

リチウム電解質の物性評価

○農工大院 BASE 橋之口詢平・富永洋一

【緒言】

イオン伝導性高分子と金属塩からなる固体高分子電解質(SPE)から作製される電池は、液体電解質を用いているリチウムイオン二次電池に比べて、安全で軽量かつフレキシブルな特性を有することから、次世代の電解質として期待されている。これまでに、ポリエチレンオキシド(PEO)を代表とするポリエーテル型電解質が広く研究されてきたが、エーテル酸素とリチウムイオンの強固な相互作用により、イオン伝導性の理論的な限界が示唆される。そこで当研究グループではポリカーボネートに着目した。カーボネート型電解質はLiイオン輸率と塩溶解性が高い事に加え、従来のPEO型とは異なり高塩濃度で高いイオン伝導度を示すためである。先行研究では、ポリエーテル系電解質が示す柔軟性とポリカーボネート系電解質が示す高いLiイオン輸率という長所の両立を目指し、エチレンオキシド(EO)とCO₂の共重合をすることで、PECとPEOの単体と比較して高いイオン伝導度を有するSPEが紹介された[1]。そして、ポリエーテル型電解質の短所である力学的強度の低さを補うために、架橋型PEGの作製が行われ、力学的強度だけでなく熱的・電気化学的安定性も向上したことも報告されている。そこで本研究では、プロピレンオキシド(PO)、あるいはエチレンオキシド(EO)とCO₂に、二重結合とエーテル基を側鎖に持ったアリルグリシジルエーテル(AGE)を加えて共重合させて架橋型カーボネート系のポリマーを合成した。また、得られた架橋型ポリマーの評価と架橋条件の検討を行った。

【実験】

1. 共重合 触媒として(R,R)-(salcy)Co^{III}OBzF₅とPPNClを用いて、POあるいはEOとAGEを加えた後にCO₂を封入してポリマーを得た。各モノマーの仕込み比、反応温度、CO₂の封入圧力をそれぞれ変化させて共重合を行った。得られたポリマーは¹H-NMRとGPCにより構造解析を行った。(scheme1)
2. 架橋 AIBNを架橋開始剤として用いて得られたポリマーの架橋を行った。(Fig.1) さらに、架橋前後のポリマーのFT-IRスペクトル評価を行い、架橋が進んでいるかを検討した。また、架橋密度を評価するためにゲル分率の測定を行った。

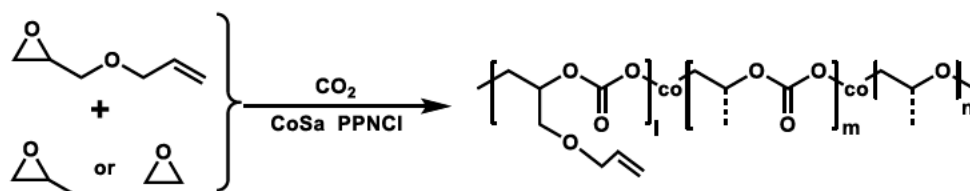
Scheme1. Synthesis of PO or EO/AGE/CO₂

Fig. 1 crosslinked polymer

【結果・考察】

各モノマーの仕込み比、反応温度、圧力の3つの因子を変化させてPPC共重合体を得た。仕込み比の検討では、AGE比を小さくしていくに連れてポリマー中のAGEの組成比も小さくなっていき、PO:AGE=300:1のとき¹H-NMRでAGEのピークが確認できなくなった。反応温度の検討では、反応温度を上昇させるに連れて共重合体中のカーボネート比が減少した。最後に圧力の検討では、CO₂の圧力を上げると共重合体中のPC比が減少しPO比とAGE比は増加した。EOを用いてEO/AGE/CO₂についても同様な共重合を行った結果、触媒にコバルトサレン錯体を用いたときは、得られたポリマー中にAGEのユニットがほとんど確認できなかった。そこで、触媒を不均一系の複金属シアン化物(DMC)に変えてみたところ、PPC系と同様に三元の共重合体を得ることができた。共重合体の架橋について、ゲル分率の測定結果より、共重合体中に数%含む架橋部位に対して45-80%の架橋が確認できた。

【参考文献】

- [1] T. Morioka et al., *Macromolecular Rapid Communications* 38 (8) 1600652

Synthesis of crosslinked polycarbonates and evaluation of the physical properties of lithium electrolyte.

Junpei Hashinokuchi, Yoichi Tominaga (Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16 Naka-cho, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan)
Tel: +81-42-388-7225, Fax: +81-42-388-7058, E-mail:s150418x@st.go.tuat.ac.jp