

アート錯体型リチウムイオン伝導性ポリマー電解質

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2012-01-13 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 青木, 孝浩 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00006352

理工学研究科:青

GD

K

0006506240

R

467

静岡大学附属図書館

静岡大学博士論文

アト錯体型リチウムイオン伝導性 ポリマー電解質



2005年12月

静岡大学大学院理工学研究科

物質科学専攻

青木孝浩

目次

第1章 序論	1
1.1 緒論 –エネルギーと地球環境–	1
1.2 蓄電デバイスとしてのリチウム二次電池の特性	4
1.3 リチウム二次電池の市場	8
1.4 リチウム二次電池用電解質の特性	11
1.5 本論文の目的と概要	12
1.6 参考文献	13
第2章 フルオロアルカンジカルボキシレート基を有するアト錯体型シングルイオン伝導性ポリマー	15
2.1 緒論	15
2.2 実験方法	26
2.2.1 試薬、測定方法	26
2.2.2 アト錯体型ポリマーの合成	29
2.2.3 アト錯体型ポリマー/PEO 電解質の調製	31
2.2.4 アト錯体型ポリマー/LiTFSI 電解質の調製	33
2.3 結果と考察	33
2.3.1 イオン導電率	33
2.3.2 リチウムイオン輸率	43
2.3.3 リチウムイオン導電率	45
2.3.4 電気化学的安定性	49
2.3.5 電極–電解質界面特性	49
2.4 まとめ	50
2.5 参考文献	53

第3章	ペンタフルオロベンゼンチオレート基を有するポレート錯体型リチウム塩	58
3.1	緒論	58
3.2	実験方法	65
3.2.1	試薬、測定方法	65
3.2.2	リチウム塩 LiTPSB の合成	67
3.2.3	ポリマー電解質の調製	68
3.2.4	ゲルポリマー電解質の調製	70
3.3	結果と考察	71
3.3.1	LiTPSB および LiTPSB を用いたポリマー電解質の特性	71
3.3.2	熱的特性	74
3.3.3	イオン導電率	77
3.3.4	リチウムイオン輸率	88
3.3.5	電気化学的安定性	89
3.3.6	電極－電解質界面特性	91
3.3.7	充放電特性	93
3.4	まとめ	94
3.5	参考文献	96
第4章	結論	98
	本論文に関する主要論文、副論文および特許	101
	謝辞	102

第1章 序論

1.1 緒論 —エネルギーと地球環境—

産業革命以降、人類の人口は急増し、1830年に10億人であった人口は2000年には60億人となった。また、エネルギー消費も飛躍的に増大した。その間、人類はエネルギー・資源を大量消費し続ける豊かな社会システムを構築し、その結果、地球温暖化、オゾン層の破壊、酸性雨、熱帯林の減少、砂漠化の進行、海洋汚染、エネルギー資源の枯渇、野生動物の絶滅等、多くの深刻な環境問題が引き起こされた (Fig.1-1)。

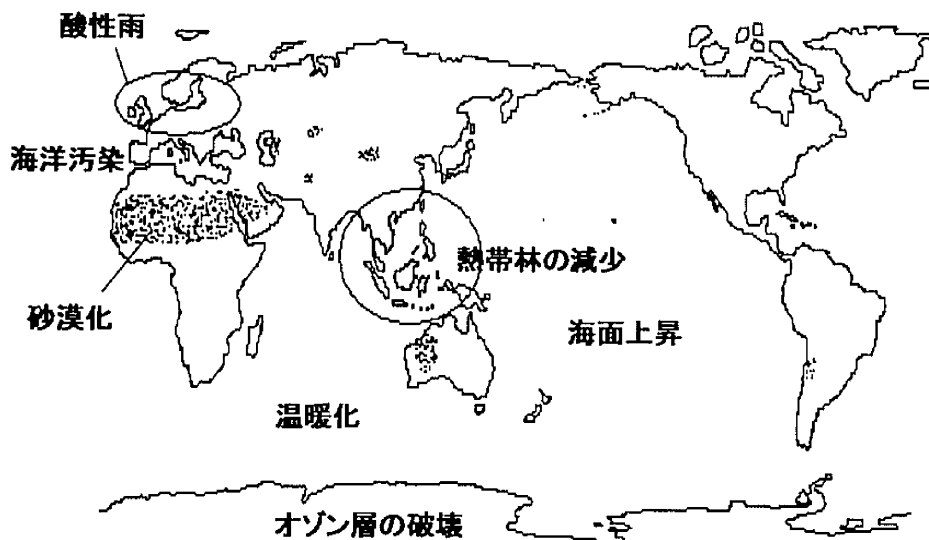


Fig.1-1 環境問題

1972年に発表されたローマクラブの「成長の限界」では、「経済発展が環境に与える影響は、資源制約、食料制約の順で困難が表面化する。いずれも技術の進歩で克服できるように見えるが、最終的にこれらの制約が合体して、経済成長は限界に達する。」と、人類の成長は永続的ではないと警告している。さらに、1980年代以降の発展途上国における環境破壊の激化が世界全体の健全な発展にブレーキをかけ始めたことや、地球規模での環境問題の深刻化を背景にし、人類の持続的発展の概念として経済成長と環境保全の持続的両立を求める「Sustainable Development」の精神が広まった。日本

では 1990 年の地球環境保全に関する閣僚会議において、温暖化防止を目的とした「地球再生計画」(Fig.1-2)を国際的に提唱することを申し合わせた。また、世界的には 1992 年の地球サミットにおいて、社会経済システムを消費・廃棄型から循環型へ変えることにより環境と共生する持続型社会を目指した「アジェンダ 21」が合意された¹⁾。

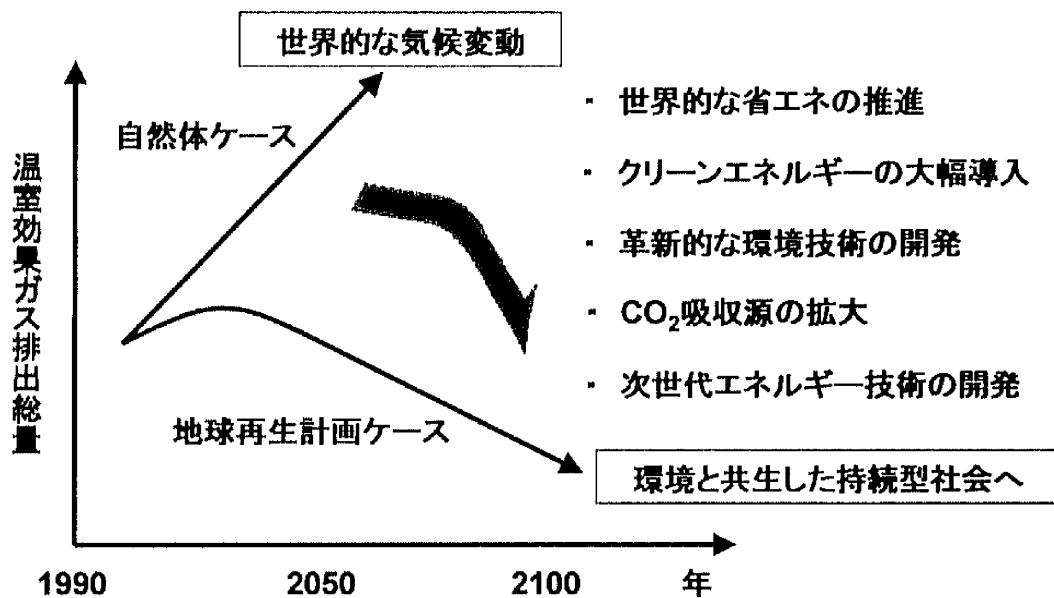


Fig.1-2 持続可能な社会に向けて：地球再生計画²⁾

この持続的発展の理想は、地球温暖化防止についての国際的な枠組み「気候変動枠組条約締結国会議」(COP: Conference of Parties)でその役割が具体的に果たされている。1997年に開催された地球温暖化防止京都会議(COP3)では2000年以降の地球温暖化対策のあり方を規定する京都議定書(気候変動に関する国際連合枠組条約京都議定書)が採択され、締結国全体の温室効果ガス(CO₂、メタン、N₂O、代替フロン、SF₆)排出量を削減することが義務付けられた。日本は1990年の温室効果ガス排出量に比較し6%の削減を目標として、現在、エネルギー政策を含め多くの手段を講じている。

また、大気汚染や石油資源の枯渇の問題に関しては、アメリカのカリフォルニア州におけるZEV(Zero Emission Vehicle)規制法がその役割を果たしている。これは、1990

年に成立した法律であり、1998年より電気自動車の段階導入を開始し、最終的には10%までの導入を強制する法案である。これによって電気自動車用の高性能蓄電デバイスの開発が自動車メーカーや電池メーカーの急務となった。しかしながら、当時、電気自動車を普及させることは技術的、経済的、社会基盤的に非現実的であり、その点でハイブリッド自動車が注目され、普及することになった。

日本のエネルギー対策は、通商産業省（現在の経済産業省）が、1973年の第1次石油危機後、新エネルギーの技術について「サンシャイン計画」を、第2次石油危機後、省エネルギー技術について「ムーンライト計画」を発足させ、長期的な視点に基づいてエネルギー関連技術の研究開発を推進してきた。さらに1993年より新エネルギー・産業技術総合開発機構（New Energy and Industrial Technology Development Organization, NEDO）を通じて「ニューサンシャイン計画」が発足した。このプロジェクトでは、人類の持続的発展に不可欠な（1）エネルギー安定供給（2）地球環境保全（3）持続的経済成長の3項目を基本原則に掲げ、再生可能なクリーンエネルギーの開発（太陽エネルギー、地熱エネルギー、風力エネルギー）、化石燃料高度利用技術の開発（石炭エネルギー利用、燃料電池発電技術、セラミックガスタービン）、エネルギー輸送・貯蔵技術の開発（分散型電池貯蔵技術、超伝導電力応用技術）に焦点が置かれた³⁾。

この中の「分散型電池電力貯蔵技術開発」プロジェクトでは、余剰の夜間電力を貯蔵し、昼間の電力需要のピーク時に放出することによって電力の有効利用と発電設備への負荷平準化を図ることを目的にしている。このことは、電力供給の安定的確保のために重要な意義を有するのみならず、供給設備の増大を抑制することを通じて電力供給コストの低減にもつながる。開発対象は、家庭用などにおける電力貯蔵を対象とした「定置型」と電気自動車を対象とした「移動体型」に分けられた。設置場所の制約の少なさ、工期の短縮化が可能などの利点から、高性能二次電池による電力貯蔵が有望な重要技術として注目され、開発が行われた。

このようにして、高性能蓄電デバイスは単に有用な道具としてだけでなく、人類の持続的発展にも大きな役割を果たすようになってきた。

1.2 蓄電デバイスとしてのリチウム二次電池の特性

蓄電デバイスとして、二次電池(鉛蓄電池: Pb、ニッケルカドミウム二次電池: Ni-Cd、ニッケル水素二次電池: Ni-MH、リチウムイオン二次電池: Li ion)、燃料電池(固体高分子型燃料電池)、電気二重層キャパシタ(Electric Double Layer Capacitor: EDLC)が開発されている。それぞれの特徴を以下にまとめた。

まず、各種二次電池について比較した。エネルギー密度を Fig.1-3 (a)に示す。体積エネルギー密度、質量エネルギー密度ともに、リチウムイオン二次電池 > ニッケル水素二次電池 > ニッケルカドミウム二次電池 > 鉛蓄電池 の順になっている。現在のリチウムイオン二次電池の体積エネルギー密度、質量エネルギー密度はそれぞれ 420 Wh/l、150 Wh/kg (角型) であり、正極に LiCoO_2 を、負極にグラファイトを用いた現行の組み合わせではほぼ理論値に達している。出力密度を Fig.1-4 に示す。リチウムイオン二次電池、および、ニッケル水素二次電池はほぼ同等の 300 W/kg 程度の出力密度を示す。

これまで電気二重層キャパシタは出力密度が大きい、サイクル寿命が長いといった利点をもっていたが、エネルギー密度が 5 Wh/kg~10 Wh/kg と低く、バックアップ用電源など限られた用途でしか使用されてこなかった⁶⁾。最近、日本電子により特殊な非多孔性炭素電極、イオン液体を用いることにより高い出力密度を保持しながら 88 Wh/kg とニッケル水素二次電池並みのエネルギー密度を有する大容量電気二重層キャパシタが発表された⁷⁾。また、20 Wh/kg 程度の比較的高いエネルギー密度を示す新型キャパシタも発表されている。

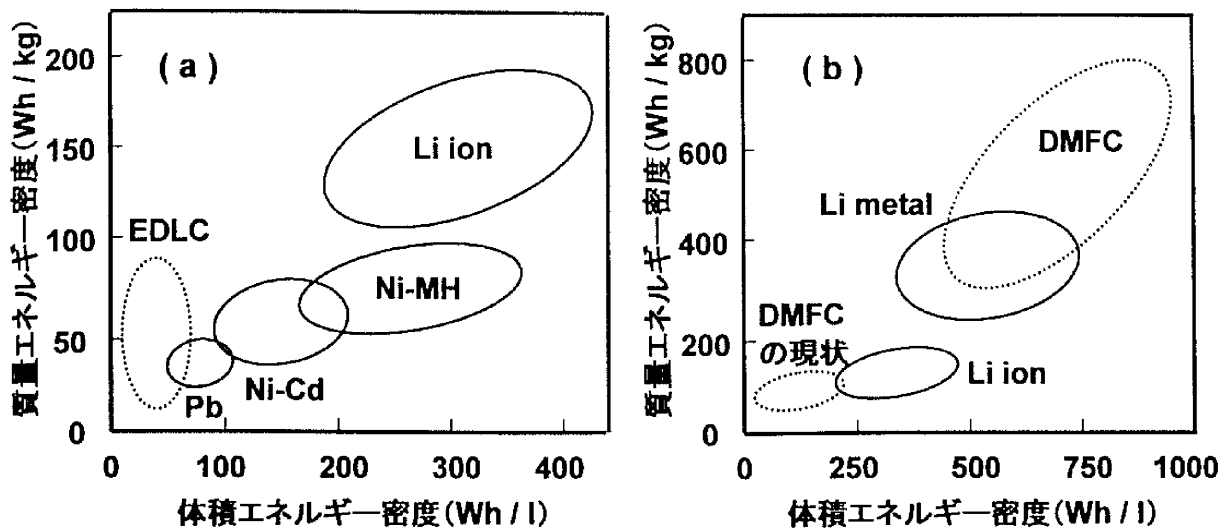


Fig.1-3 各種蓄電デバイスのエネルギー密度⁴⁾

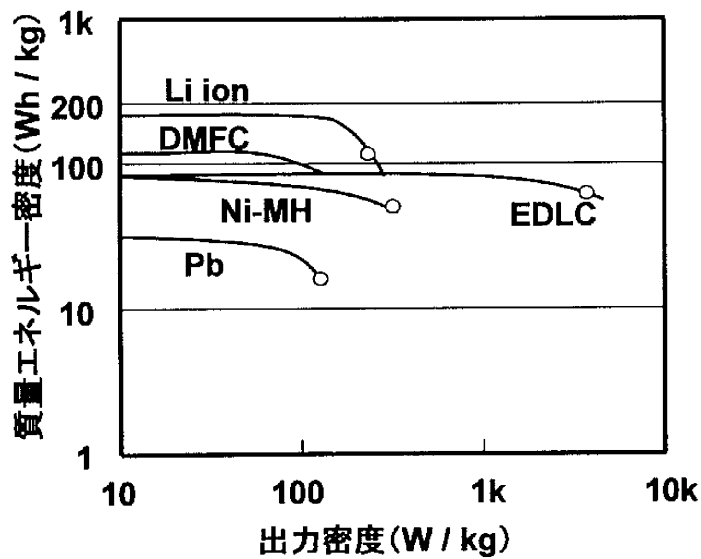


Fig.1-4 各種蓄電デバイスの出力密度⁵⁾

燃料電池は環境負荷が小さく、高いエネルギー密度を示す効率の良い小型発電装置として開発が進められている。現状の燃料電池（直接メタノール型燃料電池、Direct Methanol Fuel Cell: DMFC）は、その大きな理論値には達しないが、リチウムイオン二次電池に近いエネルギー密度を示す。しかしながら、出力密度は比較的小さい^{4), 8)}。

Table 1-1 リチウムイオン二次電池・電気二重層キャパシタ・燃料電池の特性

	化学二次電池 (リチウムイオン二次電池)	電気二重層キャパシタ	燃料電池 (メタノール直接型燃料電池)
充電時間	数十分～数時間	数分	メタノールの補充
充放電サイクル寿命	数百回～数千回	数万回～数十万回	5,000時間～
安全性	発熱や引火の可能性	比較的高い	引火の可能性
出力密度	数百W～数kW/kg	数kW～10kW/kg	数百W/kg
形状自由度	低い	高い	低い
低コスト化	希少物質 (Co等) 使用により制限	比較的容易	高価なPt触媒、電解質膜により制限
残量計測	正確さに欠ける	正確	正確
質量エネルギー密度	最大160Wh/kg程度	最大88Wh/kg程度	最大800Wh/kg程度 (現状130Wh/kg)
体積エネルギー密度	最大480Wh/l程度	最大70Wh/l程度	最大1000Wh/l程度 (現状220Wh/l)

次に、リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタ、直接メタノール型燃料電池の比較を行った (Table 1-1)。現状でのエネルギー密度、および、出力密度は以下の通りである。

エネルギー密度： Li ion > DMFC > EDLC

出力密度： EDLC ≫ Li ion > DMFC

以上より、蓄電デバイスとして以下のように位置づけることができる。

燃料電池：高エネルギー密度型

リチウムイオン二次電池：中出力中エネルギー密度型

電気二重層キャパシタ：高出力型

リチウムイオン二次電池は 1991 年にソニーにより初めて商品化された。発売から現在に至るまで、安全性、性能等を考慮し正極に LiCoO_2 を、負極には炭素材料を用いている。炭素材料の改良や高密度充填技術の高度化によってエネルギー密度は向上し続けたが、上記のようにほぼ理論値に達している。

最近、さらなる高エネルギー密度化のために電極活物質を変更したリチウムイオン二次電池が発表された。正極には、 $\text{Li}(\text{Ni-Mn-Co})\text{O}_2$ や LiNiO_2 を主体にした複合酸化物、負極には Sn 系合金などが用いられており、エネルギー密度が 10～30 % 上昇している。

また、上記以外にも高エネルギー密度化が期待される電極活物質の特徴を Table 1-2 に示す。

Table 1-2 高エネルギー密度化が期待される正極・負極活物質

	放電容量 (mAh/g)	問題点
正極		
LiCoO ₂	150	希少物質 (Co) の使用により高コスト。
LiNiO ₂	200	放電電圧が低下。過充電時に不安定。
Li (Ni-Mn-Co)O ₂	160	
負極		
グラファイト	372	
Si系合金	2500	充放電時の体積変化により、サイクル寿命が短い。放電電圧が低下。
Sn系合金	800~900	充放電時の体積変化により、サイクル寿命が短い。放電電圧が低下。
Li金属	3860	デンドライトの形成。

負極にリチウム金属を用いたリチウム金属二次電池は起電力が高い上に飛躍的な高容量化が可能であるために活発な開発が行われてきた (Fig.1-3(b))。正極に硫黄、負極にリチウム金属を用いた二次電池では、質量エネルギー密度が現行のリチウムイオン二次電池の2倍程度の380Wh/kgという報告もある⁹⁾。しかしながら、リチウム金属二次電池では放充電サイクルを繰り返すことによってリチウム金属の樹枝状結晶であるデンドライトが析出・成長し、内部短絡によって発熱、発火の危険性がある (Fig.1-5)。リチウム金属二次電池の実現にはデンドライト問題を解決することが必要であり、その方法としてポリマー電解質の使用やデンドライト成長を抑制する添加剤の導入等があげられる¹⁰⁾。

