解質のT_gは、架橋によって影響を受け、その関係は(2.2)式に従うこと、またイオン伝導度はこのように変化するT_gによって影響を受け、その影響はWLF式に従うことが明らかとなった。

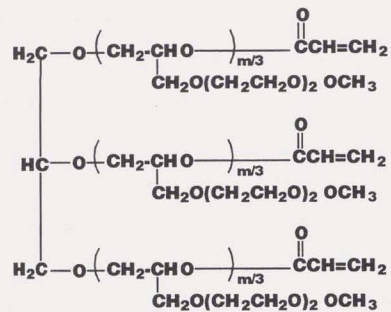
架橋前のPME2GEの分子量(すなわち架橋点間分子量)とイオン伝導度の関係を、温度をパラメーターとして図2-14に示した。イオン伝導度は分子量の増加と共に徐々に上昇する傾向が見られた。T_gからはるかに離れた高温部分(60°C)以上の領域では、イオン伝導度は分子量にさほど影響を受けないが、低温域においては分子量の増大に伴うイオン伝導度の向上の効果が顕著に見られた。

最も高いイオン伝導度を示したNo. 4 (Mn=11577)について、電解質塩の溶解量を変えてイオン伝導度の測定を行なった結果を図2-15に示す。この固体電解質の最適な電解質塩溶解量は図より、約0.03と考え

表2-2 ポリグリシジルエーテル系固体電解質のキャラクタリゼーション

No. of ^{a)} polymer electrolytes	m/3 of polyether triol	Mol. wt. of polyether triol	LiClO ₄ content [Li]/[-O-]	T _g (°C)
1	9.7	5230	0.02	-56.5
2	13.7	7300	0.02	-57.5
3	18.7	9960	0.02	-58.7
4	21.8	11577	0.02	-59.9

a) Polymer structure is shown below



b) m/3 corresponds to the average number of repeat units in one of three chains branched from glycerol

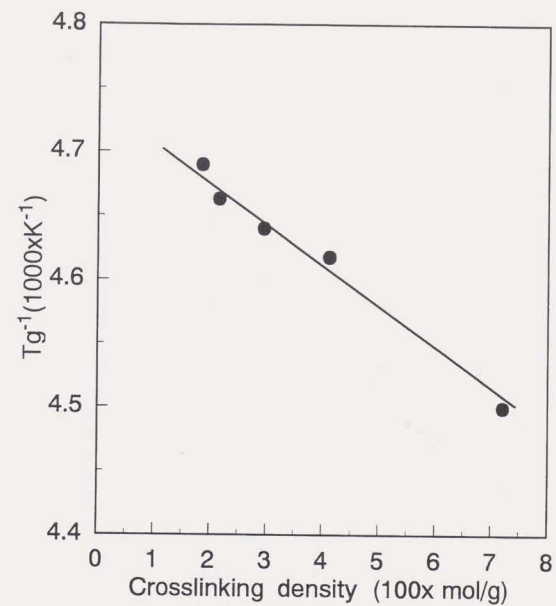


図2-12 PME2GE系固体電解質の架橋密度とT_gの逆数の関係

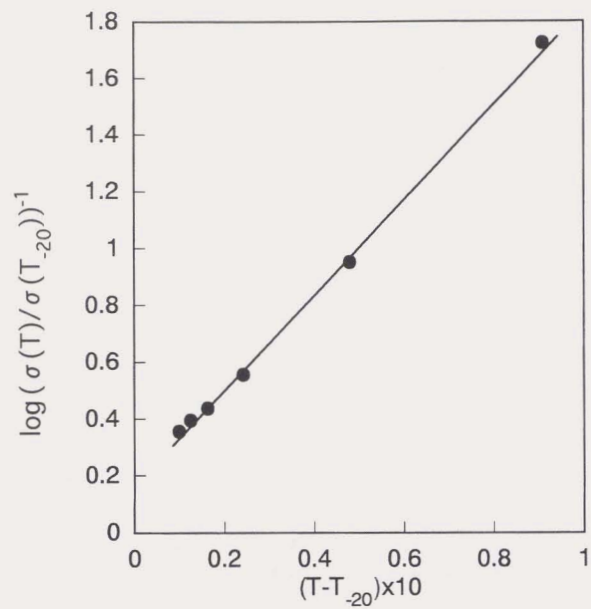


図2-13 PME2GE(No. 4, 表2-2参照)のWLFプロット
基準温度を-20°Cとした

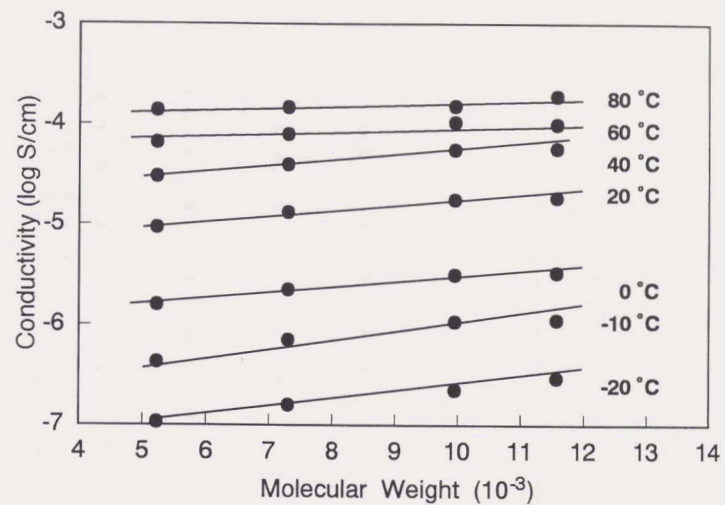


図2-14 PME2GEマクロモノマー架橋体を高分子ホストとする
固体電解質のイオン伝導度に与えるマクロモノマー分子量の影響

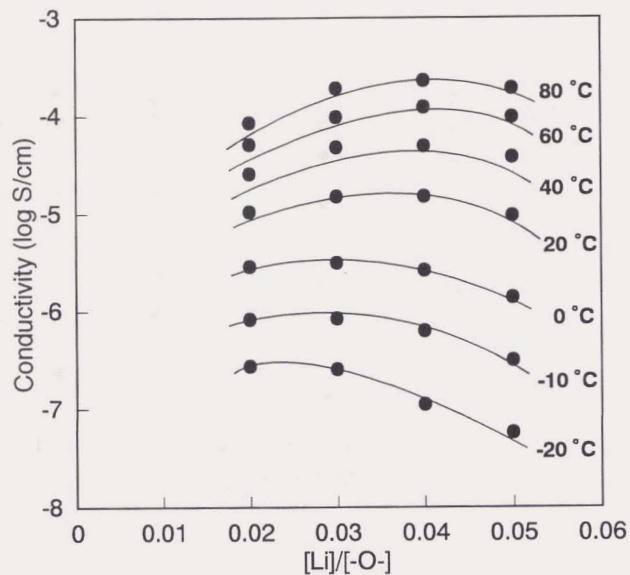


図2-15 PME2GE架橋体を高分子ホストとする固体電解質 (No. 4, 表2-2) におけるイオン伝導度の電解質塩濃度依存性

られた。ところで、図に示されたように、固体電解質の伝導度が電解質塩溶解量に対して極大を示す理由については次のように考えられる。すなわち、電解質塩の溶解量の増大に伴い、系中のキャリアイオンが増加して行くが、一方で解離しないイオンの増加、イオン会合およびイオンによるホストポリマーの疑似架橋が進み、ポリマーの分子運動が抑制される。イオン伝導性に対して背反するこれらの要因によりイオン伝導の極大値が現われるものと思われる。Mn=11577のPME2GEの電解質塩の溶解量とT_gとの関係を図2-16に示す。電解質塩の溶解量の増大とともにT_gは直線的に上昇することから、分子のセグメント運動が抑制されていることをよく示している。[Li]/[O-]=0.06以上の領域で直線から乖離するのは、未解離のLiClO₄が増加しているものと考えられ、これ以上の電解質の溶解はイオン伝導に殆ど寄与しないものと考えられた。このように、固体電解質ではキャリアイオンを増加させようとすると、イオンによる疑似的な架橋が進み、結果としてセグメント運動が抑制されるという背反する現象を内包しており、電解質塩の溶解量の最適化は重要である。

イオン伝導度の改良と言う観点から、以上の結果を考えると、PME2GE系におけるT_gの値は分子量11577近辺で漸近値に達しており、これ以上分子量をあげてもT_gの上昇抑制、すなわちセグメント運動の活発化には、あまり効果がないと考えられる。架橋密度減少(分子量の増大)により、T_g低下の効果は認められたが、期待に反してそのイオン伝導度改良に対する効果は顕著なものではなかった。従って、この系ではこれ以上の伝導度の向上は期待できないと考えられた。

2.3.3 PME2GE系へのEOユニット導入の効果

イオン伝導性の高い固体電解質を得るためには、T_gが低くさらにイオン解離性の高いポリマーホストが必要である。イオン解離性およびカチオン配位に関して、PEOは優れた高分子ホストであるが、この架橋体は室温付近で結晶化が起こるために、それ以下の温度で急激な伝導度の低下が起こる。PEOをベースとしてPOモノマーをランダムに導入した高分子ホストはアモルファスな固体電解質を与え⁽¹⁾、結晶化に伴う伝導度の低下を抑制することが可能である。一方、先に述べたとおり、イオン解離能力に関してPOはEOに劣るためにEO/POランダムコポリマーの高温域における伝導度はPEOホモポリマーと比較して低くなる⁽²⁾。このような事情から、EOの良好な電解質塩解離能力を生かすと共に、架橋点間距離の延長効果を確認するために、PME2GE系にEO鎖を導入した。

表2-3に本項で合成・調製した種々の固体電解質のキャラクタリゼーションの結果を示した。表中のNo.4~No.9の固体電解質はEOの組成を変えて、T_gやイオン伝導性に与える影響を検討するために合成したものである。これらのシリーズでは比較のために、全てのホストポリマーのモノマーユニットを約65に規格化してある。図2-17に種々の温度におけるEO組成とイオン伝導度の関係を示す。どの温度においても、EO組成の増大と共にイオン伝導度はゆるやかに低下する。この傾向は、より低温領域(特に0°C以下)

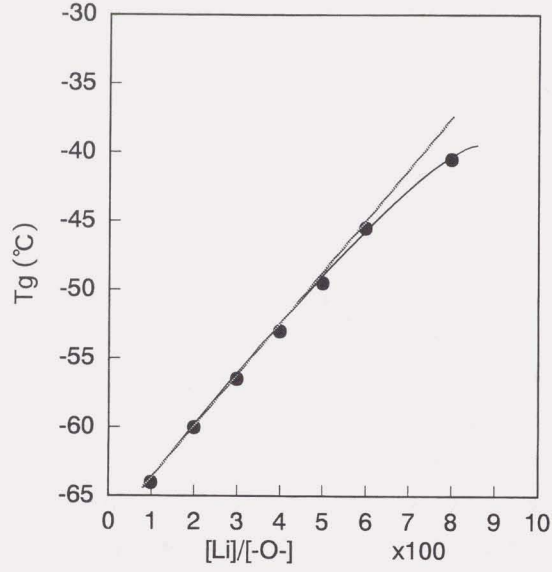


図2-16 電解質塩濃度の違いによる固体電解質のTgの違い
(分子量11577のPME2GE 架橋体を高分子ホストに用いた)

表2-3 EO/PME2GE系固体電解質のキャラクターリゼーション

No. of Polymer electrolytes	monomer ratio ^{a)}		monomer unit ^{b)}		Mol. wt. of polyether triol	LiClO ₄ content [Li]/[-O-]	Tg (°C)
	EO ^{b)}	ME2GE	EO	ME2GE			
4	0	100	0	65.3	11577	0.02	-59.9
5	100	0	66.1	0	2990	0.02	-50.8
6	85	15	55.2	9.8	4240	0.02	-53.4
7	70	30	46.3	19.9	5623	0.02	-57.4
8	50	50	32.4	32.4	7128	0.02	-57.4
9	30	70	18.2	42.3	8329	0.02	-58.8
10	85	15	40.8	7.2	3151	0.02	-52.1
11	70	30	26.0	11.1	3194	0.02	-54.7
12	50	50	13.3	13.3	3018	0.02	-55.4
13	30	70	6.3	14.7	2957	0.02	-55.4
14	0	100	0	16.0	2908	0.02	-55.2
15	70	30	58.3	25.0	7067	0.02	-58.2
16	70	30	89.3	38.3	10667	0.02	-57.9
17	70	30	89.3	38.3	10667	0.03	-53.8
18	70	30	89.3	38.3	10667	0.04	-54.3
19	70	30	89.3	38.3	10667	0.05	-52.7

a) in the ratio of mol/mol b) ethylene oxide c) The total monomer unit for the tri-functional macromonomer

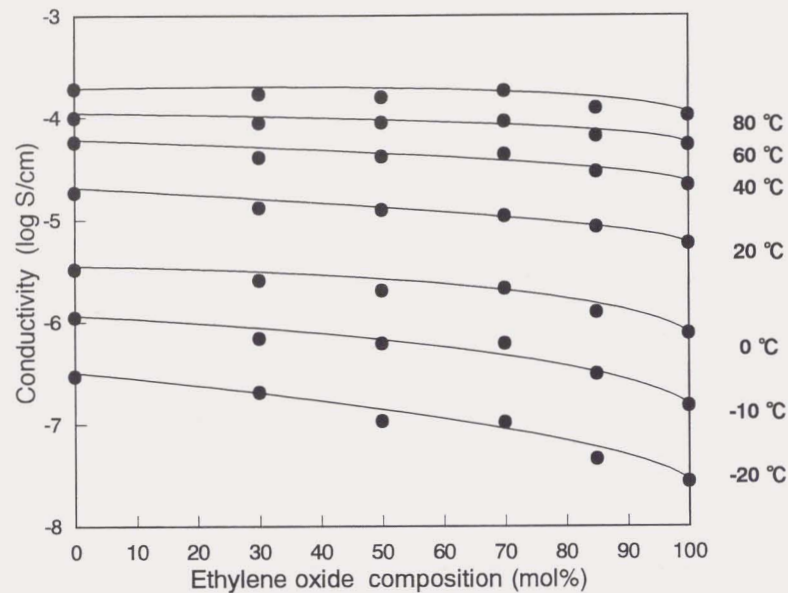


図2-17 三官能EO/ME2GEランダムコポリマー架橋体を宿主とする固体電解質のイオン伝導度を与えるEO組成の影響
(構造は表2-3、No.4-9参照、各コポリマーはそれぞれ約65ユニットのモノマー単位からなる)

で顕著である。さらにEO組成が70%以上の領域においては、伝導度は急激に低下することが解った。この低下の傾向も低温域において顕著である。

図2-18にこのシリーズの固体電解質のT_gに与えるEO組成の影響を示した。T_gとEO組成の関係を示す曲線は、図2-17に示したイオン伝導度とEO組成との関係と非常によく一致を見いだすことができる。EO組成が増大するにもかかわらずイオン伝導度が低下する以上の実験結果に対しては次のように解析できる。このシリーズの固体電解質間の比較では、モノマーユニット数を規格化しており、有効網目間距離を一定にしているが、EOとME2GEのモノマー分子量差が大きく(M_w:EO~44,ME2GE~176)、結果として得られた高分子ホストの分子量は、EO組成が増えるに従って低下する。このことは、有効網目間距離を一定にするとEO組成の増加に伴い架橋密度が増え、ポリマーのセグメント運動が抑制されることが原因となっていると考えられる。T_gに対して影響を及ぼすその他の要因としてポリエーテル構造をもつ側鎖の影響も無視できず、回転自由度の高い側鎖が内部可塑剤として働いていることもイオン伝導度向上に影響を及ぼしている。

上記の関係をさらに確認するために、分子量を規格化してEO組成がT_gならびにイオン伝導度を与える影響を検討した。No. 5およびNo. 10-14は分子量を約3000に規格化したアクリレートモノマー架橋体から調製した固体電解質のシリーズであり、架橋密度を一定に保ちながらEO組成を変えたものである。

図2-19に種々の温度におけるEO組成比とイオン伝導度の関係を示した。伝導度はEO組成の増加に従って上昇するがEOが85mol%付近で極大を示した。一方、図2-20に示したように、固体電解質のT_gは、EO組成の減少と共に低下し、EO比率が50%付近でほぼ一定となった。ME2GEユニットはセグメント運動は活発であるが、イオン解離力はEOユニットと比べて劣り、EOユニットの増加によりイオン解離力の改善がなされる。EOユニットが増加しすぎると、その結晶性のために分子運動の抑制が効果を発揮し始め、このことが図2-19に示したようなイオン伝導度の極大値を示す原因であろうと推定でき、有効網目間距離を一定にした前述の結果もこれを示唆する。

ある測定温度Tと固体電解質のT_gの差、すなわち(T-T_g)の温度に対してイオン伝導度の差を見ることは、異なる固体電解質間でセグメント運動がほぼ等価になった時のイオン伝導度の差に関する情報を与えるので、セグメント運動以外のイオン伝導への寄与を間接的に推し量ることができる。この観点から、EO 100%(PEO, No. 5)および ME2GE100%(PME2GE, No. 14)のホスト高分子構造をもつ固体電解質の伝導度を(T-T_g)に対してプロットした。結果を図2-21に示す。PME2GEの伝導度はPEOと比較してかなり低く、これはME2GEユニットのイオン解離性が悪いことを示唆するが、一方で、PME2GEのT_g(-55.2°C)はPEOのT_g(-50.8°C)と比べて低く、PEOの分子運動性はPME2GEと比較して悪いことも実証される。

以上の結果から、分子運動性とイオン解離力との兼ね合いよりPME2GEへのEOユニットの最適導入割

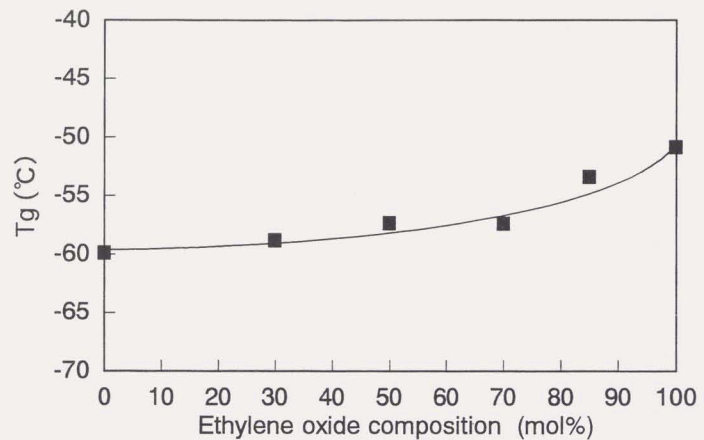


図2-18 三官能EO/ME2GEランダムコポリマー架橋体をホストとする固体電解質のTgに与えるEO組成の影響

(構造は表2-3、No.4~9参照、各コポリマーはそれぞれ約65ユニットのモノマー単位からなる)

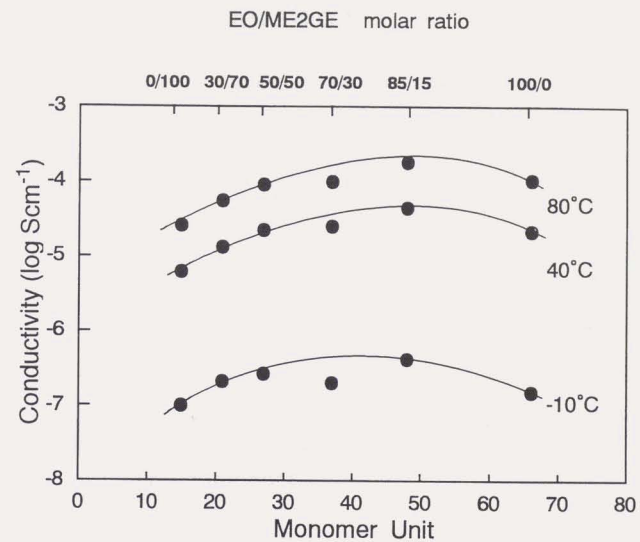


図2-19 分子量を一定にしたEO/ME2GEランダムコポリマーの架橋体を高分子ホストとする固体電解質におけるイオン伝導度のEO組成依存性 (構造は表2-3 No. 5 およびNo.10~14参照)

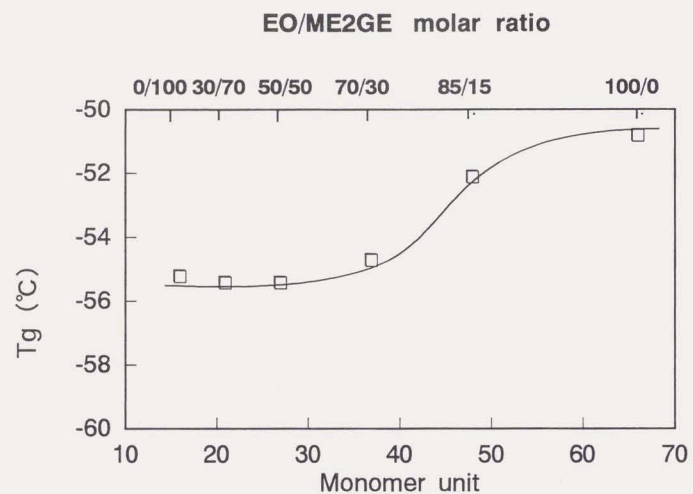


図2-20 分子量を一定にしたEO/ME2GEランダムコポリマーの架橋体を
高分子ホストとする固体電解質におけるTgのEO組成依存性
(構造は表2-3 No. 5 およびNo.10~14参照)

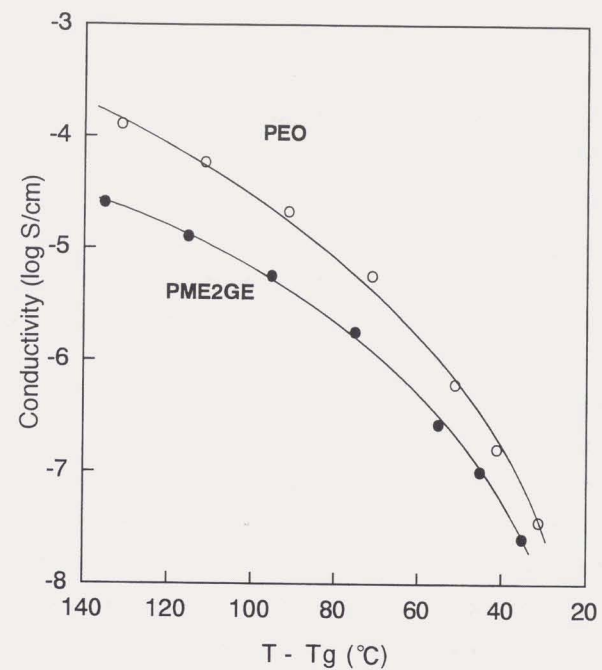


図2-21 Tgで規格化したイオン伝導度の温度依存性比較
固体電解質: PEO (表2-3、No. 5, Tg=-50.8°C)
PME2GE (表2-3、No. 14, Tg=-55.2°C)

合が存在することが示され、EOの導入割合の最適値は70mol%程度であると考えた。この程度の導入割合であれば、Tgの大幅な上昇を引き起こさないであろうし分子量増加によって部分的なEOの結晶性ドメインの形成もすくないであろうと思われるからである。

次のステップとして、EO/ME2GE=70/30(mol/mol)の組成を保ち、モノマーユニットが37から128のイオン伝導性ポリマーのシリーズを合成した。これらの高分子のキャラクターゼーションについては、表2-3にNo.7, 11, 15, 16として示した。

図2-22に、これらマクロモノマーの分子量と、マクロモノマーを用いて調製した固体電解質のイオン伝導度の関係を示した。前項のPME2GE架橋体を高分子ホストとする固体電解質に見られた関係と同様な傾向が見られ、イオン伝導度は分子量10677付近ではほぼ一定値となった。一方、高分子のTgは図2-23に示した通り、分子量5623付近ではほぼ一定の値を示すようになった。分子量10667のものは、電解質塩の溶解量が0.02でも、Tgはお-58°Cという低い値を保っていたので、次にこの高分子ホストに対する電解質塩の最適溶解量を検討することとした。

図2-24に分子量10667のマクロモノマーの架橋体を高分子ホストに用いて、溶解する電解質塩の量とイオン伝導度との関係を測定した結果を示した。この高分子ホストは[Li]/[O]=0.02~0.03の時最高伝導度が得られた。このEO/ME2GEランダムポリマーに対する電解質塩の最適溶解量は、前項で示したPM2GEホモポリマーの最適溶解量である0.03とほぼ同等であった。

溶解する電解質塩の量を最適化して得られたNo.17(表2-3に示した)は、架橋系固体電解質としてこれまで知られているものなかで最高の伝導度を与え、その伝導度は40°Cにおいて 10^4 S/cm、10°Cにおいて 10^5 S/cm、-20°Cにおいても 3×10^7 S/cmの高伝導度を示し、熱可塑性固体電解質で最もイオン伝導度の高い、ポリフォスフェゼンに匹敵するものであった。

図2-25にこれまで得られている架橋系固体電解質の代表例と、本研究にて得られた新規な固体電解質のイオン伝導度の比較を示した。本研究にて得られたEO/ME2GEランダムコポリマー (No.17) は全温度範囲にわたって高いイオン伝導度を示した。No.4の固体電解質はこれも本研究で得られたものであり、No.17とほぼ同じ分子量を有するME2GEのホモポリマーである。No.17の網目間距離はNo.4のそれと比較して長いにもかかわらずTgはNo.17の方がやや高い。したがって高分子のセグメント運動はNo.4の方が活発である。この事実に対してNo.17の方がイオン伝導度が高くなった原因は、イオン解離能力に差があるためと考えられ、キャリアイオンが多く存在するためである。イオン解離力の差は、主として系に導入されたEOユニットによるものであろうと推測される。

さらに、先に述べたとおり、本研究で検討している固体電解質は、主鎖および側鎖にイオン配位が可能なポリエーテル構造を有しているので、イオン伝導はその両方の影響を受ける。No.4はマクロモノマー1

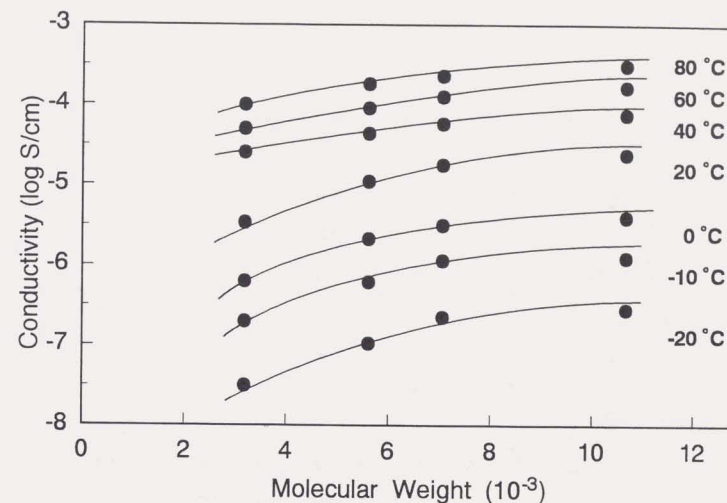


図2-22 モノマー組成EO/ME2GE=70/30のランダムコポリマー架橋体を高分子ホストとする固体電解質におけるイオン伝導度の分子量(架橋前)依存性

(構造は表2-3、 No. 7, 11, 15, 16参照)

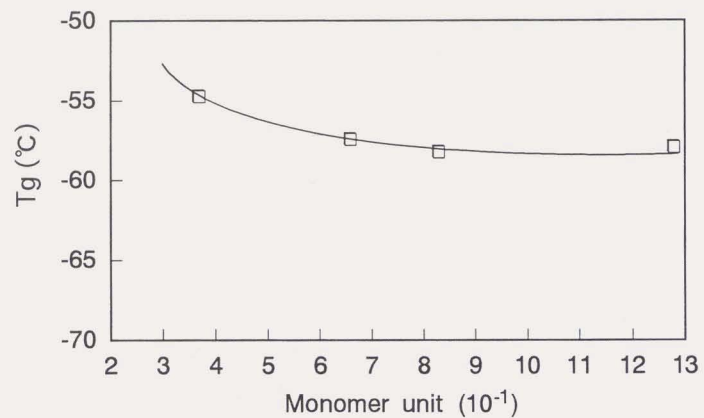


図2-23 モノマー組成EO/ME2GE=70/30のランダムコポリマー架橋体を高分子ホストとする固体電解質におけるイオン伝導度の分子量（架橋前）依存性
（構造は表2-3、No. 7, 11, 15, 16参照）

