

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年5月21日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05525

研究課題名(和文) 5員環環状カーボネート構造を持つ高イオン伝導性高分子の開発

研究課題名(英文) Development of high ion conductive polymers having 5-membered cyclic carbonate structures

研究代表者

松本 幸三 (MATSUMOTO, Kozo)

近畿大学・産業理工学部・教授

研究者番号：90273474

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオンバッテリーは、可燃性電解液を使用するため液漏れや発火等の危険性が問題視されている。本研究では電解液成分の5員環カーボネート構造を高分子に導入することで高イオン伝導性を保持しながら液漏れや発火の心配がない安全で信頼性の高い高分子電解質の開発を行った。その結果、5員環カーボネート構造をポリカルボシランやポリシロキサン、ポリビニルエーテルなどの柔軟なポリマーに導入し、スルホニルイミドリチウム塩を添加した場合に非常に高いイオン伝導性が発現することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高出力で高エネルギー密度の蓄電デバイスであるリチウムイオンバッテリーはスマートフォンやノートPC、電気自動車、ハイブリッドカーなどに幅広く利用されているが、可燃性の電解液を使用するため液漏れや発火等の危険性が問題となっている。本研究では電解液を高分子にすることで安全で信頼性の高いリチウムイオンバッテリーを実現することを目指した。その結果、電解液成分同様の化学構造を柔軟なポリマーに持たせることで電解液に近いイオン伝導度を示す安全な電解質材料が得られることが示された。これは学術的社会的に非常に大きな意義を持つ。

研究成果の概要(英文)：There remains a safety issue that should be solved in lithium ion batteries, because they contain flammable liquid electrolytes. In this study, we developed novel safe and reliable polymer electrolytes applicable to lithium ion batteries. We synthesized some soft polymers such as polycarbosilanes, polysiloxanes, and poly(vinyl ether)s having 5-membered cyclic carbonate structure, which was similar to that of a component of usual liquid electrolytes. We found that these polymers showed high ionic conductivity with addition of lithium sulfonylimide salts.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子固体電解質 イオン伝導 リチウムイオン バッテリー 5員環カーボネート

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高出力で高エネルギー密度の蓄電装置であるリチウムイオンバッテリーは、スマートフォンやノートパソコン、ハイブリッド車や電気自動車など様々な方面で広く利用されている。しかしながら、可燃性液体である有機電解質が使用されることから、液漏れや発火等の危険性が危惧されている。固体高分子電解質は、液体電解質のような液漏れや発火などの危険性がなく、デバイスのさらなる軽量化、薄型化、多層化（バイポーラー化）などが可能であることから、次世代の電解質材料として期待されている。固体高分子電解質としてはこれまで主にエチレンオキサイド系のポリマーを中心に研究がなされてきた。しかしながら、このタイプの固体高分子電解質ではイオン伝導度が低く実用化には至っておらず、新しい固体高分子電解質の開発が必要とされている。

2. 研究の目的

本研究では、化学的、電氣的に安定で柔軟で高い分子運動性を持つ高分子に、従来のリチウムイオンバッテリー用の電解液成分である5員環カーボナートと同構造の官能基を導入することにより、液体電解質と同レベルのイオン伝導性を有し、かつ固体状、不揮発性であるため液漏れや発火の危険性がない新しい固体高分子電解質を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

化学的、電氣的に安定で柔軟で高い分子運動性を持つと期待される高分子として、ポリカルボシラン、ポリシロキサン、ポリビニルエーテル、ポリシクロペンテンを取り上げ、それぞれのポリマー側鎖に5員環カーボナート基を導入した高分子を合成するとともに、その基礎物性ならびに、各種リチウム塩を添加した際のイオン伝導性に関して検討を行った。