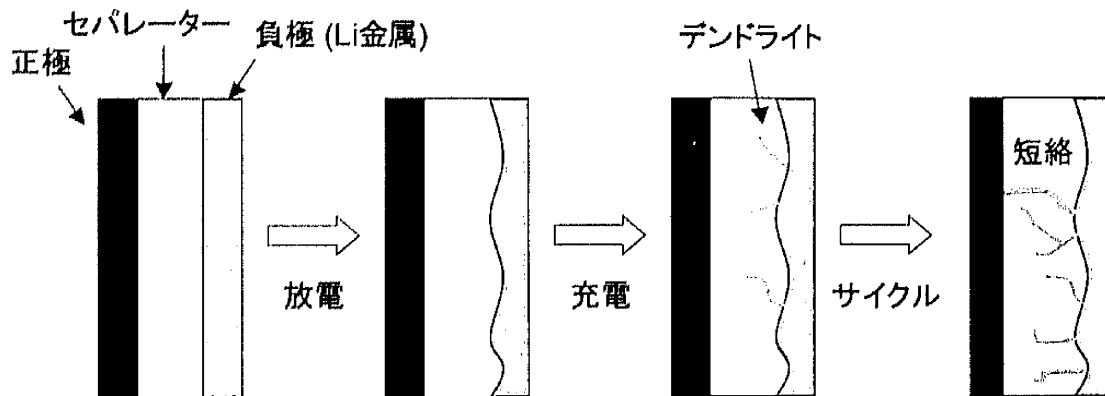


Fig.1-5 リチウム金属二次電池におけるデンドライトの析出と成長

1.3 リチウム二次電池の市場

現在の世界の二次電池市場は2兆円規模であり、7000億円規模の一次電池市場の3倍程度である (Table 1-3)。二次電池市場は2004年において数量ベースでは40億個、金額ベースでは1兆9389億円であり、2006年では数量ベースで45億個、金額ベースで1兆8963億円になると予想されている。2004年から2006年にかけて、数量は10%程度上昇しているが、単価の低減により金額はほぼ横ばい状態になっている。

次に、種類別の民生用小型二次電池市場の動向を Fig.1-6 に示す。リチウムイオン二次電池は1991年に市場に投入された。高エネルギー密度であることから主に携帯電話やノートパソコンなどの小型電子機器電源として1996年頃から急激に市場が成長し、数量ベースでは現在も拡大しているが、単価の低減から金額ベースでは横ばい状態である。一方、リチウムイオン二次電池より先の1990年に市場に投入されたニッケル水素二次電池は、数量ベース、金額ベースともに2000年をピークとしてそれ以降は減少傾向であり、ニッケルカドミウム二次電池も同様に減少傾向である。これは、バッテリーの高容量化、軽量化などの点からリチウムイオン二次電池への代替が進んでいるためである。

Table 1-3 世界の電池市場¹¹⁾

	数量ベース (億個)		金額ベース (億円)	
	2004年	2006年予測	2004年	2006年予測
一次電池	327	355	7442	7475
二次電池	40	45	19389	18963

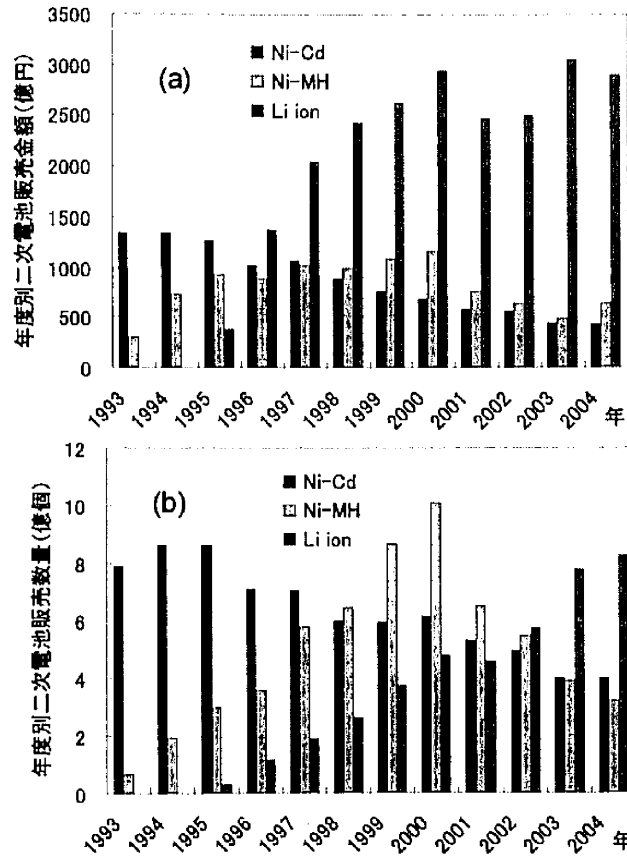


Fig.1-6 民生用小型二次電池市場¹²⁾ (a) 金額ベース、(b) 数量ベース

次に大型蓄電デバイス市場の動向を Fig.1-7 に示す。今後、この大型蓄電デバイス市場は急速に拡大し、2004 年で 3100 億円規模の市場が 2010 年には 6700 億円規模になると予想されている。この中で特に、自動車等の輸送機器分野で拡大し、ハイブリッド自動車（乗用車、トラック、バス）が市場拡大の牽引役を果たす。この背景としては、世界的な環境保全に関する意識の向上や原油価格の高止まりによる燃料コストの上昇に対する低燃費対策によってハイブリッド車への関心が高まったことがあげられ

る。トヨタ自動車はハイブリッド車の年間販売台数が2005年度で30万台程度であり、数年以内に年間100万台体制にすることを明言している。さらに、日米欧の競合もハイブリッド車に積極的であり、ハイブリッド車市場の急速な成長の可能性は大きい。

このハイブリッド車用バッテリーに求められていることは、高い安全性を有し、小型高容量であることである。1997年の「プリウス」誕生以来、現在までほとんどニッケル水素二次電池が採用されており、リチウム二次電池はほとんど搭載されてこなかった。しかしながら、今後、2006年頃からリチウムイオン二次電池の採用が本格化していき、ニッケル水素二次電池の代替として主流デバイスになると予想されている。リチウムイオン二次電池の競合となる電気二重層キャパシタは当面、コスト面で困難であり、また、燃料電池はインフラやコスト面の課題があり、本格的な普及はまだであるとされている¹³⁾。

以上より、リチウムイオン二次電池市場は小型民生用分野ではニッケル水素二次電池の代替が進み、数量ベースでは増大するが、単価低減によって金額ベースでは伸びない。一方、大型蓄電デバイス分野ではニッケル水素二次電池の代替をも含めて数量ベース、金額ベースともに拡大していく。

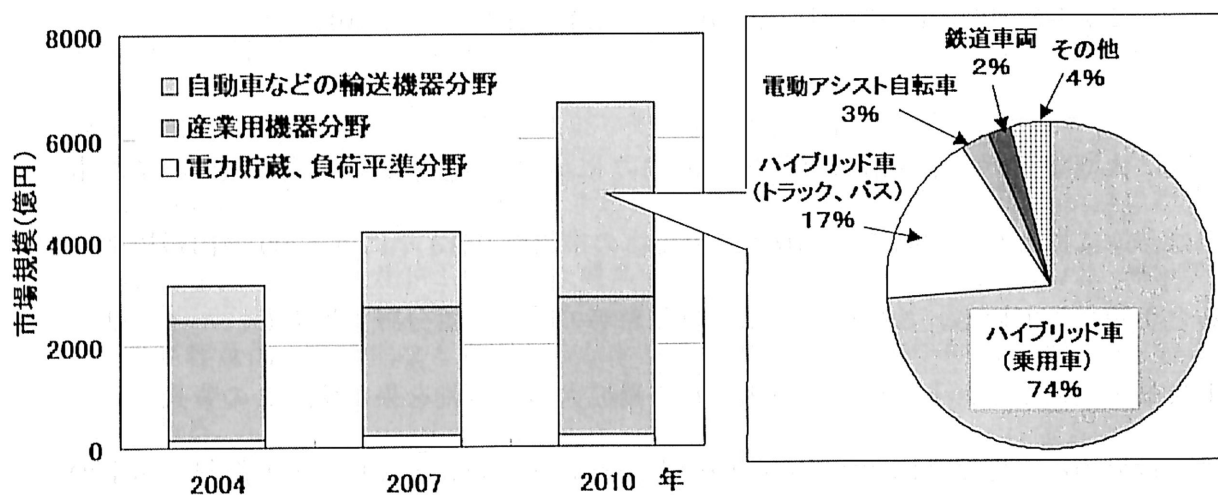


Fig.1-7 大型蓄電デバイス市場¹⁴⁾

1.4 リチウム二次電池用電解質の特性

リチウム二次電池電解質はその構成要素から、液体電解質、ゲルポリマー電質、ポリマー電解質、無機固体電解質、イオン液体電解質に分類することができる。また、電池材料として以下の性能を満たすことが必要である。

- ・ 広い温度範囲での高いイオン導電率
- ・ 電気化学的安定性
- ・ 熱的、化学的安定性
- ・ 電極活物質に対する化学的安定性
- ・ 安全性

Table 1-4 リチウム二次電池用電解質

電解質	利点	問題点
液体	電解質としての特性に優れる。	可燃性有機溶媒を用いており、安全性が低い。
ゲルポリマー	電解質としての特性に優れる。	可燃性有機溶媒を用いており、安全性が比較的低い。
ポリマー	安全性が高い。リチウム金属負極を使用できる。	イオン導電率が低い。
無機固体	安全性が高い。	柔軟性が乏しい。電極とのコンタクトが悪い。
イオン液体	安全性が高い。	電気化学的に不安定。

各種電解質を Table 1-4 にまとめた。

現行の小型電子機器等に採用されているリチウムイオン二次電池にはその優れた特性から液体電解質、または、ゲルポリマー電解質が使用されている。液体電解質は、誘電率の高いエチレンカーボネート(EC)等と粘度の低いジメチルカーボネート(DMC)等から得られる混合溶媒に高解離性の六フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) を溶解させて得られる。また、ゲルポリマー電解質は液体電解質とポリアクリロニトリル (PAN)¹⁵⁾ やポリビニリデンフルオライド(PVDF)¹⁶⁾ などのホストポリマーから得られる。可燃性有機溶媒を用いているため、安全性は比較的低い。

ポリマー電解質はポリエーテルやポリエステル等のホストポリマーにリチウム塩を

溶解させて得られる。有機溶媒を含まないために安全性は高い。ポリマー電解質を用いる他の利点としては、デンドライト成長を抑制することができるためにリチウム金属負極を用いることが可能なことがあげられる。上記で説明したようにリチウム金属を負極に用いたリチウム金属二次電池は既存のリチウムイオン二次電池に比べ、エネルギー密度が大幅に向上し、次世代の蓄電デバイスとしての期待は大きい。また、柔軟性のある薄いセルを形成できることや、無機固体電解質で問題である電極-電解質のコンタクトが良いことも利点としてあげられる。しかしながら、室温におけるイオン導電率が低いという問題が解決されていない。

無機固体電解質は、室温におけるイオン導電率が 10^{-3} S/cm オーダーとゲルポリマー電解質に近い性能を有し、電気化学的にも安定な硫化物系結晶性材料¹⁷⁾、ガラス材料¹⁸⁾が報告されている。しかしながら、無機質であるため脆く、セルの形成が困難である。また、電極-電解質のコンタクトが悪いという問題がある。

イオン液体電解質は、融点が室温以下の有機物系イオン液体にリチウム塩を溶解させた電解質である。蒸気圧がほぼ0であることから不燃性であり安全性が高い。カチオンにイミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、第四級アンモニウムカチオン、アニオンに BF_4^- 、 PF_6^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 等の組み合わせからなるイオン液体を用いた電解質が検討されている。高いイオン導電率を示すが電気化学的に不十分であり、電池のサイクル寿命が短い^{19), 20)}。

1.5 本論文の目的と概要

本論文では新しい2種のアト錯体型ポリマー電解質材料を創製し、その電気化学的特性を解析するとともに、次世代リチウム二次電池用電解質の材料設計指針を得ることを目的とした。以下に本論文の概要を記す。

第1章は序論であり、蓄電デバイスとしてのリチウムイオン二次電池の特徴、およ

び、その有用性について示した。また、リチウムイオン伝導性ポリマー電解質の特徴についても示した。

第 2 章では、新規なシングルイオン伝導性ポリマー電解質材料の開発を行った。フルオロアルカンジカルボキシレート基を有するアルミネート錯体、ボレート錯体を合成し、電気化学的評価を行った。また、半経験的分子軌道計算による結果を用いて化学構造とイオン導電率との相関について考察した。

第 3 章では、高いイオン伝導性を有するポリマー電解質を得るために高解離性のリチウム塩の開発を行った。半経験的分子軌道計算による結果を用いてリチウムイオンとアニオンとの静電的相互作用が小さいリチウム塩を設計し、その結果に基づいて合成を行った。また、そのリチウム塩を用いたポリマー電解質、ゲルポリマー電解質の電気化学的評価、電池特性評価を行った。

第 4 章では、総括を行った。

1.6 参考文献

- 1) エネルギー教育研究会編、“講座現代エネルギー・環境論 第二版”、電力新報社、p88、東京(1999).
- 2) 資源エネルギー庁監修、“省エネルギー便覧 平成 2 年度版”、財団法人 省エネルギーセンター、p60、東京(1990).
- 3) 井田民男、木本恭司、山崎友紀著、“熱エネルギー・環境保全の工学”、コロナ社、p14、東京(2002).
- 4) 内田裕之、池田宏之助、岩倉千秋、高須芳雄著、“電子とイオンの機能化学シリーズ Vol.4 固体高分子形燃料電池のすべて”、エヌ・ティー・エス、p326、東京(2003).
- 5) “日経エレクトロニクス”、日経 BP 社、2003 年 12 月 8 日号、p100.

- 6) 松田好晴、高須芳雄、森田昌行著、“電子とイオンの機能化学シリーズ Vol.2 大容量電気二重層キャパシタの最前線”、エヌ・ティー・エス、p324、東京(2002).
- 7) “日経エレクトロニクス”、日経 BP 社、2004 年 12 月 6 日号、p131.
- 8) “固体高分子型燃料電池の開発と応用”、エヌ・ティー・エス、p142、東京(2000).
- 9) Y. V. Mikhaylik, J. R. Akridge, The Electrochemical Society 206th Meeting Abs.443, Oct. 2004.
- 10) 植村慶雄著、“ポリマーリチウム電池”、シーエムシー、p43、東京(1999).
- 11) 富士経済 PRESS RELEASE、第 05025 号、2005 年 4 月 15 日.
- 12) 社団法人 電池工業会 (<http://www.baj.or.jp/>) 統計データより.
- 13) 富士経済 PRESS RELEASE、第 05026 号、2005 年 4 月 18 日.
- 14) “日経エレクトロニクス”、日経 BP 社、2005 年 9 月 26 日号、p69.
- 15) F. Croce, F. Gerace, G. Dautzemberg, S. Passerini, G. B. Appetecchi, B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 2187.
- 16) T. Nagatomo, C. Ichikawa, O. Omato, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 305.
- 17) R. Kanno, M. Murayama, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A742.
- 18) A. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, *Chem. Lett.*, (2001) 872.
- 19) H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, Y. Miyazaki, *Chem. Lett.*, (2000) 922.
- 20) T. Sato, T. Maruo, S. Marukane, K. Takagi, *J. Power Sources*, 138 (2004) 253.

第2章 フルオロアルカンジカルボキシレート基を有する

アート錯体型シングルイオン伝導性ポリマー

2.1 緒論

ポリマー電解質のイオニクス材料としての研究は、1975年に P. V. Wright がポリエチレンオキシド($-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$, PEO)とアルカリ金属塩が錯体を形成し、その錯体がアルカリ金属イオン伝導性を有していることを報告したことに始まる¹⁾。1979年に M. Armand が PEO やポリプロピレンオキシド($-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n-$, PPO)に各種アルカリ金属塩を溶解させイオン導電率を測定するとともにその伝導機構を解明し、さらに高性能ポリマー電池の可能性について報告をしたことを発端として²⁾、今日の私の発表に至っている。

ポリマー電解質は、一般的にポリエーテル、ポリエステル、ポリアミンなど強い極性を有する原子を含むホストポリマーに LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 等の高解離性のリチウム塩を溶解させて得られる (Salt-in-Polymer system)。リチウムイオンはエーテル酸素等の強い極性を有する原子と相互作用することによってポリマー中に溶解し、イオン解離している。リチウムイオンの移動は、液体電解質中では有機溶媒に溶媒和されながら移動するのに対し、ポリマー電解質中ではポリマー鎖のセグメント運動によって局所的な位置を再配置し続けることによって移動する(Fig.2-1)。そのためポリマー電解質中におけるリチウムイオンの拡散係数は小さく、室温において $8 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 程度 (パルス磁場勾配 NMR 法) であり、液体電解質の拡散係数 $2 \sim 7 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (パルス磁場勾配 NMR 法) と比べ 2桁程度小さい³⁾⁻⁶⁾。また、ポリマー電解質中においてリチウム塩が解離してフリーなリチウムイオンになっている割合は 5%程度 (ラマン散乱スペクトル測定) であり、ほとんどはいくつかのリチウムイオンとアニオンからなるイオン凝集体構造、またはイオンペアを形成している。液体電解質の解離定数 40~70%程度 (パルス磁場勾配 NMR 法) と比べかなり小さい^{4), 5), 7)}。

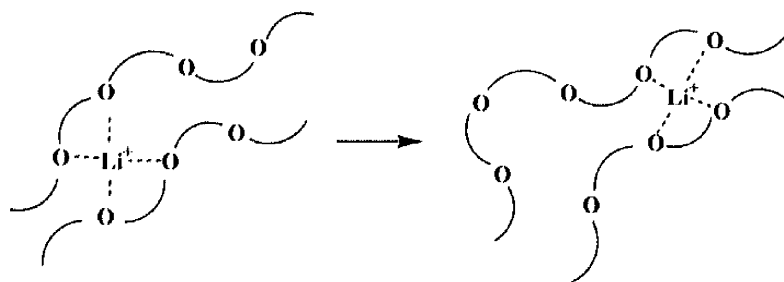


Fig.2-1 ポリマー電解質中におけるリチウムイオンの移動

イオン導電率はキャリアイオンの濃度と移動度と荷数の積(eq.2-1)であらわされる。そのため、濃度、移動度ともに小さいポリマー電解質は、イオン導電率が低い。

$$\sigma = \Sigma n \times \mu \times q \quad (\text{eq.2-1})$$

n : キャリヤーイオン濃度

μ : キャリヤーイオンの移動度

q : キャリヤーイオンの荷数

代表的なポリマー電解質である Li salt-PEO 系では、PEO の結晶化によって室温におけるイオン導電率は 10^{-8} S/cm オーダーと低く⁸⁾ 電池は作動できないが、PEO の融点 65°C 以上では 10^{-3} S/cm オーダーの値を示し、低レートでは二次電池として充放電が可能となることも報告されている⁹⁾。

ポリマー電解質を室温で用いるためにはイオン導電率の向上が必要であり、キャリア数の増大、または移動度の向上のためのさまざまな工夫がなされてきている。架橋構造を持つポリマー電解質、オリゴエチレンオキシド基を枝状にもつ分岐型ポリマー電解質、異種ポリマーと共重合あるいはブレンドした電解質、可塑剤（エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ポリエチレングリコールなど）を含む電解質は、ポリマーの結晶化の抑制によってアモルファス相が増え、リチウムイオンの移動度が上昇することによって室温において 10^{-4} S/cm オーダーの高いイオン導電率を示す (Fig.2-2 (a)¹⁰⁾, (b)¹¹⁾, (c)¹²⁾, (d)¹³⁾, (e)¹⁴⁾)。

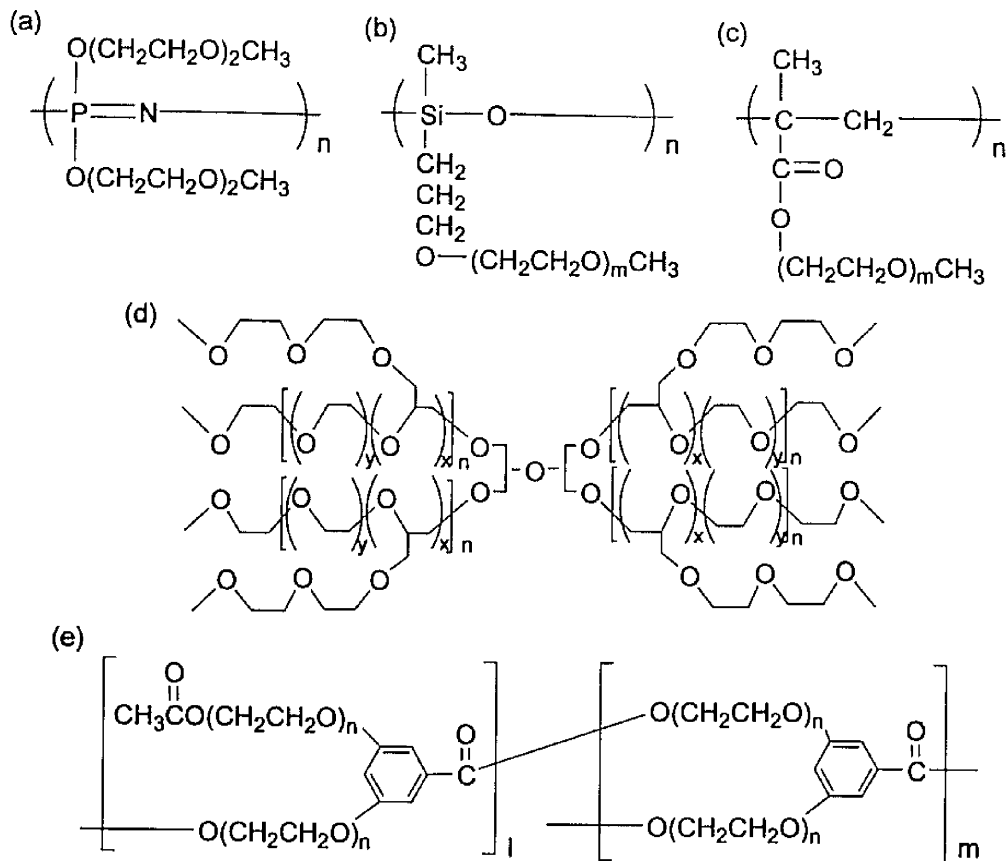


Fig.2-2 オリゴエチレンオキシド鎖を有するポリマー

Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 BaTiO_3 などの微粒子の無機フィラーを添加したコンジットポリマー電解質は、ポリマーの結晶性を低下させてキャリア移動度を向上させるのみならず、電解質中において微視的に極性を上昇させ、リチウム塩の解離を促進させることによってキャリア数を増大させる効果を持つ¹⁵⁾⁻¹⁸⁾。