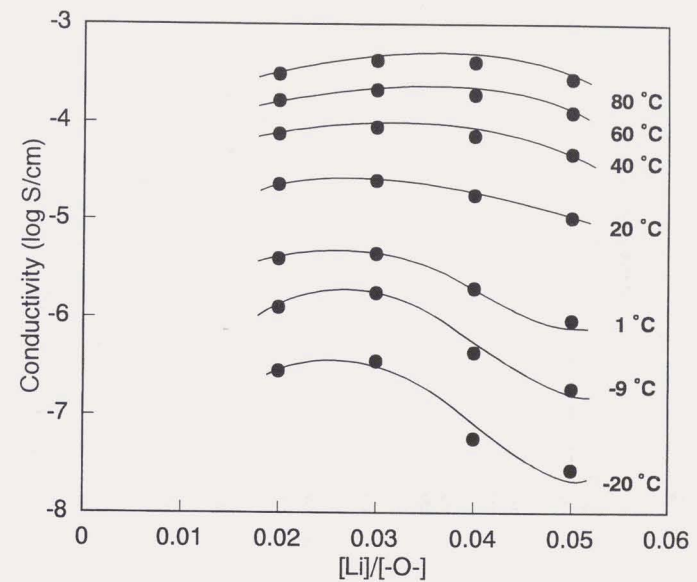


図2-24 EO/ME2GE(70/30,分子量10667)ランダムコポリマー架橋体を高分子ホストとする固体電解質におけるイオン伝導度の電解質塩濃度依存性

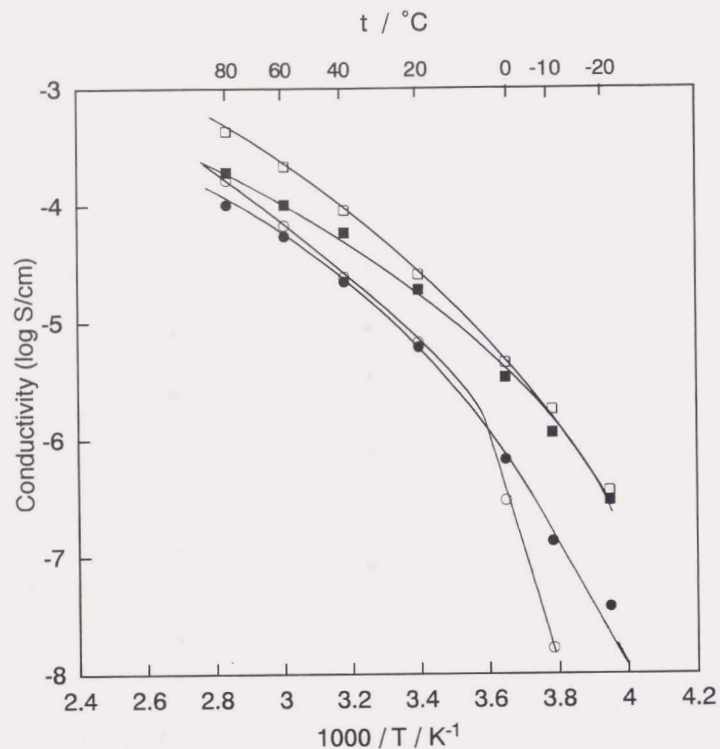


図2-25 種々の架橋系固体電解質のイオン伝導度の比較

- : EO/ME2GE random copolymer, Mw=10667, No. 17 of this study
- : PME2GE, Mw=11577, No. 4 of this study
- : PEO triol, Mw=3000, crosslinked by toluene-2,4-diisocyanate, $\text{LiClO}_4=0.02$
- : P(EO/PO)=80/20 random copolymer Mw=3070, crosslinked by toluene-2,4-diisocyanate, $\text{LiClO}_4=0.03$

分子あたり65ユニットの側鎖をもち、No.17(同じく1分子当たり38ユニットの側鎖)に比べて側鎖数が多いにも関わらず、イオン伝導度はNo.17の方が、特に高温領域において高い。このことは、本研究で用いたME2GEの側鎖の長さ即ち、側鎖の緩和時間にも起因するものと考えている。ME2GEの側鎖は2つのEOユニットからなり、非常に短い緩和時間をもっている。高温域においてはこの側鎖の緩和は飽和に達し、イオン移動に対する寄与は一定値に達するものと推定される。明石らの、側鎖に関する緩和周波数測定の結果もこれを支持する⁽³⁾。言い換えると、高温領域におけるイオン伝導は主鎖のセグメント運動が主な支配要因であると考えられた。

2.4 結言

PME2GEおよびEO鎖を導入したPME2GEのイオン伝導性を、イオン解離およびイオン移動から論じた。PME2GEの固体電解質としての利点は、そのセグメント運動の大きさにあるが、イオン解離能力との兼ね合いから、必ずしも理想的な固体電解質とは言えなかった。この欠点を十分に把握したうえで、イオン解離を促進するために、EO鎖の導入を行なった。EO鎖の導入量、分子量および溶解量の最適化を図ることにより、当初目標としていたポリフォスファゼンと同等の伝導度を、完全架橋系において得ることができた。さらに、本研究の固体電解質の特徴である、側鎖と主鎖の寄与について考察し、とくに高温域では主鎖のセグメント運動が支配的であろうという知見を得た。本研究で得られた固体電解質を実用化するためには、機械的強度や酸化還元安定性および温度安定性など、さらに様々な要因を検討する必要がある。

ポリエーテル系固体電解質、特に完全架橋系のものに関しては、これ以上飛躍的伝導度の向上を得ることは困難である。ポリエーテル系に現在残された可能性として、架橋点を極めて少なくする方向で検討を進めることとする。

2.5 参考文献

- 1) M. Watanabe and N. Ogata, *British Polym. J.*, **20**, 181(1988).
- 2) P. M. Blonsky, D. F. Shriver, P. Austin and H.R. Allcock, *Solid State Ionics*, **18&19**, 258(1986).
- 3) D. W. Xia, D. Soltz and J. Smid, *ibid.*, **14**, 221(1984).
- 4) D. J. Banister, G. R. Davies, I. M. Ward and J. E. McIntyre, *Polymer*, **25**, 1600(1984).
- 5) D. Fish, I. M. Khan and J. Smid, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 115(1986).
- 6) J. M. G. Cowie and K. Sadaghiniazadeh, *Polymer*, **30**, 509(1989).
- 7) M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui and N. Ogata, *Polymer J.*, **18**, 809(1986).
- 8) T. G. Fox and P. J. Florly, *J. Appl. Phys.*, **21**, 581(1950).

- 9) E. A. DiMarzio and J. Res, *Nat. Bur. Stds*, **68A**, 611(1964).
- 10) J.F. Le Nest, A. Gandini and H. Cheradame, *Br. Polym. J*, **20**, 253(1988).
- 11) H. Akashi, Y. Kato, M. Watanabe, K. Sanui and N. Ogata, *J. Chem. Soc. Jpn*, **1**, 74(1992).
- 12) M. B. Armand, J. M. Chabagno and M. J. Duclot, *Fast Ion Transport in Solids*, Elsevier, New York (1979), p131.
- 13) H. Akashi, M. Watanabe, K. Sanui and N. Ogata, K. Ichikawa and W. J. MacKnight, *Polym. Preprints, Jpn*, **40** (3), 602(1991).

第3章 自由鎖を有するドライ系高分子固体電解質の合成と評価

3.1 緒言

固体電解質を設計するにあたり、高いイオン伝導性を確保することは当然のことながら、その応用を意識すれば、機械的強度および材料取り扱いのしやすさなども念頭に置かねばならない。殊に固体電解質の有望な用途の一つと考えられるリチウム電池の系では、セパレーターとしての機能と電解質としての機能の双方を兼ね備えねばならない。前者で必要とされる物性は機械的強度であり、後者では伝導度を含む電気化学的な性質であると考えられる。

本研究では、主として架橋系固体電解質の研究を行ってきた。その理由は、材料の加工が良好で精製が容易であり、さらに中温域以上の温度における液状化・流動の懸念がないことによる。一方で架橋に伴う高分子鎖の運動抑制は架橋系高分子の持つ弱点であり、熱可塑性固体電解質と比較して一般に伝導度が低くなりがちである。

この弱点を補うために、前章までに架橋系高分子の内部に短いアルキレンオキシド側鎖を導入した、ポリグリシルエーテル系固体電解質に関する研究をおこなった。この系の固体電解質は、低温においても良好なイオン伝導性を示した。これは主として短い側鎖の速い緩和運動に起因するものと解釈され、固体電解質設計において自由末端を有する側鎖導入即ち、内部可塑性の有効性を立証した。

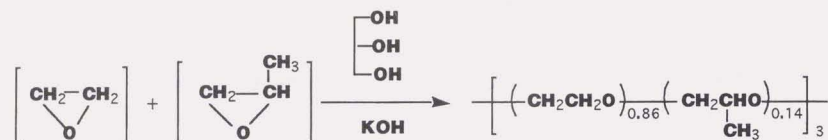
本章では、前章までの研究の、別のアプローチとして、三官能性ポリエーテル系高分子の末端の一部をメチル基で封鎖し、残りの分子末端に架橋基(アクリロイル基)を配したマクロモノマーを合成し、電解質塩と複合体を形成し、これを架橋して得られる固体電解質の性能を評価した。メチル末端封鎖を行い、分子鎖の一部を比較的自由的な高分子鎖として架橋から開放することにより、分子運動を活発にし、イオン伝導度に寄与することを期待した。また、残りの末端を架橋することにより、内部可塑性を含む架橋系高分子として必要な機械的物性を付与することを考慮した。

以下に内部可塑性を有する固体電解質の合成とその電気化学的物性および力学的物性に関して述べる。

3.2 実験

3.2.1 末端部分メチル化三官能性ポリエーテルアクリレート (PMPEA) の合成

三官能性エチレンオキシド・プロピレンオキシドランダム共重合体は、グリセリンを出発物質としてスキームIに従い開環重合した。重合反応はオートクレーブ(第二章、図2-4)中で行い、反応温度は120°Cとした。KOHを触媒として用いた。エチレンオキシドとプロピレンオキシドの重量比は4:1とし、分子量は8,000を目標とした。得られた重合粗製物を酸で中和後脱塩精製し、目的のポリエーテルトリオールを得た。このポリエーテルトリオールの分子量は末端水酸基定量法より求めた。



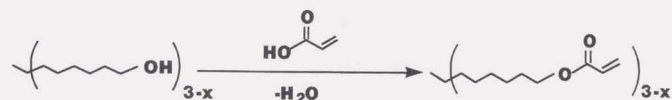
スキーム I

次に上記で得られたポリエーテルトリオール末端水酸基を、スキームIIのWilliamson反応によって縮合反応を行い、一部をメチル化した。ソジウムメチラートをアルコラート化試剤として用い、塩化メチルと反応させ、脱NaClによりメチル化反応を行った。反応は110°Cで行った。得られた末端メチル化物を脱塩精製した。



スキーム II

このようにして得られた一部末端メチル化物に残留する水酸基末端を、スキームIIIに従ってアクリル酸エステル化した。エステル化反応は第2章2.2.3の方法に従い、トルエン溶液中で還流下、過剰量のアクリル酸との脱水反応により行った。反応終了後、過剰のアクリル酸を塩基で中和し、脱塩精製を行い表題のPMPEAのトルエン溶液を得た。



スキーム III

精製終了後のPMPEAはモレキュラーシーブズ(4A)にて乾燥後、トルエンを除去して以後の実験に供した。乾燥後の操作は全てアルゴングローブボックス(露点 -80°C、酸素濃度 0.1ppm)中で行った。

3.2.2 固体電解質フィルムの調製

3.2.1で得られたPMPEAを乾燥したメチルエチルケトンに溶解し、この溶液に所定量の乾燥したリチウム塩を加え完全に溶解した後、PMPEAに対し500ppmのUV開始剤(DMPA、Chiba-Geigy製)を加え、溶解させた。この溶液をガラス板上に流延しUV(365nm, 7mW/cm²)光を10分間照射し架橋反応した。その後約100Paの減圧下に70°Cで24時間保持し、メチルエチルケトンを除去することにより固体電解質フィルムを得た。

3.2.3 伝導度および界面抵抗の測定

イオン伝導度の測定には、直径10mmに打ち抜いた厚さ220~250μmの固体電解質フィルムを、直径13mmの白金電極で挟んだ。その際フィルムに厚みの変化が生じないように、厚さ200μm、外径13mm、内径10mmのテフロンスペーサーを入れた。

界面抵抗の測定には、直径13mmに打ち抜いた固体電解質フィルムを同径の金属リチウム(本城金属(株)製、厚さ0.21mm)で挟んだ。

上記のようにして作成した電極付きのサンプルを、端子付きのテフロン製密封セル(第2章、図2-8)にセットした。Hewlett-Packard製インピーダンスアナライザー、4192Aを用いて複素交流インピーダンス法によりイオン伝導度およびリチウム金属との界面抵抗を測定した。各温度における測定はフィルムを恒温にするために所定温度にて少なくとも2時間保った後に行った。

3.2.4 熱分析

セイコー電子(株)製示差走査熱量計(DSC-220)を用いて固体電解質のガラス転移温度(Tg)を測定

した。昇温速度は10°C/minとした。

3.2.5 剪断弾性率 (G) の測定

図3-1に示したように、ダイヤル厚み計 (IDC、(株)ミットヨ製)の上部を改造して荷重をかけられるようにした。球形圧子を用い、フィルムに荷重をかけた。フィルムの厚みの変化がなくなるまでの時間荷重をかけた後、フィルムの厚みを読み取り、荷重前の厚みと荷重後の厚みから下記のTaylor-Kraghの式¹⁾に従って剪断弾性率 (G) を算出した。

$$G = (0.36Fg/R^2)[(D-h)/h]^{3/2} \quad (3.1)$$

ここに、Fは荷重、Rは圧子の半径、Dは荷重前のフィルムの厚み、hは荷重による沈み込み深さを示す。

3.2.6 サイクリックボルタンメトリー

参照電極は金属リチウム、作動電極にニッケル、カウンター電極に白金を用いた。ファンクションジェネレーター及びポテンショスタットはいずれも北斗電工製のHB-104およびHA-301を用いた。測定セルは密閉型テフロンセルを用いた。加温が必要な場合は恒温槽に入れ、所定温度にて少なくとも2時間保った後に測定に供した。

3.2.7 ゲル分率の測定

3.2.2で示した方法で調製した架橋体5gを精秤し、溶媒にトルエンを用い、ソックスレー抽出器にて8時間連続抽出を行った。抽出後溶媒トルエンを留去し不揮発分を秤量して下記式によりゲル分率を算出した。

$$\text{ゲル分率} = [(A-B) \times 100] / A \quad (3.2)$$

ここに、Aは抽出前の架橋体の重量、Bは抽出物の重量を表す。

3.3 結果と考察

3.3.1 PMPEAの合成と架橋に伴うゲル分率

スキームIで得られたポリエーテルトリオールは7940であった。このポリエーテルトリオールを原料とし、末端メチル化率を変えて合成した各PMPEAのメチル化率を表3-1に示した。メチル化率は¹³C-NMR法により求めた。また電解質塩を含まない状態でUV硬化させた後測定した、各々のゲル分率も表3-1に含めた。PMPEA-0は比較のために末端メチル化を行わないでアクリロイルエステル化したものである。

$$G = (0.36Fg/R^2)[(D-h)/h]^{3/2}$$

G: 剪断弾性率
F: 荷重
R: 圧子の半径
D: 荷重前のフィルムの厚み
g: 重力加速度
h: 荷重による沈み込み深さ

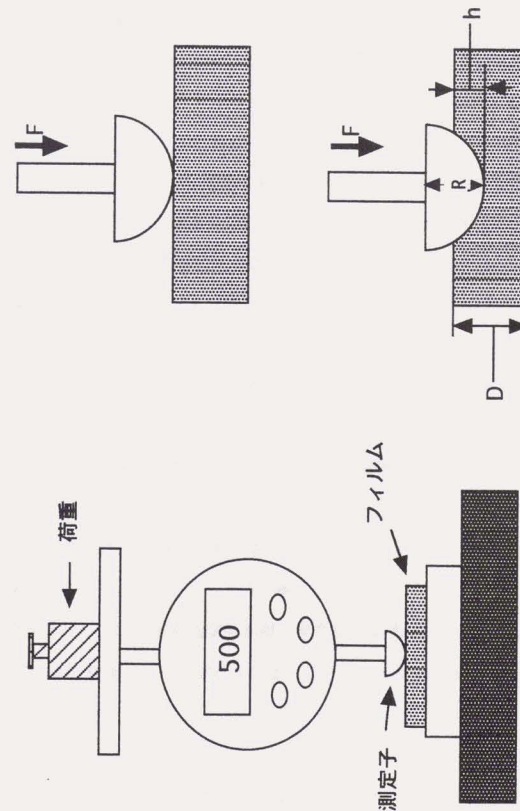


図3-1 剪断弾性率測定装置と測定原理

表3-1 合成したPMPEAのメチル化率およびその架橋体のゲル分率

Polymer abbreviation	Degree of methylation ^{a)}	Gel fraction in network polymers(%)
PMPEA-0	0	99.8
PMPEA-30	30	99.9
PMPEA-53	53	98.6
PMPEA-65	65	96.1

a) Determined from ¹³C-NMR

三官能性化合物のメチル化反応では、メチル化率が高くなるほど末端水酸基が完全にメチル化された化合物、即ち架橋反応に預かることのできない化合物の割合の増加が予測された。このものは液体であり、架橋された固体電解質中で可塑剤として働き、伝導度測定に影響を及ぼす。しかし、表3-1に示したようにメチル化率を65%まで高めた、PMPEA-65でもゲル分率は96.1%と高く、完全末端メチル化合物の可塑性による影響は極く少ないものと判断した。また末端を100%メチル化した化合物を別に合成し、末端のメチル基とアクリロイル基の比率がPMPEA-65と等しくなるようにPMPEA-0と混合した物を架橋させた場合、架橋後約1日で激しいブリードアウトが観察され、反応によって部分的にメチル化して架橋したものとは全く異なるものであることを確認した。

3.3.2 PMPEAの機械的強度およびガラス転移温度

図3-2にメチル化率の違いによる剪断弾性率の違いを示した。メチル化率が高くなるにつれて剪断弾性率が低下し材料が柔軟になっていく。これは、メチル化率の上昇とともに架橋可能なアクリロイル基が減少することにより系全体の架橋密度が低下することを示している。過塩素酸リチウム (LiClO₄) を添加した系の方がトリフルオロメタンスルホニルイミドリチウム (LiN(CF₃SO₂)₂, LiTFSI) を添加した系よりもやや高い剪断弾性率を示した。これは、後述するように添加する電解質塩の種類によって系のT_gに影響を受けることも関係している。また剪断弾性率の低下と共に粘着性が出現する。粘着性はメチル化率の上昇と共に増加し、このことは高分子鎖中に含まれる自由鎖の増加に起因しているものと解釈される。

図3-3にLiClO₄およびLiTFSIを加えて調製した固体電解質のメチル化率の違いによるT_gの変化を示す。どちらの電解質塩を使用した場合も、メチル化率の増加と共にT_gは低下した。LiTFSIを使用した場合、LiClO₄の場合と比較して全体にT_gが低いのは、過塩素酸アニオンと比べ、トリフルオロメタンスルホニルイミド (TFSI) アニオンの負電荷の非極在化の程度が大きいこと、またTFSIアニオンのS-N-S結合の柔軟性のためであると解釈されている²⁾。すなわち、高分子ホストと電解質塩の複合体形成時に起こる疑似的架橋などのイオンとの相互作用がTFSIアニオンでは緩和されるために、T_g上昇が抑制されているものである³⁾。

メチル化率の増加に伴いT_gが低下することは架橋密度との強い相関が考えられ、メチル化率の増加により、架橋密度が下がることによって分子鎖の束縛が少なくなり、高分子の分子運動が活発になったためであると解釈される。Le Nestらは架橋系固体電解質の架橋に伴うT_gの変化を測定し、Di Marzioの式⁹⁾ (第2章、(2.2)式) より誘導した下記式(3.3)に従ってプロットすることにより良好な直線関係が得られることを示した⁹⁾。

$$1/T_g = 1/T_{g_0} - Kc \quad (3.3)$$

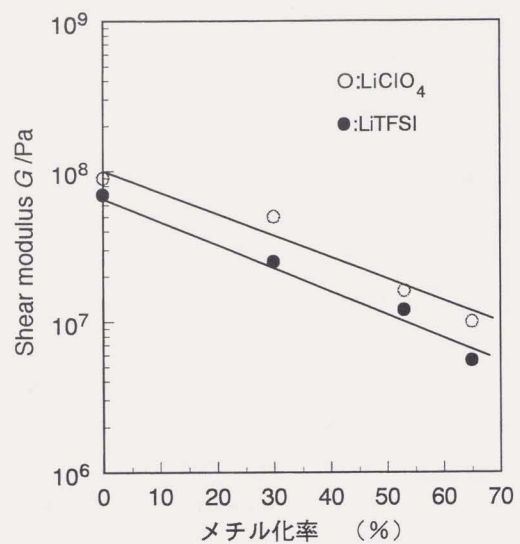


図3-2 PMPEA架橋体のメチル化率と架橋後の剪断弾性率 (G) との関係
[Li]/[O]=0.04

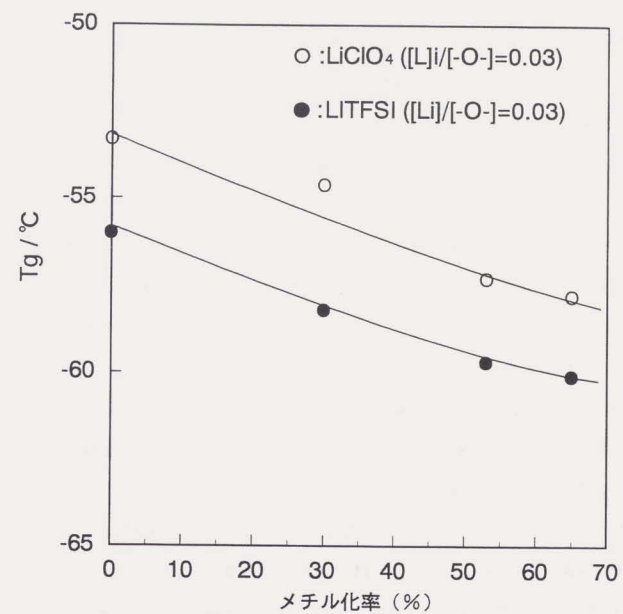


図3-3 PMPEA架橋体のメチル化率と架橋後のガラス転移温度 (T_g) との関係

式中、 Tg_0 は非架橋時の Tg 、 K は定数、 c は架橋密度を表す。

この式に従い、本研究で合成したメチル化率の異なる(すなわちアクリロイルエステル化率の異なる)PMPEAの架橋密度と Tg の関係を図3-4に示した。予測されたように Tg は架橋密度と非常に良好な直線関係にある。この直線関係から、 $K=3.71 \times 10^2$ 、 $Tg_0=211K$ の値が得られ、本章における固体電解質も、架橋密度と Tg の関係はDi Marzioの式に従うことが解かった。

3.3.3 イオン伝導度

PMPEAフィルムの伝導度を -20°C から 80°C までの範囲で測定した。図3-5に、二種の電解質塩を添加した場合の、固体電解質の各温度におけるイオン伝導度のメチル化率依存性を示した。図3-5(A)は LiClO_4 、(B)は LiTFSI を添加した場合をそれぞれ示す。どちらの固体電解質もメチル化率の上昇、即ち自由鎖の増加によってイオン伝導度が上昇することが明確に把握できる。さらにこの傾向は、図3-3に示したメチル化率と Tg との関係とも密接に関わっており、メチル化に伴い分子鎖が架橋から解放されることにより分子運動が活発化し、それがイオン伝導に寄与しているものであり、狙い通りの効果が発現したと解釈できる。図3-6に典型例を示したように、イオン伝導度の温度依存性からも高分子鎖の分子運動とイオン移動との協同性が示唆される。イオン伝導度のアレニウスプロットは先に述べた自由体積理論⁶⁾またはコンフィグレーションエントロピーモデル⁷⁾に従う結果となった。

同じメチル化率をもつマクロモノマー架橋体を高分子ホストとする固体電解質において、 LiTFSI を添加して調製した固体電解質は、 LiClO_4 を添加して調製した固体電解質と比較して、同じ温度においてそのイオン伝導度は2-3倍高い。同一高分子ホストを用いて、 LiTFSI を電解質塩とした場合と LiClO_4 を用いた場合とを比較すると、 LiTFSI を用いた場合のほうが Li^+ の輸率は低いにも関わらず、イオン伝導度は高いことが示されている⁸⁾。これは、TFSIアニオンの方が ClO_4 アニオンと比較して高分子ホストとの間の相互作用が弱められているために起こる現象であり、TFSIアニオンの方が移動度が高いためであると解釈されている。この解釈はおそらく本研究の系でも妥当なものであると考えられる。

図3-7に、 LiTFSI の添加量を変えて調製したPMPEA-65を高分子ホストとした固体電解質の各温度におけるイオン伝導度を示す。エーテル酸素あたり0.05の LiTFSI を添加して調製したPMPEA-65の 80°C における伝導度は、約 $1 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ の高い伝導度を示し、添加塩濃度を最適化することにより、これまで得られている架橋系固体電解質(リチウムイオン伝導体)の中でも比較的高い固体電解質が得られたことになる。

3.3.4 電荷移動抵抗

イオン伝導度に関する上記の結果のほかに、本研究の系の様に自由鎖を導入した固体電解質に見られる興味深い現象は、金属リチウム界面における電荷移動抵抗の変化である。図3-8にメチル化率の違いによる、固体電解質のリチウム界面における電荷移動抵抗(R_d)の変化を示した。(A)は LiClO_4 、(B)は LiTFSI を