4. 研究成果

平成27年度は、繰り返し単位中に2つの5員環状カーボナート基を有するポリカルボラン (polySBDC) を合成しリチウム塩としてリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTFSI) ならびにリチウムトリフルオロメタンスルホン酸 (LiOTf) を添加し、イオン伝導測定を行い固体高分子電解質としての性質を検討した。1,1-ジクロロシラシクロブタンのケイ素上に2つのブテニル基を導入した後、エポキシ化とカーボナート化を行い、SBDCを合成した。SBDCにKarstedt触媒を作用させてシラシクロブタン環の開環重合を行うことによりpolySBDCを合成した。このポリマーに、5員環カーボナート基に対して0.25等量から4等量のLiTFSIを添加してイオン伝導後測定を行った。その結果、LiTFSIの添加量が増えるとイオン伝導度が上昇する傾向が見られた。LiTFSI添加量が4.0等量の場合、30℃でpolySBDCは0.15mS/cmの高いイオン伝導性を示した。LiTFSIを添加塩とした場合には、高イオン添加量条件下において本材料系は、polymer in salt型の電解質として機能していると考察した。一方、このポリマーにLiOTfを添加してイオン伝導度を測定したところ、LiOTf添加量がカーボナート基に対して0.3~0.7等量の場合に最も高い値となり、それ以上添加量を増やすと、イオン伝導度は大きく低下した。LiOTfをカーボナートに対して0.4等量添加した場合のイオン伝導度は30℃で0.51microS/cmであった。このことから、LiOTfを添加塩とした場合にはsalt in polymer型の電解質として作用していると考察された。

平成28年度は、5員環状カーボナート基を側鎖に持つポリシロキサンに関して、リチウム塩存在下でのイオン伝導性、熱物性などの諸性質を検討した。白金触媒存在下で、ジメトキシメチルシランに4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オンを付加させることで、2-(1,3-ジオキソラン-2-オニル)エチルジメトキシメチルシラン(MSOC)を合成した。得られたMSOCをモノマーとして、これに触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸を添加して50℃に加熱して重縮合することにより、5員環状カーボナート基を持つポリシロキサン(polyMSOC)を合成した。GPC測定により得られたpolyMSOCの数平均分子量と重量平均分子量はポリスチレン換算でそれぞれ、3,300、6,200と見積もられた。得られたポリマーにリチウムトリフルオロメタンスルホナート(LiOTf)、またはリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)を添加し、イオン伝導度を測定した。LiOTfを添加した場合は、カーボナート基に対して2.0等量の塩添加量でイオン伝導度が最大となり、30℃で0.036マイクロS/cmを示した。一方、LiTFSIを添加した場合は、塩添加量の増加に従いイオン伝導度が上昇し、カーボナート基に対して4.0等量の塩添加量時には、30℃で77マイクロS/cmの高いイオン伝導度を示した。示差走査熱量分析(DSC)測定の結果から、LiOTfを添加した場合はポリマーのガラス転移温度(Tg)が上昇するのに対して、LiTFSIを添加した場合はTgが低下することがわかった。さらに、熱重量分析(TGA)測定の結果から、LiTFSIを含むpolyMSOCは200℃以上の熱安定性を有することがわかった。

平成29年度は、5員環カーボナート基を持つポリビニルエーテルに関して、ポリマーの合成法ならびにリチウム塩存在下でのイオン伝導性、熱物性などの諸性質を検討した。4-ヒドロキシブチルビニルエーテルに水素化ナトリウム存在下でエピクロロヒドリンを作用させることで、エポキシ基を持つブチルビニルエーテルを合成し、さらにリチウムプロミド存在下で二酸化炭素を作用させることで5員環カーボナート基を持つビニルエーテルモノマー(CBVE)を合成した。このモノマーを、トリフルオロボランエーテル錯体を触媒としてカチオン重合することで目的とするポリビニルエーテル(polyCBVE)を得た。polyCBVEの数平均分子量と重量平均分子