また、キャリア数を増大させるために、より高解離性のリチウム塩を用いることも検討されている。特に、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ はPEOを可塑化する効果を持つため優れており、室温において 10^{-4} S/cm オーダーのイオン導電率を示す $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ -PEO 電解質も報告されている¹⁹⁾。

ポリマー電解質で一般的であるポリエーテルにリチウム塩を溶解させた Salt-in-Polymer タイプの電解質では、アニオンはリチウムイオンに比べてポリマー鎖との相互作用が小さいために比較的自由に移動することができ、移動度が大きい。そのため、全体のイオン導電率 ($\sigma = \sigma_+ + \sigma_-$) に占めるリチウムイオン導電率 (σ_+) の割合を示すリチウムイオン輸率 ($t_+ = \sigma_+ / (\sigma_+ + \sigma_-) = \sigma_+ / \sigma$) が 0.05~0.30 と低い^{20), 21)}。

各種タイプのポリマー電解質のリチウムイオン輸率と室温におけるイオン導電率を Fig.2-3 に示す。Salt-in-Polymer 電解質をリチウム二次電池に用いた場合、充放電時にリチウムイオンだけでなく対アニオンも移動する。リチウムイオンは電極でレドックス反応するのに対し、アニオンは一方の電極側に集まるため電解質中においてイオンの濃度勾配が生じ、時間と共に電解質膜の抵抗値が増大する(Fig.2-4)²²⁾。さらにこの現象は、急速充放電時に顕著に起こる。

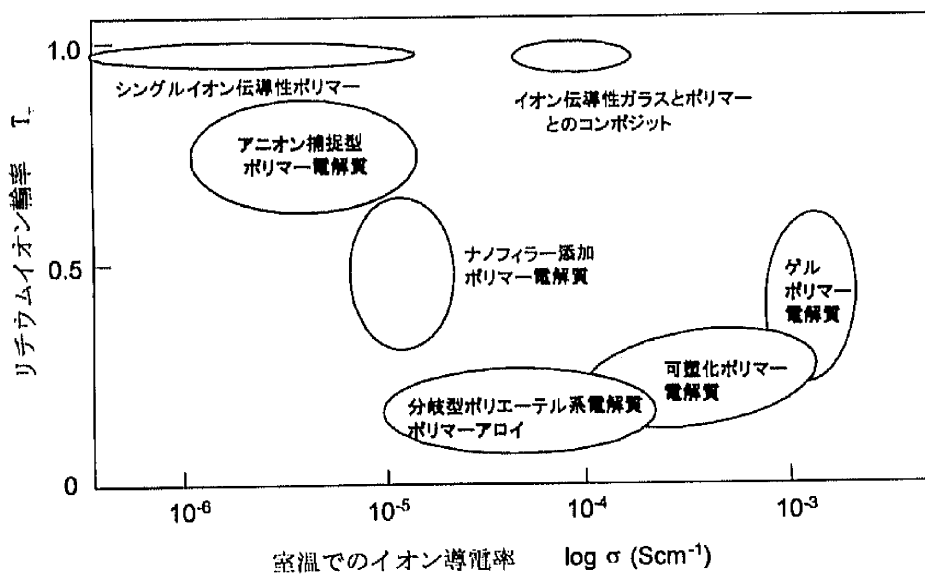


Fig.2-3 ポリマー電解質のイオン導電率とリチウムイオン輸率

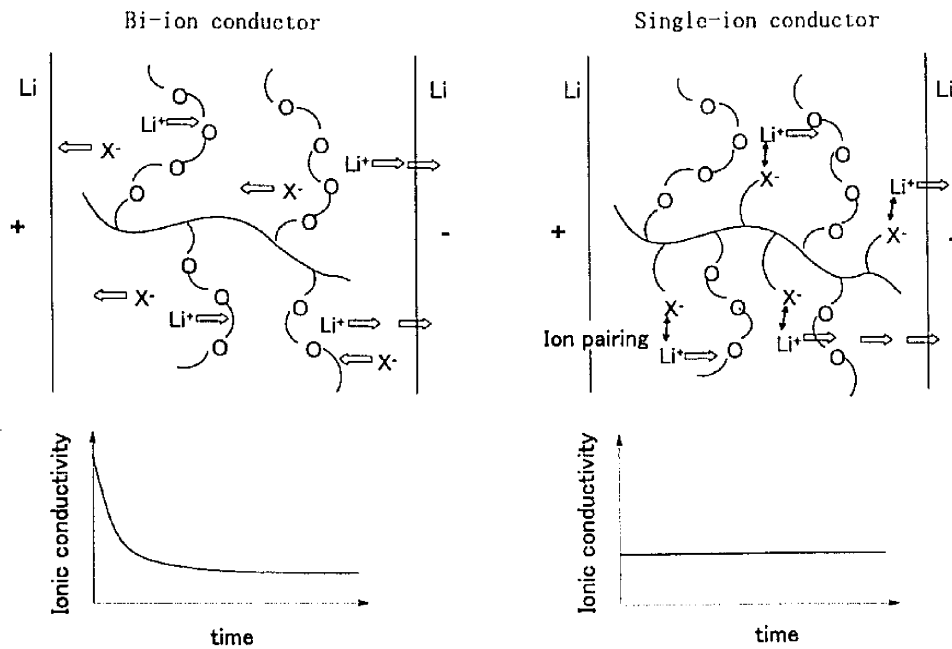


Fig.2-4 直流下におけるシングルイオン伝導体(Polyelectrolyte)と
バイイオン伝導体(Salt-in-Polymer)の挙動

そのため、電解質膜抵抗の経時的増大がなく一定した放電電流が得られるリチウムイオン輸率の高いポリマー電解質が次世代リチウム二次電池用電解質として望まれている。高いリチウムイオン輸率を示すポリマー電解質を設計するには、(1) シングルイオン伝導性を有する無機固体とポリマーとのコンポジットシステム、(2) アニオンを捕捉する特性を有する添加剤(アニオンレセプター)を加えたポリマー電解質システム、(3) アニオンがポリマー鎖に共有結合を介して固定されたシングルイオン伝導性(リチウムイオン輸率=1)を示す Polyelectrolyte システム、の3つの方法があげられる。

無機固体とポリマーとのコンポジット電解質はシングルイオン伝導性を有し、室温において 10^{-4} S/cm オーダーの比較的高いイオン導電率が報告されているが、高いイオン導電率とするために無機固体の含有量を多くする必要があり、ポリマー電解質の利点であるフレキシブルさや電極とのコンタクトのよさが損なわれてしまう^{23), 24)}。

アニオンを捕捉する添加剤としてはボロキシン化合物(Fig.2-5)^{25) - 27)}、オリゴエチレンオキシド基または電子求引性基を置換したホウ素化合物(B-R₃, R=-O(CH₂CH₂O)_nCH₃, -OC(CF₃)₃, -OC₆F₅, -C₆F₅)^{28) - 30)}、アザ化合物(Fig.2-6)^{31), 32)}、カリックスアレーン誘導体(Fig.2-7)^{33), 34)}等がある。アニオンレセプターがアニオンと相互作用を持つことによって移動度を低下させてリチウムイオン輸率を上昇させる。また、その相互作用によってリチウム塩の解離も促進される。高いリチウムイオン輸率 0.6 ~ 0.9 を示すポリマー電解質が報告されているが、室温におけるイオン導電率は 10⁻⁶ S/cm オーダーと低い。

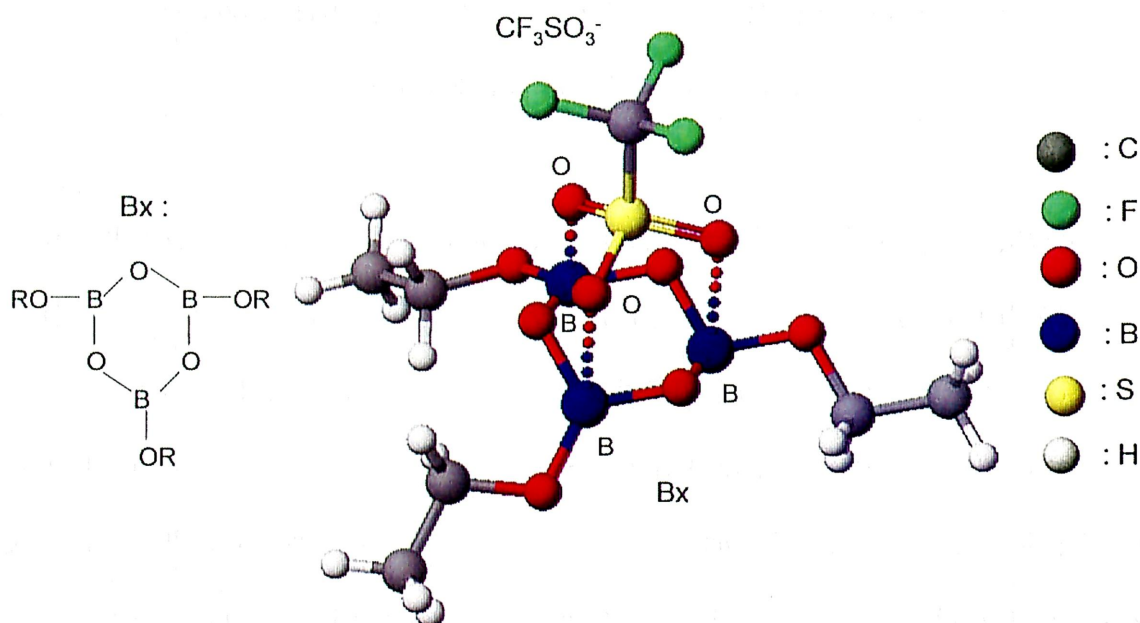


Fig.2-5 アニオンレセプター1：ボロキシン化合物(Bx)と CF₃SO₃⁻ (trif⁻)

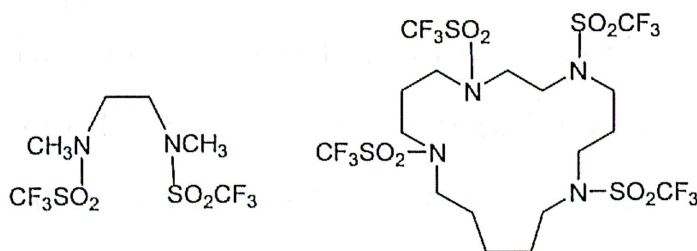


Fig.2-6 アニオンレセプター2：アザ化合物

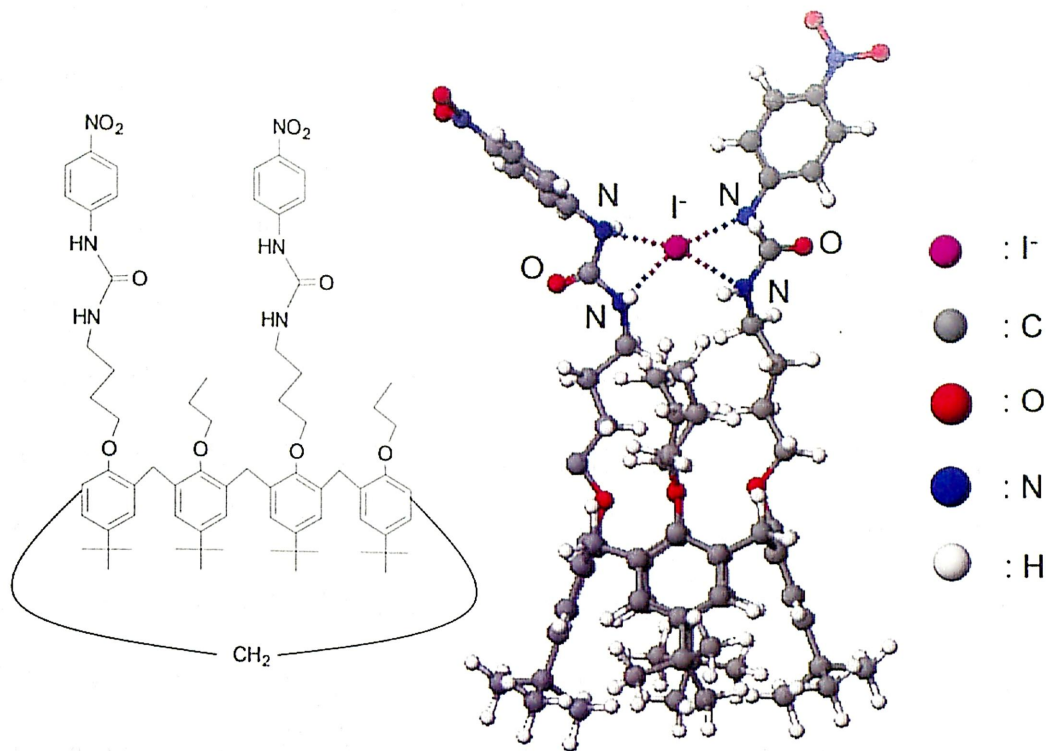


Fig.2-7 アニオンレセプター3：カリックスアレーン誘導体とヨウ素アニオン

Polyelectrolyte はシングルイオン伝導性を有し、次世代リチウム二次電池用電解質として理想的な材料である。しかしながら、ポリマー鎖に固定されたアニオンとリチウムイオンとの強い相互作用によってイオンペアを形成し、低い解離性のためにキャリア数が少なく、室温におけるイオン導電率は 10^{-6} S/cm 以下と低い。イオン導電率の向上を目的としてシングルイオン伝導性ポリマー電解質材料を設計する上で、イオンペアを弱めて解離性を向上させる必要がある。そこで、アニオン中心の電荷密度を下げる方法と、アニオン中心の周りに嵩高い置換基を導入してリチウムイオンのアニオンへの接近を妨げる方法が報告されている。

実際のシングルイオン伝導性ポリマー電解質の報告例を紹介する(Fig.2-8)。ネットワーク構造のエチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体に解離性の高いフルオロアルカンスルホンイミド構造を有するポリマー1 または 2 を混合した系で良好なイオ

ン導電率が報告がされた^{35),36)}。この系ではアニオン間の距離によってイオン導電率は大きく異なり、アニオン間の距離が短い1の場合には室温でのイオン導電率は 10^{-7} S/cm オーダーと低い、距離が長い2では 10^{-6} S/cm オーダーであった。

1980年代に始まったリチウム塩とイオン伝導経路となるオリゴエチレンオキシド鎖を同一分子内に持つ Polyelectrolyte の研究は、当初、カルボキシレートやスルホネートを導入したシングルイオン伝導性ポリマー電解質であったが、解離性が低く、イオン導電率はかなり低い値であった。解離性を高めるために電子求引性のスルホンイミドあるいはスルホネートを導入したポリマー電解質 **3**³⁷⁾、**4**³⁸⁾、**5**³⁹⁾、**6**⁴⁰⁾ が報告された。ベンゼンスルホンイミドとオリゴエチレンオキシド基を主鎖に持つ **3** は、解離性が低いためか室温でのイオン導電率は 10^{-7} ~ 10^{-6} S/cm オーダーであった。フルオロアルカンスルホネートとオリゴエチレンオキシド基を有する **4**、**5**、**6** は室温で 10^{-6} ~ 10^{-5} S/cm と比較的高いイオン導電率を示した。側鎖に解離基とイオン伝導経路となるオリゴエチレンオキシド基を持つ Polyelectrolyte は、イオン移動におけるパーコレーションモデルを用いたシミュレーション結果からもシングルイオン伝導体として最適な構造であることが示されている^{41),42)}。つまり、Polyelectrolyte のイオン導電率の最適化には、オリゴエチレンオキシド基とある程度動くことができるアニオンを共に側鎖に導入した構造がよい。これに基づいて設計されたのが **7** であり、室温で 10^{-6} S/cm オーダーの比較的高いイオン導電率を示した^{43),44)}。

アニオン中心近傍に嵩高い置換基を導入した例として、2,6-位に嵩高い t -ブチル基を置換したフェノレートを有するシングルイオン伝導性シロキサンポリマー電解質 **8** が報告され、室温で 10^{-6} ~ 10^{-5} S/cm オーダーと高いイオン導電率を示した⁴⁵⁾。また、嵩高い置換基を持たないが、オリゴエチレンオキシド基を側鎖に持つポリフェノレートのリチウム塩が酵素反応で合成され、室温で 10^{-6} S/cm オーダーの高いシングルイオン導電率を示した⁴⁶⁾。

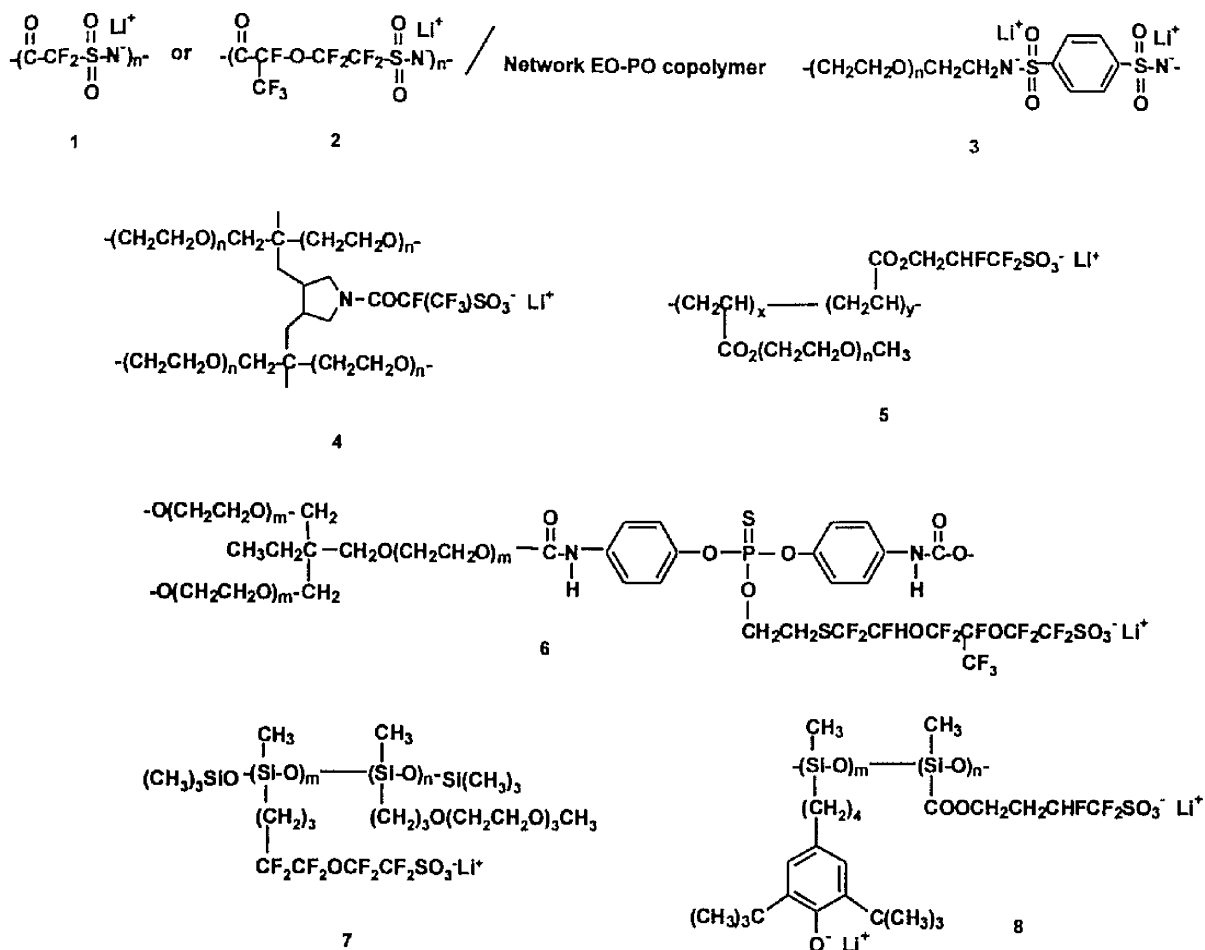
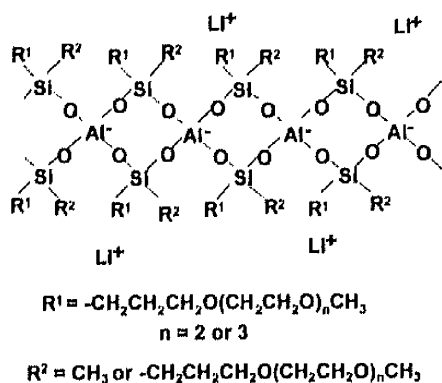
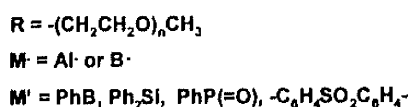
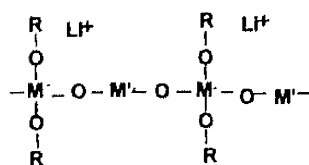