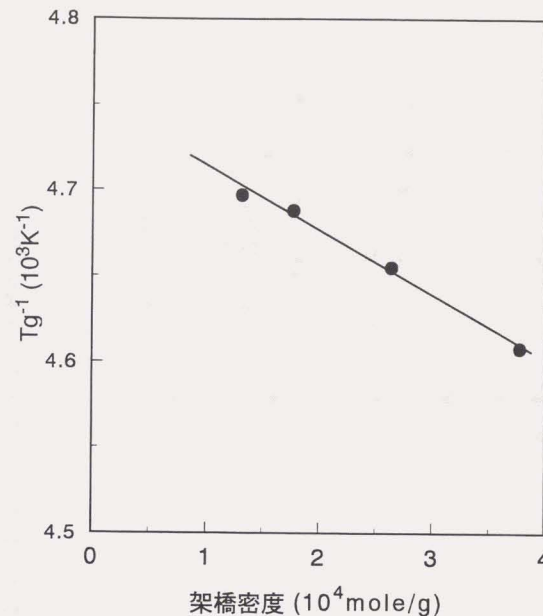


図3-4 分子量の異なるPMPEAの架橋体の架橋密度とガラス転移温度(Tg)の逆数の関係

$\text{LiTFSI}, [\text{Li}]/[-\text{O}-]=0.03$

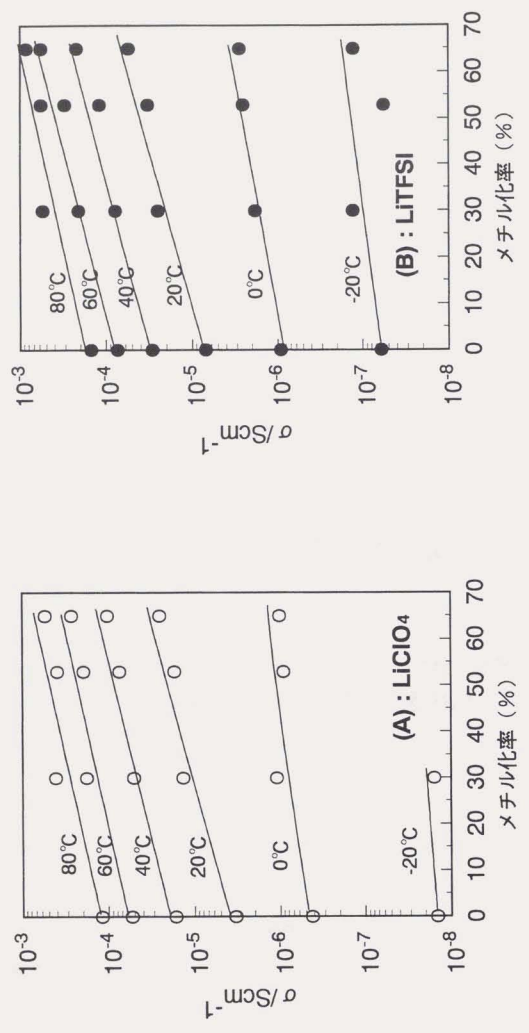


図3-5 各温度におけるイオン伝導度 (σ) のメチル化率依存性
 $[\text{Li}]/[\text{O}]=0.04$

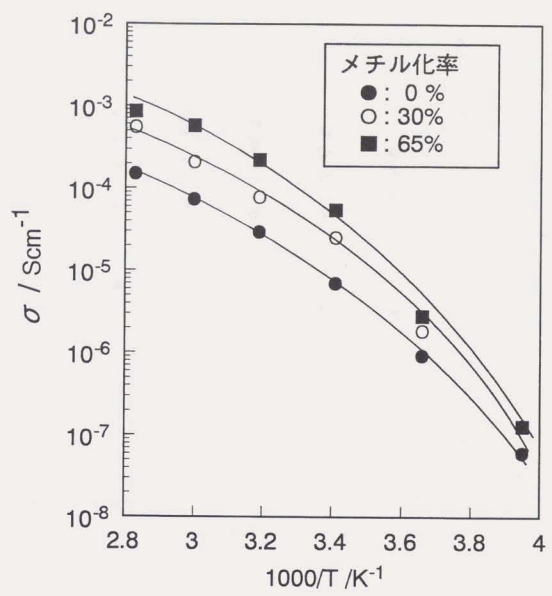


図3-6 イオン伝導度 (σ) のアレニウスプロット
 $\text{LITFSI}([\text{Li}]/[\text{O}]=0.04)$

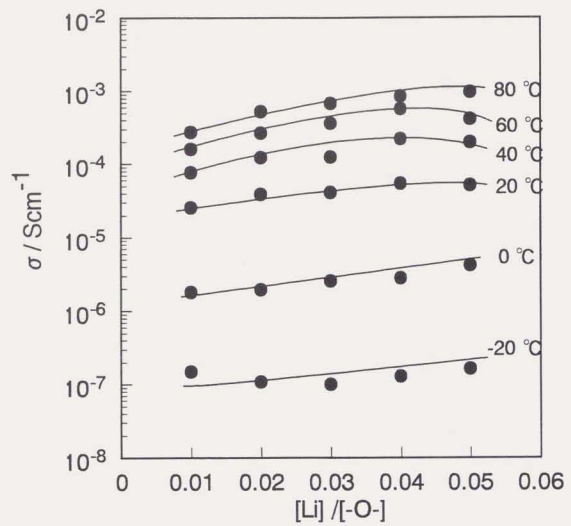


図3-7 PMPEA-65をホストとする固体電解質の
イオン伝導度 (σ) と電解質塩濃度との関係
電解質塩: LiTFSI

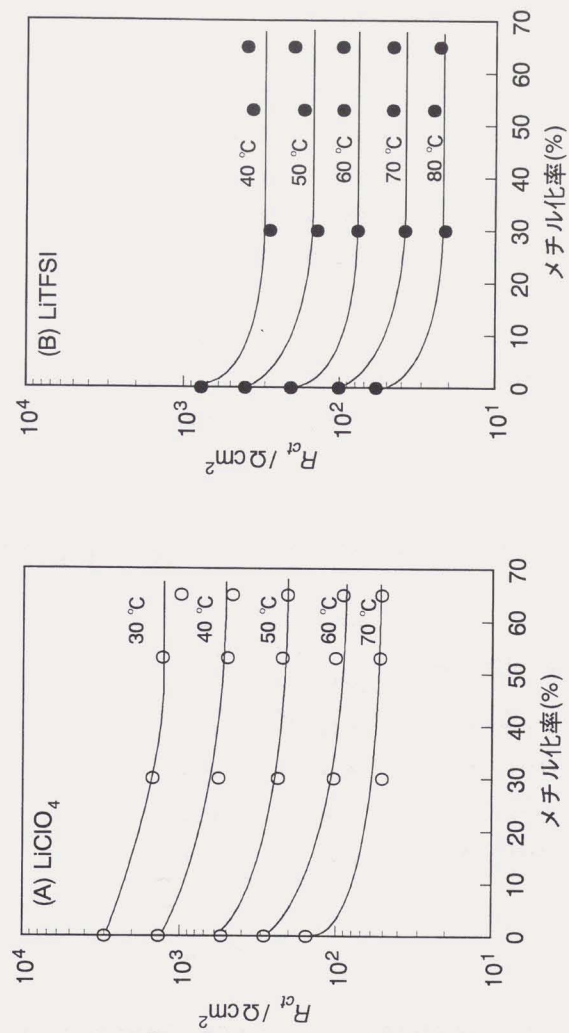


図3-8 界面電荷移動抵抗 (R_{ct}) に及ぼす高分子ホストのメチル化率の違い

[Li]/[-O-]=0.03

添加した場合をそれぞれ示す。両方の固体電解質共に、メチル化率の増加にともなって電荷移動抵抗は低下する傾向が見られた。PMPEA-65を高分子ホストとする固体電解質の電荷移動抵抗は、50°Cで約200 $\Omega \text{ cm}^2$ 、70°Cで約50 $\Omega \text{ cm}^2$ の値を示した。このことから、固体電解質中に導入した自由鎖は、バルクのイオン伝導度のみならず、電荷移動抵抗にも影響を及ぼすことが判明した。特に後者はセルの全インピーダンスに対して、イオン伝導度を要因とするバルク抵抗値と共に重要な要素である。図3-9に電荷移動抵抗のアレニウスプロットを示した。(A)はLiClO₄、(B)はLiTFSIを添加した場合をそれぞれ示す。電荷移動抵抗はアレニウス式に従う温度依存性を示し、その活性化エネルギーはメチル化率あるいは添加する電解質塩の種類を問わず、約0.68 eV (15 kcal/mol)の一定の値を示した。このことは、イオン伝導度に見られる非アレニウス型の温度依存性とは好対照をなし、電荷移動反応の活性化過程が関与していることを示すものと考えられる。また、自由鎖を導入することにより、電荷移動抵抗値が著しく変化するにも関わらず、活性化エネルギーが一定の値を示すことも特徴的である。界面のキャラクタリゼーションにおいて、電気二重層容量(Cdl)は重要な知見を与える。本研究では、界面過程における等価回路としてR_{ct}とCdlの並列回路を仮定し、複素インピーダンス解析より求めたCdlの値を表3-2に示した。表に示したとおり、Cdlはメチル化率の増加と共に増加し、LiTFSIを溶解した固体電解質の方がLiClO₄を溶解した固体電解質よりもやや高い値を示した。

表3-2 40°Cにおける固体電解質-リチウム界面の二重層容量(C_{dl})

Polymer abbreviation	[Li][⁻ O]=0.03	
	C _a / $\mu \text{ F cm}^{-1}$	
	LiClO ₄	LiTFSI
PMPEA-0	0.11	0.22
PMPEA-30	0.28	0.54
PMPEA-53	0.40	0.52
PMPEA-65	0.43	0.70

リチウム電極界面における電荷移動過程は複雑であり、これまで多くの議論がなされてきた。これまでに提案された界面過程のモデルは、Film-free界面(FLI)、固体電解質界面⁹⁾(SEI)および高分子電解質界面

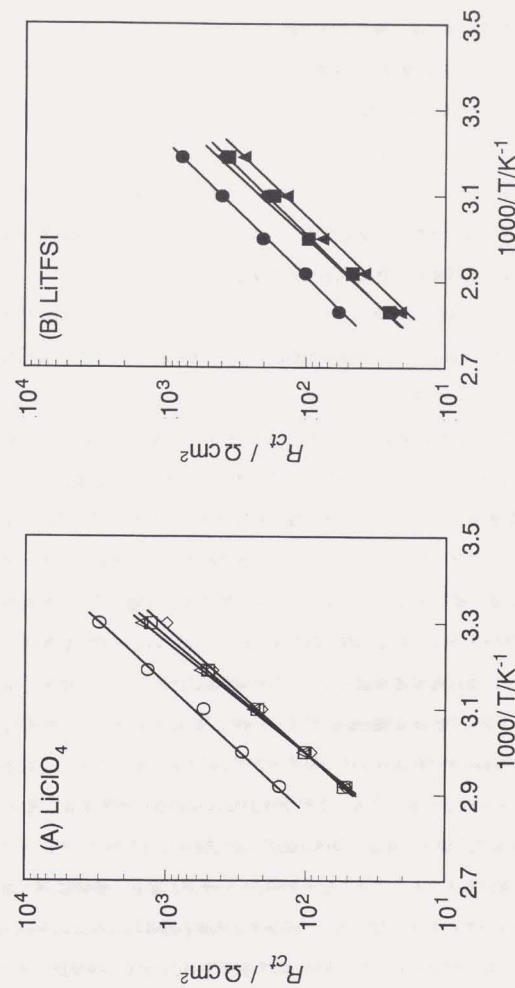


図3-9 LiClO₄およびLiTFSIを電解質塩として用いたメチル化率の異なる高分子ホストからなる固体電解質の界面電荷移動抵抗 (R_{ct}) のアレニウスプロット

高分子ホストのメチル化率: ○ 0%; □ 30%; ◇ 53%; ◆ 65%
[Li][⁻O]=0.03

(PEI)¹⁰⁾の三つのモデルである。FLIモデルでは、リチウム界面におけるフィルムの生成はないものと仮定し、電荷移動抵抗あるいは交換電流はリチウムの溶解および析出反応によるものであるとしている。SEIモデルではイオン伝導性のLi₂O, LiOH, Li₂CO₃, LiClあるいはLiFの様な無機電解質のパッシベーションフィルムを推察している。電荷移動反応の律速段階はSEI層中のイオン移動によるものである。PEIモデルではリチウム電極表面はポーラスな非伝導性高分子もしくは有機薄膜によって覆われているとしている。このモデルでは、PEI層自身および界面の多孔質層中の電解質の拡散により電荷移動反応が制限を受けている。

SequeiraらはFLIモデルを適用して、Li/PEO-LiCF₃SO₃ (PEOは高分子量のポリエチレンオキシド)における交換電流密度を微小分極法により測定した値を報告しており、界面において可逆的な挙動を示すことおよび交換電流密度は電極と固体電解質との密着圧力に依存することを見出ししている¹¹⁾。交換電流密度のアレニウスプロットから、高い密着圧力の条件下で、活性化エネルギーとして100~140°Cの領域で0.78 eV(18kcal/mol)、140~170°Cの領域で0.3 eV(7 kcal/mol)の値を得た。これらの値はリチウムの溶解/析出反応の活性化エネルギー(0.43 eV, 10 kcal/mol)との対応を見せている。彼らの測定では交換電流密度は100°Cで~1mA/cm²であり、これは電荷移動抵抗として30Ωcm²に相当する。ScrosatiらもLi/PEO-LiCF₃SO₃の界面の系における可逆的な挙動を報告している¹²⁾。しかしながら、彼らはリチウム-電解質間における溶解および析出が電位掃引速度に依存すること、および溶解の効率が掃引速度の低下によって落ちることなどから、界面におけるパッシベーション層の形成を指摘している。彼らはさらに、溶解/析出サイクルの増加に伴い、界面における二重層容量が低下することからリチウムと電解質との間の接触に問題があるとしている。FauteauxはLi/PEO-LiX (X: CF₃SO₃, ClO₄, AsF₆, I)の系において経時的な電荷移動抵抗の増加が見られることから、パッシベーション層の形成を指摘した¹³⁾。Rctの温度依存性から、活性化エネルギーの値は低電解質塩濃度で0.65eV、高い電解質塩濃度で~1.0 eVと見積られた。典型的な例としてPEO₂₀-LiCF₃SO₃におけるRctの値は60°Cで1300Ωcm²、105°Cで30Ωcm²であった。イオン伝導度の活性化エネルギーとRctの活性化エネルギーが近い値であること、および固体電解質中の不純物(主として水分)とリチウムとの間の電気化学的反応が終了した後もRctの値が上昇し続けたことから、SEIモデルのみならずPEIモデルも考慮に入れる必要があるとしている。またPEIはリチウムと高分子電解質との間の化学的あるいは電気化学的反応により生成すると示唆した。Lemerらはpoly[oxymethylene-co-oligo(oxyethylene)](PEM)-LiClO₄の電解質とリチウムとの界面について検討を行った¹⁴⁾。50°CにおいてPEM₂₅-LiClO₄は安定な界面を形成し、そのRctは900Ωcm²であり、Cdlは0.16μF/cm²であった。一方、UVで架橋したPEM-LiClO₄は安定な界面を形成せず、1週間後にRctは増加して1.7×10⁴Ωcm²となりCdlは減少して0.0084μF/cm²となった。架橋系固体電解質において反応性の末端基をメチル化またはシリル化すること

により界面を安定化することができるが、安定化したRctおよびCdlの値はそれぞれ2000Ωcm²および0.01μF/cm²であった。これに対し、PEO₁₅-LiClO₄の系は安定した界面を形成し、70°CにおけるRctおよびCdlの値は、それぞれ100Ωcm²および0.35μF/cm²であった。彼らはSEIモデルの観点に立ってこれを検討し、Rctの増加およびCdlの増加はSEI層の厚みが増加するためであるとした。SEI層がLi₂CO₃およびLiOHからなるとし、その誘電率を10として、架橋系のPEM-LiClO₄およびPEO-LiClO₄に対しSEI層の厚みをそれぞれ1300Åおよび100Åと見積った。

本研究の架橋系固体電解質についても界面電荷移動挙動に対して種々の解釈が可能である。第一目の可能性としては、リチウムと固体電解質との接触効果である。メチル化率の上昇(自由鎖の増加)に伴うTgおよびGの減少が固体電解質とリチウムとの密着性を向上させたすると、一定の活性化エネルギーを持ちながらRctが低下することやCdlが増加することは説明可能である。しかしながら、界面抵抗と同様に接触効果の影響を受けるバルク抵抗の測定値が7×10⁴Paの圧力条件下で、固体電解質の種類や測定用電極(PtまたはLi)の違いにも関わらず極めて再現性のよい結果を与えることから、本研究の系における界面の挙動に対し、密着性は主な要因ではないと考えられる。仮にSEIモデルを適用するとすれば、SEI層はメチル化率の増加にともなって減少するはずである。固体電解質中に残留する水分はSEIを形成する原因となる反応物であるが、本研究で用いたPMPEAの水分は全て30ppm以下であり、PMPEAの種類による差はない。固体電解質に含まれるLiClO₄またはLiTFSIとリチウムとの反応によりSEIが形成されると仮定すると、Rctの活性化エネルギーが固体電解質の種類に関わらず一定であることや、メチル化率の増加に伴う電荷移動抵抗の低下などを説明することは困難である。

本研究の系では、PEIおよび/またはFLIモデルの適用が妥当ではないかと考えられる。メチル化率の増加は自由鎖の増加とともに、固体電解質中のエステル基の減少をもたらす。エステル基がリチウムと反応して非伝導性のフィルムを生じ、部分的にリチウム電極表面を覆うとすれば本研究における界面の挙動が説明可能である。一方可塑剤の添加により、界面における電荷移動抵抗を大きく低減できることが知られており、FLIモデルを適用した場合、固体電解質中への自由鎖の導入により、自由鎖が内部可塑剤として働くことによりLi⁺の溶媒和および電気二重層の形成に影響を及ぼし、これらの変化が界面におけるリチウムの溶解/析出反応に対し、直接的な影響を及ぼすと考えられる。固体電解質中の自由鎖が可塑剤として機能していることは、自由鎖の増加に伴うTgやGの低下、およびイオン伝導度の上昇などからも示唆される。さらに、自由鎖が界面における電荷移動を直接的に変化させている可能性も否定できない。Rctの値は60°Cで100Ωcm²、70°Cで50Ωcm²であり、これまで報告されている値と比較して非常に低い。また、Cdlの値も40°Cで0.4μF/cm²以上であり非常に高い値である。Rctの温度依存性から見積った活性化エネルギーは0.68 eVであり、リチウムの溶解/析出反応における活性化エネルギーである0.43 eVと比較すると

やや高い値である。この差は、 Li^+ の溶媒和されている環境の違いから来るものと考えられる。

3.3.5 電気化学的安定性

図3-10にLiTFSIを溶解して作成したPMPEA-30の80°Cにおけるサイクリックボルタンモグラムを示した。酸化側ではリチウムに対し、4.5V付近まで安定であり比較的広い電位窓をもつ。電位窓については、電解質塩の選択など、なお詳細な検討が必要と思われるが、最近の高電圧ナリチウムイオン電池系にも適用可能ではないかと考えられる。

3.4 結言

以上述べてきたように、三官能性ポリエーテル末端の一部を自由鎖として、残りの末端を架橋することにより比較的高温においても流動することのない新規架橋系固体電解質を得た。この固体電解質は80°Cで $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の高い伝導度を示し、分子鎖内部での可塑化がイオン伝導度向上に有効なことを立証した。さらにメチル化に伴い、界面抵抗が著しく低下することを見出した。従ってバルクインピーダンスのみならずトータルインピーダンスも大幅に低下することができた。自由鎖の導入が界面抵抗低下に与える原因について、従来から知られているモデルをもとに考察を行ない、FLIモデルおよび/またはPEIモデルに基づいて本研究の系が説明可能であることを示した。

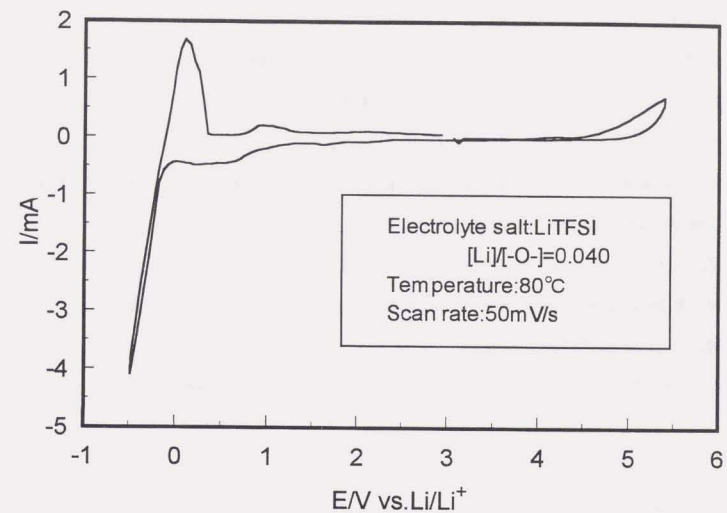


図 3-10 PMPEA-30 を用いて調製したドライ系固体電解質のサイクリックボルタモグラム

3.5 参考文献

- 1) D.J. Taylor, A.M. Kragh, *J. Phys.*, **D3**, 29(1970).
- 2) A. Vallee, S. Besner, J. Prud'homme, *Electrochimica Acta*, **37**, 9,1579(1992).
- 3) M. Watanabe and A. Nishimoto, *Solid State Ionics*, **79**, 306 (1995).
- 4) E.A. DiMarzio, *J. Res. Nat. Bur. Stds.*, **68A**, 611 (1964).
- 5) J-F. Le Nest, A. Gandini and H. Cheradame, *Brit. Polym. J.*, **20**, 253(1988).
- 6) M.H. Cohen and D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164 (1959).
- 7) G. Adam and J.H. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, **43**, 139 (1965).
- 8) E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2047 (1979).
- 9) M. Garreau, J. Thevenin, and B. Milandou, in *Lithium Batteries*, A.N. Dey, Editor, **PV 84-1**, p. 28, The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennington, NJ (1984).
- 10) C.A.C. Sequeira and A. Hooper, *Solid State Ionics*, **9&10**, 1131 (1983).
- 11) F. Bonino, B. Scrosati, A. Selvaggi, J. Evans, and C.A. Vincent, *J. Power Sources*, **18**, 75 (1986).
- 12) D. Fauteux, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2231, (1988).
- 13) S.E. Sloop and M.M. Lerner, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1292 (1996).

第4章 ゲル系固体電解質のスクリーニング

4.1 緒言

ゲル系固体電解質の高分子ホストとして、主に熱可塑性高分子と架橋系高分子およびそれらの組み合わせとに分類されることは前記した。これらの候補のうち、どの系を選択するかは重要な課題である。

先に述べたように、力学的強度の観点からは架橋系高分子ホストが望ましいと考えられるが、ゲル系固体電解質用に特に設計された高分子ホストはこれまで提案されておらず、未踏の分野であったことから、架橋系高分子に注目して検討することとした。

本章では、高分子の骨格構造として、種々の電解液と相溶性の高いアルキレンオキシド重合体を選択した。その分子末端をアクリロイル化してマクロモノマーとし、この架橋体をゲル系固体電解質用高分子ホストとすることにし、その最適化を目指すこととした。

構造体としては、ネットワーク構造を作りやすい、三官能性のアルキレンオキシド重合体を中心として合成を行ない、リジッドなフレームワーク形成¹⁾を目指した。架橋は電位安定性に優れていると考えられるアクリレート架橋とした。

アルキレンオキシド重合体の構成モノマーとしては、比較的反応性が高く、また価格的にも安価で且つ入手しやすいエチレンオキシド(EO)及びプロピレンオキシド(PO)を使用し、共重合体の分子量、EO/PO比などを種々変えて最適構造のスクリーニングを行なった。

スクリーニングに際しては、ゲル系固体電解質とするための電解液として、プロピレンカーボネート(PC)の1M LiClO₄溶液(以下、PC/LiClO₄と略記する)を使用した。ゲル系固体電解質作成に際して、架橋方法としては装置が簡便で安価なUV架橋とした。イオン伝導度、引っ張り強度、伸び、膨潤度および電位安定性などをスクリーニングのための試験項目とした。

4.2 実験

4.2.1 アルキレンオキシド重合体の合成

エチレンオキシド(EO, 三菱化学製)及びプロピレンオキシド(PO, 昭和電工製)は特に精製せず入手したままの形で用いた。これらのモノマーは室温で気体(EO bp 10.7 °C)であるか又は沸点が低いために、耐圧オートクレーブ(第2章、図2.4)を使用して重合反応を行なった。三官能性重合体合成のための出発物質としてはグリセリンを用い、二官能性重合体合成のための出発物質としてはエチレングリコールを用いた。出発物質に水酸化カリウムを加えて、脱水することにより出発物質の末端水酸基の一部をアルコラート化した。次いでオートクレーブに接続した、耐圧性のモノマー容器にEO及びPOを所定比率で仕込み、この耐圧モノマー容器から逐次オートクレーブにモノマーを導入し、110~120°Cで重合反応を行なっ

た。所定量のモノマーを導入した後、なお加熱攪拌を行ない、反応容器の圧力低下から重合反応の終了を確認した。重合終了後、触媒の中和、脱塩を行なって末端に水酸基を有するアルキレンオキシド重合体を得た。

4.2.2 アルキレンオキシド重合体アクリル酸エステル合成

4.2.1のようにして得た末端に水酸基を有するアルキレンオキシド重合体の末端水酸基に対して第2章、2.2.3に示したと同様の方法で、過剰量のアクリル酸を加え、パラトルエンスルホン酸を触媒としてトルエン溶液中で還流脱水することにより、アクリル酸エステル化を行なった。エステル化反応後、過剰のアクリル酸及び触媒のパラトルエンスルホン酸を水酸化ナトリウムで中和し、水洗することにより末端水酸基をアクリル酸エステル化した、三官能性アクリレートマクロモノマーあるいは二官能性アクリレートマクロモノマーのトルエン溶液を得た。

4.2.3 アクリレートマクロモノマーの脱水

4.2.2で得られたアクリレートマクロモノマーのトルエン溶液にモレキュラーシーブス4Aを添加して6時間振盪した後、モレキュラーシーブスの微粉を加圧ろ過にて除去し、ロータリーエバポレータを用いてトルエンを留去してアクリレートマクロモノマーを脱水した。

4.2.4 固体電解質の作成

光重合開始剤としては、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (DMPA, Chiba-Geigy製) を用いた。

4.2.3で得られたアクリレートマクロモノマーに、図4-1に示すようなスキームで、PC/LiClO₄を所定量加え、溶解させた後に、光重合開始剤(DMPA)を加えて均一に溶解させた。また場合によってはこれらの系を単純にするために、PCを添加せず、アクリレートマクロモノマーとLiClO₄のみからなるドライ系固体電解質の調製も行なった。

この溶液を厚さ500 μmのテフロンスペーサーを挟んだガラスプレート間に注入後、UV光を照射した後、ガラスプレートを取り去ってゲル系固体電解質を得た。

尚これらの操作は、後の評価の必要に応じて、すべて脱水された材料(水分20ppm以下)を用いて調製した。低水分ゲル系固体電解質の作成はアルゴングローブボックス(露点-80~-90℃、酸素濃度1ppm以下)中で行なった。

4.2.5 3極式白金微小電極の作成方法^{2,3)}

作用極として直径10 μmの白金線をガラスキャピラリー中に酸素バーナーで熱して封入し、このガラスキャピラリー中に銀ペースト(ドータイト, 藤倉化成)を注入した。銅線をこのキャピラリー中に差し、銀ペーストを介して白金線と接続した。対極には直径0.4mmの白金線を用い銅線に溶接した。参照極は直径0.4mmの銅線と銀線をハンダ付けし、作用極、対極共にエポキシで封入した(図4-2)。この先端部分

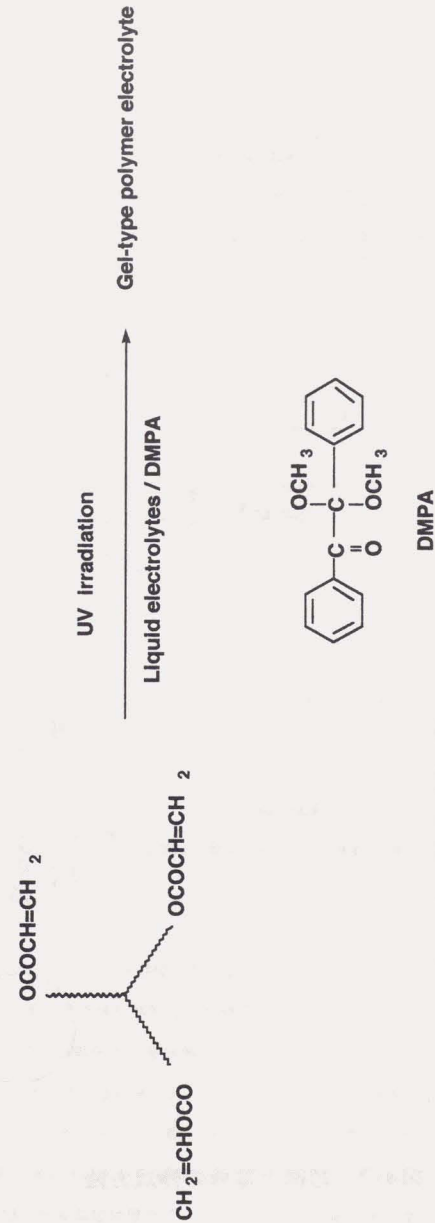


図4-1 ゲル状固体電解質の調製スキーム

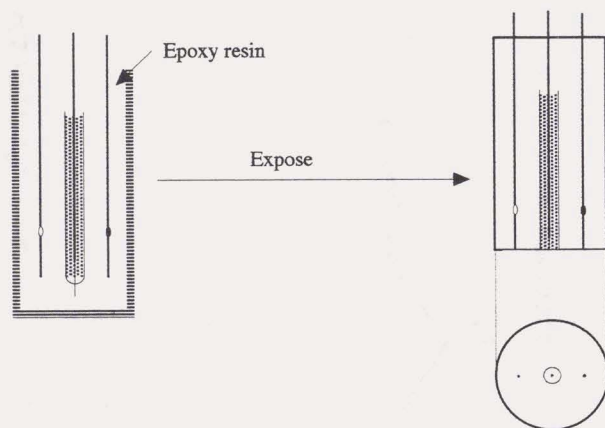
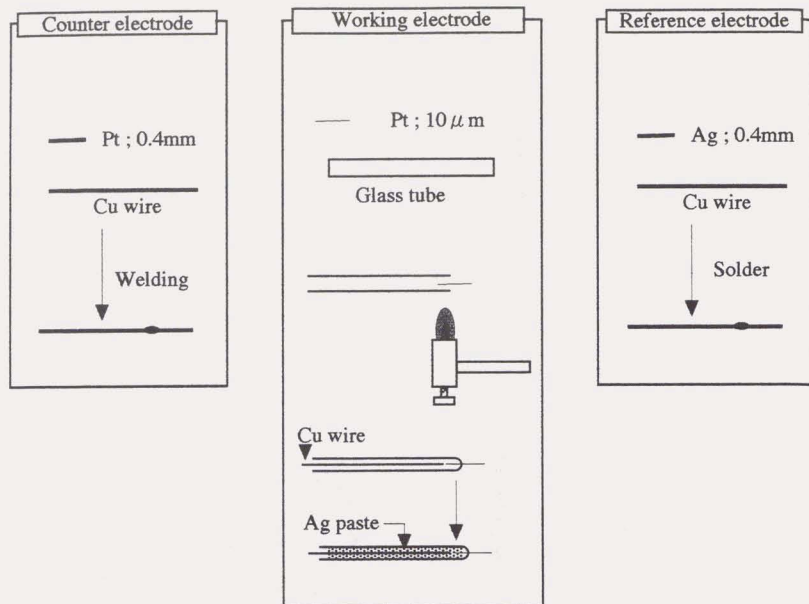