量はポリスチレン換算でそれぞれ 13,600、28,300 と見積もられた。polyCBVE にリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)を添加し、イオン伝導度を測定した。その結果、LiTFSI をカーボナート基に対して 4 等量加えた場合に、30 で 10 マイクロ S/cm の比較的高いイオン伝導度を示すことがわかった。このことから、これまでに検討したポリカルボシラン、ポリシロキサンの同様に柔軟な炭化水素系ポリマーにおいても 5 員環カーボナートを有するポリマーは LiTFSI 高添加量条件では高いイオン伝導性を示すことが明らかとなった。また、polyCBVE のガラス転移温度は -40 と低く、LiTFSI を添加後も -20 以下の低い温度が保持されていた。しかしながら、polyCBVE の 5%重量減少温度は 211 で、耐熱性が低いことが実用上の課題であるとわかった。

平成 30 年度は、5 員環カーボナート構造を持つ炭化水素系ポリマーとして 5 員環カーボナート基を有するポリシクロペンテンの合成と物性検討を行った。ヒドロキシメチルシクロペンテンにエピクロロヒドリンと水素化ナトリウムを作用させることでエポキシ基を持つシクロペンテンを合成し、エポキシ基に二酸化炭素を付加させることで 5 員環カーボナート基を持つシクロペンテンモノマー(5CCP)を合成した。得られた 5CCP にルテニウムカルベン錯体(グラブス触媒 I)を作用させることで数平均分子量 100,500、重量平均分子量 139,300 のポリ(5CCP)を得ることに成功した。また、示差走査熱量分析ならびに熱重量分析の結果、生成ポリマーのガラス転移温度は 2 で室温では十分に柔軟かつ、200 以上の耐熱性を有することが明らかとなった。しかしながら、重合反応における収率は 30%と低く、目的とするポリマーを効率的に得ることができず、リチウムイオンを添加した際のイオン伝導性を検討することが出来なかった。これは、重合反応において使用した触媒が 5 員環カーボナート基に対して不安定で重合途中で重合末端が失活するためであると考えられる。今後はカーボナート等の官能基に対してより耐久性が高いと期待されるカルベン錯体(グラブス触媒 II)を使用して重合反応を継続的に検討する必要があると考えている。

4 年間の本研究全般を通して、5 員環カーボナート構造を持つポリカルボシランや、ポリシロキサン、ポリビニルエーテル等の柔軟なポリマーにおいて、過剰量のリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを添加することで非常に高いイオン伝導性を発現することを見出すことができ、5 員環カーボナート構造を持つポリマーの固体高分子電解質としての有用性を明らかにでき、非常に意義深い成果が得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- (1) 松本 幸三, 堤 大介, 桑島 信, 遠藤 剛, "5 員環カーボナート基を持つポリシロキサンの固体高分子電解質としての応用", 高分子論文集, 74 (6), 502-507 (2017). doi.org/10.1295/koron.2017-0034
- (2) K. Matsumoto, M. Kakehashi, H. Ouchi, M. Yuasa, and T. Endo, "Synthesis and Properties of Polycarbosilanes Having 5-Membered Cyclic Carbonate Groups as Solid Polymer Electrolytes", Macromolecules, 49 (24), 9441-9448 (2016). DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01516.

〔学会発表〕(計 13 件)

- (1) 「ポリベンゾイミダゾールの 4 級化によるヨウ化ポリベンゾイミダゾリウム合成とその性質」舟橋 恵美, 松本 幸三, 遠藤 剛, 第 28 回日本 MRS 年次大会, 北九州国際会議場, 北九州市, 2018 年 12 月 18-20 日(発表 20 日), ポスター発表, A1-P20-036.
- (2) 「ポリベンゾイミダゾールの 4 級化によるヨウ化ポリベンゾイミダゾリウム合成とその性質」舟橋 恵美, 松本 幸三, 遠藤 剛, 第 67 回高分子討論会, 北海道大学札幌キャンパス, 札幌市, 2018 年 9 月 12-14 日(発表 13 日), ポスター発表, 2Pa009.
- (3) 「イミダゾール部位の 4 級化によるポリベンゾイミダゾリウム合成」舟橋 恵美, 松本 幸三, 遠藤 剛, 第 55 回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2018 年 6 月 30 日, ポスター発表, PF-2-003.
- (4) 「イミダゾリウム構造を持つオキセタンからのネットワークポリマーの合成とアニオン交換膜への応用」松本 幸三, 矢野 卓也, 伊達 翔太, 遠藤 剛, 第 67 回ネットワークポリマー講演討論会, 近畿大学東大阪キャンパス, 2017 年 10 月 25-27 日(発表 27 日), 口頭発表, p69-70.
- (5) 「5 員環カーボナート構造を持つポリシロキサンの高分子電解質として応用」松本 幸