Fig.2-8 シングルイオン伝導性ポリマー電解質

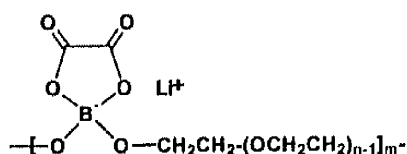
$\text{Li}^+\text{Al}^-\text{X}_4$ や $\text{Li}^+\text{B}^-\text{X}_4$ タイプの塩型錯体（アート錯体）(Fig.2-9)は、リチウムイオンとアート錯体中心アニオンとの共有結合性がなく完全なイオン結合で成り立っている。Xとして主鎖および側鎖にオリゴエチレンオキシド基を導入したアルミネートポリマー電解質はやや低いながらもシングルイオン伝導性を示した⁴⁷⁾。電子求引効果のあるLewis酸としてケイ素置換基をAl中心近傍に導入するとイオン導電率は1桁上昇した⁴⁸⁾。これは、Si-O結合の(p-d) π 相互作用によってAl⁻中心の電荷密度が減少した効果で説明される。



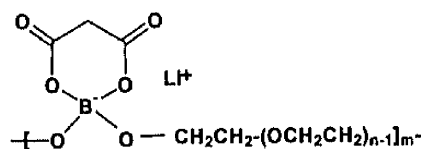
9



10



11 P(LIOEGnB)



12 P(LIMEGnB)

Fig.2-9 アート錯体型ポリマー電解質

我々研究室では、Al上の置換基すべてを Si-O 基としケイ素上にオリゴエチレンオキシド基を導入したシロキシアルミネートポリマー電解質 **9** を合成し、室温で 2×10^5 S/cm の高いイオン導電率を報告した⁴⁹⁾。イオン導電率はケイ素原子上の置換基によって大きく変わり、t-ブチル基のような嵩高い置換基を導入するとオリゴエチレンオキシド鎖の運動性を妨げるため大幅に低下した。シロキシアルミネートポリマー電解質は高いイオン導電率を示したが、中間体が不安定であるために合成が困難である。

そこで、室温でのイオン導電率は $10^{-8} \sim 10^{-6}$ S/cm オーダーに低下するが、合成が容易なアルミニウムまたはホウ素をアニオン中心にもつ直鎖アート錯体型ポリマー電解質 **10** を合成した^{50), 51)}。主鎖骨格に電子求引性の Lewis 酸であるケイ素またはホウ素の導入が有効であり、Lewis 酸性のより強いホウ素置換基の方がより有効であった。また、適度なオリゴエチレンオキシド鎖長が好ましく、長すぎるとオリゴエチレンオキシド側鎖の結晶化によりイオン導電率は低下する。Lewis 酸の代わりに二官能性電

子求引性基を導入しても良好なシングルイオン伝導体を得ることができた⁵²⁾。また、チオアルミネート構造への変換も報告されている⁵³⁾。

オギザレート基またはマロネート基でキャップしたオルトボレート構造を有するシングルイオン伝導性ポリマー電解質 **11**、**12** が報告された⁵⁴⁾。電子求引性のオギザレートでキャップすることによってオルトボレートの解離性が高められ、室温でのイオン導電率は 10^{-5} S/cm に達した。このポリマー電解質は電気化学的にもかなり安定であった。

本研究では、化学構造とイオン導電率との相関を明確にすることによって高いイオン導電率を示すシングルイオン伝導性ポリマー電解質の設計指針を得ることを目的とした。アルミニウム、または、ホウ素をアニオン中心にもつアート錯体の主鎖骨格に電子求引効果があり、アニオン間距離をある程度長くできるヘキサフルオログルタレート基を導入し、運動性の高い側鎖にリチウムイオンの伝導経路となるオリゴエチレンオキシド基を導入したシングルイオン伝導性ポリマー電解質を合成し検討を行った。すなわち、材料の設計コンセプトとしては、電子求引性のヘキサフルオログルタレート基の導入によってキャリア数の増大を図り、運動性の高いオリゴエチレンオキシド側鎖によってキャリア移動度の向上を図っている。

また、リチウム二次電池用電解質膜としての機械的特性の改善をねらい、PEO との混合ポリマー電解質系について検討した。さらに、キャリア数の増大によるリチウムイオン導電率の向上をねらい、高解離性の LiTFSI を添加した系についても検討した。調製したポリマー電解質は、イオン導電率測定、リチウムイオン輸率測定によってイオン伝導性を、サイクリックボルタンメトリー測定によって電気化学的安定性を評価した。また、半経験的分子軌道計算による結果を用いてイオン導電率と化学構造との相関を理論的に考察した。

2.2 実験方法

2.2.1 試薬、測定方法

トリエチレングリコールモノメチルエーテル ($\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$ 、東京化成) は、市販品を乾燥窒素の通気によって水分を除去した後に減圧蒸留して使用した。ポリエチレングリコールモノメチルエーテル ($\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{7.2}\text{H}$ 、Mw 350、Aldrich)、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル ($\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{11.8}\text{H}$ 、Mw 550、Aldrich) は、市販品を乾燥窒素の通気によって水分を除去した後に使用した。1.0M 水素化アルミニウムリチウム THF 溶液 (LiAlH_4 、Aldrich)、2.0M 水素化ホウ素リチウム THF 溶液 (LiBH_4 、Aldrich)、ヘキサフルオログルタル酸 ($(\text{CF}_2)_3(\text{COOH})_2$ 、ACROS)、グルタル酸($(\text{CH}_2)_3(\text{COOH})_2$ 、関東化学)、プロピレンカーボネート (PC、battery grade、キシダ化学)、リチウム金属箔 (厚さ $100\ \mu\text{m}$ 、本城金属) は市販品をそのまま使用した。ポリエチレンオキシド (PEO、Mw 5×10^6 、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ 、Aldrich) は 55°C で 24 時間減圧乾燥して使用した。リチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、LiTFSI、Aldrich) は、 100°C で 24 時間減圧乾燥して使用した。テトラヒドロフラン(THF) はナトリウムを用いて乾燥した後、蒸留して用いた。アセトニトリルは水素化カルシウムで乾燥した後、蒸留して用いた。反応、試薬、サンプルの取り扱いには水分の混入を避けるために乾燥窒素雰囲気下またはアルゴン雰囲気のグローブボックス中において行った。

NMR 測定には JEOL 製高分解核磁気共鳴装置 (300MHz) を使用し、内部標準にテトラメチルシランを用いた。

FT-IR 測定には Jasco FT/IR-460 Plus を使用した。

イオン導電率の測定は Solartron 製 1260 周波数応答アナライザを用い ac インピーダンス法によって行った。二極式セル (東陽システム製) を用いてサンプルをステンレスで挟み、テフロン製のスペーサーによって一定の大きさ、厚さの円盤状に制御した

(Fig.2-10 (a))。このセルに電圧振幅 10mV を印加し、周波数を 1MHz~0.1Hz へと変化させたときに得られた Cole-Cole プロットを等価回路を用いてカーブフィットすることによりバルク抵抗 (R_b) を求めた(Fig.2-11 (a))。イオン導電率 σ (S/cm)は以下の式 (eq.2-2)より求めた。

$$\sigma = L / R_b \times A \quad (\text{eq.2-2})$$

σ : イオン導電率 (S/cm)

R_b : バルク抵抗 (Ω)

L : サンプルの厚さ (cm)

A : サンプルの面積 (cm^2)

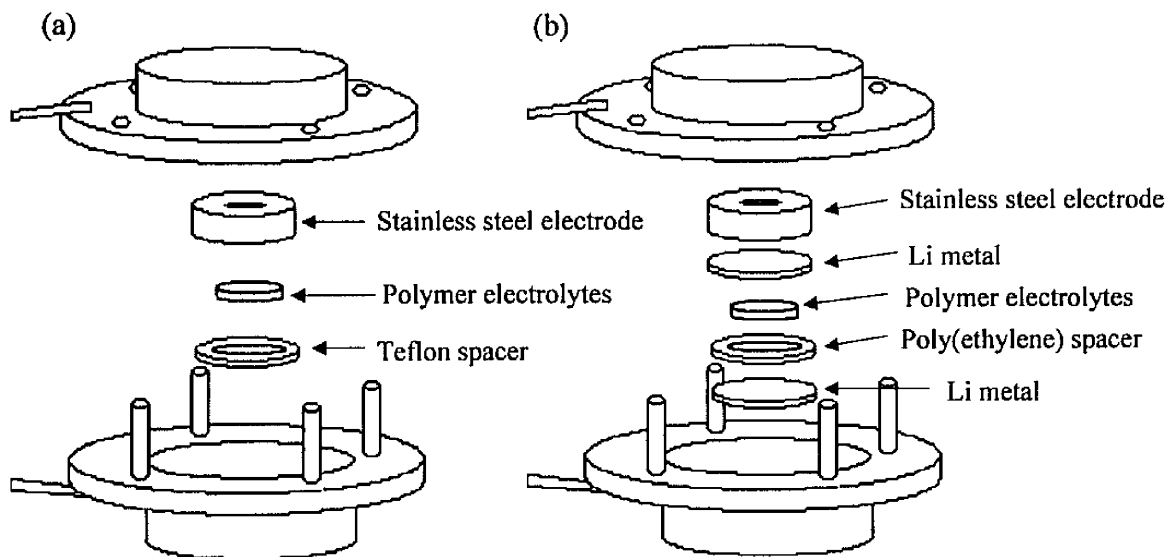
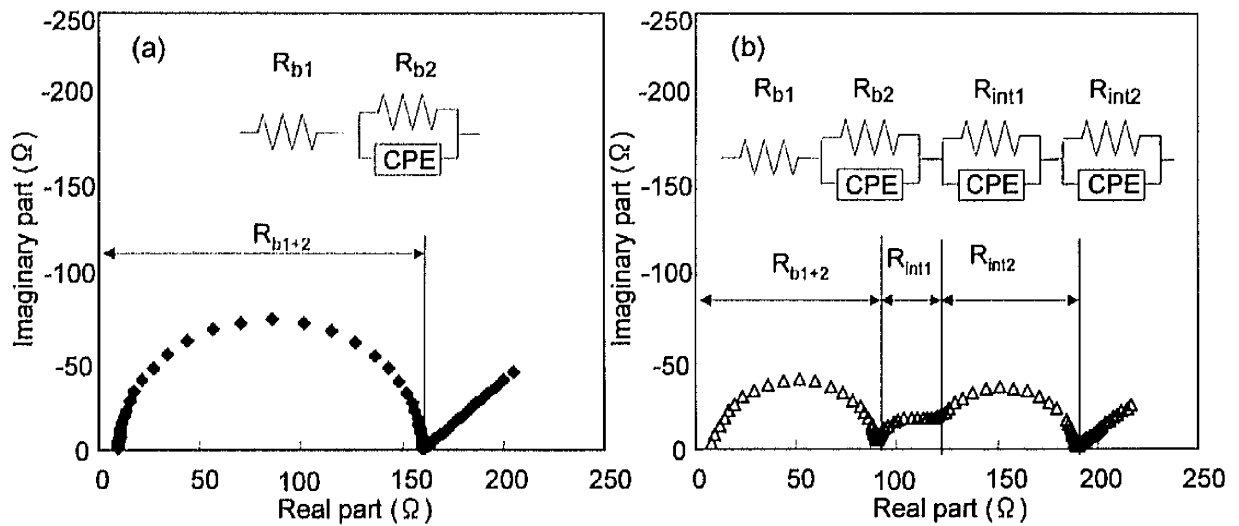


Fig.2-10 測定セル (a) イオン導電率測定、(b) リチウムイオン輸率測定



R_{b1}, R_{b2} : バルク抵抗

R_{int1}, R_{int2} : 電極-電解質界面の抵抗

CPE : constant phase element

Fig.2-11 Cole-Cole plot と等価回路 (a)バルク抵抗、(b)バルク抵抗+界面抵抗

リチウムイオン輸率測定は Solartron 製 1260 周波数応答アナライザおよび 1287 電気化学的インターフェースを用い、ac インピーダンス法と dc 分極法の併用によって行った。はじめにリチウム金属箔を用いたノンブロッキングセル(Fig.2-10 (b))の ac インピーダンス測定を行い dc 印可前のバルク抵抗 R_b^0 と界面抵抗 R_i^0 を測定した(Fig.2-11 (b))。次に 20mV の dc を印可し、電流値が一定になったところで I_s を記録し、dc 印可を停止して再び ac インピーダンス測定を行って dc 印可後のバルク抵抗 R_b^s と界面抵抗 R_i^s を測定した。リチウムイオン輸率は、Evans らの輸率の式⁵⁵⁾ に dc 印可前後でのバルク抵抗値の変化を反映させた Abraham らの式(eq.2-3)⁵⁶⁾ を用いて算出した。

$$I_0 = \frac{\Delta V}{R_b^0 + R_i^0} \quad t_{Li^+} = \frac{I_s R_b^s}{I_0 R_b^0} \left(\frac{\Delta V - I_0 R_i^0}{\Delta V - I_s R_i^s} \right) \quad (\text{eq.2-3})$$

t_{Li^+} : リチウムイオン輸率

I_0, I_s : 初期および安定状態の電流値 (A)

ΔV : 印加電圧 (V)

R_i^0, R_i^s : 初期および安定状態におけるリチウム電極上の不動態層の抵抗値 (Ω)

R_b^0, R_b^s : 初期および安定状態における電解質のバルク抵抗値 (Ω)

サイクリックボルタンメトリー(CV)測定は、北斗電工製 HZ-3000 を用いて行った。作用極に白金 ($2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$)、対極にリチウム金属を用いた二極式セルを用い、掃引速度 1 mV/s で測定を行った。

電極-電解質界面抵抗の測定は、ac インピーダンス法を用いて行った。電解質をリチウム金属箔ではさんだ二極セル(Fig.2-10 (b))を組み、恒温槽中で温度を制御して界面抵抗(R_{im})の測定を行った。

DSC測定はPerkin-Elmer製 Pyris 1 DSCを用いた。アルミニウム製の密封パンを用い、掃引温度 10°C/min で測定を行った。セカンドサイクルより融点(T_m)、および、ガラス転移温度を(T_g)を決定した。

ポリマー電解質の分子構造のシミュレーションは、富士通製 CAChe version 5.0 を用いた。サンプルの最適化構造と部分電荷は、予め分子力学法(MM3)を用いて擬似的な最適化計算を行った後に PM5 パラメータで半経験的分子軌道計算を行って算出した。

2.2.2 アート錯体型ポリマーの合成

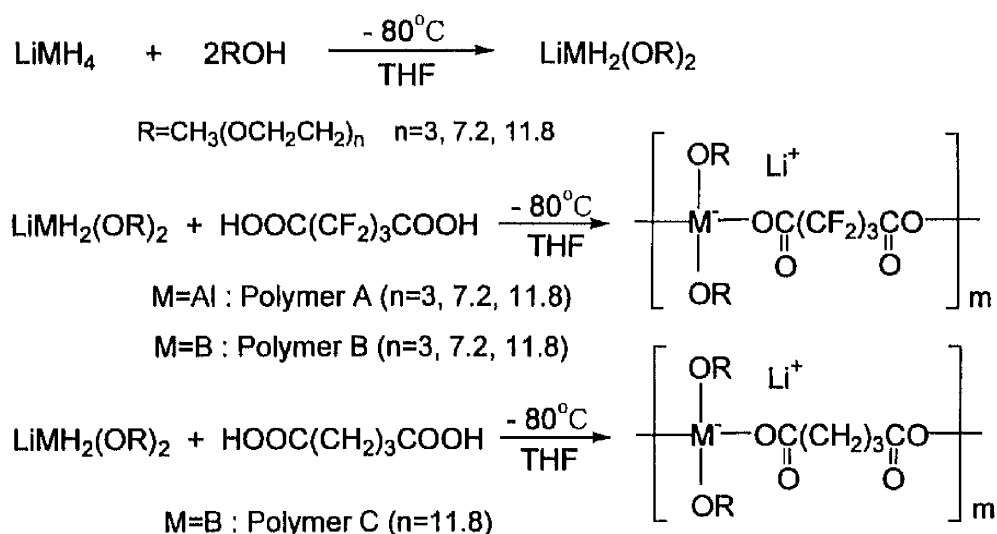
アルミネートポリマー、ボレートポリマーの合成法を Scheme 2-1 に示す。2.0M 水素化ホウ素リチウム THF 溶液 2.30 ml (4.6 mmol) を THF で希釈した溶液に 2 倍量のポ

リエチレングリコールモノメチルエーテル（平均分子量 550、エーテルユニット数 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$: $n=11.8$) 5.06 g (9.2 mmol) を -80°C でゆっくり滴下し、室温で 6 時間攪拌して反応を完結させた。この溶液をヘキサフルオログルタル酸 1.10 g (4.6 mmol) の THF 溶液に -80°C でゆっくり滴下し、室温で 12 時間攪拌して反応を完結させた後に THF を留去し、 70°C で 24 時間減圧乾燥してフルオロアルカンジカルボキシレート基を置換したホウ素を主鎖骨格にもち、エーテルユニット数 11.8 のオリゴエチレンオキシド基を側鎖に 2 つ導入したポリマー電解質 B ($n=11.8$) を合成した。FT-IR 測定によって -OH の完全な消失を確認した。また、水素発生量は理論値通りであった (収率 99 % (6.17 g) ⁵⁷⁾。

FT-IR (As_2Se_3 disk): 2874cm^{-1} $-\text{CH}_2-$ 伸縮振動, 1757cm^{-1} $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動, 1464cm^{-1} CH_2-O 伸縮振動, 1115cm^{-1} $\text{C}-\text{O}$ 伸縮振動

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): 3.81 ppm (CH_3O), 3.49 ppm ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.22 ppm (CH_2OB)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): 159.3 ppm (COO), 69.8 ppm ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 62.3 ppm (CH_3O), 58.0 ppm (CH_2OB)



Scheme 2-1 アート錯体型ポリマーの合成

トリエチレングリコールモノメチルエーテル (エーテルユニット数: $n=3$)、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル (平均分子量 350、エーテルユニット数: $n=7.2$) を用い、同様な操作によって異なるオリゴエチレンオキシド鎖長のポリマー電解質 B ($n=3$), B ($n=7.2$) を合成した。水素化アルミニウムリチウムを用いてアト錯体中心がアルミニウムのポリマー電解質 A ($n=3$), A ($n=7.2$), A ($n=11.8$) を合成した。また、ヘキサフルオログルタル酸の代わりにグルタル酸を用い、アルカンジカルボキシレート基を置換したホウ素を主鎖骨格にもち、エーテルユニット数 11.8 のオリゴエチレンオキシド基を側鎖に導入したポリマー電解質 C ($n=11.8$) を合成した。

合成したポリマー電解質を Table 2-1 にまとめた。A ($n=3$) は硬い固体、A ($n=7.2$)、A ($n=11.8$) は硬いワックス状、B ($n=3$) は柔らかいワックス状、B ($n=7.2$)、B ($n=11.8$)、C ($n=11.8$) は粘着性のワックス状であった。