図4-2 超微小電極の作成方法

を紙やすりとダイヤモンドペースト及びアルミナで研磨することにより電極を露出させて、3極式の超微小電極を作成した(図4-3)。

4.2.6 引張り強度、及び伸び率の測定及び折り曲げ試験

4.2.4で作成したゲル系固体電解質を幅1cm、長さ15cmに打ち抜き、島津製作所オートグラフ(AG-A形)を用いて、室温にて、10mm/secの等速で引張り、破断に至る荷重と伸びを測定した。また、このゲル系固体電解質を幅5mm、長さ20mmに打ち抜き、長さ方向に180度折り曲げて割れを生じるかどうかの試験を行った。

4.2.7 剪断弾性率の測定

第3章、3.2.5の方法と全く同じ方法で測定しTaylor-Kraghの式⁴⁾に従って剪断弾性率を算出した。

4.2.8 イオン伝導度測定

4.2.4で示した方法にて、特に水分混入を避けて調製した厚さ500 μmのゲル系固体電解質フィルムをアルゴングローブボックス内で直径13mmに打ち抜き、同じ直径の金属リチウム(本城金属(株)製、厚さ210 μm)で挟み、第2章、図2-8に示した密閉型のインピーダンス測定用セルに封入し、第2章、2.2.5に示した方法でイオン伝導度を測定した。

4.2.9 膨潤度の測定

4.2.3で得られたアクリレートマクロモノマーに光重合開始剤(DMPA)を加えUV光にて架橋して厚さ1mmの高分子フィルムを得た。このものを約7mm×7mmに切断し、PC/LiClO₄溶液に浸し密封した。経時的にこれを取り出し、表面の液を軽く拭き取って重量を測定した。重量増加が飽和した時点でアクリレートマクロモノマー架橋体の重量膨潤度とした。膨潤度は下記式にて計算した。

$$\text{膨潤度} = \frac{\text{飽和時重量 (g)}}{\text{浸漬前重量 (g)}}$$

4.2.10 電位窓の測定

アクリレートマクロモノマー架橋体の基礎的性質を把握するためにPCを添加しないで、電解質塩のみを添加してドライ系高分子固体電解質とした場合には、4.2.5のようにして作成した直径10 μmの白金作用極を有する3極式の超微小電極上に架橋前の電解質塩のアクリレートマクロモノマー溶液を塗布し、図4-4に示した密閉式のガラス容器にセットし、容器の底辺部分からUV光を照射した後、温度を60°Cに保って、固体サイクリックボルタンメトリー測定をすることにより電位窓を測定した。

ゲル系固体電解質の場合はイオン伝導度測定に用いたセル(第2章、図2-8)を用い、ステンレス(SUS 304)と金属リチウム間にゲル系固体電解質フィルムを挟んで電位窓の測定を行なった。従ってこの場合、

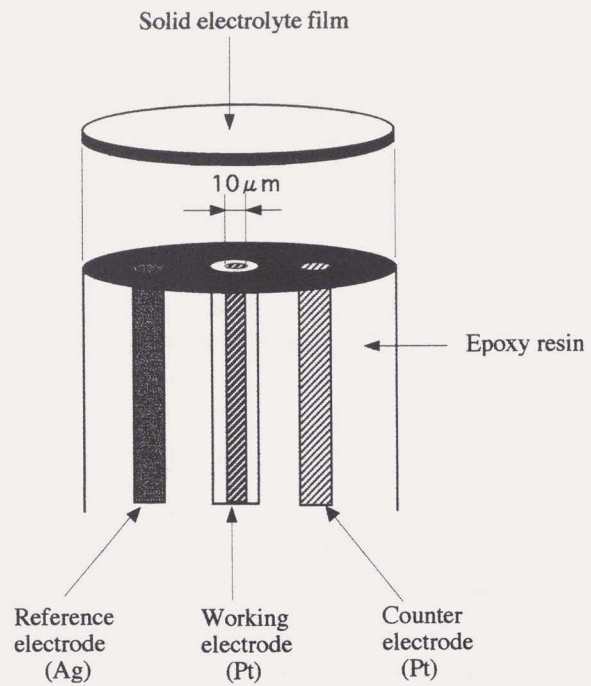


図4-3 三極式超微小電極セルの構造

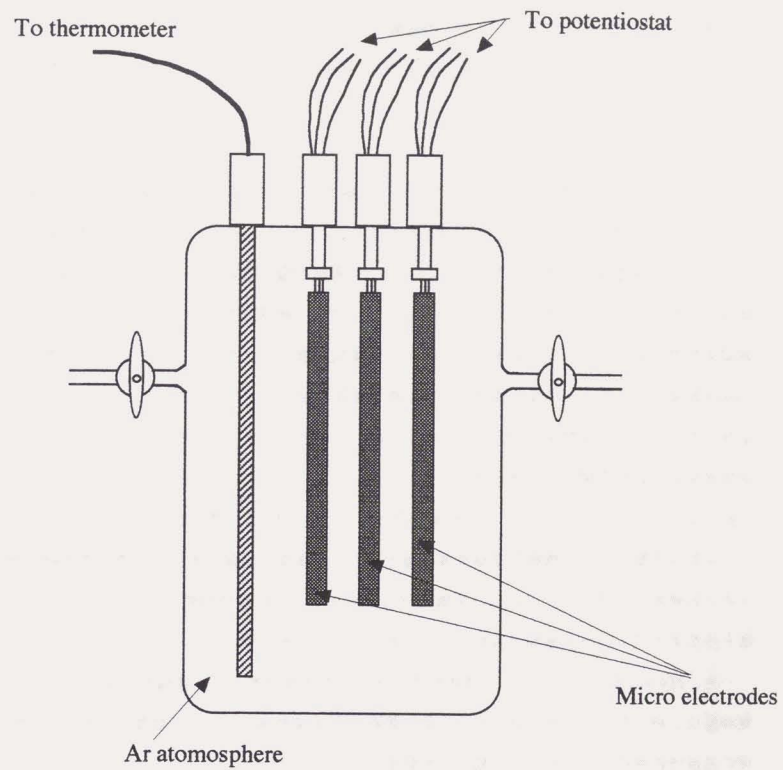


図4-4 固体電解質のサイクリックボルタンメトリー用密閉式ガラスセルの構造

参照電極とカウンター極がリチウム、作用極がSUSとなる。ファンクションジェネレーター及びポテンショスタットはいずれも北斗電工製のHB-104及びHA-301を測定に用いた。

4.3 結果と考察

4.3.1 アクリレートマクロモノマーの合成

4.2.1及び4.2.2に従って、種々の分子量及びEO/PO比からなるアクリレートマクロモノマーを合成した。これらを表4-1にまとめた。

4.3.2 イオン伝導度

表4-1に示した各化合物1gに対して、PC/LiClO₄溶液を3g加え、光重合開始剤2mgを加えて均一に混合した後、出力7mW/cm²、365nmに中心波長を有するUVランプを用い、UV光を15分間照射して架橋を行ない、ゲル系固体電解質を得た。このもののイオン伝導度の温度依存性を4.2.8の方法で測定した。また、比較のために、三官能性アクリレートマクロモノマーの三種類 (T-8280, T-5580およびT-3080) について電解液を使用せずLiClO₄のみを溶解してドライ系固体電解質としたもののイオン伝導度を測定した。ドライ系固体電解質のイオン伝導度の温度依存性の測定結果を図4-5に、二官能性のアクリレートマクロモノマーを用いたゲル系固体電解質の結果を図4-6に、また三官能性アクリレートマクロモノマーを用いたゲル系固体電解質の結果を図4-7にそれぞれ示した。

図4-5に示したように、ドライ系固体電解質のイオン伝導度は、用いた三官能性アクリレートマクロモノマーの分子量、即ち架橋後の架橋点間距離とイオン伝導度に相関があり、架橋点間距離の増大によってイオン伝導度が上昇する。これは、架橋に伴う高分子ホストの自由体積の違いを示しており⁹⁾、イオン伝導と高分子ホストの分子運動が共同して行われていることを示す。

一方、図4-6に示したように、二官能性アクリレートマクロモノマー架橋体をホストとしたゲル系固体電解質は、用いたマクロモノマーの分子量に依存せずほぼ同等のイオン伝導度を示した。またイオン伝導度の温度依存性についてもすべて類似の挙動を示した。

また、図4-7に示した様に、三官能性アクリレートマクロモノマー架橋体をホストとして用いたゲル系固体電解質についても、二官能性マクロモノマーを用いた場合と同様に、用いたアクリレートマクロモノマーの分子量に依存しない結果を示した。図4-6および図4-7からわかるように、ゲル系固体電解質に関してはイオン伝導度が、高分子ホストの分子量によらずほぼ同一の値を与えることから、ゲル系固体電解質のイオン伝導においては、含浸している低分子量の液体（この場合はPC）が、イオン伝導相として大きな役割を果たしていると考えられる。

図4-8に、三官能性アクリレートマクロモノマー架橋体を高分子ホストとして用いた場合の20°Cにおけ

表4-1 合成したアクリレートマクロモノマーのキャラクター化

Macromonomer abbreviation	Functionality	EO/PO ratio ^{a)}	M _n ^{b)}
T-3080	3	80/20	3000
T-5580	3	80/20	5500
T-6580	3	80/20	6500
T-7480	3	80/20	7400
T-8280	3	80/20	8200
T-9380	3	80/20	9300
T-10080	3	80/20	10000
T-11680	3	80/20	11600
T-8060	3	60/40	8000
T-7640	3	40/60	7600
D-1080	2	80/20	1000
D-2080	2	80/20	2000
D-3480	2	80/20	3400

a) weight ratio b) Determined from terminal -OH value

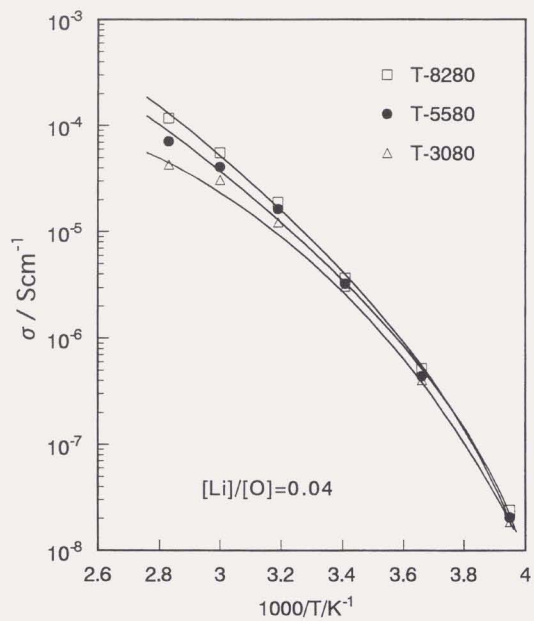


図4-5 ドライ系固体電解質の伝導度 (σ) の温度依存性
電解質塩としてLiClO₄を用いた。

照射強度 7mW/cm², DMPA 1000ppmの条件で15分UV照射を行ない架橋した。

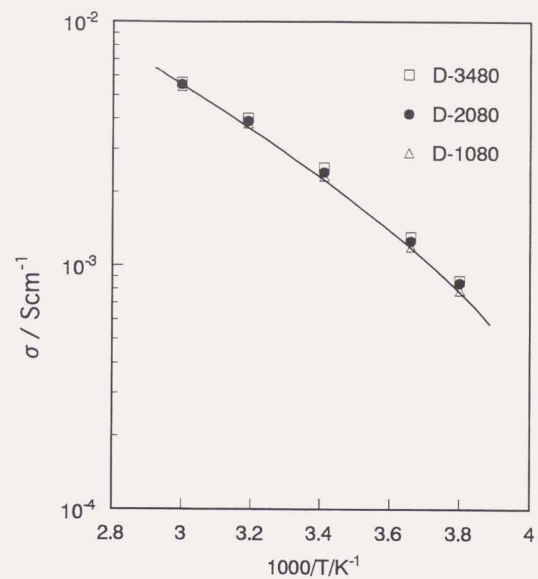


図4-6 二官能性アクリレートマクロモノマー架橋体を
高分子ホストとしたゲル系固体電解質の
伝導度 (σ) の温度依存性

電解質液 : 1M LiClO₄/PC
電解液含有率: 75% by wt.
照射強度 : 7mW/cm²
DMPA : 1000ppm
UV照射時間 : 15min

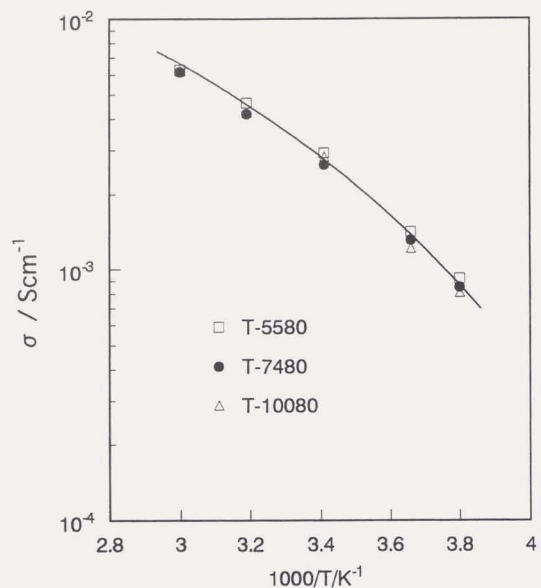


図4-7 三官能性アクリレートマクロモノマー架橋体を高分子ホストとしたゲル系固体電解質の伝導度(σ)の温度依存性

電解質液 : 1M LiClO₄/PC
 電解液含有率: 75% by wt.
 照射強度 : 7mW/cm²
 DMPA : 1000ppm
 UV照射時間 : 15min

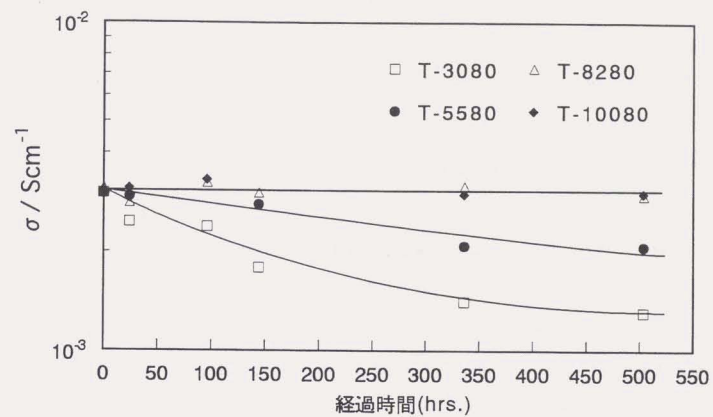


図4-8 三官能性アクリレートマクロモノマー架橋体を高分子ホストとしたゲル系固体電解質の伝導度(σ)の経時変化

電解質液 : 1M LiClO₄/PC
 電解液含有率: 75% by wt.
 照射強度 : 7mW/cm²
 DMPA : 1000ppm
 UV照射時間 : 15min

るイオン伝導度の経時変化を示した。先に述べたように、初期のイオン伝導度は高分子ホストの分子量に依存せずほぼ同じ値を示したが、時間の経過とともに比較的低分子量のもの程イオン伝導度が低下していくことがわかった。特に分子量3000のT-3080において伝導度の低下が著しい。分子量5000以上では伝導度の低下はごくわずかであり、分子量8000以上では全測定期間にわたって安定したイオン伝導度を示した。

これらの現象から、用いたアクリレートマクロモノマーの分子量すなわち架橋後の網目間距離と溶媒の保持能力との間の密接な関係が示唆された。

4.3.3 力学的強度

力学的強度測定に供したゲル系固体電解質は、4.3.2で試験したものと組成、架橋方法共全く同様にして調製した。

図4-9には、本研究で検討したゲル系固体電解質の典型的なStress-Strain曲線を示した。この曲線は硬い延性高分子に典型的なものであり、本研究で用いたゲル系固体電解質は中でも均一な伸びを示し、降伏点をもたない材料であると言える。

表4-2に引張り強度、伸び及び折り曲げ試験の結果を示した。また従来提案されている低分子アクリレートモノマーを用いて行なった結果も表4-2に含めてある。これら低分子量アクリレートモノマー及びT-3080の架橋体を高分子ホストとして用いたゲル系固体電解質は非常に脆弱であり、引張り強度試験用のテストピースを作成することができなかった。

三官能性のアクリレートマクロモノマー架橋体を高分子ホストとした系のうち、EO/PO比を80/20に固定した場合（T-5580-T11680）の引張り強度とアクリレートマクロモノマーの分子量との関係を図4-10に示した。引張強度はアクリレートマクロモノマーの分子量7000-9000の間で極大値を示した。このような網目状高分子では、架橋点間距離と強度の関係にはある極大値が存在することは古くから知られている⁹⁾。

また、同様に三官能性のアクリレートマクロモノマー架橋体を高分子ホストとした系のうち、EO/PO比を80/20に固定した場合（T-5580-T11680）について、4.2.7に示した測定方法で、剪断弾性率の測定を行なったところ、図4-11に示すように、引張り強度と同様に分子量の範囲6000-8000で極大値を示した。

一方、図4-12に示したように、これらのシリーズの伸び率はアクリレートマクロモノマーの分子量の増大すなわち架橋点間距離の増大に比例して大きくなった。この直線を分子量3000（T-3080）まで外挿すると、伸び率は約20%となる。このことから分子量3000程度の三官能性アクリレートマクロモノマー架橋体では架橋点の集中が起こり過ぎ、脆弱な材料となってしまうことが判る。また、折り曲げ試験においても伸びが小さいために外周部の応力を吸収しきれず割れが生じると考えられる。

二官能性アクリレートマクロモノマー（D-1080, D-2080, D-3480）の架橋体をホストとして用いて作成したゲル系電解質では、図4-13に示すように、本研究の範囲では、アクリレートマクロモノマーの分子量

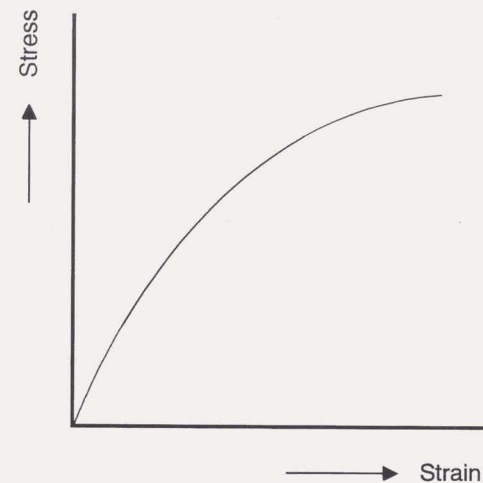


図4-9 ゲル系固体電解質の典型的なStress-Strain曲線

表4-2 ゲル系固体電解質の力学的キャラクターゼーション

Macromonomer abbreviation	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	180° Break
T-3080	N.A.	N.A.	Break
T-5580	0.297	52	No break
T-6580	0.363	70	No break
T-7480	0.358	95	No break
T-8280	0.402	110	No break
T-9380	0.333	98	No break
T-10080	0.255	122	No break
T-11680	0.216	140	No break
T-8060	0.323	75	No break
T-7640	0.288	60	No break
D-1080	0.400	41	Break
D-2080	0.355	45	No break
D-3480	0.343	55	No break
TEGDA ^{a)}	N.A.	N.A.	Break
TMP/TEGDA ^{b)}	N.A.	N.A.	Break
PEGDA ^{c)}	N.A.	N.A.	Break

a) Tetraethylene glycol diacrylate b) Trimethylolpropane triacrylate+Tetraethylene glycol diacrylate (1/1 by weight)

c) Polyethylene glycol diacrylate (Mn=400)

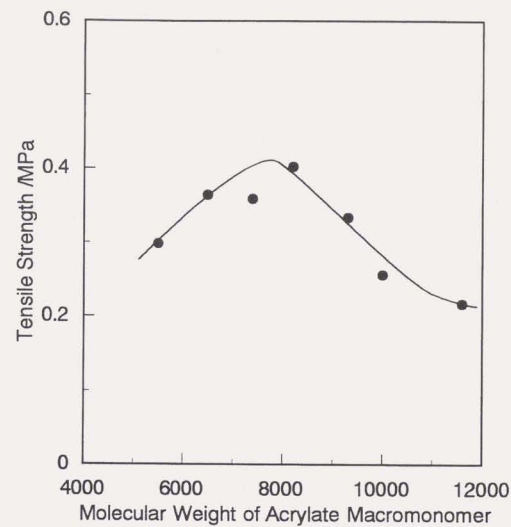


図4-10 三官能性アクリレートマクロモノマー(EO/PO=80/20) 架橋体を高分子ホストとしたゲル系固体電解質の 引張強度とマクロモノマー分子量の関係

UV照射強度 : 7mW/cm²
 UV照射時間 : 15min
 電解液 : 1M LiClO₄/PC
 電解液含有率: 75% by wt.
 DMPA : 1000ppm

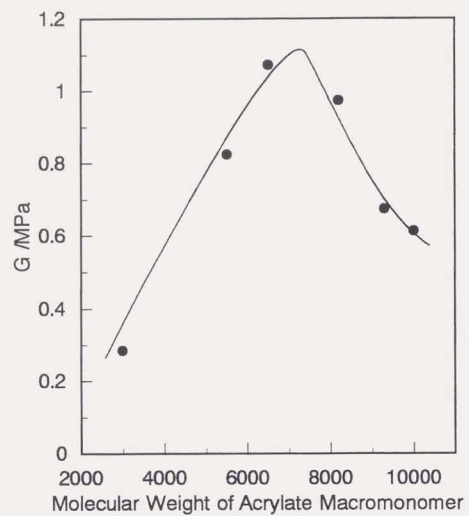


図4-11 三官能性アクリレートマクロモノマー(EO/PO=80/20)
架橋体を高分子ホストとしたゲル系固体電解質の
剪断弾性率(G)とマクロモノマー分子量の関係

UV照射強度 : 7mW/cm²
 UV照射時間 : 15min
 電解液 : 1M LiClO₄/PC
 電解液含有率: 75% by wt.
 DMPA : 1000ppm

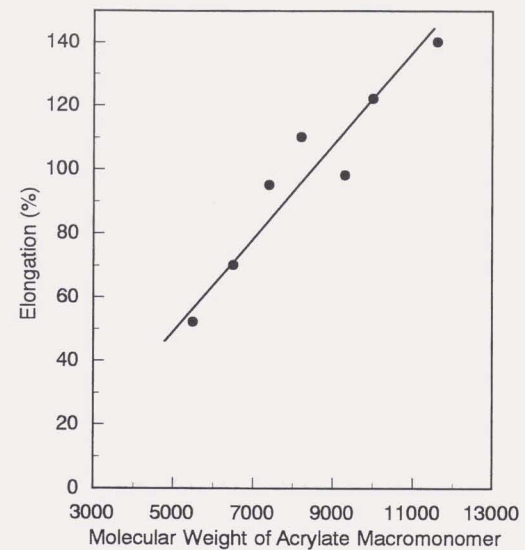


図4-12 三官能性アクリレートマクロモノマー(EO/PO=80/20)
架橋体を高分子ホストとしたゲル系固体電解質の
伸び率とマクロモノマー分子量の関係

UV照射強度 : 7mW/cm²
 UV照射時間 : 15min
 電解液 : 1M LiClO₄/PC
 電解液含有率: 75% by wt.
 DMPA : 1000ppm

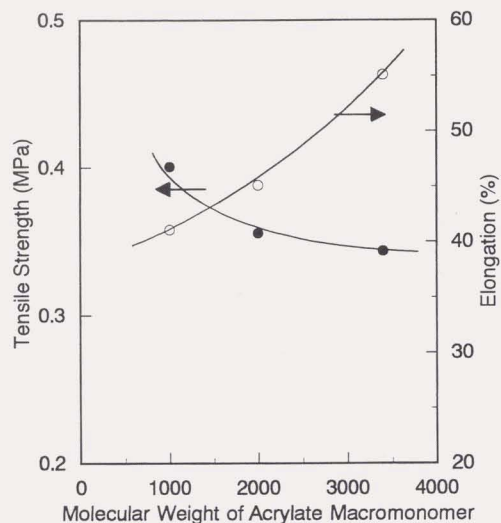


図21 二官能性アクリレートマクロモノマー(EO/PO=80/20)架橋体を高分子ホストとしたゲル系固体電解質の引張強度および伸び率とマクロモノマー分子量の関係

UV照射強度 : 7mW/cm²
 UV照射時間 : 15min
 電解液 : 1M LiClO₄/PC
 電解液含有率: 75% by wt.
 DMPA : 1000ppm

が小さいもの程引張り強度が高く、三官能性アクリレートマクロモノマーを使用した場合の引張り強度の極大値に近い値を示したが、伸び率が40-55%と小さいために折り曲げ試験において割れを生じるなど脆弱な点が見られた。

二官能性アクリレートマクロモノマーと三官能性アクリレートマクロモノマーを組合せることにより異種セグメントによる強度増大の可能性についても検討した。三官能マクロモノマーとしては分子量8000のもの(T-8280)を用い、それに対し、三種の分子量の異なる二官能性マクロモノマー(D-1080, D-2080, D-3480)を配合した。これらに電解液(PC/LiClO₄)を添加し、光架橋後ゲル系固体電解質を得た。マクロモノマーと電解液の重量比は1:3とした。図4-14~16に分子量の異なる二官能性のアクリレートマクロモノマーを種々の比で配合して調製したゲル系固体電解質の引張強度と伸び率の測定結果を示した。いずれの二官能性アクリレートマクロモノマーを配合した場合でも、引張強度に極大値は現れず、ほぼ一定の強度を示し、伸び率は二官能性アクリレートマクロモノマー配合量の増加と共に単調に低下していく。従って期待していたような相乗効果は得られず、物性は加成則にしたがって変化するように思われる。

以上の力学的物性評価の結果から、比較的分子量の高い三官能性のアクリレートマクロモノマー架橋体が従来系と比較して格段に良好な力学的物性を与えることを見出した。従ってこれ以降のスクリーニングでは三官能性アクリレートマクロモノマーを用いたゲル系固体電解質に絞って行なうこととした。

4.3.4 膨潤度の測定

三官能性アクリレートマクロモノマー架橋体を高分子ホストとした時の、電解液(PC/LiClO₄)に対する膨潤度を測定した。図4-17には膨潤度の経時変化の典型例を示した。このサイズの試験片では膨潤平衡に200時間~800時間要した。図4-18に分子量の異なる三官能性アクリレートマクロモノマー架橋体を高分子ホストとして用いた場合の、膨潤度とマクロモノマー分子量との関係を示した。膨潤度は用いたアクリレートマクロモノマーの分子量の増加、すなわち、架橋後の網目間距離の増加と共に単調に増加した。膨潤平衡は従来から良く知られているように、良溶媒が架橋鎖を押し広げようとする力と、網目の弾性力との均衡状態であり、網目間距離の長いほうが膨潤度の高いことは当然の結果である。この結果から、三官能性マクロモノマー架橋体を高分子ホストとして用いた場合、分子量8000以上では膨潤度の値は4以上、すなわち、高分子ホスト:PC/LiClO₄=1:3以上の割合で安定に電解液を保持できることが判る。

一方、分子量が3000程度のアクリレートマクロモノマー架橋体の場合、膨潤度は約3であり、平衡膨潤度に到達してもゲル系固体電解質として66%のPC/LiClO₄しか含まないことになる。4.3.2にて三官能性アクリレートマクロモノマーを用い、アクリレートマクロモノマー:PC/LiClO₄=1:3でゲル系固体電解質を作成してイオン伝導度を測定したが、この系では分子量3000及び5000のアクリレートマクロモノマーを用いて作成したゲル系固体電解質の場合、膨潤度を越えた電解液を保持していることになる。この時、見逃

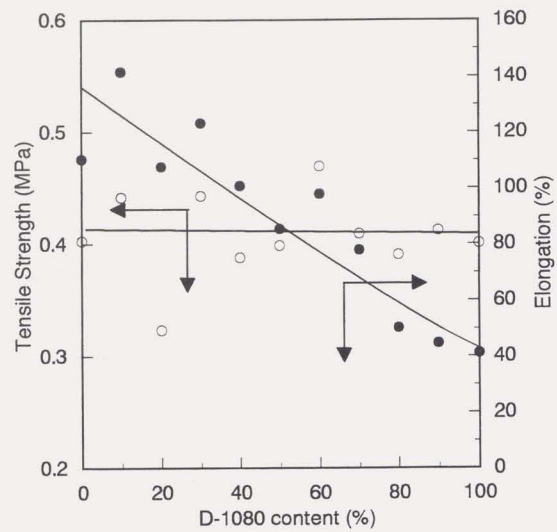


図4-14 二官能性及び三官能性アクリレートマクロモノマー
混合物の架橋体を高分子ホストとした
ゲル系固体電解質の引張強度と伸び率

UV照射強度 : $7\text{mW}/\text{cm}^2$
 UV照射時間 : 15min
 電解液 : $1\text{M LiClO}_4/\text{PC}$
 電解液含有率: 75% by wt.
 DMPA : 1000ppm