三, 堤 大介, 桑島 信, 遠藤 剛, 第 66 回高分子討論会, 愛媛大学城北キャンパス, 2017 年 9 月 20~22 日 (発表 20 日), 口頭発表, 1U08.

- (6) 「イミダゾリウム基を持つオキセタンネットワークポリマーの合成とアニオン交換膜への応用」 松本 幸三, 矢野 卓也, 伊達 翔太, 遠藤 剛, 第 66 回高分子討論会, 愛媛大学城北キャンパス, 2017 年 9 月 20~22 日 (発表 21 日), 口頭発表, 2X14.
- (7) "Synthesis of Polycarbosilanes Having 5-Membered Cyclic Carbonate Groups and their Properties as Solid Polymer Electrolytes", K. Matsumoto, M. Kakehashi, H. Ouchi, H. Mitsuda, T. Endo, Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME2017), Ghent University, Ghent, Belgium, May 21-25, 2017 (presentation: 24). Oral presentation, 0C43, pp83.
- (8) "Synthesis and Evaluation of Polycarbosilanes Having 5-Membered Cyclic Carbonate Groups as Solid Polymer Electrolytes", K. Matsumoto, M. Kakehashi, H. Ouchi, and T. Endo, The 11th, SPSJ International Polymer Conference (IPC2016), Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan, 2016 年 12 月 13~16 (発表 16 日), ポスター発表, 16P-S5-061a, p709.
- (9) 「5員環カーボナート構造を持つポリカルボシランの合成とイオン伝導性材料としての応用」 松本 幸三, 梯 実穂, 大内 博貴, 遠藤 剛, 第 65 回高分子討論会, 神奈川大学横浜キャンパス, 2016 年 9 月 14~16 日 (発表 14 日), 口頭発表, 1X12.
- (10) 「5員環カーボナート構造を持つポリカルボシランの固体高分子電解質としての性質」 松本 幸三, 梯 実穂, 遠藤 剛, 第 65 回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場, 2016 年 5 月 25~27 日 (発表 27 日), ポスター発表, 3Pd070.
- (11) "Synthesis of Polycarbosilanes Carrying 5-Membered Cyclic Carbonate Structures and their Application to Solid Polymer Electrolytes", K. Matsumoto, Y. Taniguchi, M. Kakehashi, T. Endo, 11th IUPAC International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME2015), Pacifico Yokohama, Yokohama Japan, October 18-22, 2015, Poster, (presentation 19), 1P-057.
- (12) 「5員環環状カーボナート含有ポリカルボシランの合成と固体高分子電解質としての特性」 松本 幸三, 谷口 雄一郎, 梯 実穂, 遠藤 剛, 第 64 回高分子討論会, 東北大学川内キャンパス, 2015 年 9 月 15~17 日 (発表 16 日), 口頭発表, 2S13
- (13) 「5員環環状カーボナート構造を持つポリカルボシランの合成とイオン伝導性」 松本 幸三, 谷口 雄一郎, 遠藤 剛, 第 64 回高分子学会年次大会, 札幌コンベンションセンター (札幌市), 2015 年 5 月 27~29 日 (発表 27 日), 口頭発表, 1K11

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