Table 2-1 アト錯体型ポリマーとその形状

Sample	Ate complex center	Back bone	Oligoether chains : n	EO : Li ⁺ ^a	Appearance
A ($n=3$)	Al	OCO(CF ₂) ₃ COO	3	6:1	solid
A ($n=7.2$)			7.2	14.4:1	rigid wax
A ($n=11.8$)			11.8	23.6:1	rigid wax
B ($n=3$)	B		3	6:1	soft wax
B ($n=7.2$)			7.2	14.4:1	sticky wax
B ($n=11.8$)			11.8	23.6:1	sticky wax
C ($n=11.8$)		OCO(CH ₂) ₃ COO	11.8	23.6:1	sticky wax

a EO = CH₂CH₂O

2.2.3 アト錯体型ポリマー/PEO 電解質の調製

2.2.2 項で合成したポリマー電解質はワックス状であり、リチウム二次電池用電解質膜として機械的特性に欠けている。そこで、リチウムイオンの伝導経路となるエチレンオキシド(CH₂CH₂O)を基本骨格に持ち、機械的特性に優れるポリエチレンオキシド(PEO)との混合ポリマー電解質系について検討を行った。

マグネティックスターラーを用い、B (n=11.8) 0.90 g と PEO 0.10 g をアセトニトリルに均一に溶解させた。その後、アセトニトリルを留去し、70°Cで24時間減圧乾燥して混合ポリマー電解質 B (n=11.8)-PEO (90:10 wt%)を得た⁵⁸⁾。同様な操作によって PEO 含有量の異なるポリマー電解質、および、オリゴエチレンオキシド鎖長の異なるポレートポリマーを用いたポリマー電解質を調製した。調製したポリマー電解質をアルゴン雰囲気下のグローブボックス中において90°Cで1時間ホットプレスすることにより電解質膜を作製した。電解質膜の大きさはテフロン製のスペーサーを用いて円盤状に制御した(厚さ 400 μm、面積 0.67cm²)。

調製したポリマー電解質を Table 2-2 にまとめた。PEO を 10 wt% 含む電解質膜は柔らかいラバー状であり、セルフスタンディング膜は得られなかった。20 wt%以上 PEO を含む電解質膜でセルフスタンディング膜が得られた。20~30 wt% 含む電解質膜は機械的に弱く、40 wt%以上では機械的に強かった。

Table 2-2 アート錯体型ポリマー/PEO 電解質とその形状

Sample	Chain length of oligoether chain : n	Borate polymer : PEO (wt%)	EO : Li ⁺ ^a	Appearance
B (n=3)	3	100 : 0	6 : 1	soft wax
B (n=3)-PEO (90 : 10 wt%)		90 : 10	8 : 1	soft rubber
B (n=3)-PEO (80 : 20 wt%)		80 : 20	9 : 1	weak film
B (n=3)-PEO (70 : 30 wt%)		70 : 30	12 : 1	weak film
B (n=3)-PEO (60 : 40 wt%)		60 : 40	15 : 1	strong film
B (n=3)-PEO (50 : 50 wt%)		50 : 50	19 : 1	strong film
B (n=3)-PEO (40 : 60 wt%)		40 : 60	26 : 1	strong film
B (n=7.2)	7.2	100 : 0	14 : 1	sticky wax
B (n=7.2)-PEO (90 : 10 wt%)		90 : 10	17 : 1	soft rubber
B (n=7.2)-PEO (80 : 20 wt%)		80 : 20	20 : 1	weak film
B (n=7.2)-PEO (70 : 30 wt%)		70 : 30	24 : 1	weak film
B (n=7.2)-PEO (60 : 40 wt%)		60 : 40	29 : 1	strong film
B (n=7.2)-PEO (50 : 50 wt%)		50 : 50	36 : 1	strong film
B (n=11.8)	11.8	100 : 0	24 : 1	sticky wax
B (n=11.8)-PEO (90 : 10 wt%)		90 : 10	27 : 1	soft rubber
B (n=11.8)-PEO (80 : 20 wt%)		80 : 20	31 : 1	weak film
B (n=11.8)-PEO (70 : 30 wt%)		70 : 30	37 : 1	weak film

a EO = CH₂CH₂O

2.2.4 アート錯体型ポリマー/LiTFSI 電解質の調製

Polyelectrolytes はその強いイオンペアによってキャリアとなるリチウムイオンの数が少なく、室温におけるイオン導電率は低い。そこで、シングルイオン伝導性は損なわれてしまうが、高解離性のリチウム塩を加えることによってキャリア数の増大を図ったボレートポリマー/LiTFSI 複合系について検討を行った。

マグネティックスターラーを用い、B (n=11.8) 0.75 g と LiTFSI 0.78 g を THF に均一に溶解させた。その後、THF を留去し、70°C で 24 時間減圧乾燥して、B (n=11.8)-LiTFSI (49:51 wt%) を得た。同様な操作によって LiTFSI 含有量の異なるポリマー電解質を調製した。調製したポリマー電解質を Table 2-3 にまとめた。9 wt%、17 wt% LiTFSI を含む電解質は B (n=11.8) より柔らかであった。51 wt% LiTFSI を含む電解質はワックス状であった。

Table 2-3 アート錯体型ポリマー/LiTFSI 電解質とその形状

Sample	Borate polymer : LiTFSI (wt%)	EO : Li ⁺ ^a	Appearance
B(n=11.8)-LiTFSI (91:9 wt%)	91 : 9	16:1	sticky wax
B(n=11.8)-LiTFSI (83 : 17 wt%)	83 : 17	12:1	sticky wax
B(n=11.8)-LiTFSI (71 : 29 wt%)	71 : 29	8:1	sticky wax
B(n=11.8)-LiTFSI (49 : 51 wt%)	49 : 51	4:1	wax

^a EO = CH₂CH₂O

2.3 結果と考察

2.3.1 イオン導電率

ヘキサフルオログルタレート基を主鎖骨格に持つアルミネートポリマー、および、ボレートポリマーのイオン導電率の温度依存性を Fig.2-12 に示す。アルミネートポリマー、ボレートポリマーともにオリゴエチレンオキシド鎖が長くなるにつれてイオン導電率が向上した。これは、ポリマー電解質で一般的に観測されることであり、リチ

ウムイオンの移動がオリゴエチレンオキシド鎖のセグメント運動によって促進されたことに起因している。ボレートポリマーはアルミネートポリマーよりも高いイオン導電率を示した。アルミネートポリマーで最高のイオン導電率を示したのはエーテル鎖長 11.8 のポリマーであり、30°Cで 1×10^{-6} S/cm、80°Cで 1×10^{-5} S/cm を示した。また、ボレートポリマーでもエーテル鎖長 11.8 で最高のイオン導電率、30°Cで 1×10^{-5} S/cm、80°Cで 8×10^{-5} S/cm を示した。このボレートポリマーのイオン導電率はシングルイオン伝導性ポリマーとして最高レベルの値である。

アルミネートポリマーとボレートポリマーの構造とイオン導電率の相関を検討するために、簡単な分子モデルを用いて半経験的分子軌道計算を行った。最適化計算を行った結果、リチウムイオンはアト錯体中心近傍の酸素原子とイオンペアを形成していることが示された(Fig.2-13)。

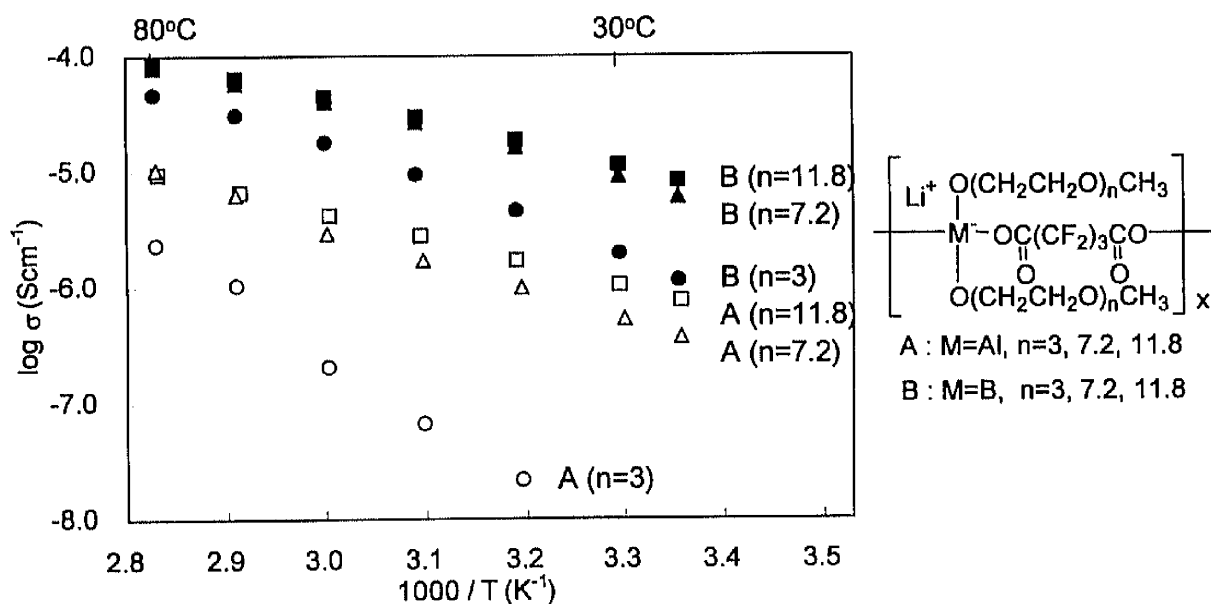


Fig.2-12 アト錯体型ポリマーのイオン導電率

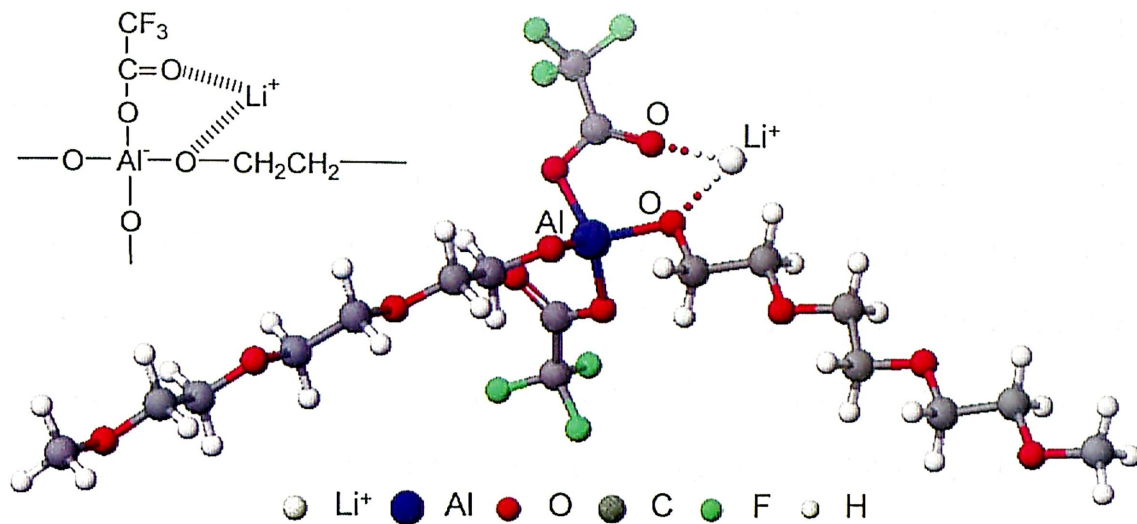


Fig.2-13 $\text{Li}^+[\text{Al}\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3\}_2(\text{OCOCF}_3)_2]^-$ における

リチウムイオンとアト錯体中心近傍の酸素原子とのイオンペア

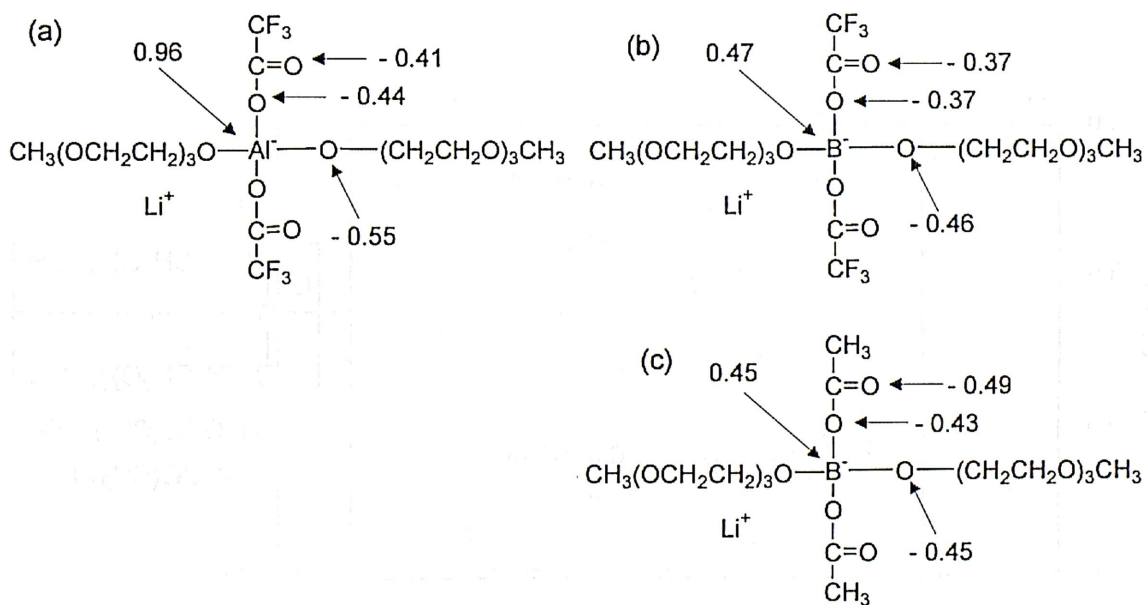


Fig.2-14 半経験的分子軌道計算(PM5)によるアト錯体中心と

その近傍酸素原子上の部分電荷

シンプルな分子モデルにおけるアト錯体中心とその近傍酸素原子上の部分電荷を Fig.2-14 に示す。アト錯体中心は形式的には負に荷電しているが、計算結果では正に荷電しており、負電荷はアト錯体中心近傍の酸素原子に分散している。ボレート構造(Fig.2-14 (b))の酸素原子上の負電荷はアルミネート構造(Fig.2-14 (a))の酸素原子上の負電荷よりも小さい。これは、アルミニウムはホウ素に比べ電気陰性度が小さいために、より正の電荷を帯びやすいことに起因している。すなわち、酸素原子上の負電荷がより小さいボレート構造のほうがリチウムイオンと酸素原子とのイオンペアが弱く、キャリア数の増大によってイオン導電率が向上したと説明できる。

次に、電子求引性基のイオン導電率に対する効果を検討するため、フルオロアルカンジカルボキシレート基を有するボレートポリマーB (n=11.8)とアルカンジカルボキシレート基を有するボレートポリマーC (n=11.8)とのイオン導電率の比較を行った。イオン導電率の温度依存を Fig.2-15 に示す。B (n=11.8)はC (n=11.8)に比べ、2桁程度高いイオン導電率を示した。

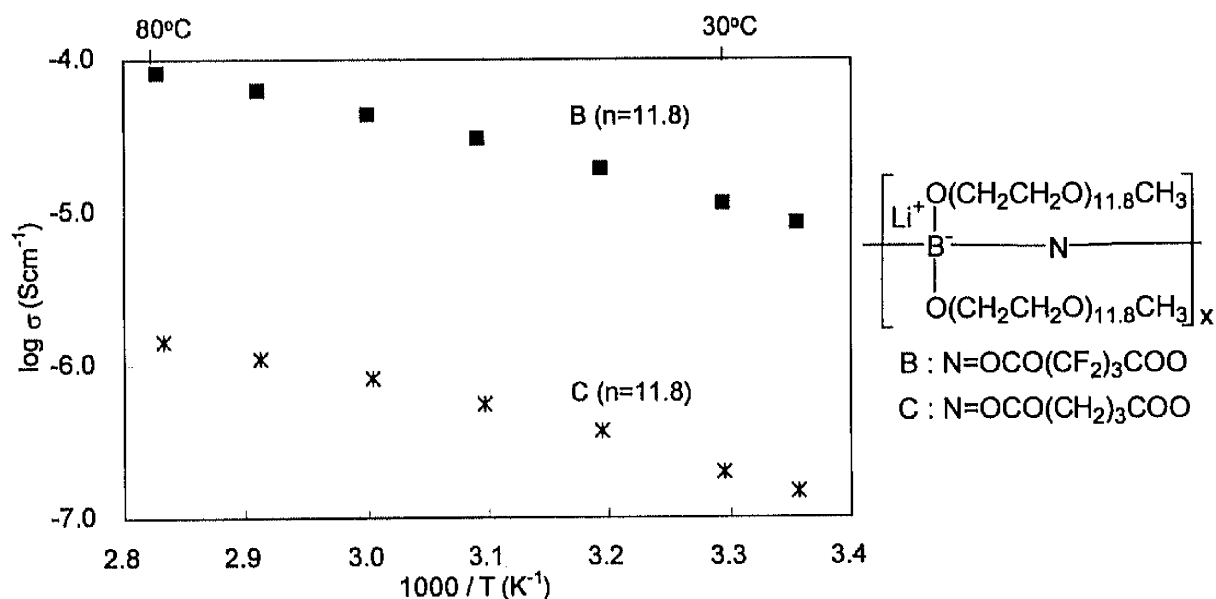


Fig.2-15 アト錯体型ポリマーのイオン導電率

置換基とイオン導電率との相関を検討するために、トリフルオロアセテート基を導入したモデル(Fig.2-14 (b))とアセテート基を導入したモデル(Fig.2-14 (c))を用いて半経験的分子軌道計算を行った。トリフルオロアセテート基を導入したモデルのアト錯体中心近傍の酸素原子上の負電荷はアセテート基を導入したモデルよりも小さいことが示された。これは、トリフルオロメチル基とメチル基の電子効果の違いに起因している。その負電荷分散効果の結果として、電子求引性のフルオロアルカンジカルボキシレート基を導入したポリマー電解質の高いイオン導電率につながる。

ポリマー電解質のアモルファス相におけるセグメント運動によるイオン伝導は Vogel-Tammann-Fulcher (VTF)式⁵⁹⁾⁻⁶¹⁾(eq.2-4)に従う⁶²⁾。

$$\sigma = AT^{-1/2} \exp\left[-B/(T-T_0)\right] \quad (\text{eq.2-4})$$

A: マトリックス中のキャリアー濃度に相関する定数

B: イオン伝導の活性化エネルギーに相関する定数

T₀: T₀ = T_g - 50°Cの値を使用

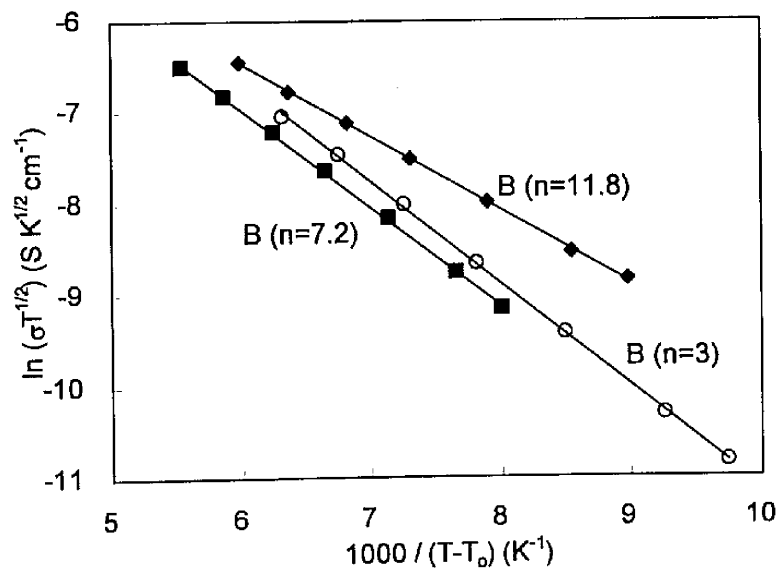


Fig.2-16 ポレートポリマーのアレニウスプロットと VTF フィッティング

Table 2-4 アート錯体型ポリマーの VTF パラメータ、ガラス転移温度、融点

Sample	VTF parameters		T _g (°C)	T _m (°C)
	Λ (K ^{-1/2} Scm ⁻¹)	B (K)		
A (n=3)	7.684	1727	-11.6	-
A (n=7.2)	0.608	1551	-59.3	-
A (n=11.8)	0.062	1070	-51.1	9.5
B (n=3)	1.068	1117	-27.6	-
B (n=7.2)	0.604	1076	-50.0	-
B (n=11.8)	0.192	803	-36.5	18.9

- : not observed

アルミネートポリマー、ボレートポリマーのアレニウスプロットは VTF 式によくフィットし(Fig.2-16)、イオン伝導はオリゴエチレンオキシド鎖のセグメント運動に依存していることが示された。アルミネートポリマー、ボレートポリマーの VTF パラメータ、ガラス転移温度(T_g)、融点(T_m)を Table 2-4 に示す。ボレートポリマーはアルミネートポリマーよりも A、B の値が小さく、また、オリゴエチレンオキシド鎖が長くなるにつれてその値は低下した。