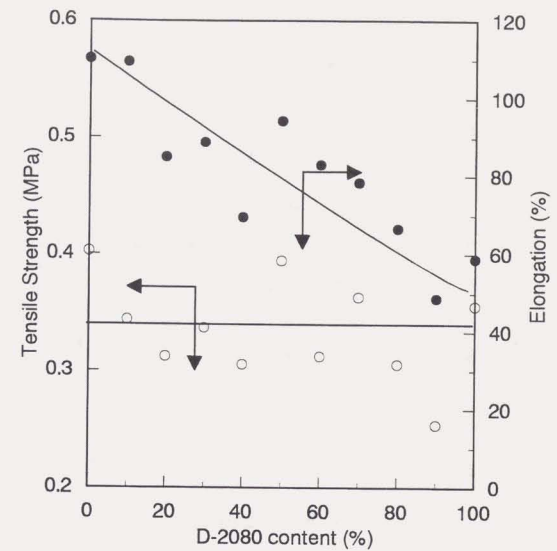


図4-15 二官能性及び三官能性アクリレートマクロモノマー
混合物の架橋体を高分子ホストとした
ゲル系固体電解質の引張強度と伸び率

UV照射強度 : $7\text{mW}/\text{cm}^2$
 UV照射時間 : 15min
 電解液 : $1\text{M LiClO}_4/\text{PC}$
 電解液含有率: 75% by wt.
 DMPA : 1000ppm

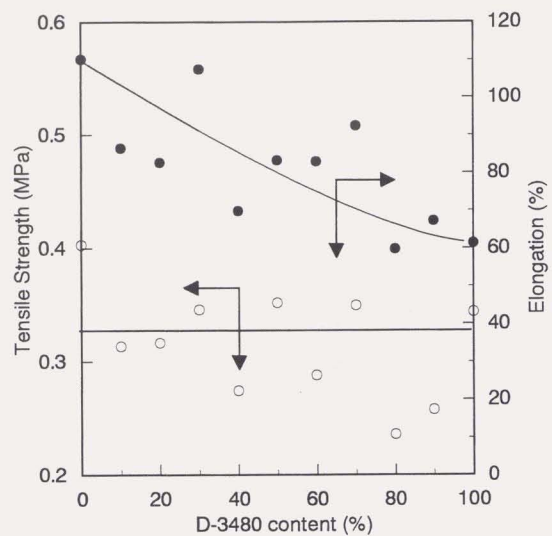


図4-16 二官能性及び三官能性アクリレートマクロモノマー
混合物の架橋体を高分子ホストとした
ゲル系固体電解質の引張強度と伸び率

UV照射強度 : 7mW/cm²
 UV照射時間 : 15min
 電解液 : 1M LiClO₄/PC
 電解液含有率: 75% by wt.
 DMPA : 1000ppm

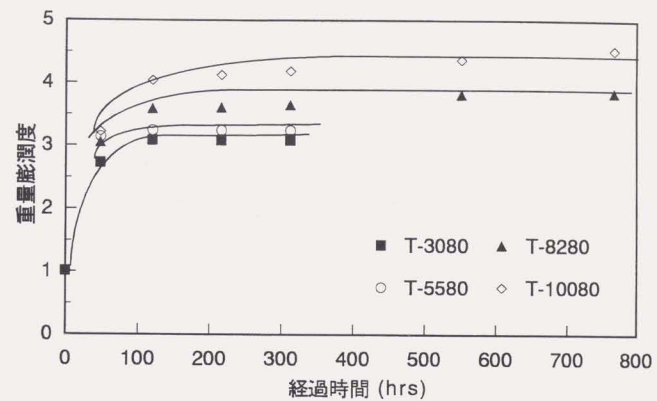


図4-17 1M LiClO₄/PC溶液の三官能性アクリレート
マクロモノマー架橋体に対する膨潤曲線 (室温)

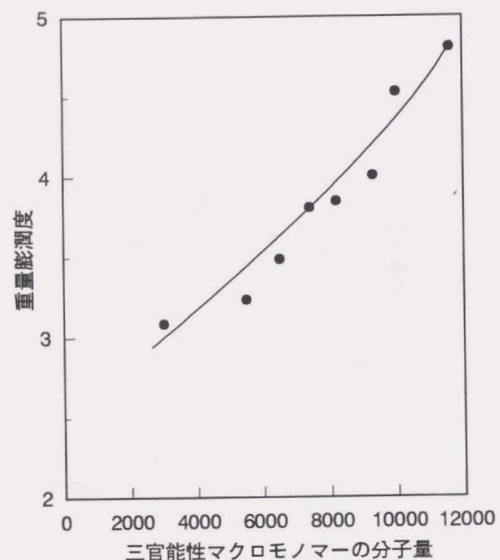


図4-18 三官能性マクロモノマーの分子量と、その架橋体への1M LiClO₄/PC 溶液の膨潤度 (室温)

せない現象としては、これら膨潤度を越えた電解液を保持したゲル系固体電解質の場合、イオン伝導度の経時変化が大きかったという現象である (図4-8)。この理由はゲル系固体電解質作成直後においては見掛け上、材料固有の膨潤度を越える量の電解液を含んでも固化しているように見えるが、経時的に膨潤平衡に達し、電解液がゲル系固体電解質から排除されることによりバルクのイオン伝導度が低下するためであると推測できる。事実、分子量3000及び5000のアクリレートマクロモノマーを用いて作成したゲル系固体電解質は経時と共に、フィルム表面への電解液のブリードアウトが観察できる。

以上のような観点から、電解液を安定的に保持し、高イオン伝導性を確保しようとするならば、分子量8000程度以上の三官能性マクロモノマーが好ましいと考えられた。

4.3.5 電位窓の測定

前節までのスクリーニングの結果から、ゲル系固体電解質の高分子ホストとして、三官能性アクリレートマクロモノマーの分子量8000程度の架橋体が好ましいと考えられたが、本節ではこの材料の電位窓を確認することとした。

まず、系を単純化するために三官能性アクリレートマクロモノマーと電解質塩のみからなるドライ系固体電解質を作成して電位窓を測定した。この際の測定方法としては4.2.10に示した方法のうち微小白金電極を用いる方法とした。また、三官能性アクリレートマクロモノマーのEO/POセグメントが、電位安定性に与える影響を見るために、分子量がほぼ同一で、EO/POの比率の異なる三官能性アクリレートマクロモノマーから調製した固体電解質 (T-8280, T-8060, T-7640) について測定を行なった。

図4-19にドライ系固体電解質として、電解質塩をLiClO₄とした場合のサイクリックボルタモグラムを示した。測定は60°Cにてアルゴン雰囲気下で、酸化側から掃引速度10mV/secで行なった。電位窓の値は図中に示したように、酸化側、還元側それぞれの電流の急激な立ち上がりに沿って直線(a),(b)を引き、バックグラウンドに沿って引いた直線(c)と(a)と(b)との交点をそれぞれ求め、その差を電位窓とした。測定した全系に渡って酸化側の電流値の急激な立ち上がりの前にゆるやかな電流の肩が認められる場合が多く、このゆるやかな立ち上がりを酸化限界とした場合の電位窓についても記録を行った。

表4-3にLiClO₄, LiBF₄およびLiPF₆を電解質塩として用いた場合の電位窓の値をまとめた。この測定結果から、アクリレートマクロモノマーのEO/POセグメント比に起因する電位窓の明瞭な差は認められなかった。急激な立ち上がりを酸化限界とした場合の電位窓は5.5±0.4Vであり、ゆるやかな立ち上がりを酸化限界とした場合の電位窓は4.5±0.3Vであった。

従って、電流の急激な立ち上がりの部分を酸化限界とするならば、リチウムイオン電池用固体電解質の適用性 (安定性) は十分問題のない範囲であると考えられる。しかしながら、ゆるやかな立ち上がりを酸化限界とすると、負極のCnLiの電位は用いる炭素質材料に依存して通常0.3~1.0V(vs. Li/Li⁺)程度であり、

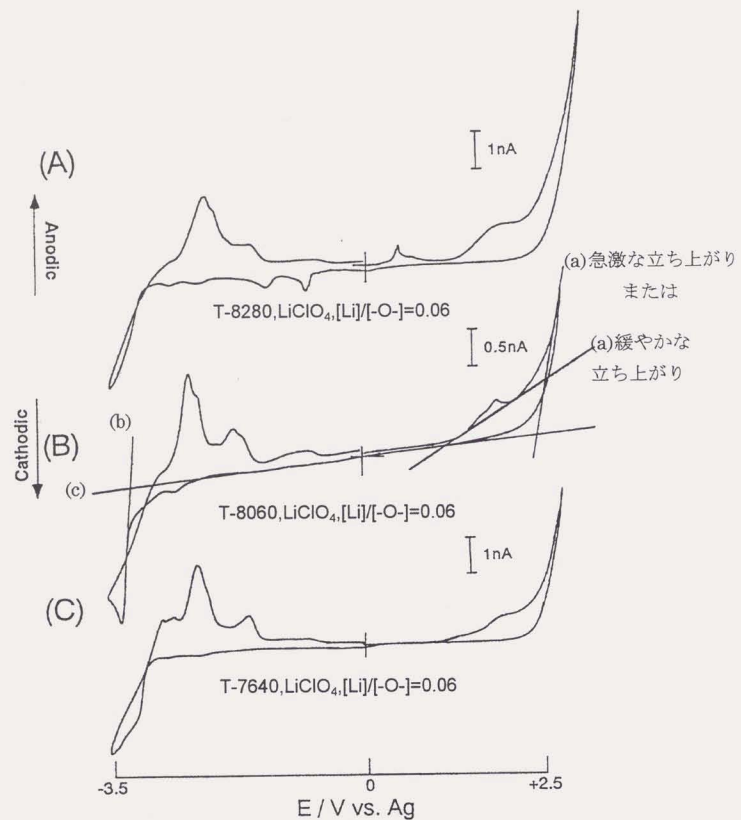


図 4-19 三官能アクリレートマクロモノマーを用いて調製した
ドライ系固体電解質のサイクリックボルタモグラム

表4-3 EO/POモノマー比の異なる三官能アクリレートマクロモノマー
架橋体を高分子ホストとするドライ系固体電解質の電位窓

Macromonomer abbreviation	Electrolyte salt ^{a)}	Potential window ^{b)} / V
T-8280	LiClO ₄	5.4 (4.5)
	LiBF ₄	5.6 (4.4)
	LiPF ₆	5.4 (-)
T-8060	LiClO ₄	5.7 (4.6)
	LiBF ₄	5.3 (4.1)
	LiPF ₆	5.3 (4.2)
T-7640	LiClO ₄	5.6 (4.5)
	LiBF ₄	5.4 (4.2)

a) [Li]/[-O-]=0.04

b) ()内は緩やかな立ち上がりを酸化限界としたときの電位窓の値を示す。

このことを考慮に入れた場合、 CnLi の電位基準での酸化分解が起こる範囲は3.5~4.2Vと予測される。

なお、還元析出したリチウムの再溶解（ストリッピングピーク）はいくつかのピークに分裂しているが、これは作用極に用いたPtとの合金(Li_3Pt_2 , LiPt_2)形成によるものである。

次いでゲル系固体電解質の電位窓を測定した。この場合は4.2.9に示した方法のうち、金属リチウムを参照電極として使用する方法で行った。測定は室温にて行ない、自然電極電位から20mV/secで掃引を行なった。図4-20にサイクリックボルタモグラムを示す。図4-20(a)は電解液単独で測定したものであり、図4-20(b)は同じ電解液を含むゲル系固体電解質のものである。図4-20(a)に見られるように電解液単独の場合、約5.1V(vs. Li/Li^+)から急激な電流の立ち上がりが見られる。一方図4-20(b)に示したように、ゲル系固体電解質の場合、約5.1V(vs. Li/Li^+)に急激な立ち上がりが見られると同時に、ドライ系固体電解質にみられたような緩やかな電流の立ち上がりが見られ、4.6V付近にみられ、ドライ系での測定結果とよい一致を見た。これを酸化限界とすると、前述と同様、 CnLi 電位基準で3.5~4.3Vで酸化分解が起こる可能性がある。

いずれにせよ、本研究のゲル系固体電解質をリチウムイオン電池系に適用する場合には、電解質の酸化分解を考慮にいれて、適切な負極材料を選択することが重要であろうとの示唆を得た。

緩やかな電流の上昇がどのような反応に起因しているかは、サイクリックボルタンメトリーからはこれ以上の情報を得ることは困難と考えられた。

4.4 結言

以上述べてきたように、ゲル系固体電解質の高分子ホストとして、力学的強度、溶媒保持能力、電位安定性などを考慮に入れてアルキレンオキシド重合体アクリレートマクロモノマーのスクリーニングを行ってきた。架橋型のゲル系固体電解質を作成する場合、高イオン伝導度を得るためには、多量（アクリレートマクロモノマーに対し70%以上）の電解液を保持する必要がある。低分子モノマーを架橋するような従来技術の場合には、平衡膨潤の観点からここまでの電解液を保持することはできない。さらに架橋直後は固体のように見えても非平衡の状態にあるためにイオン伝導度の経時変化が大きい。また力学的強度と網目鎖長との間には密接な関係があり、ある極大値を有する。従って、低分子量のモノマーを使用する技術では、安定なイオン伝導度の確保と力学的強度の確保とは二律背反する関係にあるなどの知見を得た。

本研究でスクリーニングを行なった化合物のうち、三官能性アクリレートマクロモノマーの高分子量（分子量5000以上）のものは上記の観点から優れたバランスを有する化合物であると考えられた。特に分子量8000のもの（T-8280）は力学的強度の極大の化合物であり、電解液の保持能力についても良好であり、これまでにないアルキレンオキシド系アクリレートマクロモノマーとの感觸を得た。

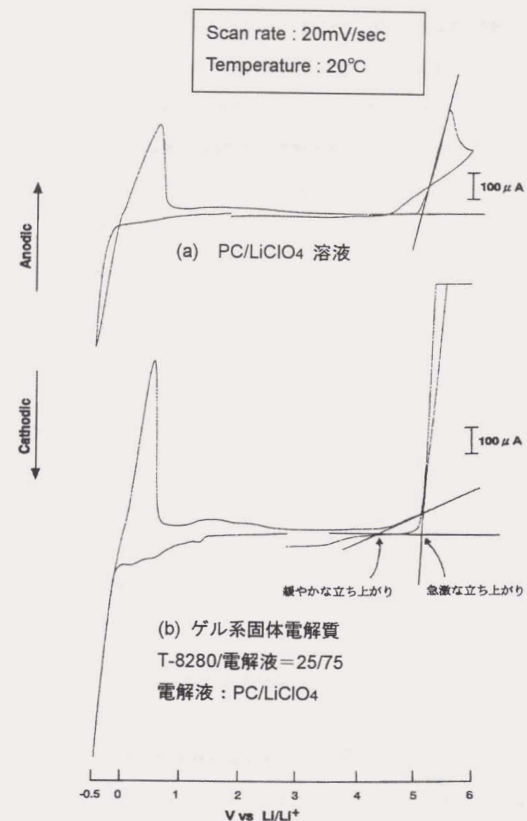


図 4-20 電解液およびゲル系固体電解質のサイクリックボルタモグラム

4.5 参考文献

1. B. Scrosati, presented at The Fifth International Symposium on Polymer Electrolytes, Uppsala, Sweden (1997).
2. M. Watanabe, M.L. Longmire and R.W. Murray, *J. Phys. Chem.* **94**, 2614 (1990).
3. 長坂秀昭, 上智大学修士論文, 1992年.
4. D.J. Taylor and A.M. KraGH, *J. Phys.*, **D3**, 29 (1970).
5. L.F. LeNest, A. Gandini and H. Cheradame, *Br. Polym. J.*, **20**, 253 (1988).
6. L. Bateman: *The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances*, John Wiley (1963).

第5章 ゲル系固体電解質の特性と電池への応用

5.1 緒言

前章において、ゲル系固体電解質の高分子ホストとして、EO/PO=80/20、分子量約8000の三官能性アクリレートマクロモノマーの架橋体が、特に力学的強度や、電解液保持能力において優れた特性を与えることを見出した。しかしながら用いたゲル系固体電解質の電解液は、PC/LiClO₄のみであり、実際には多くの電解液系を試してみる必要がある。また、架橋特性や電気化学的特性についての詳細な検討が必要であろう。架橋特性については、特にUV照射における反応特性を速度論的観点から考察することが必要と考えられる。また、伝導度に関してはバルクのイオン伝導度のみならず、界面にも注目して、より細かなキャラクタリゼーションを行う必要があると考えられる。

本章では、EO/PO=80/20、分子量約8000の三官能性アクリレートマクロモノマー（以下、開発コードをT-8280と称す）の架橋体を高分子ホストとしたゲル系固体電解質に関して試みた種々のキャラクタリゼーションの結果について述べる。また、T-8280の架橋体を高分子ホストとして作成したゲル系固体電解質を用いたリチウム二次電池の予備的試験結果についても言及する。

なお、T-8280に関しては、キャラクタリゼーションのみならず、工業的観点からは合成方法および精製方法についても重要な課題と考えられるが、この課題の検討結果については別報にて論ずることとし、本章ではこれを割愛する。

5.2 実験

5.2.1 アルキレンオキシド重合体の合成

4.2.1の方法に準じて、T-8280のベースとなる三官能性エチレンオキシド-プロピレンオキシドランダム共重合体を合成した。

5.2.2 アルキレンオキシド重合体アクリル酸エステル "T-8280" の合成

5.2.1で得られた三官能性エチレンオキシド-プロピレンオキシドランダム共重合体の末端水酸基を4.2.2の方法に準じてアクリロイル基に変成し、三官能性アクリレートマクロモノマー "T-8280" を合成した。合成したアクリレートマクロモノマーのエステル化率は、¹³C-NMR分析により測定し、97%であることを確認した。また、他の化学分析によりこのアクリレートマクロモノマーの不純物を分析した。その結果、重金属 (Pb, Fe など) やアルカリ金属は全て1 ppm以下であることを確認した。

5.2.3 アクリレートマクロモノマーの脱水

4.2.3の方法に準じて5.2.2で合成したT-8280の脱水を行なった。水分はカールフィッシャー電量滴定法で測定した。本実験で使用したT-8280の水分は20ppm以下であった。

5.2.4 ゲル系固体電解質の作成

4.2.4の方法に準じてゲル系固体電解質を作成した。なお、ゲル系固体電解質を作成する場合には種々の電解液を用いた。電解液の非水溶媒は試薬を蒸留して精製したものを用いた。電解質塩としては、リチウム電池用に精製された、 LiClO_4 (日本カーリット製)、 LiBF_4 (富山化学製)、 LiPF_6 (富山化学製)、 LiCF_3SO_3 (セントラル硝子製)を特に再精製せずに用いた。なお、本研究においては電解液中の電解質塩の濃度は全て1 mol/lに統一して行った。

UV架橋をする際には、365nmに中心波長を有するUVランプを用いてアルゴン雰囲気グローブボックス中で行なった。

5.2.5 リチウム電池の作成

LiCoO_2 (本荘ケミカル製)を正極活物質とし、PVDF(試薬、Aldrich製)および導電剤からなるコンポジットを、N-メチルピロリドンを用いて均一に分散させて直径13mmのアルミニウム集電体箔上に塗布して、N-メチルピロリドンを加熱除去して正極とした。正極コンポジット中の LiCoO_2 の量はすべて10mgに統一した。従って、正極の理論容量は、 LiCoO_2 の理論容量を130mAh/gとして計算し1.3mAhとなる。正極コンポジット中に、T-8280のGBL/ LiBF_4 溶液(T-8280 25重量%)にDMPA 1000ppmを加えたプレポリマー液を含浸させ、365nmに中心波長を有し7mW/cm²の照射エネルギーをもつUVランプを用いて10分間UV照射を行った。後述するように、負極に炭素を用いる際には電解液をEC-GBL/ LiBF_4 溶液(T-8280 25重量%)とした。

負極として、金属リチウム(本城金属製、直径10 mm, 厚さ200 μm)を用い、ステンレス箔にこれを圧着した後、前記プレポリマー溶液を金属リチウム上に100 μmの厚さに塗布し、前記同様にUV照射を行って固体電解質層付きの負極を得た。

また、負極として炭素材料を用いた電池も作成した。炭素負極は、炭素粉末(第一燃料工業製、DNO-10)とPVDF(試薬、Aldrich製)とを、N-メチルピロリドンを用いて均一に分散させて直径13mmのCu集電体箔上に塗布して、N-メチルピロリドンを加熱除去して負極とした。負極コンポジット中に含まれる炭素粉末量は20mgとした。ついで、負極コンポジット中に、T-8280のEC-GBL/ LiBF_4 溶液(T-8280 25重量%)にDMPA 1000ppmを加えたプレポリマー液を含浸させ、365nmに中心波長を有し、7mW/cm²の照射エネルギーをもつUVランプを用いて10分間UV照射を行った。さらに、この負極上に前記プレポリマー溶液を100 μmの厚さに塗布し、前記同様にUV照射を行って固体電解質層付きの負極を得た。前記 LiCoO_2 を活物質とする正極コンポジットと固体電解質層付きの負極を貼り合わせ、第2章、図2-8に示したセルに密封して電池とした。

5.2.6 力学的強度測定

4.2.6に準じた方法で引っ張り強度の測定を行なった。また4.2.7に準じた方法で剪断弾性率の測定を行なった。

5.2.7 イオン伝導度および界面抵抗の測定

4.2.8の方法に準じてゲル系固体電解質のイオン伝導度を測定した。また、得られた複素インピーダンスプロットを解析して、図5-1に示すようにバルクのイオン伝導度と界面抵抗に分離した。

電解液のバルクのイオン伝導度(セパレーターを使用しない)を測定する際には白金黒電極をもつ伝導度計(東亜電波、CM-30S)を用いて測定した。伝導度計は0.01および0.1 mol/lのKCl水溶液で補正を行った。

5.2.8 膨潤度の測定

4.2.9の方法に準じて、T-8280架橋体の各電解液に対する膨潤度を測定した。

5.2.9 電位窓の測定

4.2.10に示した電位窓の測定方法のうち、金属リチウムを参照電極として用いる方法により各ゲル系固体電解質の電位窓を測定した。

5.2.10 示差走査熱量測定

セイコー電子工業製の示差走査熱量測定装置DSC220を用いて示差走査熱量の測定を行なってゲル系固体電解質のガラス転移温度(T_g)などを測定した。

また、架橋反応の解析を行なう際には、図5-2に示すように、UV照射装置を上記示差走査熱量測定装置に取付けて、40°Cに保持しながらUV光を照射し、架橋反応を行なわせた。架橋反応に伴う反応発熱を検知し、反応終了までモニターすることにより反応の様子を観察した。

5.2.11 電池の充放電試験

東洋システム製のデータ解析装置付電池充放電試験装置を用いて、作成した電池の充放電特性を測定した。測定および電池の保存は20°Cで行った。充電終止電圧は4.2Vとし、放電終止電圧は2.5Vとした。充放電は定電流で行った。

5.3 結果と考察

5.3.1 力学的強度に与えるUV照射条件の検討

第4章においてはUV照射条件を暫定的に定めて架橋反応を行ない、得られたゲル系固体電解質の力学的強度について論議を行なった。本章ではこの条件をさらに詳細に検討することとした。検討にあたり、本実験で用いたUV照射装置の照射エネルギーを測定した。図5-3に本実験で用いたゲル系固体電解質作成用に使用したUV照射装置の照射エネルギーの等高線図を示した。UV照射装置の特性としては、照射エネル

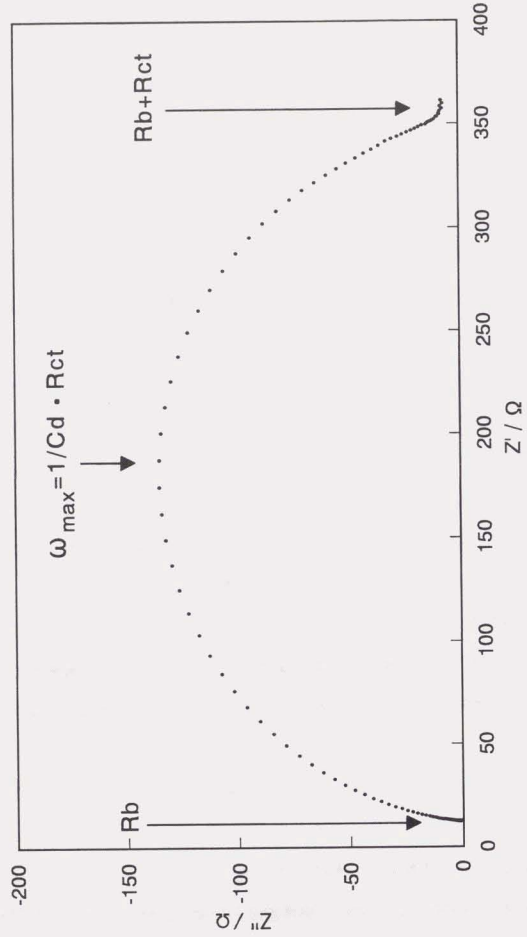
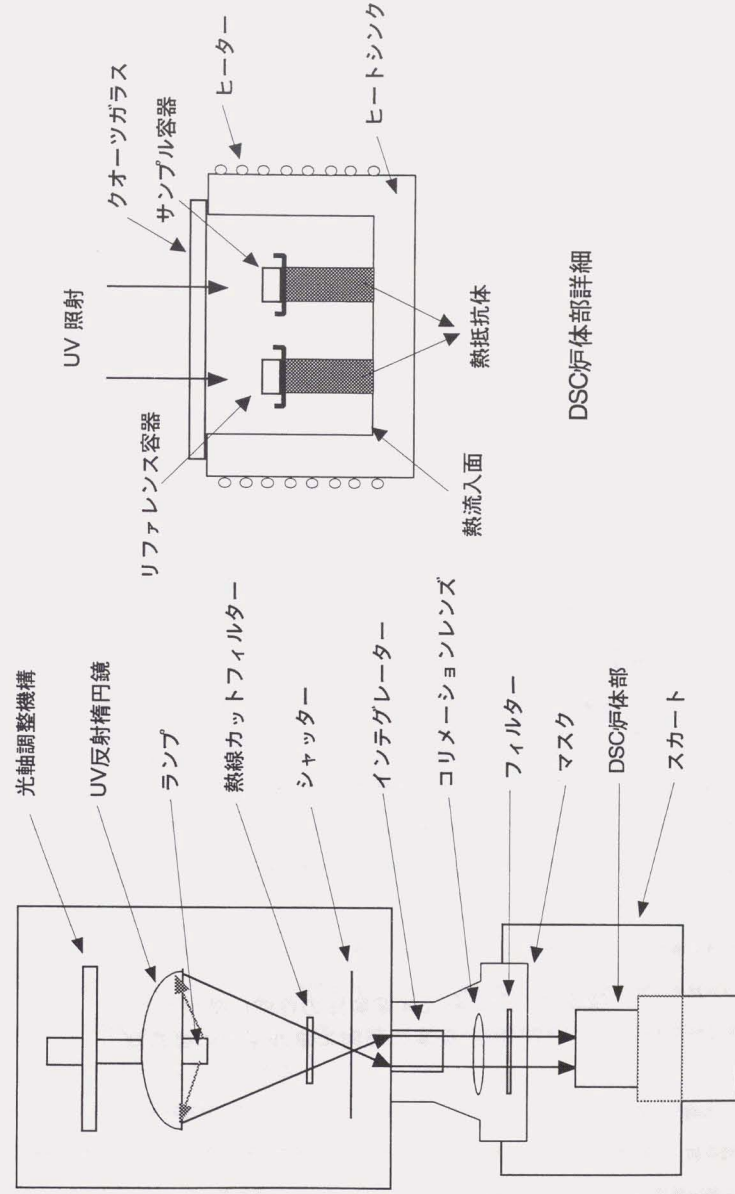


図5-1 複素インピーダンスプロットの解析例

Rb : バルク抵抗 Rct : 界面抵抗
Cd : 電気二重層容量



全体図

図5-2 UV-DSC装置の概要図

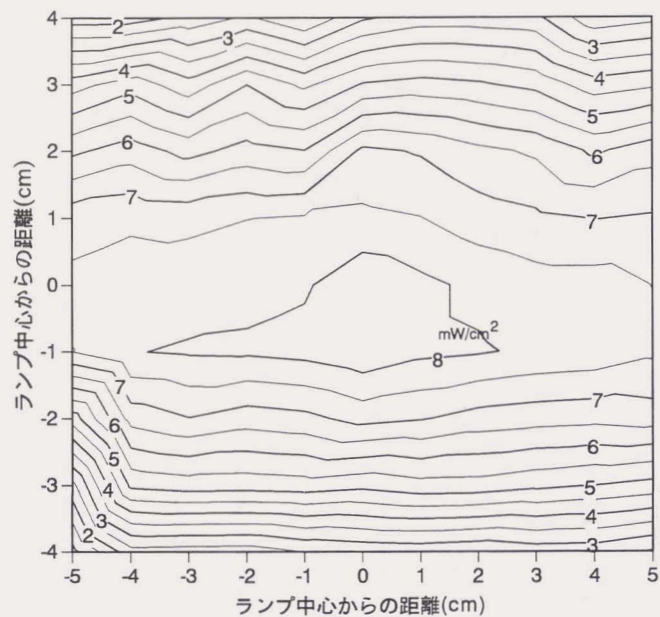


図5-3 ゲル系固体電解質の作成に使用したUV照射装置の照射エネルギーの等高線

ギ一が均等ではなく、ランプ直下から周辺部に至ってエネルギーが減少していくことがわかった。従って、UV照射を行なってゲル系固体電解質を作成する場合はなるべくランプ中心部に架橋前試料を置いてUV照射を行ない、力学的強度測定用のゲル系固体電解質のテストピースは中心部から切り出すこととした。

