

ナノ空間を制御した高分子電解質の開発

Development of Polymer Electrolyte with Controlled Nano space

M20助自86

代表研究者 福島 和 樹 東京大学 大学院工学系研究科 准教授
Kazuki Fukushima Associate Professor, School of Engineering, The University of Tokyo

共同研究者 加藤 隆 史 東京大学 大学院工学系研究科 教授
Takashi Kato Professor, School of Engineering, The University of Tokyo

Solid polymer electrolytes (SPEs) are a promising candidate as next-generation electrolytes for lithium-ion secondary batteries. Poly(ethylene oxide) (PEO) and polyethers are representative SPEs, followed by aliphatic polycarbonates including poly(ethylene carbonate) (PEC), poly(trimethylene carbonate) (PTMC), and their analogs. However, most of these polymers exhibit lower ion conductivities compared to low-molecular-weight electrolytes such as ethylene carbonate. Nevertheless, the advantages of SPEs such as flexibility, processability, and involatile and non-leakage properties are desirable to advance flexible and wearable electronics. In the present study, we have developed PTMC analogs with functional side chains for efficient ion transport. Several PTMC analogs are synthesized via a post-polymerization functionalization approach using those with reactive side chains. Organocatalytic ring-opening polymerization afford these precursor PTMC analogs with no concerns of metal contaminants that may affect the ion conductivity. The PTMC analogs obtained have the degree of polymerization of approximately 90 and molar-mass dispersity of below 1.1, suggesting the successful formation of controlled polymers. The post-functionalization of the side chains proceeds quantitatively. The self-assembled nanostructures are tuned by modification of the side chain structure, achieving nano-segregated periodic structures. Mixtures of an ether-functionalized PTMC analog and lithium salt exhibit the ion conductivity of up to $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$.

研究目的

固体高分子電解質 (SPE) はリチウムイオン二次電池の次世代電解質として研究されている。ポリエチレンオキシド (PEO) をはじめとするポリエーテル類と並んで、脂肪族ポリカーボネート (APC) を用いた SPE の研究も進められている。ともにこれまでに $\sim 10^{-4} \text{ S/cm}$ のイオン伝導度を達成しているが、有機低分子電解質のイオン伝導度 ($\sim 10^{-2} \text{ S/cm}$) とはまだ大きな差があり、さらなる分子戦略が求められる。

代表研究者はこれまで側鎖に様々な官能基を導入したポリトリメチレンカーボネート (PTMC) 類似体の開発とバイオマテリアル展開に携わってきた。また、共同研究者らは環状カーボネート構造を含む自己組織化分子を開発し、新たな有機低分子電解質の分野を開拓している。これらは、分子の自己組織化によって形成されたナノ相分離構造に起因して高イオン伝導度を達成している。このような超分子・自己組織化によって達成される微細な規則構造の特性を APC 系電解質のイオン伝導性向上に利用する

ため、側鎖に自己組織化を誘起する構造を導入したAPCを設計・合成し、SPEへの展開可能性について調べることを本研究の目的とした。

概 要

リチウムイオン電池の電解質にはエチレンカーボネートなどの有機低分子が用いられているが、その揮発や漏出による安全性の問題が懸念されている。このため、無機系固体電解質などの次世代電解質開発に期待が寄せられている。固体高分子電解質(SPE)は非蒸発・非漏出(安全性)、成型加工性(薄型・軽量化)が他の電解質材料に対して優位とされ、その実用性向上は、ソフト・ウェアラブルエレクトロニクス技術の発展に寄与する。ポリエチレンオキシド(PEO)をはじめとするポリエーテル類がSPEの代表格とされ、ポリエチレンカーボネート(PEC)およびその類似体を主とした脂肪族ポリカーボネート(APC)を用いたSPEの研究も進められている。代表研究者も以前に芳香族ポリカーボネートのアップサイクリングの一環として得られるAPCのSPEへの展開可能性について検討した。ただし、いずれも有機低分子電解質に匹敵するイオン伝導度($\sim 10^{-2}$ S/cm)への性能向上が課題として残る。

本研究では、自己組織化を利用したナノ構造制御によって高イオン伝導度を達成している有機低分子電解質の技術を、代表研究者の専門とする官能基化ポリトリメチレンカーボネート(PTMC)類似体の技術と組み合わせ、ナノ空間が制御されたAPC系電解質の開発を検討することとした。

まず側鎖に自己組織化を誘起する構造を導入したPTMC類似体を合成した。前述の自己組織化有機低分子の電解質の高イオン伝導度に寄与しているとされるナノ相分離構造を同様に形成させることを目標とした。その自己組織

化PTMC類似体は、置換基を導入した6員環状カーボネートモノマーの合成とその開環重合、もしくは反応性置換基を側鎖に有するPTMC類似体に対する重合後反応、の2つアプローチによって合成可能である。前者の手法では自己組織化誘導部位を導入したモノマーの重合における問題(重合溶媒の制限や熱安定性)が予見されたため、後者の手法によるPTMC類似体の合成を進めた。PTMC類似体はいずれも環状カーボネートの開環重合を経由して合成され、従来は有機金属錯体が触媒として用いられてきたが、本研究では代表研究者が精通する有機触媒を使用し制御重合による精密ポリマー合成を目指した。SPEへの展開を想定した場合、金属触媒残渣が電解質特性に影響を及ぼす懸念があるため、有機触媒重合はこの点においても付加的な優位性がある。

PTMC類似体の合成に際し、以前の研究を参考にして、活性エステルを側鎖に有する環状カーボネートを開環重合させて重合度が90程度の前駆体ポリマーを得た。活性エステル側鎖に対する置換反応を利用することにより、ほぼ化学量論的な側鎖変換が達成され、自己組織化部位が側鎖に導入されたPTMC類似体を合成することに成功した。そのうちの1つについては自己組織化ナノ構造の形成が示唆されたが、可溶性溶媒の選択肢が少なく、リチウム塩-ポリマー混合物の作製は困難であった。以上の結果を受けて、溶解性に優れ、自己組織化ナノ構造を幅広い温度で形成し得るPTMC類似体を当座の開発目標として再設定し検討を進めた。特に、側鎖構造について自己組織化部位の連結手法や配置を検討した結果、周期的なナノ相分離構造を形成し、その熱的性質やナノ構造周期が側鎖の微小な構造変化によって制御できることが明らかとなった。

代表研究者はこれまで生体適合性の付与を

目的としてエーテル基を側鎖に含むPTMC類似体を複数開発してきた。一方で、エーテル基を側鎖に含むPEC類似体はSPEの候補物質としてイオン伝導性の評価が進められている。そこで本研究においても代表研究者が新たに開発したエーテル基含有PTMC類似体に対してそのイオン伝導性の評価を行った。PTMC類似体を構成するモノマー繰り返し単位中のカーボネート結合に対して50%および25%のリチウム塩を含む複合体を作製した。リチウム塩との混合後もポリマーの透明性は維持されており、このポリマーがリチウム塩との相溶性が高いことが示された。イオン伝導度は30℃から120℃まで測定され、リチウム塩含有量50%の複合体において、最大で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ に届く値が得られた。

－以下割愛－