イオン伝導に関する見かけの活性化エネルギー(E_a)をアレニウス式(eq.2-5)より算出した。

$$\sigma = A_0 \exp(-E_a / RT) \quad (\text{eq.2-5})$$

A₀: 頻度因子

R: ガス定数

アルミネートポリマー、ボレートポリマーのイオン伝導に関する活性化エネルギーを Fig.2-17 に示す。この値は、リチウムイオンがアート錯体中心近傍の酸素原子から解離するときのエネルギー障壁と、リチウムイオンがオリゴエチレンオキシド相のあるエーテル酸素から次のエーテル酸素に移動する時のエネルギー障壁とが要素となっている。活性化エネルギーは、オリゴエチレンオキシド鎖が長くなるに伴って減少し、

アルミネートポリマーでは 109.7 kJ/mol (n=3)が 39.8 kJ/mol (n=11.8)になり、ボレートポリマーでは 58.9 kJ/mol (n=3)が 36.5 kJ/mol (n=11.8)となった。これは、オリゴエチレンオキシド鎖が長くなることによって相対的にリチウムイオンの濃度が低下し、リチウムイオンとオリゴエチレンオキシド鎖との擬似的な架橋(Fig.2-18)の減少によってポリマー鎖のフレキシビリティが増大したためである。また、ボレートポリマーはアルミネートポリマーよりも小さい活性化エネルギーを示した。これは、リチウムイオンとアト錯体中心近傍の酸素原子との弱い相互作用によってリチウムイオンの移動が促進されたためである。

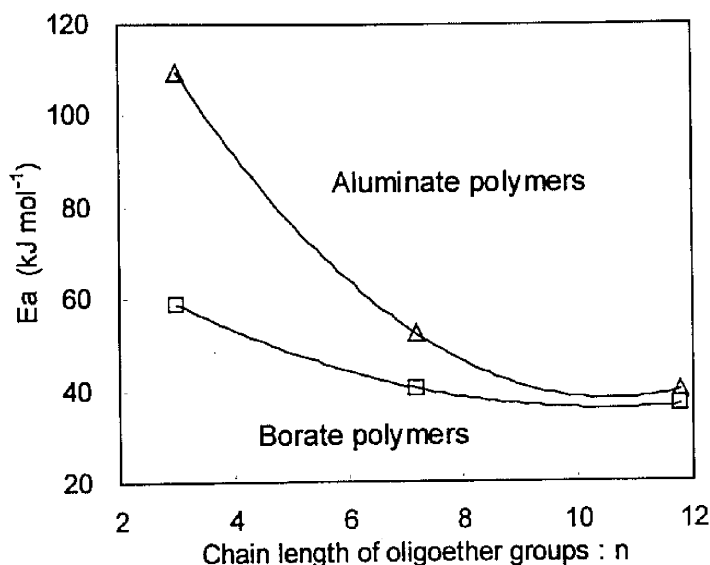


Fig.2-17 アト錯体型ポリマーのイオン伝導に関する活性化エネルギー

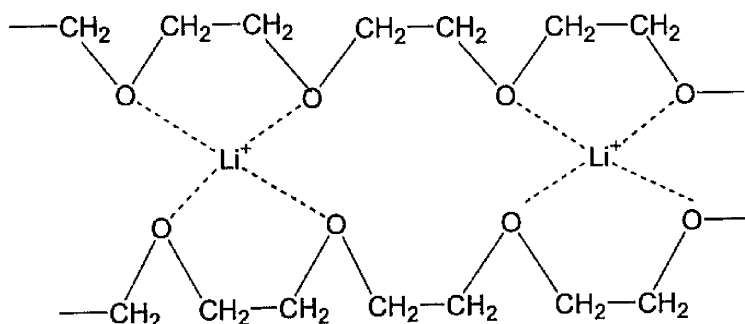


Fig.2-18 リチウムイオンとオリゴエチレンオキシド鎖との擬似的な架橋構造

ポレートポリマーは高いシングルイオン伝導性を示すワックス状の物質である。リチウム二次電池用電解質として用いるためには良い機械的特性を示す電解質膜であることが必要である。そこで、ポレートポリマーの機械的特性の改善を狙い PEO との混合ポリマー電解質系について検討した。また、PEO はリチウムイオンの伝導経路であるエチレンオキシド(CH₂CH₂O)を基本骨格にしているため、イオン導電率の向上も期待できる。

PEO を 20 wt%以上含有したポレートポリマー/ PEO 電解質においてセルフスタンディング膜を得ることができ、大幅な機械的特性の改善がなされた。B (n=3) / PEO、B (n=7.2) / PEO、B (n=11.8) / PEO 混合ポリマー電解質のイオン導電率を Fig.2-19 (a), (b), (c)にそれぞれ示す。どの系も 80°Cにおけるイオン導電率は PEO 含有量に関係なくほぼ一定であったが、60°C以下では PEO 含有量の増大に伴ってイオン導電率は減少した。これは、65°Cが融点である PEO の結晶化によってイオン伝導経路であるアモルファスなエーテル相が減少したためである。この傾向は、Li salt-PEO 系、アート錯体型ポリマー-PEO 系で一般的に観測されることである^{8), 52)}。イオン導電率、機械的特性の両面から最適化された電解質膜は B (n=7.2) - PEO (80:20 wt%)であり、30°Cで 2×10^{-6} S/cm、80°Cで 8×10^{-5} S/cm のイオン導電率を示した。この値は、最高のイオン導電率を示した B (n=11.8)と比較すると 80°Cでは同等の値であるが、30°Cでは 1桁程度低下している。一般的に、ポリエーテル系電解質のイオン導電率はエーテルユニット(EO) : Li⁺ = 16~20 : 1 のときに極大が観測される^{63), 64)}。これは、キャリア数の増大と、それに伴う擬似的架橋(Fig.2-18)の増加に起因したキャリア移動度の低下によって説明できる。B (n=11.8)、B (n=7.2) - PEO (80:20 wt%)の EO : Li⁺はそれぞれ 24 : 1、20 : 1 であり、これにほぼ一致している。

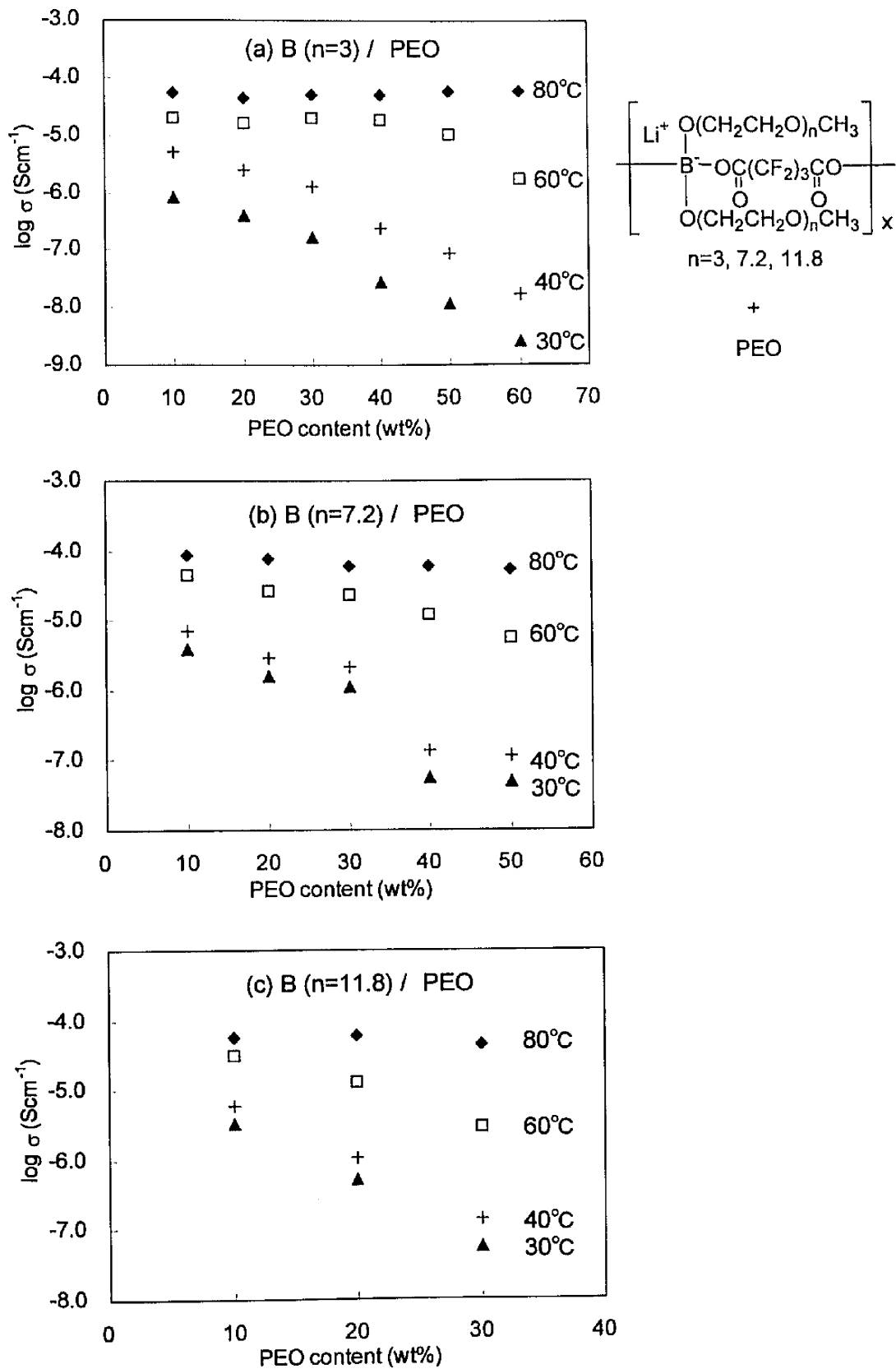


Fig.2-19 ボレートポリマー/PEO 電解質のイオン導電率

B (n=11.8)は、シングルイオン伝導体として高いイオン導電率を示すが、リチウム二次電池電解質として用いるためにはさらなるイオン導電率の向上が必要である。B (n=11.8)のイオン伝導に関する見かけの活性化エネルギーは 36.5 kJ/mol でありポリマー電解質としてかなり低い。この値は室温において 1×10^{-3} S/cm の高いイオン導電率を示すリチウムイオン伝導性ガラスの活性化エネルギー⁶⁵⁾とほぼ同等の値であり、液体電解質 1M LiPF₆/EC-DEC の 18 kJ/mol と大きく異なる値ではない。すなわち、B (n=11.8)のリチウムイオン移動度は比較的高い値であることが推測され、イオン導電率の向上にはキャリア数の増大が求められる。そこで、シングルイオン伝導性という特性は損なわれてしまうが、高解離性の LiTFSI との混合系について検討した。

B (n=11.8) / LiTFSI 電解質のイオン導電率の温度依存を Fig.2-20 (a)、LiTFSI 含有量依存を Fig.2-20 (b)に示す。B (n=11.8)は、20°C付近において急激なイオン導電率の低下が観測された。これは、B (n=11.8)のオリゴエチレンオキシド側鎖の結晶化に由来するものであり、DSC 測定で観測された融点(T_m= 19°C)と一致する。LiTFSI を添加した電解質では 20°C付近のイオン導電率の低下は観測されなかった。これは、LiTFSI の可塑化効果により B (n=11.8)の結晶性が低下したためである。B (n=11.8) - LiTFSI (91:9 wt%)、B (n=11.8) - LiTFSI (83:17 wt%)、B (n=11.8) - LiTFSI (71:29 wt%)は、B (n=11.8)よりも高いイオン導電率を示した。B (n=11.8) - LiTFSI (83:17 wt%)で極大を示し、30°Cで 4×10^{-5} S/cm、80°Cで 5×10^{-4} S/cm のイオン導電率を示した。この値は、B (n=11.8)と比較すると半桁程度上昇している。しかし、このイオン導電率の上昇はアニオン伝導の寄与の割合が不明であるため、直接的なイオン導電率のみの比較は有効ではない。リチウムイオン伝導に寄与した比較が重要であり、以下の 2.3.3 項でリチウムイオン導電率の検討を行う。

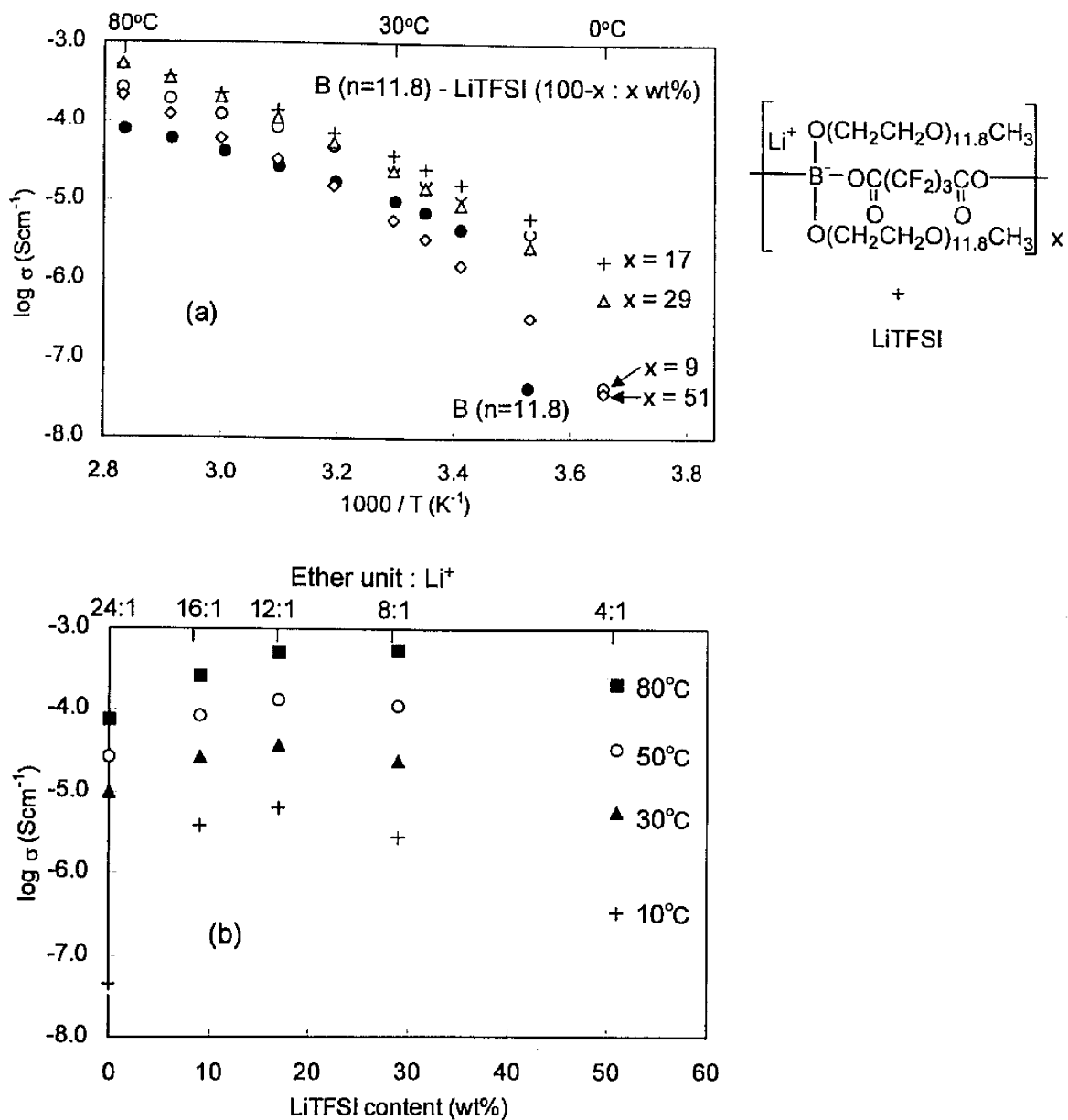


Fig.2-20 B (n=11.8) / LiTFSI 電解質のイオン導電率

2.3.2 リチウムイオン輸率

B (n=11.8)の50°Cにおける20mV直流下での電流値の時間依存性をFig.2-21に示す。ステンレス(SS)を電極に用いたブロッキングセルSS / B (n=11.8) / SSでは、直流印加直後、電流値は急激に低下して10分で電流値が0になり、電子伝導性がないことが示された。一方、リチウム金属電極を用いたノンブロッキングセルLi / B (n=11.8) / Liでは直流印

加後、副生成物としてできた小さくて移動可能なアト錯体のためにわずかな電流値の低下が観測されたが、その後はほぼ一定の電流値を示した。Abrahamらの式(eq.2-3)を用いて算出したリチウムイオン輸率は0.95であり、ほぼリチウムシングルイオン伝導体であることが確認された。

B(n=11.8) / LiTFSI電解質の50°Cにおけるリチウムイオン輸率(t_+)をTable 2-5に示す。LiTFSI含有量の増大に伴ってリチウムイオン輸率は急激に低下することが示された。LiTFSIをわずか9 wt%含むB (n=11.8) - LiTFSI (91:9 wt%)のリチウムイオン輸率は0.45であり、LiTFSIの量は少なくともアニオン伝導がイオン導電率に大きく寄与していることが分かった。LiTFSIを17 wt%以上含む電解質では、リチウムイオン輸率が0.20以下となりほぼアニオン伝導体であることが示された。

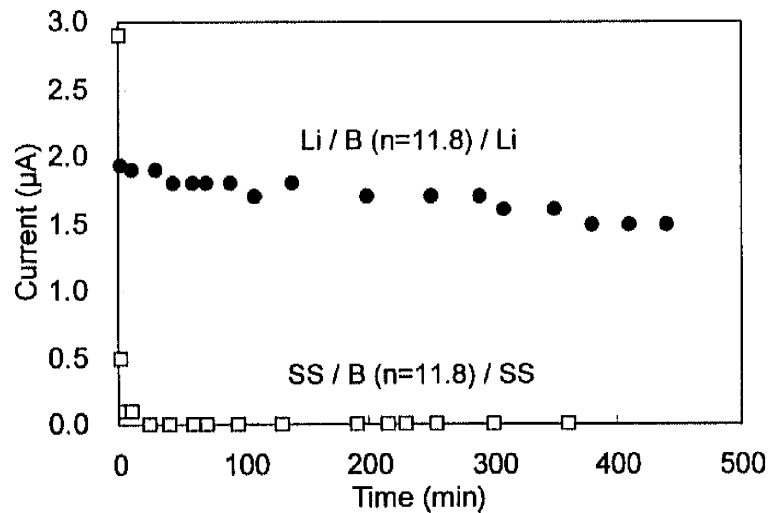


Fig.2-21 B (n=11.8)の直流下における電流値の時間依存

Table 2-5 B (n=11.8) / LiTFSI 電解質のリチウムイオン輸率

Sample	t_+
B (n=11.8)	0.95
B (n=11.8) - LiTFSI (91:9 wt%)	0.45
B (n=11.8) - LiTFSI (83:17 wt%)	0.18
B (n=11.8) - LiTFSI (71:29 wt%)	0.12
B (n=11.8) - LiTFSI (49:51 wt%)	0.07

2.3.3 リチウムイオン導電率

2.3.1 項ではイオン導電率 (σ) の検討を行ったが、リチウム二次電池電解質において重要なのはリチウムイオン伝導に基づく導電率、つまりリチウムイオン導電率 (σ_+) であり、イオン導電率とリチウムイオン輸率 (t_+) の積 ($\sigma_+ = \sigma \times t_+$) で表される⁶⁶⁾。

実際のリチウムイオン輸率は温度依存するが、その依存性は小さい⁶⁷⁾⁻⁶⁹⁾。そこで、ここでは一定であると仮定し、2.3.1 項で求めたイオン導電率と 2.3.2 項で求めたリチウムイオン輸率を用いてリチウムイオン導電率を求めた。B (n=11.8) / LiTFSI 電解質のリチウムイオン導電率を Fig.2-22 に示す。イオン導電率の比較では、B (n=11.8) - LiTFSI (91:9 wt%)、B (n=11.8) - LiTFSI (83:17 wt%)、B (n=11.8) - LiTFSI (71:29 wt%)は、B (n=11.8)よりも高いイオン導電率を示したが、リチウムイオン導電率での比較では B (n=11.8) - LiTFSI (91:9 wt%)のみが B (n=11.8)よりも高い値を示した。すなわち、LiTFSI 添加によって大きくイオン導電率は向上したが、そのほとんどがアニオン伝導に寄与するものであり、リチウムイオン伝導の向上は LiTFSI をわずかに含む B (n=11.8) - LiTFSI (91:9 wt%)のみで示された。それ以上 LiTFSI を含む電解質では逆にリチウムイオン導電率を低下させる結果となった。これは、LiTFSI の含有によって相対的に B (n=11.8)が減少し、B (n=11.8)由来のリチウムイオン伝導が減少する。LiTFSI は解離するが、TFSIに比べリチウムイオンの移動度は小さいためにリチウムイオン伝導にはあまり加算されず、全体としてリチウムイオン導電率は低下する。極大を示した B (n=11.8) - LiTFSI (91:9 wt%)のリチウムイオン導電率は、30°Cで 1×10^{-5} S/cm、80°Cで 1×10^{-4} S/cm であり、B (n=11.8)の 30°Cで 9×10^{-6} S/cm、80°Cで 8×10^{-5} S/cm とほぼ同等の値であった。