図5-4にUV照射時間を変えて作成したゲル系固体電解質の引っ張り強度とUV照射時間との関係を示した。UV照射時間が5分以上になると引っ張り強度の増大は認められずほぼ飽和に達する。UV光の照射時間と平均強度から、1.3J程度の照射により、見掛け上引っ張り強度に影響を与えないほどの架橋が進行することが解かった。一方、光重合開始剤であるDMPAの添加量を変えてUV照射をして作成したゲル系固体電解質の、照射時間と剪断弾性率の関係を図5-5に示した。DMPAを1000ppm添加したものは、約5分で剪断弾性率が一定となるのに対し、DMPAを500ppm添加した場合は、この剪断弾性率に達するのに約20分を要し、DMPAが1000ppmの場合の約4倍の時間を要した。このように、同一量の光重合開始剤を用いた場合、引っ張り強度および剪断弾性率のUV架橋に伴う変化はほぼ一致した。

アクリレート化合物のUV照射にともなう架橋反応の速度は、van Neerbosらにより次式のように表現されている¹⁾。

$$\text{架橋速度} = k \cdot \{\epsilon \cdot [C] \cdot I_0\}^{1/2} \cdot [M]$$

ここに、kは速度定数、 ϵ は光重合開始剤のUV吸光係数、[C]は光重合開始剤の濃度、 I_0 はUV強度、[M]はモノマー濃度である。力学的強度を測定するために作成したゲル系固体電解質においては、作成時の条件として ϵ 、 I_0 および[M]は一定であるので、架橋反応が上記架橋速度式に従うとすれば、架橋の反応速度を支配する要因は[C]、すなわち光重合開始剤の濃度のみとなる。架橋反応速度は[C]の1/2乗に比例するのでDMPAが500ppmの場合は、DMPA1000ppmの場合と比較して反応速度は約1.4倍程度であると予測できる。しかしながら、先の剪断弾性率を指標として架橋反応速度を考えた場合、前記したように反応速度は約4倍の差を生じているように見える。

以上のように、力学的強度という観点から架橋反応を見た場合、実験的事実からの乖離を生じる面もある。この乖離の理由として、いくつかの原因が考えられる。まず第一に、力学的強度と架橋反応率との間が、リニアな相関関係にないことである。次に本研究の系のように、電解液すなわち可塑剤を含む系が、上記反応速度式を満足しないことである。

第4章で、ゲル系固体電解質の高分子ホストの力学的強度のスクリーニングを行なった際の、ゲル系固体電解質作成条件としては、引っ張り強度が一定の値に達する条件で行なっていたので、得られた結果には問題がないと考えられるが、電池系への応用を考えた場合、未架橋マクロモノマーの影響が懸念される。従って、本研究の系の場合のような、電解液(可塑剤)を含むマクロモノマーの架橋を反応速度的観点から

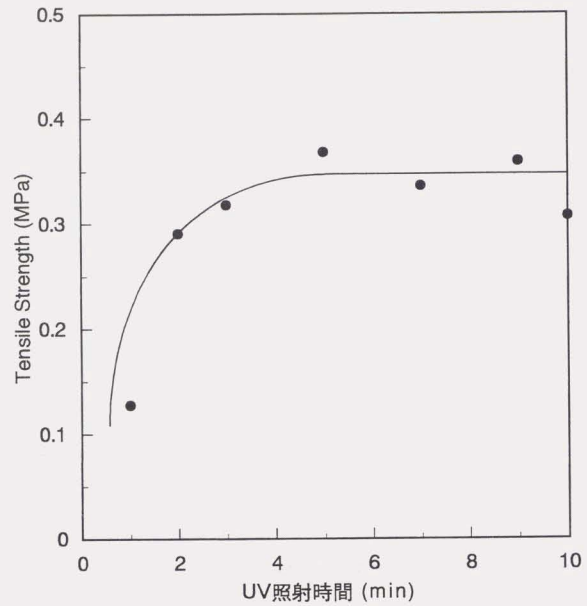


図5-4 T-8280架橋体を高分子ホストとした
ゲル系固体電解質のUV照射時間と引張強度の関係

照射強度 : $7\text{mW}/\text{cm}^2$
 電解液 : $1\text{M LiClO}_4/\text{PC}$
 電解液含有率: 75% by wt.
 DMPA : 1000ppm
 測定温度 : 25°C

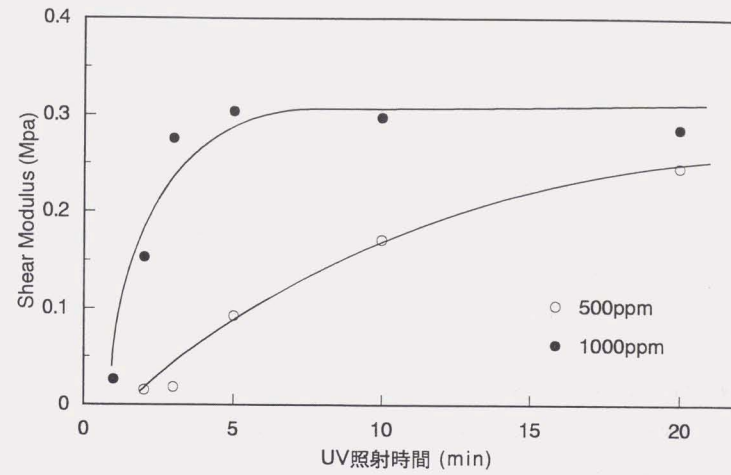


図5-5 T-8280架橋体を高分子ホストとした
ゲル系固体電解質のUV照射時間と剪断弾性率の関係

照射強度 : $7\text{mW}/\text{cm}^2$
 電解液 : $1\text{M LiClO}_4/\text{PC}$
 電解液含有率: 75% by wt.
 測定温度 : 25°C

明らかにすることは、架橋条件を決定する上で意義のあることと考えられた。

5.3.2 架橋反応の速度論的検討

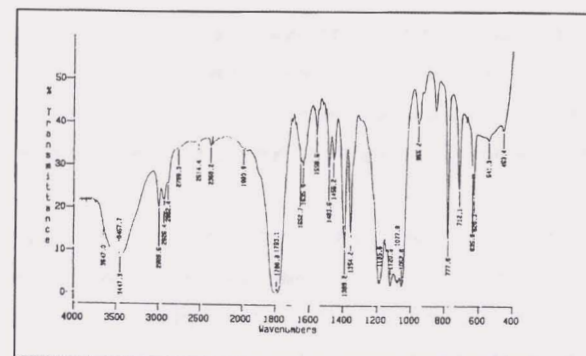
本研究の系のような、希釈されたマクロモノマーの架橋反応を速度論的に明らかにする場合、架橋反応の進行を定量的に把握する必要がある。しかしながら、通常の溶液反応と異なり、架橋して高分子ホストとなったものは溶媒などに不溶となるために一般に生成物の分析は困難である。また、一般にゲル分率測定と称される、架橋反応後の未架橋マクロモノマーを溶媒抽出して反応率を求める方法では、電解液を含む系であるために抽出物の定量方法に誤差を生じやすい。また本研究のマクロモノマーである T-8280 は三官能性であるために架橋基の1つでも架橋に預かれれば、他の2つの架橋基が未架橋でも、もはや未架橋モノマーとしては抽出されなくなるのでゲル分率測定は有効な手段とはならないと考えられた。

一方、架橋反応の進行を追跡するために一般によく用いられている方法として、赤外分光光度法が挙げられる¹⁾。この方法は、架橋反応に伴うアクリロイル基の二重結合の消失を追跡していく方法であり、直接的に反応をモニターできる有効な方法である。はじめに、本研究のゲル系固体電解質の系に対する、赤外分光光度法の適用性について検討した。

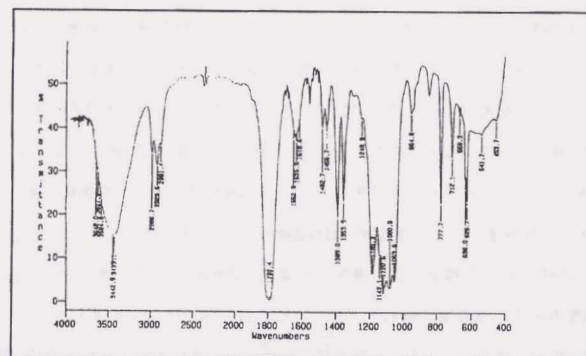
図5-6に電解液(PC/LiClO₄)を75重量%含むT-8280溶液の架橋前後のIRチャートを示した。図5-6(a)が架橋前の、図5-6(b)が架橋後のIRチャートである。末端アクリロイル基の二重結合に起因する1640cm⁻¹の吸収は、架橋前後において変化が見られるものの定量性に乏しかった。この原因は、T-8280のような比較的高い分子量のマクロモノマーでは末端アクリロイル基の濃度が非常に低く、さらに電解液で希釈されているために、赤外分光光度法では感度が不足しているためである。

架橋反応の進行を定量的に把握する他の方法として、架橋反応に伴う反応熱から反応の進行を追跡する方法が挙げられる。この方法は、5.2.10で示したように、反応系の温度を一定に保ちつつUV照射を行なって架橋反応の進行に伴う系の微小な発熱量を検知するものである。アクリロイル基の重合反応熱は約80kJ/mol程度であり²⁾、本研究の系のように電解液で希釈され、かつマクロモノマーの分子量が8000程度と大きく、従って架橋反応に預かるアクリロイル基濃度が非常に低い状態でも、装置の検出感度から見てこの系の発熱量を測定することは十分可能であるとの目算を得た。また、前記の赤外分光光度法と異なり、本方法は反応熱を媒介変数として反応の進行を追跡する方法であり、間接的な方法であると考えられるが、精度の高さや測定の簡便性を考慮すると、示差走査熱量法で本研究の系の反応速度論的検討を行なうことは非常に有効な方法であると考えられた。

反応速度論的検討に際しては、反応速度および反応率に及ぼす光重合開始剤濃度、電解液濃度およびUV照射強度の影響などについて検討した。光重合開始剤としてはこれまでの検討で用いてきたDMPAを使用し、電解液としてはPC/LiClO₄を使用した系をモデル系として取り上げた。



(a) 架橋前



(b) 架橋後 (UV 架橋は7mW/cm²で10分照射、DMPA1000ppm)

図5-6 T-8280のUV架橋前後のIRチャート

図5-7にT-8280の濃度を変えた場合の、UV照射に伴う発熱のプロファイルを示した。T-8280の濃度が高いほど発熱の立ち上がりがシャープであり、反応速度が速いことが解かる。T-8280のバルク重合（電解液を含まない状態）においてUV照射強度や開始剤濃度を種々変化させて示差走査熱量測定を行い、最大の重合反応熱を求めた。種々の条件下において最大の総発熱量は76.2kJ/moleであった。この値は先に述べたとおり、アクリロイル基の重合反応熱76~80 kJ/moleと比較して妥当な値と考えられ、この発熱量を、架橋反応が100%進行した場合の総反応熱量とした。各反応段階での発熱量を総反応熱量で割って反応率とした。

図5-8にDMPA濃度、T-8280と電解液の比率、およびUV強度の各項目を変えた場合のUV照射時間と反応率との関係を示した。図5-8(a)に示したように、DMPA濃度が1000ppmの場合、UV照射時間600秒後には反応はほぼ終息し、その反応率は92%程度となる。一方DMPA濃度が250ppmあるいは500ppmでは、反応時間600秒後でも反応率はそれぞれ約50%および70%であった。これらのDMPA濃度での反応の特徴は、反応率が比較的低いうちに見かけの反応進行がほぼ終了してしまうことである。図5-8(b)にT-8280濃度を変えた場合のUV照射時間と反応率との関係を示した。反応率は、DMPA濃度の影響を検討したときと同様に、各反応時間における発熱エネルギーを全反応熱量(76.2 kJ/mole)で除した値を反応率とした。この場合、検討を行なったすべての濃度において反応は終了していると見られ、反応率は約92%となった。反応速度はT-8280の濃度が高いほど速くなる傾向が見られた。UV照射強度が反応速度および反応率に与える影響については図5-8(c)に示した。反応率の経時変化から、UV強度が高いほど反応速度が速いことが理解できる。特に14mW/cm²の照射強度では、UV照射約400秒後に反応はほぼ100%進行した。

図5-8(a)から時間tにおける傾き（反応速度、dx/dt、x=conversion）を計算し、上記各条件下でのUV照射に伴う反応速度の変化を反応率に対してプロットし、図5-9に示した。いずれの条件でも反応速度は初期段階では一定の割合で進行しており、一次反応の特徴を示しているが、反応の中期以降では反応速度の低下に遅延がみられる。この理由は、反応進行に伴う系の粘度上昇により、マクロモノマーラジカルの停止反応が阻害されたことから起こったものと考えられる。このような現象はラジカル重合における「ゲル効果」としてよく知られている。極端な場合には「自動促進効果」として観察される。反応終期には急速に反応速度が低下する。この原因は粘度の急激な上昇によってマクロモノマー鎖の拡散が阻害された結果であると考えられる。従って、この反応の特徴は、反応初期では一般的なラジカル重合の速度式に従うが、反応中期以降はやや複雑な機構となることである。

上記した各条件における反応速度定数を求めるために、初期における反応を一次反応式に従うと仮定して反応時間に対して未反応率の対数をプロットした。図5-10に示すようにいずれの条件でも良好な直線関係が得られ、この直線の傾きから反応初期の速度定数kを求めた。

ΔT (Exo.)

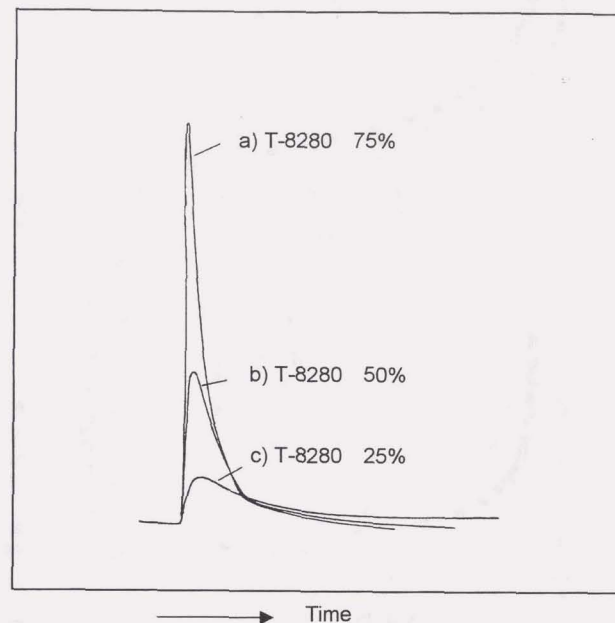


図5-7 T-8280の濃度を変えた場合のUV照射による架橋反応の発熱プロファイル

UV 照射強度 : 7mW/cm²
 電解液 : 1M LiClO₄/PC
 重合開始剤 : DMPA

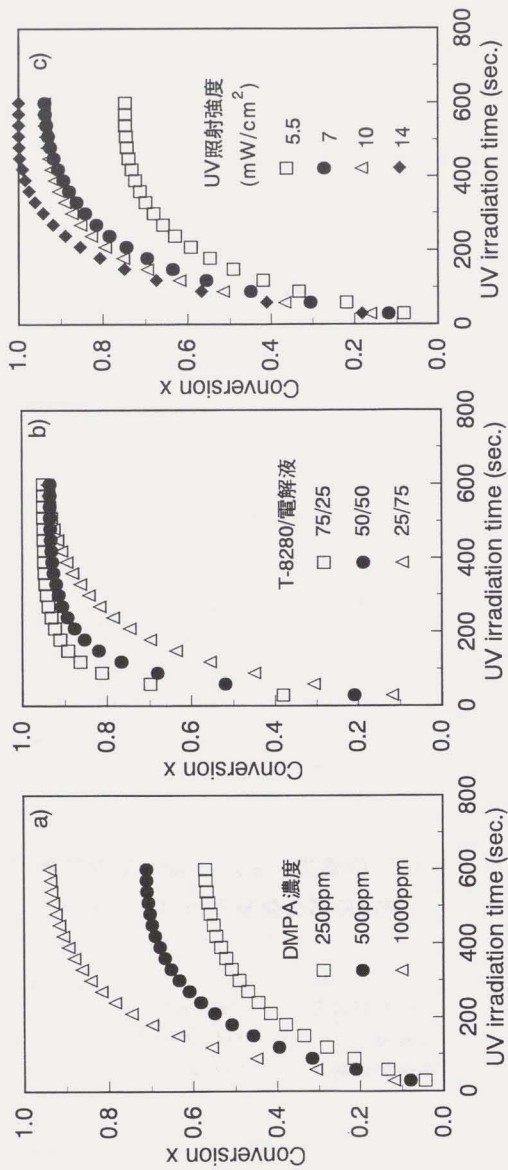


図5-8 架橋反応速度に与える種々の反応条件の影響
 a) 開始剤濃度の影響 (UV 7 mW/cm², T-8280/電解液=25/75)
 b) T-8280濃度の影響 (UV 7 mW/cm², DMPA 1000ppm)
 c) UV照射強度の影響 (T-8280/電解液=25/85, DMPA 1000ppm)

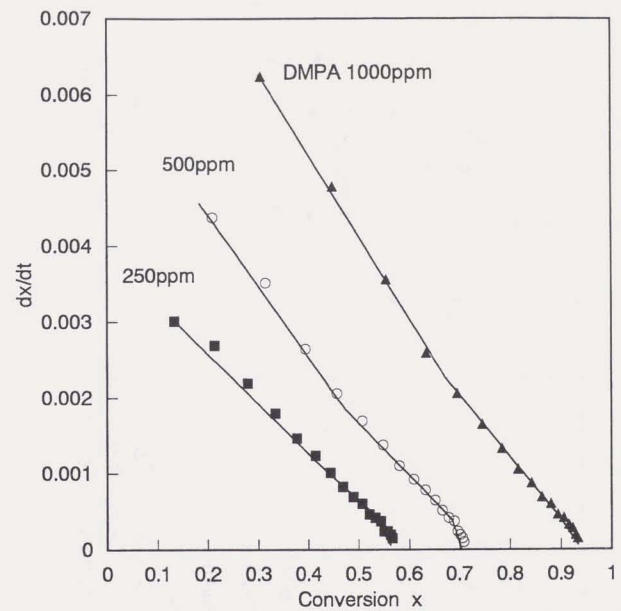


図5-9 T-8280の架橋反応進行に伴う反応速度の変化

UV 照射強度 : 7mW/cm²
 T-8280/電解液=25/75 by wt

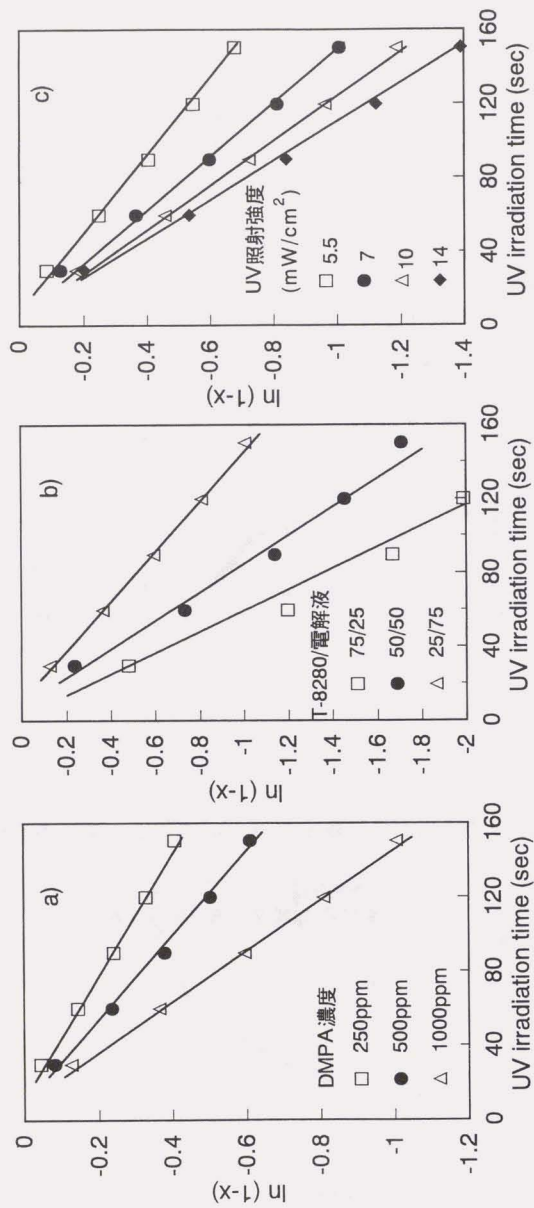


図5-10 種々の架橋条件における一次反応プロット

a) 開始剤濃度の影響 (UV 7 mW/cm², T8280/電解液=25/75)

b) T-8280濃度の影響 (UV 7 mW/cm², DMPA 1000ppm)

c) UV照射強度の影響 (T8280/電解液=25/75, DMPA 1000ppm)

このようにして得られた各反応速度定数と光重合開始剤濃度、T-8280濃度およびUV照射強度との関係を検討した。図5-11(a)に示したように光重合開始剤濃度を変化させた場合には、反応速度定数は開始剤濃度の1/2乗に比例する良い相関を認め、少なくとも反応初期においては、本系の反応速度は光重合開始剤濃度の1/2乗に比例することが解かった。図5-11(b)に示すように、T-8280濃度を変化させた場合には、反応速度定数はT-8280濃度と非常に良好な直線関係を示したことから、初期反応はT-8280濃度に一次に比例することが解かった。図5-11(c)に示したようにUV照射強度を変化させた場合には、反応速度定数はUV照射強度の1/2乗に比例した。

以上のUV架橋条件の速度論的検討結果から、本研究で行なった系の反応においては少なくとも初期の反応段階では、反応速度は光重合開始剤濃度およびUV照射エネルギーの1/2乗に比例し、反応性クロモノマーであるT-8280の濃度に一次に比例する。この関係は、先に述べたvan Neerbosらの式の関係に一致した。

一方、本系で検討した範囲における架橋反応率はUV照射強度 7mW/cm²、DMPA濃度 1000ppm、照射時間600秒において約92%であり、本研究の系のような電解液でクロモノマーが希釈され、さらにクロモノマーの分子量が高く反応に預かるアクリロイル基の数が極めて少ない場合でも反応がほぼ完全に進行することが解かった。反応率を上げようとするならば、UV照射強度、照射時間もしくは光重合開始剤濃度を上げる必要があるが、系中に含まれる電解液溶媒や電解質塩もしくは架橋した高分子ホストの分解を引き起こす可能性があるため注意を要する。むしろ、架橋条件は、実際の電池系などへ実質上影響を及ぼさない程度の条件とすることが望ましいのではないかと考えられる。また、光重合開始剤の濃度の項で検討したように、光重合開始剤の濃度が低すぎる場合にはUV照射エネルギーを高くしても反応が実質上進行しなくなるようなケースがあることにも注意を要する。

5.3.4 イオン伝導度に関する検討

前章では、T-8280架橋体を含む種々の高分子ホストを用い、PC/LiClO₄を電解液とし、高分子ホスト:電解液=1:3とした場合のイオン伝導度を測定した。この場合イオン伝導度は高分子ホストの分子構造には全く依存せずほぼ一定のイオン伝導度を与えることが明らかとなった。本章では、高分子ホストをT-8280の架橋体に絞って、種々の電解液を用いて、それらの添加量、種類と高分子ホストとの関係を、イオン伝導度の観点から検討することとした。

初めに、PC/LiClO₄を電解液とした場合の電解液含有量とイオン伝導度及び金属リチウムとの界面抵抗の関係を図5-12に示した。また、参考のために、セパレータに含浸した電解液単独での伝導度及びリチウムとの界面抵抗も測定し、図中に示した。

ゲル系固体電解質のイオン伝導度は、電解液の含有量の増加に従って上昇した。一方、界面抵抗は電解

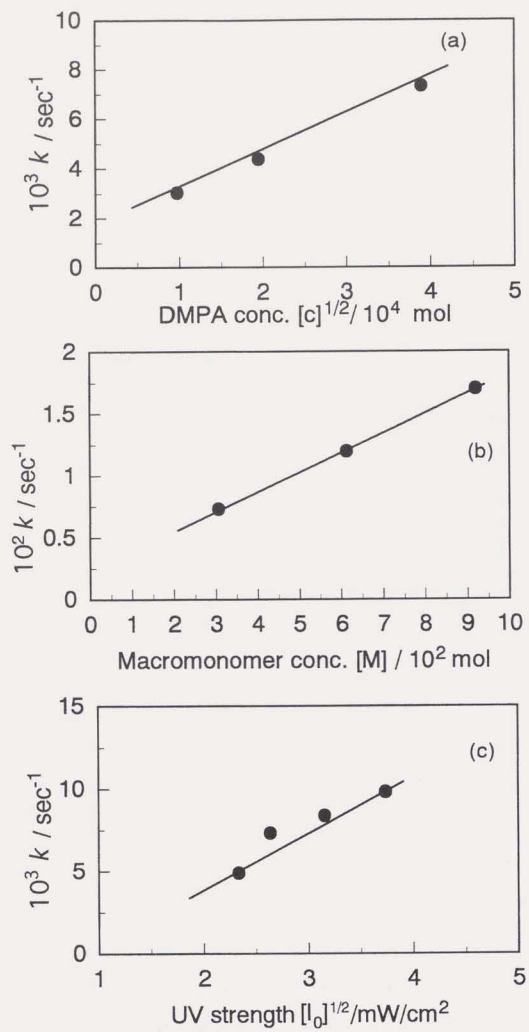


図5-11 反応速度定数と架橋条件の関係

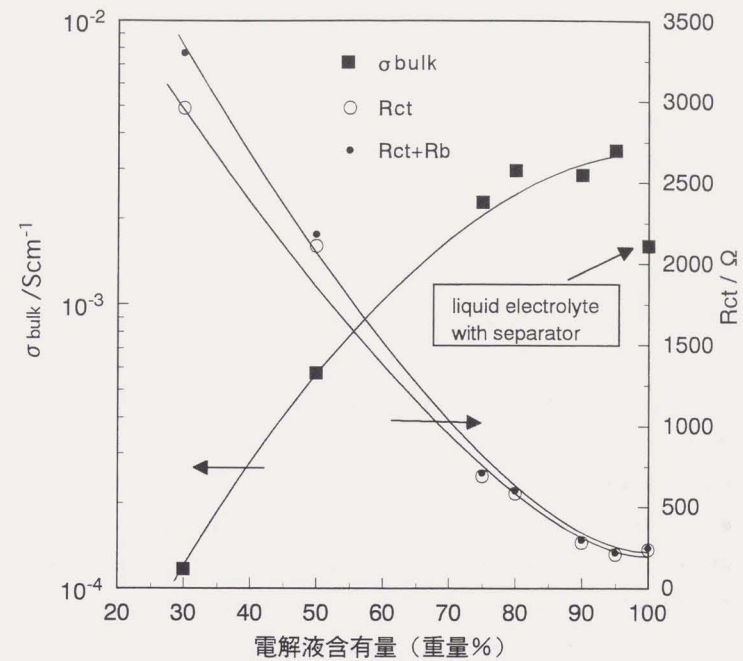


図5-12 T-8280架橋体を高分子ホストとしたゲル系固体電解質の電解液含有率と σ_{bulk} および界面抵抗値(R_{ct})との関係

測定条件: 室温
 電解液 : 1M LiClO₄ / PC
 DMPA : 1000ppm

液の含有量の増加に従って低下するが、その低下の傾向は、イオン伝導度の上昇と同様に単調な傾向を示している。

ここで注目すべきことは、電解液自身の伝導度は、セパレータを使用しないで測定した系では約 $4 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ でありゲル系固体電解質のイオン伝導度よりも高い値を示すが、セパレータを使用した場合は、ゲル系固体電解質のうち、電解液を約65%含むものと同等のイオン伝導度しか示さないことである。すなわちバルクのイオン伝導度に関しては、電解液を75%含むゲル系固体電解質の方がセパレータを使用した電解液よりも伝導度が高くなる。本研究で使用したセパレータは複雑な空孔を有するもので、空孔率38%、厚み $25 \mu\text{m}$ のポリプロピレンのものである。このような複雑な空孔を有するセパレータに電解液を含浸させた場合、トータルの伝導度は空孔率に比例する。空孔率は常に100%よりも小さいので、セパレータを用いた場合は元の電解液の伝導度よりも低下することは従来指摘されている。