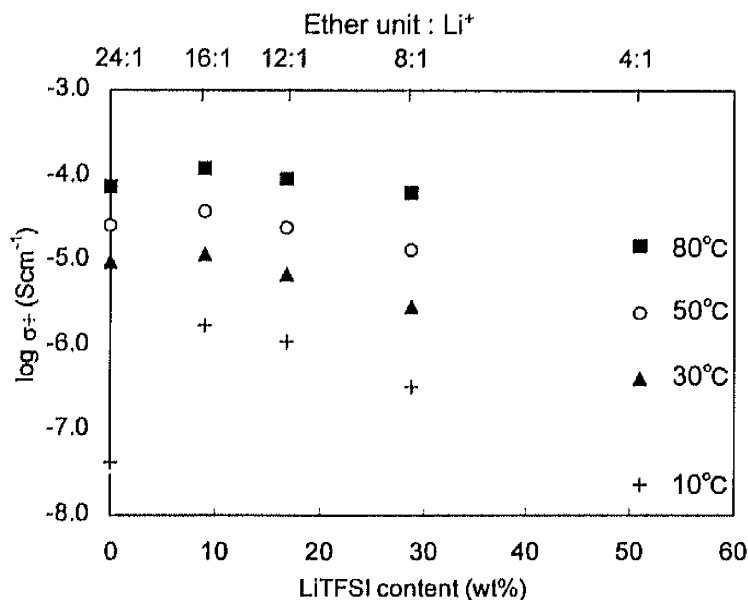


Fig.2-22 B (n=11.8) / LiTFSI 電解質のリチウムイオン導電率

次に、B (n=11.8)と高い性能が報告されている Salt-in-Polymer 系電解質 1、2、 Polyelectrolytes 系電解質 3、4 とのイオン導電率、および、リチウムイオン導電率の比較を行った。比較を行った電解質 1~4 の構造を Fig.2-23 に示す。1 の LiTFSI-PEO (EO:Li⁺=20:1)はポリマー電解質で一般的な材料の PEO と高解離性の LiTFSI からなる電解質であり、リチウムイオン輸率は 0.09⁷⁰⁾である。2 の LiTFSI-P(EO/MEEGE) (EO:Li⁺=12.5:1)は、側鎖に櫛状のオリゴエチレンオキシド基を有するアモルファスなポリマーP(EO/MEEGE)を用いた電解質であり、室温で 1×10^{-4} S/cm とポリマー電解質で最高レベルのイオン導電率を示す。リチウムイオン輸率は 0.07 である⁷¹⁾。3 の P(LiOEG₁₄B)は室温で 1×10^{-5} S/cm とシングルイオン伝導性ポリマーとして高いイオン導電率を示す。この電解質は精製後にも副生成物の高解離性リチウム塩、リチウムビス(オギザレート)ボレート(LiB(OC(=O)C(=O)O)₂, LiBOB)を 30%程度含んでいるが、未報告であるため、ここではリチウムイオン輸率を 1 と仮定する^{54), 72)}。4 のシロキシアルミネートポリマーはシングルイオン伝導性ポリマーとして室温で最高の 2×10^{-5} S/cm のイオン導電率を示す。リチウムイオン輸率は 0.71 である⁴⁹⁾。

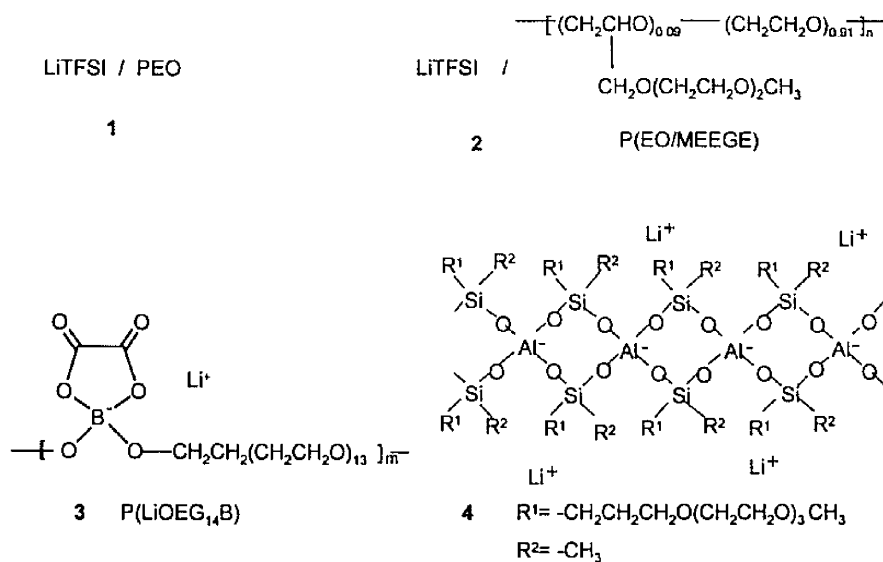


Fig.2-23 高いイオン導電率が報告されているポリマー電解質

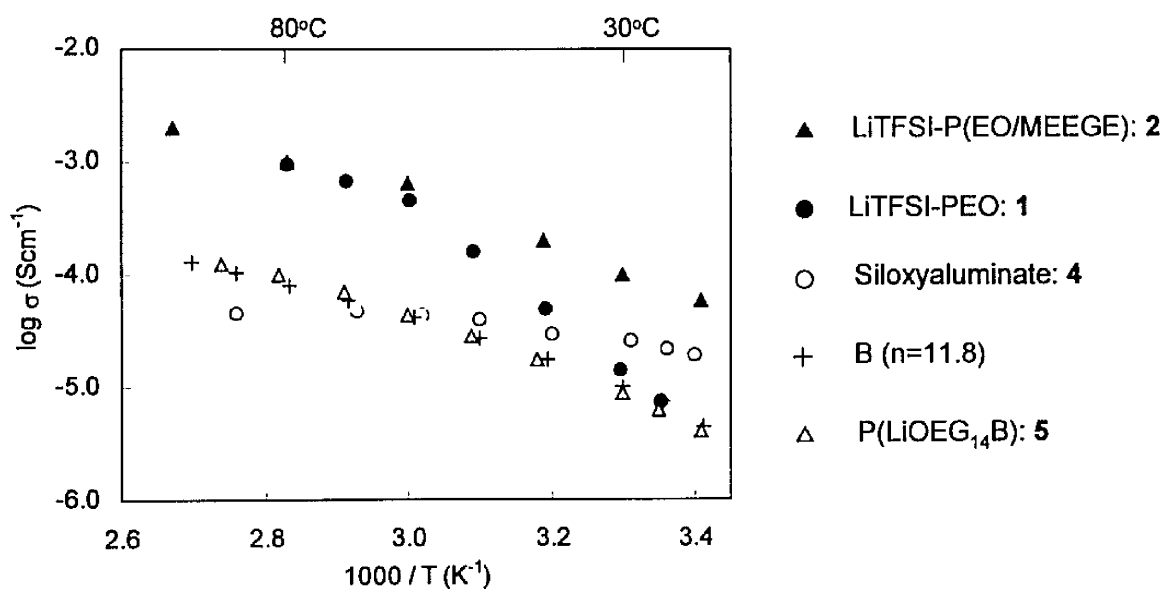


Fig.2-24 B (n=11.8)、1~4 のイオン導電率

B (n=11.8)、および、1~4 のイオン導電率の温度依存を Fig.2-24 に示す。Salt-in-Polymer 系電解質 1、2 は、Polyelectrolytes 系電解質 B (n=11.8)、3、4 よりも 1 桁程度高い値を示した。Polyelectrolytes 系電解質では、シロキシアルミネートポリマーは 60°C 以下で最高の値を示した。また、B (n=11.8) と P(LiOEG₁₄B) は同等のイオン導電率であった。

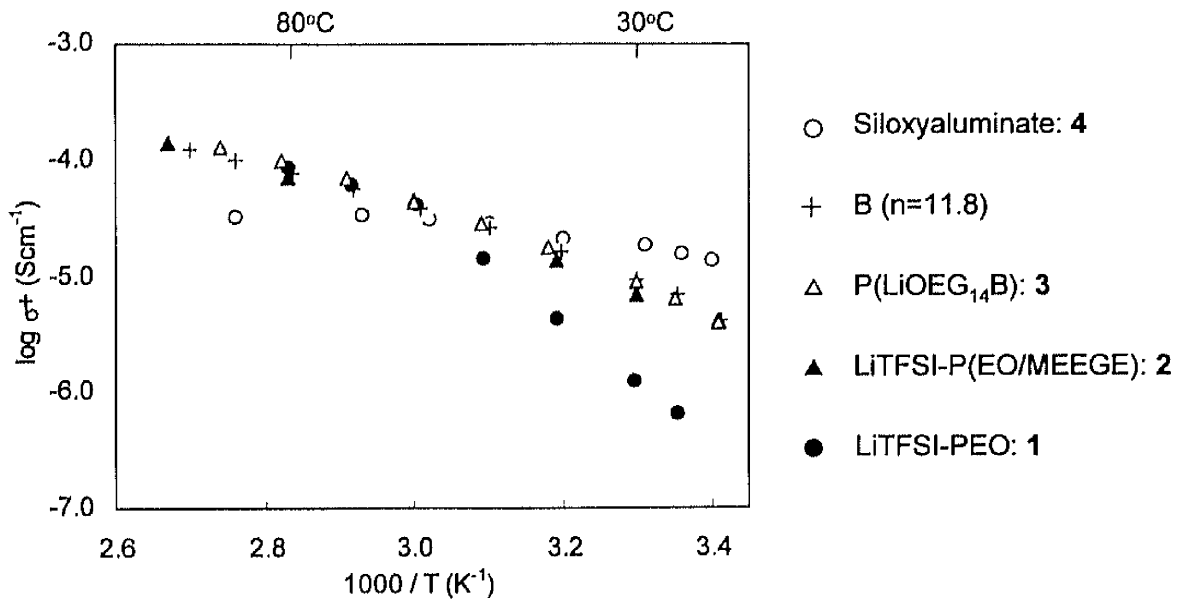


Fig.2-25 B (n=11.8)、1~4 のリチウムイオン導電率

次に、リチウムイオン導電率の温度依存を Fig.2-25 に示す。興味深いことに B (n=11.8)、P(LiOEG₁₄B)、LiTFSI-P(EO/MEEGE)は低温からほぼ同等の値を示し、30°Cで 1×10^{-5} S/cm のリチウムイオン導電率であった。また、60°C以上では LiTFSI-PEO とも同等の値を示し、80°Cで 1×10^{-4} S/cm の値を示した。すなわち、イオン導電率における比較において Salt-in-Polymer 系電解質が Polyelectrolytes 系電解質よりも 1桁程度高い値を示したのはアニオン伝導が大きく寄与した結果であり、リチウムイオン伝導に限定して評価すると Salt-in-Polymer 系電解質も Polyelectrolytes 系電解質も同等の性能を有していることが示された。シロキシアルミネートポリマーは、室温付近において他のポリマー電解質よりも高いリチウムイオン導電率を示した。これは、アト錯体中心近傍の負の電荷が大きい酸素原子へのリチウムイオンの接近が、酸素原子を取り囲むケイ素原子に妨げられることによってイオン解離が促進されたためであると推測される。

2.3.4 電気化学的安定性

B (n=11.8)の電気化学的安定性をサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を用いて検討した。作用極に白金 ($2.5 \times 10^{-3} \text{cm}^2$)、対極にリチウム金属を用いた二極式セルを用い、掃引速度 1mV/s 、測定温度 25°C で測定を行った。0.1M B (n=11.8) / PC 溶液の1サイクル目のサイクリックボルタモグラムを Fig.2-26 に示す。マイナス側への掃引によって 0V 付近からリチウムの析出にあたるピークが観測された。また、プラス側への掃引によって 0~1.5V にかけてブロードなピークが観測された。これは、リチウムの溶解、並びに、リチウム-白金合金の形成に由来していると考えられる。B (n=11.8)の酸化分解に起因するピークは 4.6 V 付近から観測された。B (n=11.8)は高い電気化学的安定性を有しており、4 V 級電池への応用が可能であることが示された。

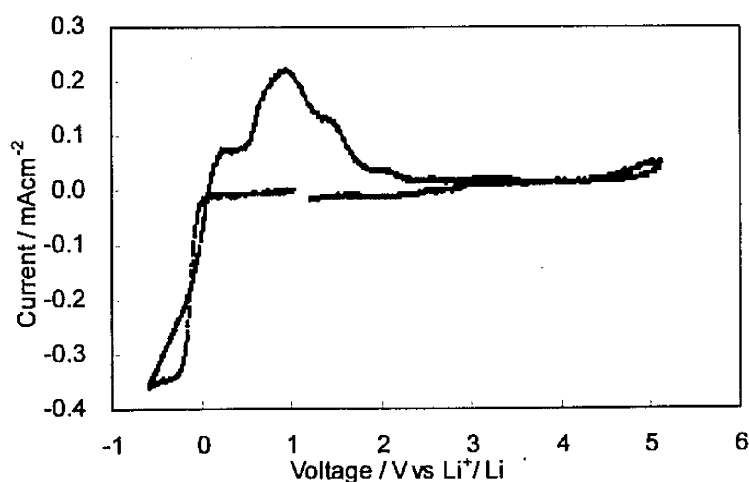


Fig.2-26 B (n=11.8) / PC のサイクリックボルタモグラム

2.3.5 電極-電解質界面特性

リチウム二次電池のサイクル特性において、安定した電極-電解質界面を形成することは重要な要素である。そこで、B (n=11.8)のリチウム金属電極に対する界面特性について検討した。Li / B (n=11.8) / Liセルの 70°C における界面抵抗の時間依存性を Fig.2-27

に示す。リチウム金属電極に対する界面抵抗は時間経過とともに増大した。これは、リチウム金属が活性なカルボン酸残基などと反応して、電極-電解質界面に不動態相を形成したためである。この界面特性を改善することによって、シングルイオン伝導性ポリマー-B ($n=11.8$)を用いたリチウム二次電池が高いサイクル特性を示すことが推測される。

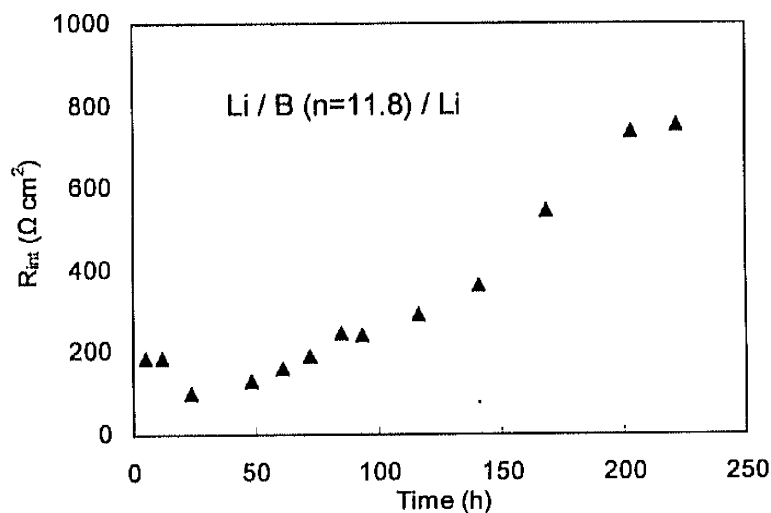


Fig.2-27 B ($n=11.8$)のリチウム金属電極に対する界面抵抗

2.4 まとめ

アルミニウム、または、ホウ素をアニオン中心にもつアート錯体の主鎖骨格に電子求引性のヘキサフルオログルタレート基を、運動性の高い側鎖にリチウムイオンの伝導経路となるオリゴエチレンオキシド基を導入したシングルイオン伝導性ポリマーを合成した。ボレートポリマーはアルミネートポリマーよりも高いイオン導電率を示した。また、ヘキサフルオログルタレート基を導入したボレートポリマーはグルタレート基を導入したボレートポリマーよりも高いイオン導電率を示した。リチウムイオンはアート錯体中心近傍の大きい負電荷を持つ酸素原子とイオンペアを形成していることが半経験的分子軌道計算の結果より示された。ボレート構造はアルミネート構造よりも酸素原子上の負電荷が小さく、また、トリフルオロアセテートを置換した構造は

アセテートを置換した構造よりも酸素原子上の負電荷が小さいことが示された。すなわち、リチウムイオンと酸素原子との弱いイオンペアによってイオン解離が促進され、イオン導電率が向上したと説明できる。このことより、高いイオン導電率を示すシングルイオン伝導性ポリマー電解質を得るには、リチウムイオンと相互作用するアニオンサイトの負電荷を低減させることが必要であり、また、シロキシアルミネートポリマーのように、負電荷の大きいアニオンサイトへのリチウムイオンの接近を妨げるような構造設計も有効であることが分かった。

長いオリゴエチレンオキシド基を導入したボレートポリマーB ($n=11.8$)は、シングルイオン伝導体として最高レベルのイオン導電率 30°C で 1×10^{-5} S/cm、 80°C で 8×10^{-5} S/cm を示した。また、B ($n=11.8$)はリチウムイオン輸率が 0.95 であることが示され、シングルイオン伝導体であることが確認された。電気化学的にも安定であり、4 V 級リチウム二次電池への応用が可能であることが分かった。しかしながら、リチウム金属との界面抵抗は時間経過とともに増大した。この界面特性を改善することによって、シングルイオン伝導性ポリマーB ($n=11.8$)を用いたリチウム二次電池で高いサイクル特性を示すことが推測される。

ボレートポリマーのリチウム二次電池用電解質膜としての機械的特性の改善をねらい、PEO との混合ポリマー電解質を調製した。PEO との混合により機械的特性は大きく改善されたが、室温におけるイオン導電率は PEO 含有量の増大に伴って低下した。機械的特性、イオン導電率の両面から最適化された電解質膜は、B ($n=7.2$) - PEO (80:20 wt%)であり、 30°C で 2×10^{-6} S/cm、 80°C で 8×10^{-5} S/cm のイオン導電率を示した。

B ($n=11.8$)のキャリア数増大によるさらなるイオン導電率の向上をねらって、高解離性の LiTFSI を添加した電解質 B ($n=11.8$) / LiTFSI を調製した。LiTFSI を含有することによってイオン導電率は 1 桁程度上昇した。しかしながら、リチウムイオン導電率では、LiTFSI をわずかに含む B ($n=11.8$) - LiTFSI (91:9 wt%)のみで B ($n=11.8$)よりもわ

ずかに向上し、それ以上 LiTFSI を含む電解質では逆にリチウムイオン導電率は低下した。すなわち、LiTFSI の添加によるイオン導電率の上昇はほぼアニオン伝導に起因するものであった。

高いイオン導電率が報告されているポリマー電解質と B (n=11.8) とのイオン導電率、リチウムイオン導電率の比較を行った。イオン導電率の比較では、Salt-in-Polymer 系電解質は Polyelectrolytes 系電解質よりも 1桁程度高い値を示したが、リチウムイオン導電率では Salt-in-Polymer 系電解質、Polyelectrolytes 系電解質ともほぼ同等の値、30°C で 1×10^{-5} S/cm、80°C で 1×10^{-4} S/cm を示した。すなわち、両電解質系ともリチウムイオン伝導に関する性能は同等であり、Salt-in-Polymer 系電解質ではそれにアニオン伝導が加算されている。

最高レベルのイオン導電率が報告されているポリマー電解質のリチウムイオン導電率は同等の値であり、これが現在のポリエーテル系電解質の限界を示している。室温でさらに高いリチウムイオン導電率を示すポリマー電解質を設計するために、イオン伝導に関する因子についてポリマー電解質と液体電解質を比較し、概算的な評価を行った。両者のイオン伝導に関する因子を Table 2-6 に示す。液体電解質においてイオン導電率が極大を示す組成は 1 mol/kg 程度であり、概算すると solvent : Li^+ = 10 : 1 になる。一方、ポリマー電解質では上述したように EO : Li^+ = 20 : 1 付近でイオン導電率の極大を示す。ポリマー電解質のリチウム塩の仕込み量は液体電解質の半分程度である。リチウム塩の解離定数を液体電解質で 70%、ポリマー電解質で 5% の値を用いると、フリーなリチウムイオンの数 (キャリアー数) は、液体電解質 : ポリマー電解質 = 70 (解離定数) : 5 (解離定数) \times 0.5 (仕込みの割合) = 28 : 1 となり、液体電解質とポリマー電解質で大きな差がある。Table 2-6 における拡散係数は NMR 測定によって決定された値であり、フリーなリチウムイオン、イオン凝集体構造中のリチウムイオ

ン、イオンペアを形成しているリチウムイオン、全体の移動度の平均である。ここでフリーなリチウムイオンのみが移動可能だと仮定し、拡散係数を解離定数で割るとフリーなリチウムイオンの移動度に相関する値が得られる。この値（移動度）は、液体電解質：ポリマー電解質 = 3×10^{-10} （拡散係数） / 70（解離定数） : 8×10^{-12} / 5 \approx 3 : 1 となり、液体電解質とポリマー電解質で大きな差がないことが分かる。以上をまとめると、ポリマー電解質の低いリチウムイオン導電率に最も影響している因子は乏しいイオン解離に起因した少ないキャリア数であり、フリーなリチウムイオンの移動度はポリマー電解質中においても比較的高いことが推定された。室温においてさらに高いリチウムイオン導電率を示すポリマー電解質を得るためには、比較的高いキャリア移動度を保ったままイオン解離を促進する必要があり、高解離性で、しかもイオン凝集体構造を取りにくいリチウム塩の使用か、または、リチウム塩をよりよくイオン解離させることのできるホストポリマーの使用が求められる。

Table 2-6 液体電解質とポリマー電解質のイオン伝導に関する因子³⁾⁻⁷⁾

	液体電解質	ポリマー電解質
組成	1 mol/kg (\approx solvent : Li ⁺ = 10 : 1)	EO : Li ⁺ = 20 : 1
解離定数	40~80% (パルス磁場勾配NMR法)	5% (ラマン散乱スペクトル測定)
拡散係数	$2 \sim 7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (パルス磁場勾配NMR法)	$8 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (パルス磁場勾配NMR法)
キャリア数 (概算)	28	1
フリーなリチウムイオンの移動度 (概算)	3	1

2.5 参考文献

- 1) P. V. Wright, Br. Polym. J., 7 (1975) 319.
- 2) M. B. Armand, J. M. Chabano, M. J. Duclot, Fast Ion Transport in Solids, (Ed by P. Vashishta, J. N. Mundy, G. K. Shnovy), North-Holland, Amsterdam, p131, (1979).
- 3) Y. Aihara, K. Sugimoto, W. S. Price, K. Hayamizu, J. Chem. Phys., 113 (2000) 1981.