セパレータを用いた電解液とゲル系固体電解質との相異でさらに注目すべきことは、界面抵抗である。バルクのイオン伝導度は上記したように、セパレータを用いた電解液とゲル系固体電解質とではそれほど差はなく、場合によっては、ゲル系固体電解質の方がむしろ高いイオン伝導度を示したが、界面抵抗の場合は、電解液系の方がはるかに小さい抵抗値を示した。電解液を90%以上含むゲル系固体電解質の界面抵抗値はセパレータを使用した電解液とほぼ同程度の値を示したが、それ以下の溶媒添加量では界面抵抗値は急激に増大し、溶媒添加量80%ではセパレータを用いた電解液系の約2倍の抵抗値を示す。図中に示したように、バルクイオン伝導度とゲル系固体電解質の厚み及び面積から計算したバルク抵抗値と界面抵抗値をトータルした、いわゆるセルの全抵抗値は、ほぼ界面抵抗値に支配されることがわかった。

電解液系ではセパレータを使用しているとはいえ、界面は固-液で形成されるのに対し、ゲル系固体電解質では固-固界面であり、後者の方が良好な界面形成は格段に難しいと考えられる。界面抵抗に関しては次項にて詳細に論ずることとする

次に、T-8280の架橋体を高分子ホストとするゲル系固体電解質において、使用する電解液の溶媒及び塩を種々変えてイオン伝導度測定した結果について述べる。

現在、電解液を使用したリチウムイオン二次電池では、電解液溶媒としてエチレンカーボネート、ジメトキシエタン、ジエチルカーボネートなどの混合溶媒に、電解質塩として LiPF_6 などを溶解したものが多用されている。これは、高イオン伝導度と高い電気化学的安定性の理由から選択されたものであろう。しかしながら、高分子ネットワークをホストとする、ゲル系固体電解質の系に、これらをそのままではめることはできないと思われ、本研究においては、さらに広範囲の電解液からこれを選択することを試みた。また、ゲル系固体電解質作成上、開放系での取り扱いが多くなることを考慮し、ゲル系固体電解質を作成する工程中の、溶媒揮散による組成変化が少なくなるように、比較的高沸点の溶媒群からこれを選択した。

また、電解質塩は LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 を用いた。表5-1に今回検討した電解液を 20°C におけるそれらのイオン伝導度と共に示す。

図5-13に各電解液を用いて調製したゲル系固体電解質のイオン伝導度の温度依存性を測定した結果を示す。ゲル系固体電解質の高分子ホストにはT-8280の架橋体を用い、T-8280:電解液=1:3(重量比)で混合し、DMPA 1000ppmを添加して、 365nm に中心波長をもち、 7mW/cm^2 の照射エネルギーを有するUVランプを用いてUV光を10分間照射して作成した。

それぞれのゲル系固体電解質についてその 20°C におけるイオン伝導度を比較すると、 LiBF_4 を電解質塩とした場合、溶媒としてGBL,EC-GBL,EC-DECを用いた系が比較的高い伝導度を与えた。 LiPF_6 を使用した場合、EC-GBL,EC-DEC,EC-DMEの系が比較的高い伝導度を与えた。 LiCF_3SO_3 を電解質塩とした場合のイオン伝導度はいずれの溶媒を用いた系でもイオン伝導度は $1 \sim 2 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ の範囲であった。

一方、 -20°C におけるイオン伝導度は LiBF_4 を電解質塩とする電解液を用いたものでは、GBL,PC-GBLおよびEC-GBLを溶媒とするものが、 $1 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ に近い値を示した。また、 LiPF_6 を電解質塩とする電解液を用いたものではGBLを溶媒とするもののイオン伝導度が比較的高く、 $8.5 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ の値を示した。 LiCF_3SO_3 を電解質塩とする電解液を用いたゲル系固体電解質では、 -20°C におけるイオン伝導度はどのような溶媒を用いても総じて低いことが判明した。従って、イオン伝導度の温度依存性の観点からは、GBL,PC/GBL又はEC/GBLを溶媒とし、電解質塩として LiBF_4 を用いた電解液系をゲル系固体電解質作成用の電解液として用いることにより、温度依存性が小さく高いイオン伝導性を示すゲル系固体電解質が得られることが判った。

20°C における電解液のイオン伝導度を、それらの溶媒を用いて調製したゲル系固体電解質のイオン伝導度に対してプロットした結果を図5-14に示した。図に示したように、 LiBF_4 及び LiCF_3SO_3 を電解質塩として用いた系については、電解液自身のイオン伝導度と、それらを使用したゲル系固体電解質のイオン伝導度の値には相関があり、高分子ホスト:電解液の比が1:3の場合、ゲル系固体電解質のイオン伝導度は電解液の伝導度の約1/2に低下する。一方、 LiPF_6 を電解質塩として使用した場合、図に示したように、電解液の伝導度と、それらを使用したゲル系固体電解質のイオン伝導度の間に明瞭な相関は認められなかった。この理由は今のところ不明であるが、 LiPF_6 を電解質塩とした電解液を用いてゲル系固体電解質を作成する際に、UV照射により、塩自体もしくは、溶媒-塩-高分子ホスト間での相互作用によりなんらかの分解反応が起こっている可能性があり、 LiPF_6 を電解質塩とする溶媒への高エネルギー線の放射には注意を要すると考えられる。このような関係から、ゲル系固体電解質におけるイオン伝導度は用いる電解液のイオン伝導度に支配されていることが強く示唆された。この点をさらに明確にするために、電解液の含有量を種々変えて調製したゲル系固体電解質のイオン伝導度と電解液含有率との関係を検討した。図5-15に結果を示

表5-1 ゲル系固体電解質検討に用いた電解液とそのイオン伝導度

Electrolyte abbreviation	Solvent ^{a)}	Electrolyte salt	Ionic conductivity (mS/cm, 20°C)
EC-PC/LiBF ₄	EC-PC		4.4
PC/LiBF ₄	PC		3.2
EC-GBL/LiBF ₄	EC-GBL	LiBF ₄	6.7
PC-GBL/LiBF ₄	PC-GBL		5.3
GBL/LiBF ₄	GBL		7.3
<hr/>			
EC-PC/LiCF ₃ SO ₃	EC-PC		2.6
PC/LiCF ₃ SO ₃	PC		1.7
EC-GBL/LiCF ₃ SO ₃	EC-GBL	LiCF ₃ SO ₃	4.0
PC-GBL/LiCF ₃ SO ₃	PC-GBL		3.0
GBL/LiCF ₃ SO ₃	GBL		4.3
<hr/>			
EC-PC/LiPF ₆	EC-PC		7.0
PC/LiPF ₆	PC		6.3
EC-GBL/LiPF ₆	EC-GBL	LiPF ₆	10.1
PC-GBL/LiPF ₆	PC-GBL		8.6
GBL/LiPF ₆	GBL		11.2

a) see Table 1-1 to refer to the details

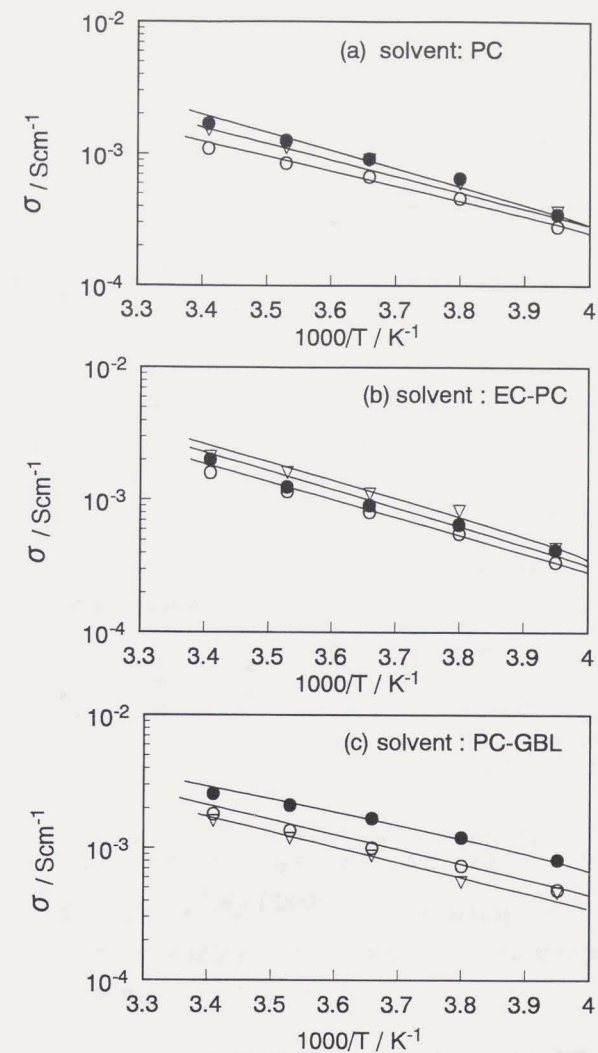


図5-13 各種電解液を用いて調製したゲル系固体電解質におけるイオン伝導度 (σ) の温度依存性

●: LiBF₄ ○: LiCF₃SO₃ ▽: LiPF₆

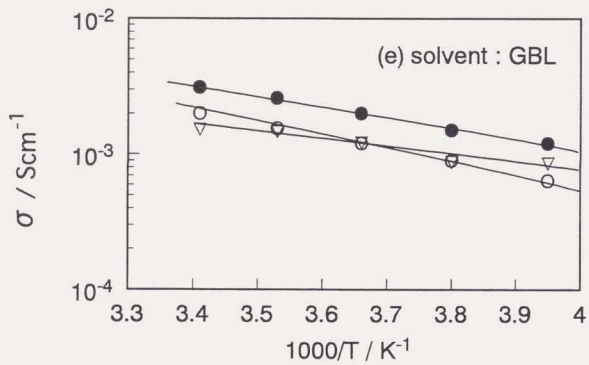
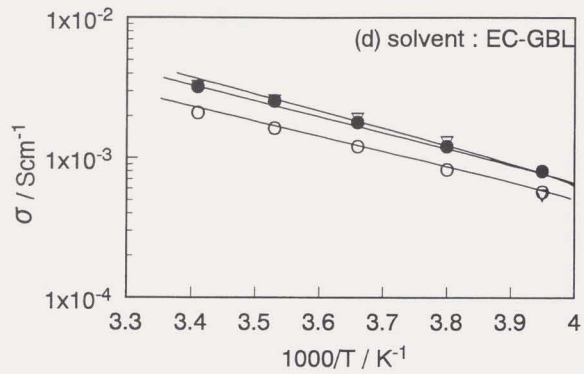


図5-13 (つづき) 各種電解液を用いて調製した
ゲル系固体電解質におけるイオン伝導度 (σ) の温度依存性

●: LiBF₄ ○: LiCF₃SO₃ ▽: LiPF₆

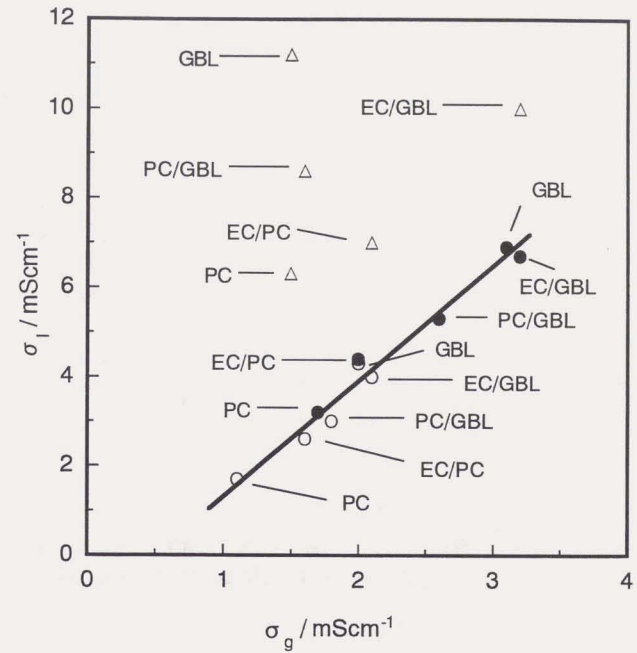


図5-14 電解液のイオン伝導度 (σ_e) とその電解液を用いて調製した
ゲル系固体電解質のイオン伝導度 (σ_g) の相関関係

電解質塩 : Δ LiPF₆, ● LiBF₄, ○ LiCF₃SO₃

測定温度 : 20°C

T-828 0 / 電解液 = 25/75 (by weight)

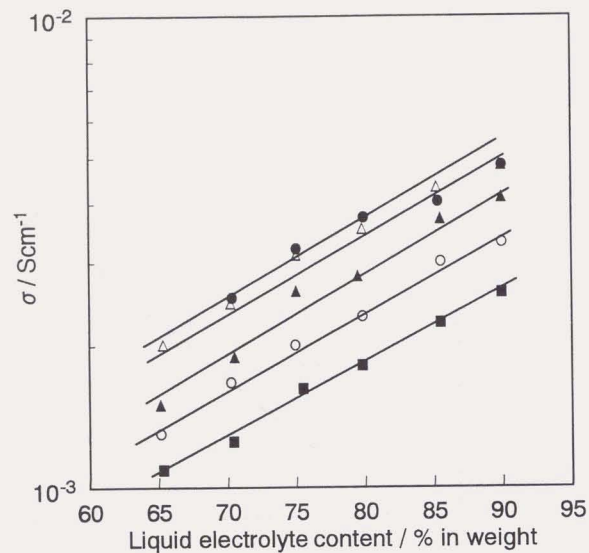


図5-15 ゲル系固体電解質のイオン伝導度 (σ) と電解液含有率の関係(20°C)

電解質塩: LiBF_4

電解液溶媒: ■ PC, ○ EC-PC, △ GBL, ▲ PC-GBL, ● EC-GBL

した。ゲル系固体電解質のイオン伝導度は含有する電解液量の増加に応じて単調に上昇した。このことはゲル系固体電解質のイオン伝導度に対しては、電解液が支配的要因であることを更に裏付ける結果となった。他の種類の高分子ホストを用いた場合にも同様にこのような関係が見られる。例えばTarasconらはPVDF-HFPを高分子ホストとして用いたゲル系固体電解質を調製し、ゲル系固体電解質のイオン伝導度と電解液の含有率との間に同様の関係があることを見いだしている³⁾。この高分子ホストは熱可塑性に分類されるものである。しかしながら、彼らの系では60%以上の電解液を含有させようとすると、もはや力学的強度の維持ができない。一方、本研究の系では架橋体を高分子ホストとして用い、しかも力学的強度の観点からスクリーニングした高分子ホストであるために、80%以上の電解液を含有してもなお良好なフィルム物性を保持することができた。

5.3.5 界面抵抗に関する検討

ゲル系固体電解質においてはイオン伝導度も重要な因子であるが、電極との界面抵抗も非常に重要な因子であり、5.3.4で述べたように、PC/LiClO₄を含有したゲル系固体電解質ではむしろ界面抵抗がセルのトータルインピーダンスの内の主要部分であった。このようなことから種々の電解液を用いて調製したゲル系固体電解質の金属リチウムとの界面抵抗を測定することも重要な課題であると考えられる。

本項では、電解液の種類を変えて調製したゲル系固体電解質のリチウムとの界面抵抗を測定した結果について述べる。電解液は前項のイオン伝導度の測定に用いたものと同じ種類の電解液を用いた。

図5-16に種々の電解液を用い、その含有量を変えて調製したゲル系固体電解質のリチウムとの界面抵抗と電解液含有量との関係を示した。後述するように、ゲル系固体電解質とリチウムとの界面抵抗は経時変化があるために、これらの測定は予備試験の結果、全て調製後2時間経過したものについて測定した値である。図に示した通り、電解液含有量の増加によって界面抵抗は低下していく。しかし、イオン伝導度の測定に見られた様な単調な傾向とは異なる挙動を示した。界面抵抗低下の挙動は、用いた電解液の種類によって大きく異なり、主に二種類のグループに分けることができる。第一番目のグループはPCを電解液溶媒に用いたものであり、この系は電解液含有量の増加にしたがって単調に界面抵抗が低下する。電解液の溶媒にEC-PCの混合溶媒やPC-GBLの混合溶媒を用いた系においても同様な傾向が見られた。一方、第二番目のグループとして、GBLやEC-GBL混合溶媒を電解液の溶媒に用いた系では、電解液含有量が約75%までは上記のような単調な傾向を示したが、それ以上の含有量ではほぼ一定の界面抵抗を与えた。二番目のグループに属するゲル系固体電解質は、低い電解液含有量で低い界面抵抗を与えるために、機械的強度がより高い状態で使用できるという好ましい性質を有する。ゲル系固体電解質をリチウム電池あるいはリチウムイオン電池に応用する場合を想定すると、界面抵抗が低いことは非常に利点があると考えられる。

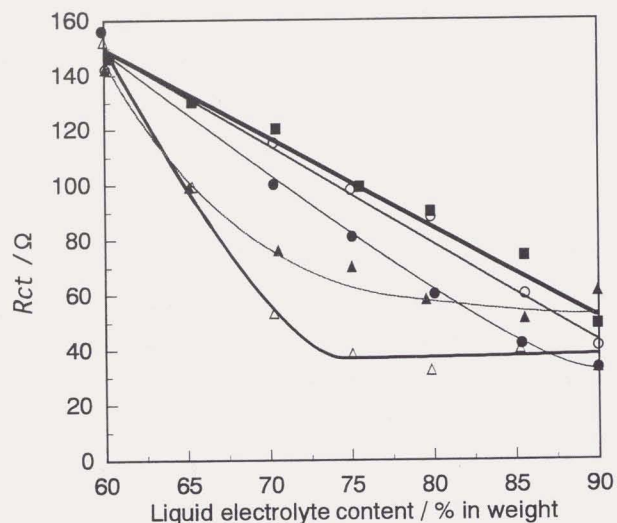


図5-16 種々の電解液を用いて調製したゲル系固体電解質の電解液含有量と金属リチウムとの界面抵抗(R_{ct})の関係

電解質塩: LiBF_4

電解液:

■: PC ○: EC-PC △: GBL ▲: PC-GBL ●: EC-GBL

この結果から、ゲル系固体電解質におけるリチウムとの界面抵抗は、用いる電解液の種類によって大きく影響されることが判明した。このように電解液の種類によって界面抵抗の挙動が異なる原因としては、高分子ホスト(T-8280架橋体)の電解液に対する膨潤度の違いが作用している可能性が考えられる。例えば、T-8280架橋体のPC/ LiBF_4 およびGBL/ LiBF_4 に対する膨潤度は、別の実験からそれぞれ約6および約5であり、GBL/ LiBF_4 に比べ、PC/ LiBF_4 の方が架橋体中に安定に保持される量が多いことを示す。長時間保存においても、ゲル系固体電解質フィルムの表面にこれらの溶媒がブリードアウトしてくる現象は見られないが、GBL/ LiBF_4 の場合、架橋体の網目弾性力によりフィルム表面への電解液の極在化が起こって、リチウム界面における電解液の濃度勾配が生じているのではないかと推定される。このために、ある電解液含有量以上で界面抵抗が低くかつ一定の値を示すようになったものと考えられる。T-8280架橋体の各電解液に対する膨潤度と、これらの電解液を75%含んでいるゲル系固体電解質の界面抵抗の大きさとの関係を図5-17に示した。両者はよい相関関係を示しており、上記の推定を支持する結果となった。

また、電解液の異なるゲル系固体電解質における金属リチウムとの特異な界面挙動に対する他の考えられる理由としては、用いた電解液と金属リチウムとの反応性の違いも考えられる。電解液は金属リチウムと反応しやすいことはよく知られており、反応性や反応によって生ずる生成物は電解液によって異なる。例えば、Dousekらは、GBLは金属リチウムと直ちにガス発生を伴う反応を起こしパッシベーション層を生ずることを見いだしている⁹⁾。また、GBLについてはブトキシリチウムや β -ケトエステル¹⁰⁾の生成なども報告されている⁹⁾。PCもGBL同様にリチウムと反応し、種々のリチウムアルキルカーボネート類や Li_2CO_3 層の形成が観察されている⁹⁾。PCとリチウムとの反応生成物についてはさらに、PCの重合が起こって高分子フィルムが界面で生成することも報告されている⁷⁾。彼らは、保存中の見かけインピーダンスがセル調製30 min、2 h、6 hおよび3日後に、それぞれ27、33、42および $100 \Omega \text{cm}^2$ と上昇していくことから、電解液とリチウムとの界面はSEIとPEIの混合物であると推定している。本研究において上記した界面抵抗の測定は、前記したようにセル調製後2時間での測定値であり、電解液とリチウムの反応はあまり進行していない状態と考えられるものの、なお用いた溶媒とリチウムとの反応性の違いがこれまで述べたような界面における特異な挙動の原因となっていることも否定できない。

界面抵抗については、これまで述べたような初期の界面抵抗とともに保存中の経時変化も重要な問題である。以下に種々の電解液を用いて調製したゲル系固体電解質と金属リチウムとの界面抵抗の経時変化について検討した結果について述べる。

LiBF_4 を電解質塩とし、これを濃度1Mで溶解して調製した各種電解液を用いてゲル系固体電解質を作成した。このゲル系固体電解質フィルムを金属リチウムで挟んでセルとし、このセルを 25°C で保存した場合の界面抵抗の経時変化を図5-18に示した。図に示したように、EC-PCおよびPCを溶媒とした電解液を

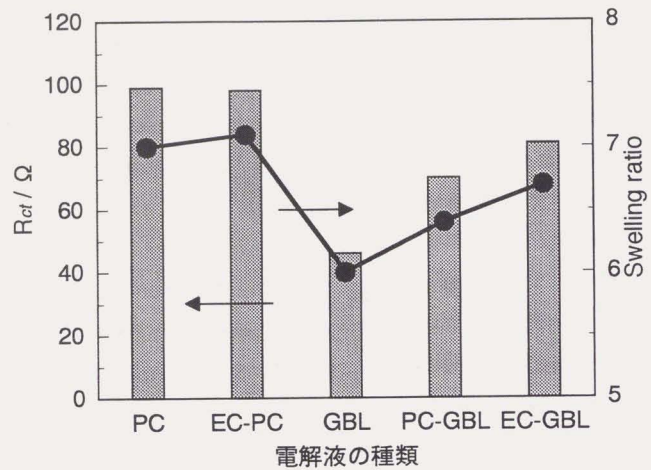


図5-17 T-8280架橋体の各種電解液に対する膨潤度とそれらの電解液を用いて調製したゲル系固体電解質の、リチウムとの界面抵抗の関係

電解質塩 : LiBF₄
 電解液/T-8280=25/75 by weight

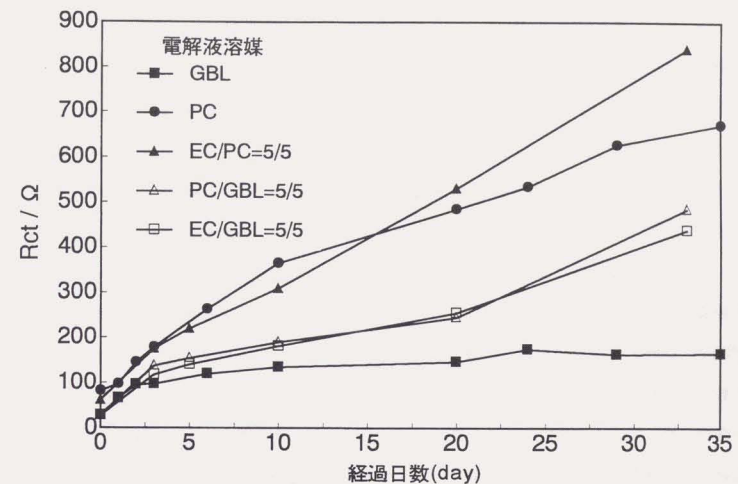


図 5-18 種々の電解液を用いて調製したゲル系固体電解質の金属リチウムとの界面抵抗 (Rct) の経時変化

T-8280/電解液=25/75
 セルは25℃にて保存した

使用したゲル系固体電解質の界面抵抗は経時変化が大きい。一方、GBL、EC-GBL、PC-GBLなどを溶媒とした電解液を用いたゲル系固体電解質は初期の経時変化はあるものの、30日後でも安定した界面抵抗を示している。このことから、特に後者の様な電解液を用いた場合、初期に溶媒とリチウムとの間の反応が起こり、なんらかのパッシベーション層が形成された後、界面が安定化することが推定される。PEO-PEGDME/電解液およびPAN/EC-PC/LiClO₄からなるゲル系固体電解質に関して、Scrosatiらは同様に金属リチウムとの界面抵抗の経時変化を測定している^{8,9)}。彼らの系では界面抵抗の経時変化は本研究の系に比べて非常に大きい。その原因として系中の不純物を挙げており、界面抵抗を安定させるためにLiAlO₂を不純物除去剤として添加している。しかし、添加の効果はあるものの、界面抵抗の値はかなり高く、金属リチウムを用いる電池にゲル系固体電解質は使用できないと結論しているほどである。本研究でもEC-PCを溶媒に用いた系では界面抵抗の経時変化が大きいことが判明しており、得られた結果は電解液自身の反応性に影響を受けていると考えられた。そこで、電解液のみの影響を検討するために、ゲル系固体電解質作成に用いた電解液を不織布に含浸し、これを金属リチウムで挟んでセルを構成し、このセルの界面抵抗の経時変化を追跡した。結果を図5-19に示す。予測どおりEC-PCを溶媒とする電解液は他のものと比較してやや大きな経時変化を示したが、その傾向は顕著ではない。しかしながらPCを電解液溶媒とした場合、ゲル系固体電解質でみられたような大きな経時変化は見られず、電解液のみの結果とゲル系固体電解質での結果に差が見られた。すなわち、ゲル系固体電解質の系では用いる電解液によって大きく影響される結果となった。この原因として考えられるのは接触の問題である。先に述べたように、本系の様な三次元網目架橋体を高分子ホストとするゲル系固体電解質の場合、用いる電解液によってその膨潤度は大きく異なる。例えばPCの様な電解液系ではその膨潤度が高く、電解液は高分子ホスト中に安定的に保持される。一方、GBLの系では、膨潤度が比較的小さく、電解液が電極界面にやや偏在するために、物性的にも柔軟な性質をもつものと思われる。このために、保存中においても電極界面における良好な接触が保たれており、界面抵抗の上昇が少ないものと推測される。すなわち、ゲル系固体電解質の場合、電解液と同様に、金属リチウムとの反応によりパッシベーション層を形成することは明らかであるが、その後の保存によって、電解液の種類により接触の問題が起こるものがあるという独特の性質を有するものと考えられる。

一方、用いる溶媒や高分子中の不純物の違いも影響すると考えられる。しかし、本研究で用いた高分子ホストの不純物は非常に少なく、また水分についても電解液も含めて全て20ppm以下としてある。また第三章にて考察したように、高分子ホストのエステル基とリチウムとの反応も考えられるが、ゲル系固体電解質では系中のエステル結合の量は非常に少ないこと、およびGBLを電解液溶媒とする系では電解液自身とそれを用いたゲル系固体電解質の界面抵抗の安定性が殆ど変わらないことから、高分子ホスト(架橋体)

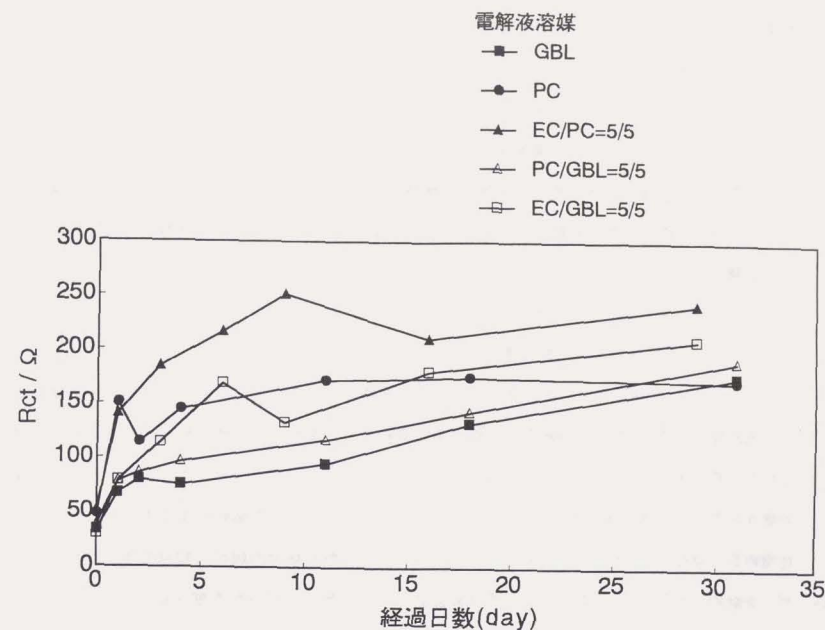


図5-19 種々の電解液における金属リチウムとの界面抵抗の経時変化

電解質塩: LiBF₄
保存および測定温度: 25℃

は金属リチウムとの界面抵抗に悪影響を及ぼすことは少ないと考えられる。従って、ゲル系固体電解質の系における界面抵抗の経時的な上昇は不純物に由来するものではなく、やはり本質的に溶媒と高分子ホストのネットワークの関係によるものではないかと考えられる。

界面抵抗の経時変化に与える電解質塩の影響についても検討を行った。電解液の溶媒にGBLを用い、溶解する電解質塩の種類を種々変えて電解液を調製し、この電解液を用いて作成したゲル系固体電解質とリチウムとの間の界面抵抗の経時変化を測定した。結果を図5-20に示した。電解質塩による界面抵抗経時変化の影響は小さく、 LiSO_3CF_3 を用いた場合のみがやや大きな経時変化を示したものの、電解質塩の違いによる影響はあまりないものと考えられる。

5.3.6 ゲル系固体電解質の電位窓の測定

表5-1に示した電解液を用いて作成した、T-8280架橋体を高分子ホストとするゲル系固体電解質について、その電位窓を5.2.9に示した方法で各々測定を行ない、電気化学的安定性についての知見を得ることとした。図5-21に典型的なゲル系固体電解質のサイクリックボルタモグラムを示した。ゲル系固体電解質の酸化限界は、図中に示したように作図によって求めた。表5-2に各電解液を使用して作成したゲル系固体電解質の酸化限界(vs Li/Li^+)を示した。電解液の種類と酸化限界の間には規則的関係は余り見られないが、全般的にみて、 LiPF_6 や LiCF_3SO_3 を電解質塩とした場合よりも LiBF_4 を電解質塩とした電解液群を使用したゲル系固体電解質において酸化限界がやや高いように思われる。

いずれにせよ、これらのゲル系固体電解質については、 Li/Li^+ に対して4.5-4.8Vが酸化限界であり、特異的に酸化側の電位窓の広いものは見いだされず、第4章にて述べたようにリチウムイオン二次電池系へ適用するためには、負極材料の選択が大きな要素となる事情は変わらない。また、本研究ではどのような機構で酸化反応が進行するのかの知見は今のところ得られておらず、今後の課題と考えられる。

5.3.6 リチウム電池の性能評価

5.3.4および5.3.5で示したように、本研究のゲル系固体電解質では電解液の適切な選択により、高いイオン伝導度および低い界面抵抗が実現できた。このことは実際の電池系に対して適用できる大きな可能性を示すものであった。本項ではゲル系固体電解質のリチウム電池およびリチウムイオン電池への応用結果について述べる。

金属リチウムを負極とするリチウム電池は、 LiCoO_2 を正極として、5.2.5の方法で作成した。リチウム電池に用いたゲル系固体電解質は、表5-2に示した電解液のうち、 LiBF_4 を電解質塩としたものを使用した。ゲル系固体電解質中の電解液濃度は75%とした。試作した電池の理論容量は、使用した正極活物質の量を規格化し、全て1.3 mAhとした。図5-22に各種電解液を含むゲル系固体電解質を用いて作成した電池の充放電のサイクル特性を示した。放電レートは正極を基準として0.5C ($0.489\text{mA}/\text{cm}^2$)とした。図に示した

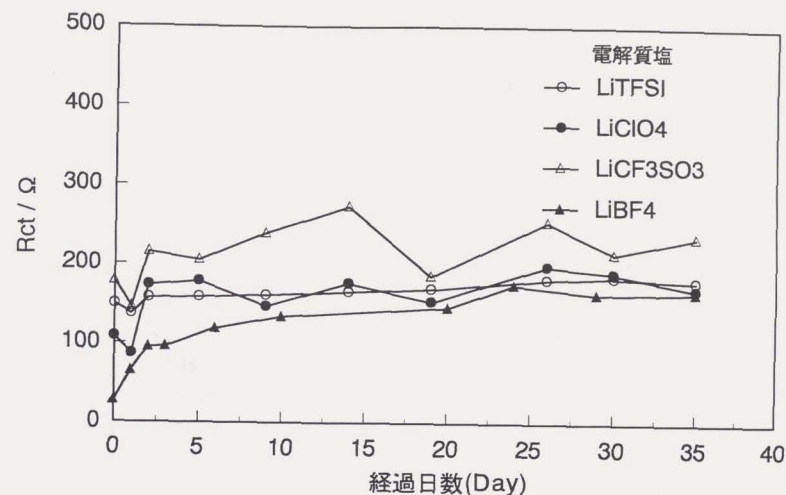


図5-20 電解質塩の異なる電解液を用いて調製したゲル系固体電解質の界面抵抗(R_{ct})の経時変化

T-8280/電解液=25/75
電解液溶媒: GBL
セルは25°Cにて保存した

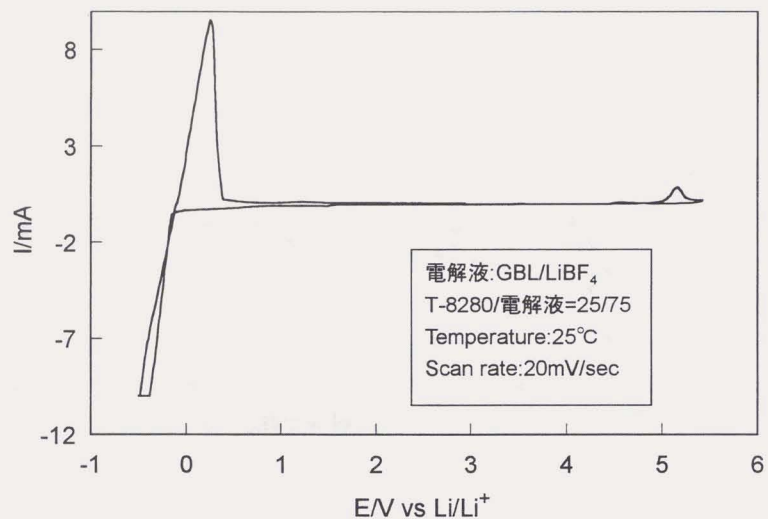


図 5-21 典型的なゲル系固体電解質のサイクリックボルタモグラム

表5-2 種々の電解液を用いて調製したゲル系固体電解質の酸化限界電位

Electrolyte used	Electrolyte salt	Oxidation limit (V vs Li/Li ⁺ , 20°C)
EC-PC/LiBF ₄	LiBF ₄	4.57
PC/LiBF ₄		4.75
EC-GBL/LiBF ₄		4.85
PC-GBL/LiBF ₄		4.65
GBL/LiBF ₄		4.65
EC-PC/LiCF ₃ SO ₃	LiCF ₃ SO ₃	4.55
PC/LiCF ₃ SO ₃		4.31
EC-GBL/LiCF ₃ SO ₃		4.47
PC-GBL/LiCF ₃ SO ₃		4.36
GBL/LiCF ₃ SO ₃		4.37
EC-PC/LiPF ₆	LiPF ₆	4.10
PC/LiPF ₆		4.00
EC-GBL/LiPF ₆		4.30
PC-GBL/LiPF ₆		4.25
GBL/LiPF ₆		4.20

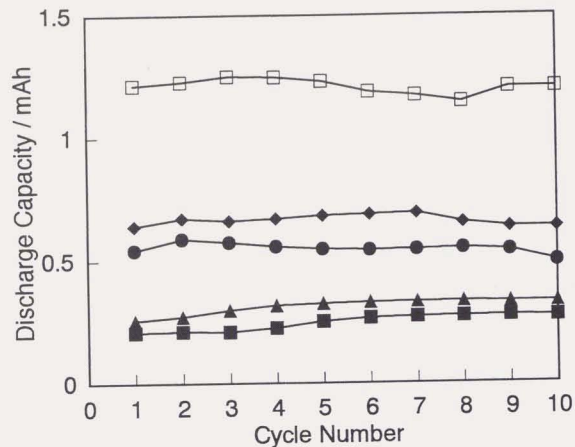


図5-22 種々の電解液を用いて作成したゲル系固体電解質を使用したLi/LiCoO₂電池のサイクル特性

電解液：■ EC-PC， ● EC-GBL， ▲ PC， ◆ PC-GBL， □ GBL

ように、試作した電池の容量は用いた電解液によって大きく異なる結果となった。電解液溶媒にGBLを用いたゲル系固体電解質は理論容量の95%を達成した。一方で、電解液溶媒にPCを用いたゲル系固体電解質を用いた電池は理論容量の20%しか示さなかった。しかしながら、これらの電池は、金属リチウムを負極に用いているにも関わらず、全てサイクル特性については良好な結果を示した。そこで、電解液の影響を見るために参考として、電解液を多孔質ポリプロピレン製セパレータ（セルガード #3501）に含浸して上記同様の電池を製作し、サイクル特性の試験を行った。放電レートは0.5Cとした。結果を図5-23に示した。初期の電池容量は、ゲル系固体電解質を用いた電池ほど、電解液の種類に影響を受けなかったが、電解液を用いた電池では、ゲル系固体電解質を用いた電池と比較してサイクル数の増加に伴う容量低下が著しかった。これらの結果から、ゲル系固体電解質を使用したリチウム電池は、用いる電解液によって容量出現率が大きく異なること、サイクル特性が非常に良好であることなどが特徴として挙げられる。

この系の電池の容量が、用いる溶媒によって大きく影響される原因としては、5.3.5で示したように、用いる電解液によってリチウム界面での界面抵抗が大きく異なることが主な要因であろうと推察される。すなわち、電解液の種類の違いによる界面抵抗の違いが、電池の内部抵抗の違いとなり、このことが電池容量に反映したものである。先に述べたように、本研究の系のようなセルでは、セルの総抵抗に対する寄与は界面抵抗から来るものが圧倒的に大きい。図5-24に、種々の電解液を75%含む様に調製したゲル系固体電解質のリチウムとの間の界面抵抗と、それらのゲル系固体電解質を用いて作成した電池の容量との関係を示した。両者の関係は良い相関を示しており、上記の推論を支持する結果であろうと思われる。

ゲル系固体電解質を用いた電池が、電解液のみを用いた電池と比較してサイクル劣化が殆どないことについては、ゲル系固体電解質の力学的特性が電池充電時のリチウムのデンドライト状の析出を抑制した結果であろうと思われる。松井らはリチウム析出過程を直接観察することにより、固体電解質がデンドライトを抑制することを見いだしている¹⁰⁾。また最近、内田らもPVDFをポリマーホストとするゲル系固体電解質で同様なデンドライト抑制効果を見いだしている¹¹⁾。本研究の系でも同様な現象が起っていると考えられる。図5-25に、電解液としてGBL/LiBF₄を用い、電解液含有量を変えて調製したゲル系固体電解質を使用して作製したリチウム電池のサイクル特性を示した。図に示したように、ゲル系固体電解質中の電解液含有量が増加するに従ってサイクルに伴う容量低下が観察された。電解液含有量が増加するにつれて、ゲル系固体電解質の力学的強度が低下することを考慮すると、先に述べたように本研究の系でも、ゲルの力学的強度によってデンドライトの発生が抑制され、その結果として良好なサイクル特性を示したものと考えられる。

図5-26には、最も容量出現率の良好であった電池である、GBL/LiBF₄を電解液として用いたゲル系固体電解質を使用して製作した上記系の電池の放電レート特性を示した。電解液の含有量は75%とした。正極

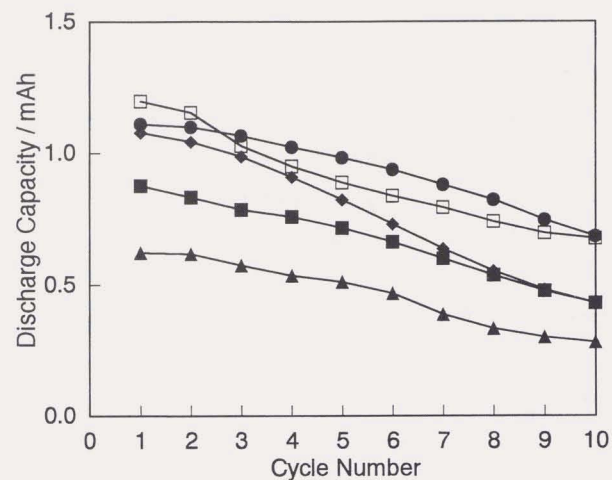


図5-23 種々の電解液を用いたLi/LiCoO₂電池のサイクル特性

電解液：■ EC-PC， ● EC-GBL， ▲ PC， ◆ PC-GBL， □ GBL

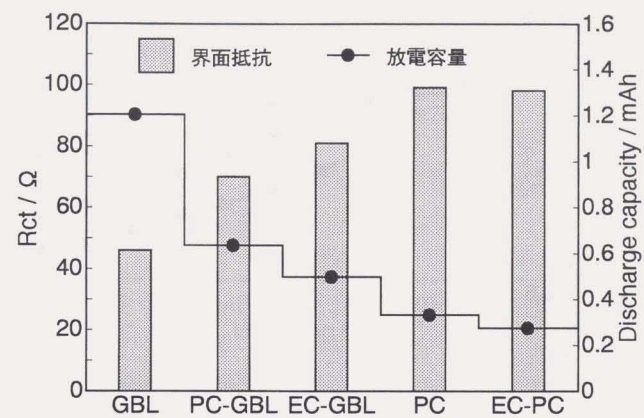


図5-24 種々の溶媒を用いて調製したゲル系固体電解質の金属リチウムとの界面抵抗 (Rct) とそれらのゲル系固体電解質を使用して製作したLi/LiCoO₂系電池の放電容量との関係 (電解質塩: LiBF₄)

(界面抵抗の値は図5-17で示した値、電池容量は図5-22における10サイクル目の値を用いた。)

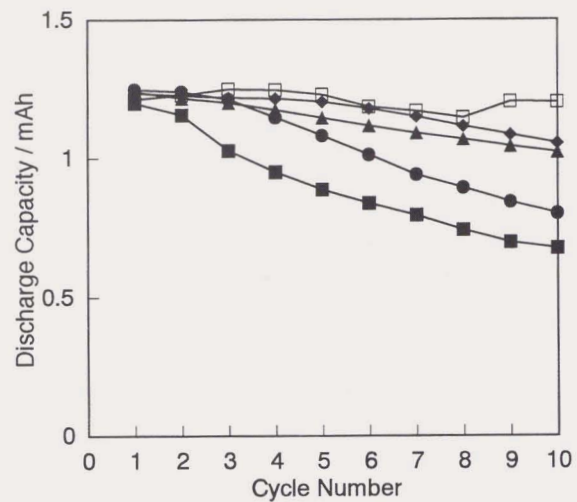


図5-25 電解液含有量の異なるゲル系固体電解質を用いた Li/LiCoO₂電池のサイクル特性 (20°C)
電解液 GBL/LiBF₄

電解液含有量 : ■ 100% , ● 90% , ▲ 85% , ◆ 80% , □ 75%

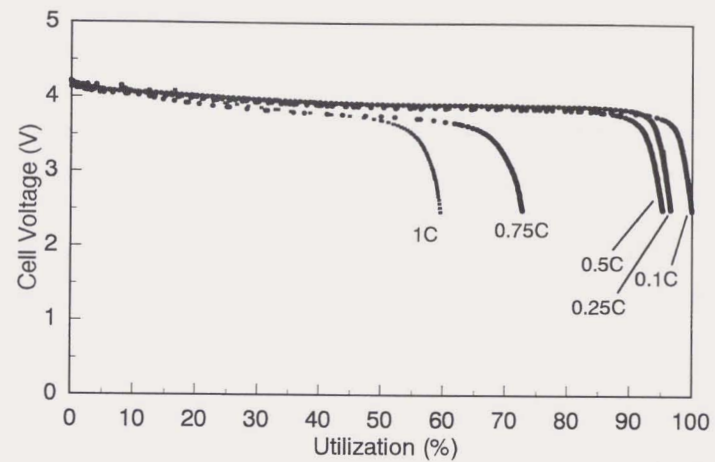


図5-26 ゲル系固体電解質を用いて作成したLi/LiCoO₂電池の放電レート特性 (25°C)

に対する基準で0.1C (0.0978mA/cm²) では、ほぼ理論容量通りの容量出現率を示した。1C (0.978mA/cm²) でも約60%の容量出現率を示した。電池構造を最適化することによってさらに良好な特性を実現できると考えられ、ゲル系固体電解質を用いることによって金属リチウムを負極とする電池の実現の可能性が示唆された。

図5-27には、負極に炭素を用い、正極にLiCoO₂を用いて活物質としたリチウムイオン電池系の、正極を基準として0.5Cの充放電レートにおけるサイクル特性について検討した結果を示した。電解液には溶媒としてEC-GBL (容量比 1:1) を用い、電解質塩はLiBF₄を溶解した。ゲル系固体電解質を用いたリチウムイオン電池は、電解液 (セパレータ; セルガード3501) を用いた電池と比較して、サイクル特性も良好でありさらに容量出現率も高い結果となった。このことから、T-8280架橋体は、リチウムイオン電池のような高電圧の電池系でも電気化学的に安定であることが確認されると共に、リチウムイオンポリマー電池実現の可能性が示唆された。

5.5 結言

本章では、ゲル系固体電解質用の高分子ホストとして、“T-8280” を中心として、その基本的な性質について種々の検討を加えた。その結果、ゲル系固体電解質という環境中でのT-8280のUV架橋挙動と力学強度との関係、種々の電解液との組合せによるイオン伝導度および界面特性などを明らかにした。イオン伝導に関しては、用いる溶媒によって得られるゲル系固体電解質のイオン伝導度が支配されることが判明した。界面特性では、用いる電解液によって界面抵抗の挙動が大きく異なり、この原因として電解液に対する架橋体の膨潤性の違いであることを推定した。この特性は、網目弾性を有するゲル系固体電解質特有のものであると考えられる。

さらに、T-8280の架橋体を高分子ホストとするゲル系固体電解質は、リチウム二次電池用固体電解質としての有望な可能性を秘めているとの結論を得た。特に金属リチウムを負極とする二次電池実現化への可能性を示した。またリチウムイオン電池系でもゲル系固体電解質が適用できることを示した。

5.6 参考文献

- 1) A. van Neerbos, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **61**, 241 (1978).
- 2) Polymer Handbook
- 3) J-M. Tarascon, A. S. Gozdz, C. Shumutz, F. Shokoohi and P. C. Warren, *Solid State Ionics*, **86-88**, 49(1996).
- 4) F.P. Dousek and J. Jansta, *J. Electroanal. Chem.*, **74**, 195 (1976).

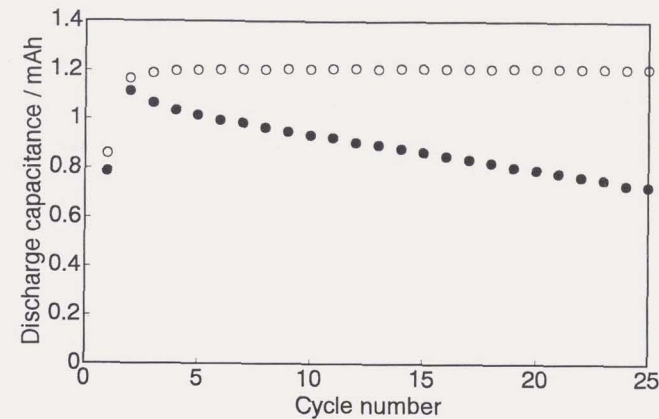


図5-27 C/Electrolyte/LiCoO₂系セルのサイクル特性 (20°C)

- : gel electrolyte used cell
- : liquid electrolyte used cell

- 5) D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1606 (1989).
- 6) D. Aurbach, M.L. Daroux, P.W. Faguy, and E. Yeager, *ibid.*, **134**, 7, 1611 (1987).
- 7) J.G. Thevenin and R.H. Muller, *ibid.*, **134**, 2, 273 (1987).
- 8) G. B. Appetecchi, G. Dautzenberg, and B. Scrosati, *ibid.*, **143**, 1, 6(1996).
- 9) G. B. Appetecchi, F. Croce, G. Dautzenberg, F. Greace, S. Panero, F. Ronci, E. Spila, and B. Scrosati, *Gazzetta Chimica Italiana*, **126**, 405(1996).
- 10) T. Matsui and K. Takeyama, *Electrochimica Acta*, **40**, 13, 2165 (1995).
- 11) Y. Uchida, M. Kitahara, S. Komaba, and T. Osaka, in *Proceedings of the 38th Battery Symposium in Japan*, p. 271, Osaka, Japan, 1997.

第6章 総括

リチウム電池またはリチウムイオン電池に対する高分子固体電解質の応用が盛んに行われている。期待される高分子固体電解質の役割として、電池の安全性、信頼性およびエネルギー密度の向上が挙げられる。これまで多数の研究者達がこの目標に向けて様々な努力を傾注してきたが、高分子固体電解質を用いた電池の実現にはあと一步の努力が必要とされてきた。しかし、ここ数年、携帯機器やノートパソコンの発達による大容量の民生用電池実現への期待や、地球温暖化の対策のためにCO₂の削減が叫ばれる中、その対策の一環として電気自動車の普及が図られるなど、電池に対する期待は益々高まっている。このような時代の要請の中で、真に実用化の可能な高分子固体電解質電池の開発には一層の拍車がかかっている。

このような背景から、本研究では高分子固体電解質を用いる電池の実現のために、主として新しいドライ系固体電解質とゲル系固体電解質の創製を目指した。本研究では、ドライ系、ゲル系ともに高分子の「可塑化」という概念を通奏低音として、ドライ系では内部可塑化、ゲル系では外部可塑化により、高分子固体電解質のイオン伝導度の向上を目指した。

第1章では、本研究の序論としてリチウム電池およびリチウムイオン電池に必要とされる課題と現状について考察し、高分子固体電解質の必要性について解説した。また、高分子固体電解質研究における過去の優れた知見を紹介すると共に、それらの知見を基に研究の目標と進むべき方向性を見いだすこととした。その結果、力学的強度とイオン伝導度の両性質を満足できる可能性のある、高分子ネットワーク構造を中心に検討する方針を定めた。

第2章では、ドライ系固体電解質のイオン伝導度の向上を目指し、短いアルキレンオキシド側鎖を有し、かつ、主鎖にもアルキレンオキシド構造を有する新しい架橋系の高分子固体電解質の開発を行った。本章での目標は、ポリフォスフェゼンと同等の伝導度を、完全架橋系において得ることであった。ME2GEのホモポリマー (PME2GE) およびEO鎖を導入したP (EO/ME2GE) のイオン伝導性を、イオン解離およびイオン移動から論じた。PME2GEの固体電解質としての利点は、そのセグメント運動の大きさにあることを明らかにし、特に低温域でこれまでにない優れたイオン伝導度を発揮する固体電解質を得た。

さらにこれを改良するために、イオン解離に注目してPME2GEにEO鎖の導入を行なった。EO鎖の導入量、分子量および溶解量の最適化を図ることにより、当初目標としていたポリフォスフェゼンと同等の伝導度を、完全架橋系において得ることができた。

第3章では、第2章で得られた知見から、さらに高イオン伝導性を有するドライ系固体電解質の開発に取り組んだ。三官能性ポリエーテル末端の一部を自由鎖として、残りの末端をアクリロイル基で変成して架橋可能なマクロモノマーを合成した。このマクロモノマーを架橋することにより新規架橋系固体電解質を

得た。この固体電解質は80°Cで 1×10^{-3} S/cmの高い伝導度を示し、分子鎖内部での可塑化がイオン伝導度向上に有効なことを立証した。このイオン伝導度はドライ系固体電解質としてこれまで知られているものの中で最も高いものであった。また架橋を行っているために比較的高温においても流動することがないことも優れた特徴である。また自由鎖の増加に伴い、界面抵抗が著しく低下することを見出した。自由鎖の導入が界面抵抗低下に与える原因について、従来から知られているモデルをもとに考察を行ない、FLIモデルおよび/またはPEIモデルに基づいて本研究の系が説明可能であることを示した。

第4章では、民生用電池への応用を目指して、ゲル系固体電解質の検討を行った。本章では、ゲル系固体電解質に用いる高分子ホストのテーラーメイドを行うことを目的とした。種々のポリアルキレンオキsid化合物を合成し、末端をアクリロイル変成して架橋可能なマクロモノマーとし、電解液と混合して種々のゲル系固体電解質を調製した。このようにして得たゲル系固体電解質について、主として力学的強度からのスクリーニングを行った。その結果、三官能性の比較的高分子量の高いアルキレンオキsid重合体が、これまでにない優れた特性を持つことを明らかにした。

第5章では、第4章にてスクリーニングを行ったマクロモノマーの架橋体を高分子ホストとするゲル系固体電解質について、架橋特性・イオン伝導特性・界面抵抗挙動・電池への応用など多岐に渡る項目について検討を行った。その結果、ゲル系固体電解質のイオン伝導度については用いる溶媒のイオン伝導度に大きく支配されることを確認した。金属リチウムとの界面抵抗挙動については、高分子ホストの網目弾性の影響を受けるという、従来の電解液系では見られなかったゲル系固体電解質特有の性質があることを見出した。電池への応用では本研究のゲル系固体電解質が高い電気化学的安定性を示すことを確認した。また、製作した二次電池は電解液系の電池と比較して遜色ない性能を発揮するばかりか、サイクル特性においては、より優れた性能を示すことが確認された。

本研究で得られた成果のうち特にゲル系固体電解質は、量産規模における世界初の高分子固体電解質電池に用いられている。また、本研究のドライ系固体電解質についても現在実用化中であり、その意味で高分子固体電解質実用化の先駆けとなる成果を上げている。

謝 辞

本研究を行うに当たり、終始懇切なるご指導並びに適切なるご助言を賜りました、横浜国立大学工学部 渡辺正義教授に深く感謝の意を表し、心からお礼申し上げます。

本研究に関し、懇切なるご指導並びに適切なるご助言を賜りました、関西大学工学部 松田好晴教授に深く感謝の意を表し、心からお礼申し上げます。

本研究を纏めるに当たり、懇切なるご指導並びに適切なるご助言を賜りました、横浜国立大学工学部 友井正男教授、太田健一郎教授、佐藤寿邦教授、飯島孝雄助教授並びに今林慎一郎講師に深く感謝の意を表し、お礼申し上げます。

本研究遂行に当たり、熱心にご協力いただきました、第一工業製薬株式会社 研究開発センター 第一研究グループ 石古恵理子研究員並びに西浦聖人研究員ほか関係各位に篤く感謝の意を表します。

本研究の発表にあたり、その機会を与えて頂き、また懇切なるご指導ならびに励ましを頂きました、第一工業製薬株式会社 研究開発センター 大谷隆允取締役センター長並びに佐田 勉部長に深謝致します。

本論文の発表をご許可頂きました、第一工業製薬株式会社 植田武彦代表取締役社長にお礼申し上げます。

付 記

本研究は以下の論文に公表されている。

- (1) K. Motogami, M. Kono, S. Mori, M. Watanabe, and N. Ogata, *Electrochimica Acta*, **37**, 9, 1725 (1992).
“A New Polymer Electrolyte Based on Polyglycidylether”
- (2) M. Kono, K. Furuta, S. Mori, M. Watanabe, and N. Ogata, *Polym. for Adv. Tech.*, **4**, 85 (1993).
“Synthesis of Polymer Electrolytes Based on Poly[2-(2-methoxyethoxy)ethyl glycidyl ether] and Their High Ionic Conductivity”
- (3) M. Kono, E. Hayashi, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 5, 1521 (1998).
“Network Polymer Electrolyte with Free Chain Ends as Internal Plasticizer”
- (4) M. Nishiura, M. Kono, N. Namegaya, and Y. Matsuda, *Electrochem. and Solid-State Letters*, **1**, 6, 246 (1998).
“Application of Alkylene Oxide Gel Polymer Electrolytes to Lithium Rechargeable Batteries”
- (5) M. Kono, E. Hayashi, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, in press.
“Preparation, Mechanical Properties, and Electrochemical Characterization of Polymer Gel Electrolytes Prepared from Poly(alkylene) Macromonomers”
- (6) M. Kono, N. Nishiura, and E. Ishiko, *J. Power Sources*, in press.
“Behavior of Interfacial Resistance at Lithium Electrode for Gel Electrolyte using Novel Three Dimensional Network Polymer Host”
- (7) M. Kono, M. Nishiura, E. Ishiko, and T. Sada, *Electrochim. Acta*, in press.
“Novel Gel Polymer Electrolyte based on Alkylene Oxide Macromonomer”
- (8) M. Kono, E. Hayashi, M. Nishiura, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, in preparation.
“Characterization of Polymer Gel Electrolyte based on Poly(alkylene oxide)”