- 4) K. Hayamizu, Y. Aihara, S. Arai, C. G. Martinez, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 519.
- 5) Y. Aihara, T. Bando, H. Nakagawa, H. Yoshida, K. Hayamizu, E. Akiba, W. S. Price, *J. Phys. Chem. B*, 151 (2004) A119.
- 6) K. Hayamizu, Y. Aihara, W. S. Price, *J. Chem. Phys.*, 113 (2000) 4785.
- 7) 富永洋一、浅井茂雄、住田雅夫、*材料の科学と工学*、39 (2002) 116.
- 8) C.D. Robitaille, D. Fauteux, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 318.
- 9) P. Villano, M. Carewska, G. B. Appetecchi, S. Passerini, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) A1282.
- 10) P. M. Blonsky, D. F. Shriver, P. Austin, H. R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 6854.
- 11) A. Bouridah, F. Dalard, D. Deroo, H. Cheradame, J. F. Le Nest, *Solid State Ionics*, 15 (1985) 233.
- 12) D. W. Xia, D. Soltz, J. Smid, *Solid State Ionics*, 14 (1984) 221.
- 13) M. Watanabe, T. Hirakimoto, S. Mutoh, A. Nishimoto, *J. Power Sources*, 148 (2002) 399.
- 14) Z. Wang, M. Ikeda, N. Hirata, M. Kubo, T. Itoh, O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 2209.
- 15) F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, *Nature*, 394 (1998) 456.
- 16) W. Wieczorek, Z. Florjanczyk, J. R. Stevens, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 2251.
- 17) E. Quartarone, P. Mustarelli, A. Magistris, *Solid State Ionics*, 110 (1998) 1.
- 18) H. Kasemägi, M. Klintonberg, A. Aabloo, J. O. Thomas, *Solid State Ionics*, 147 (2002) 367.
- 19) J. S. Thokchom, C. Chen, K. M. Abraham, B. Kumar, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 1887.
- 20) B. Scrosati, F. Croce, L. Persi, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 1718.
- 21) C. Capiglia, J. Yang, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, *Solid State Ionics*

154-155 (2002) 7.

- 22) M. Doyle, T. F. Fuller, J. Newman, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 2073.
- 23) T. Inada, K. Takada, A. Kajiyama, H. Sasaki, S. Kondo, M. Watanabe, M. Murayama, R. Kanno, J. *Power Sources*, 119-121 (2003) 948.
- 24) Y. Ikeda, T. Kitade, S. Kohjiya, A. Hayashi, A. Matsuda, M. Tatsumisago, T. Minami, *Polymer*, 42 (2001) 7225.
- 25) M. A. Mehta, T. Fujinami, *Chem. Lett.*, (1997) 915.
- 26) M. A. Mehta, T. Fujinami, *Solid State Ionics*, 113-115 (1998) 187.
- 27) M. A. Mehta, T. Fujinami, S. Inoue, K. Matsushita, T. Miwa, T. Inoue, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 1175.
- 28) Y. Kato, S. Yokoyama, T. Yabe, H. Ikuta, Y. Uchimoto, M. Wakihara, *Electrochim. Acta*, 50 (2004) 281.
- 29) H. S. Lee, X. Q. Yang, C. L. Xiang, J. McBreen, L. S. Choi, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 2813.
- 30) H. S. Lee, Z. F. Ma, X. Q. Yang, X. Sun, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A1429.
- 31) H. S. Lee, X. Q. Yang, J. McBreen, L. S. Choi, Y. Okamoto, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 3825.
- 32) H. S. Lee, X. Sun, X. Q. Yang, J. McBreen, J. H. Callahan, L. S. Choi, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (2000) 9.
- 33) A. Blazejczyk, M. Szczupak, W. Wieczorek, P. Cmoch, G. B. Appetecchi, B. Scrosati, R. Kovarsky, D. Golodnitsky, E. Peled, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 1535.
- 34) A. Blazejczyk, W. Wieczorek, R. Kovarsky, D. Golodnitsky, E. Peled, L. G. Scanlon, G. B. Appetecchi, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A1762.

- 35) M. Watanabe, Y. Suzuki, A. Nishimoto, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 1187.
- 36) M. Watanabe, H. Tokuda, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 1487.
- 37) Y. Tominaga, H. Ohno, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 3081.
- 38) D. Benrabah, S. Sylla, F. Alloin, J-Y. Sanchez, M. Armand, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 2259.
- 39) J. M. G. Cowie, G. H. Spence, *Solid State Ionics*, 123 (1999) 233.
- 40) S. Bayoudh, N. Pavizel, L. Reibel, *Polymer Int.*, 49 (2000) 703.
- 41) J. F. Snyder, M. A. Ratner, D. F. Shriver, *Solid State Ionics*, 147 (2002) 249.
- 42) J. F. Snyder, M. A. Ratner, D. F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A858.
- 43) J. F. Snyder, M. A. Ratner, D. F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A1090.
- 44) J. F. Snyder, J. C. Hutchison, M. A. Ratner, D. F. Shriver, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 4223.
- 45) Y. Okamoto, T. F. Yeh, H. S. Lee, T. A. Skotheim, *J. Polym. Sci.*, 31 (1993) 3573.
- 46) B. K. Mandal, C. J. Sooksimuang, S. J. Behrooz, S. Kim, Y-T. Kim, E. S. Smotkin, R. Filler, C. Castro, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 6.
- 47) K. E. Doan, M. A. Ratner, D. F. Shriver, *Chem. Mater.*, 3 (1991) 418.
- 48) G. C. Rawsky, T. Fujinami, D. F. Shriver, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 2208.
- 49) T. Fujinami, A. Tokimune, M. A. Mehta, G. C. Rawsky, D. F. Shriver, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 2236.
- 50) T. Fujinami, K. Sugie, K. Mori, M. A. Mehta, *Chem. Lett.*, (1998) 619.
- 51) T. Fujinami, M. A. Mehta, K. Sugie, K. Mori, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 1181.
- 52) K. Matsushita, Y. Shimazaki, M. A. Mehta, T. Fujinami, *Solid State Ionics*, 133 (2000) 295.
- 53) K. Onishi, M. Matsumoto, K. Shigehara, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 927.
- 54) W. Zu, C. A. Angell, *Solid State Ionics*, 147 (2002) 295.

- 55) J. Evans, C. A. Vincent, *Polymer*, 28 (1987) 2324.
- 56) K. M. Abraham, Z. Jiang, B. Carroll, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 1978.
- 57) T. Aoki, A. Konno, T. Fujinami, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A887.
- 58) T. Aoki, A. Konno, T. Fujinami, *Electrochim. Acta*, 50 (2004) 301.
- 59) H. Vogel, *Phys. Z.*, 22 (1921) 645.
- 60) G. Tammann, W. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 156 (1926) 245.
- 61) G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.*, 8 (1925) 339.
- 62) T. Itoh, Y. Ichikawa, N. Hirata, T. Uno, M. Kubo, O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, 150 (2002) 337.
- 63) F. M. Gray, in: J. A. Conner (Ed.), *Polymer Electrolytes*, RSC Materials Monographs, The Royal Society of Chemistry, 1997.
- 64) M. Armand, in: J. MacCallum, C. A. Vincent (Eds.), *Polymer Electrolyte Reviews*, vol. 1, Elsevier, London and New York, 1987, p. 1.
- 65) T. Minami, A. Hayashi, T. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, 136-137 (2000) 1015.
- 66) 藤波達雄、*材料の科学と工学*, 39 (2002) 105.
- 67) Q. Li, T. Itoh, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, 159 (2003) 97.
- 68) W. Gorecki, R. Andreani, C. Berthier, M. Armand, M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann, *Solid State Ionics*, 18-19 (1986) 295.
- 69) S. Bhattacharja, S. W. Smoot, D. H. Whitmore, *Solid State Ionics*, 18-19 (1986) 306.
- 70) Z. Wen, T. Itoh, Y. Ichikawa, M. Kubo, O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, 134 (2000) 281.
- 71) H. Tokuda, S. Muto, N. Hoshi, T. Minakata, M. Ikeda, F. Yamamoto, M. Watanabe, *Macromolecules*, 35 (2002) 1403.
- 72) W. Xu, M. D. Williams, C. A. Angell, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 401.

第3章 ペンタフルオロベンゼンチオレート基を有する

ポレート錯体型リチウム塩

3.1 緒論

リチウム二次電池におけるリチウム塩は、正極、負極と並んで電池を構成する重要な基本構成材料であり、以下の性能を満たすことが求められている。

- ・有機溶媒に可溶
- ・広い温度範囲での高いイオン導電率
- ・電気化学的安定性
- ・熱的、化学的安定性
- ・電極活物質に対する化学的安定性
- ・安全性

リチウム塩は有機電解液によく溶け、よくイオン解離して高いイオン導電率を示すために、アニオン中の負電荷を非局在化させる必要があり、Table 3-1 に示すような強い電子求引性のアニオンが多く開発されてきた。これらのリチウム塩を用いた液体電解質は、室温で $10^{-3} \sim 10^{-2}$ S/cm オーダーの高いイオン導電率を示す。リチウム一次電池ではリチウム過塩素酸塩 LiClO_4 が用いられていたが、二次電池では充電過程で強い酸化雰囲気になるため、電気化学的に安定なフッ化物系のアニオンからなるリチウム塩の方が適している。市販のリチウムイオン二次電池には、熱的安定性に劣るが高いイオン伝導性、高い電気化学的安定性を有す LiPF_6 が用いられている。2章でも述べてきたように、これらのリチウム塩を用いたポリマー電解質の開発が行われてきたが、電解質中ではリチウムイオンのほとんどがイオンペアやイオン凝集体構造を形成しており、キャリアとなるフリーなリチウムイオンは少なく、室温におけるリチウムイオン導電率は 10^{-5} S/cm オーダーと低い。

Table 3-1 リチウム電池の電解質に用いられるリチウム塩の特徴¹⁾⁻³⁾

リチウム塩	T _m (°C)	分解温度 (°C)	特徴
LiClO ₄	236	440	導電性に乏しい。エーテル系溶媒中で爆発の可能性。
LiBF ₄	307	100	熱的に不安定。環状エーテルを重合化。
LiPF ₆	160	室温から分解	導電性良好。熱的に不安定。環状エーテルを重合化。
LiAsF ₆	259	-	熱的に不安定。毒性。
LiSbF ₆	-	-	電気化学的に不安定。
LiBR ₄	-	-	導電性に乏しい。電気化学的に不安定。
LiSO ₃ CF ₃ (Litrif)	423	410	熱的、電気化学的に安定。導電性に乏しい。
LiN(SO ₂ CF ₃) ₂ (LiTFSI)	236	350	導電性良好。熱的、電気化学的に安定。
LiC(SO ₂ CF ₃) ₃	272	-	導電性良好。熱的、電気化学的に安定。

ここで、室温でさらに高いリチウムイオン導電率を示すポリマー電解質材料を開発するために重要な要素である、イオンの溶媒和、イオン解離、イオンの移動度について溶液化学の観点から調査した⁴⁾。

イオンの溶媒和

イオンの溶媒和に関する諸因子を Table 3-2 に示す。イオンの溶媒和エネルギーの中で最も大きな因子は、イオン-溶媒間の静電的相互作用によるものである。溶媒和エネルギーは、イオンを真空中から比誘電率 ϵ_r の溶媒中に移す際に系が獲得する静電的なエネルギーで、Born の式(eq.3-1)により近似的に表される。

Table 3-2 イオンの溶媒和に関する諸因子⁴⁾

($\epsilon_r=25\sim 100$ の溶媒中で 1 価のイオンの溶媒和エネルギーに占める割合)

1. Bornの式で示される静電的相互作用	$\geq 80\%$
2. 電子供与体-受容体としての相互作用	$\leq 10\%$
3. 溶媒からの水素結合供与による陰イオンとの相互作用	$\leq 10\%$
4. 硬い酸塩基、柔らかい酸塩基としての相互作用	$\leq 20\%$
5. d10陽イオンから溶媒分子への逆供与による相互作用	$\leq 10\%$
6. 溶媒の構造形成、構造破壊的な相互作用	$\leq 5\%$

$$\Delta G_{el} = -\frac{(Nz^2e^2)[1-(1/\epsilon_r)]}{4\pi\epsilon_0 \times 2r} = -\frac{69.4z^2[1-(1/\epsilon_r)]}{r} \quad (\text{eq.3-1})$$

ΔG_{el} : 静電的な溶媒和エネルギー

N : アボガドロ数

z : イオンの荷数

e : 電気素量

ϵ_r : 溶媒の比誘電率

r : イオン半径

ここで、1 価のイオンについてイオン半径を一定($r=0.2\text{nm}$)と仮定して eq.3-1 より求めた静電的な溶媒和エネルギー ΔG_{el} と溶媒の比誘電率 ϵ_r との関係を Fig.3-1 に示す。静電的溶媒和エネルギーの絶対値は誘電率の上昇とともに増大するが、その程度は $\epsilon_r < 10$ で急激であり、 $\epsilon_r > 20$ では緩やかである。すなわち、誘電率 10 以下の溶媒では溶媒和しにくいことを示す。PEO (Mw 20000)の誘電率は、4.0 (100 Hz, 23°C)⁹⁾と低く、イオンの溶媒和に関する静電的相互作用の関与は小さい。

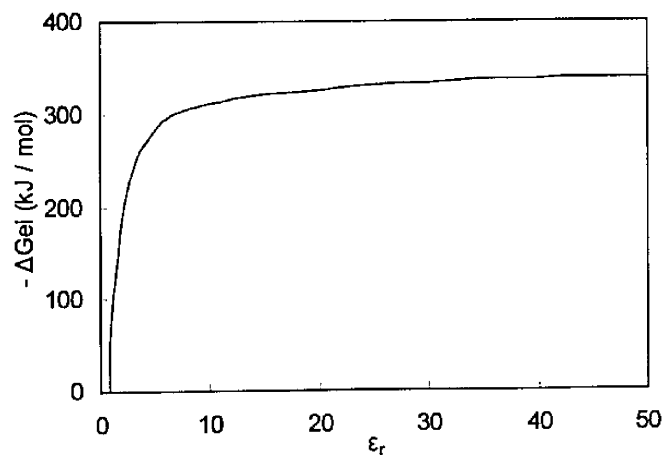


Fig.3-1 イオンの静電的溶媒和エネルギー ΔG_{el} と溶媒の比誘電率 ϵ_r の関係⁴⁾

PEOによるリチウムイオンの溶媒和に大きく関与する因子は、電子供与対-受容体としての相互作用である。カチオンの溶媒和は溶媒の電子供与性に関連しており、ドナー数(DN)の大きな溶媒ほど強く溶媒和する傾向があり、アニオンの溶媒和は溶媒の電子受容性に関連し、アクセプター数(AN)の大きい溶媒ほど強く溶媒和する傾向がある。リチウムイオン二次電池の電解質に用いられる非プロトン性極性溶媒中ではアニオンよりもリチウムイオンの溶媒和の方が支配的であり、ドナー数の大きい溶媒ほどリチウム塩を溶解しやすい。PEOと類似の構造を持つジエチルエーテルは比較的大きなドナー数 19.8 を有しており、PEOによる溶媒和では電子供与対-受容体としての相互作用の関与は大きいと推測される。リチウム塩の溶解性の観点からは、一般にアニオンの大きいリチウム塩ほど溶媒和エネルギーは負に小さいが、それ以上に格子エネルギーが小さくなるので溶解しやすい傾向にある。

イオン解離

高い誘電率を持つ溶媒に塩を溶解させると、ほとんどがイオン解離する。しかし、誘電率の低下に伴ってカチオン、アニオンが会合したイオンペアが存在するようになる。



$$K_A = \frac{[A^+B^-]}{[A^+][B^-]}$$

K_A : 会合定数

Bjerrum 理論では、カチオン、アニオン間の静電的相互作用のエネルギーと両イオンの熱運動エネルギーとが等しくつりあうイオン間距離 q を考え、実際のカチオン、アニオン間距離を r としたときに、 $r < q$ の場合はイオン会合し、 $r > q$ の場合はフリーな

イオンとして存在しているとする。カチオン、アニオンは最近接距離 a （ほぼカチオンとアニオンのイオン半径の和に等しい）よりも近づくことができない。すなわち、イオン会合が起こる条件は $a < r < q$ である。ここで、距離 q は、eq.3-2 で表される。

$$q = \frac{[z_+ z_-] N e^2}{2 \epsilon_r R T} \quad (\text{eq.3-2})$$

q : カチオン、アニオン間の静電的相互作用のエネルギーと両イオンの熱運動エネルギーとが等しくつりあうイオン間距離

z_+ 、 z_- : カチオン、アニオンの荷数

R : 気体定数

T : 絶対温度

Bjerrum 理論より求めた $\log K_A$ と ϵ_r の関係 ($a=0.5\text{nm}$ と仮定) を Fig.3-2 に示す。会合定数 K_A は誘電率の上昇とともに小さくなるが、誘電率が 40 以下ではその値は大きい。一般的に $\epsilon_r < 10$ の溶媒中では、ごく希薄な溶液を除いてイオンが解離した状態で存在する割合はかなり小さく、 $\epsilon_r > 40$ の溶媒では、かなり濃い溶液を除いてイオンペアはほとんどない。また、低い誘電率を持つ溶媒を用いた高濃度の電解液ではイオン対の他に三重イオンや四極子が存在する。以上より、低誘電率の PEO はイオン解離させることが困難であることが分かる。イオン解離を促進させるためのリチウム塩の設計としては、(1) 大きなアニオンを用いる、(2) リチウムイオンとアニオンとの静電的相互作用を低減させる、ことがあげられる。大きなアニオンからなるリチウム塩を用いることは、カチオンとアニオンとのイオン半径の和である a の値を増大させて、イオン会合する領域である $a < r < q$ を狭めることができる。また、リチウムイオンとアニオンとの静電的相互作用を低減させることは、 q 値を減少させて、同様に $a < r < q$ を狭めることができる。

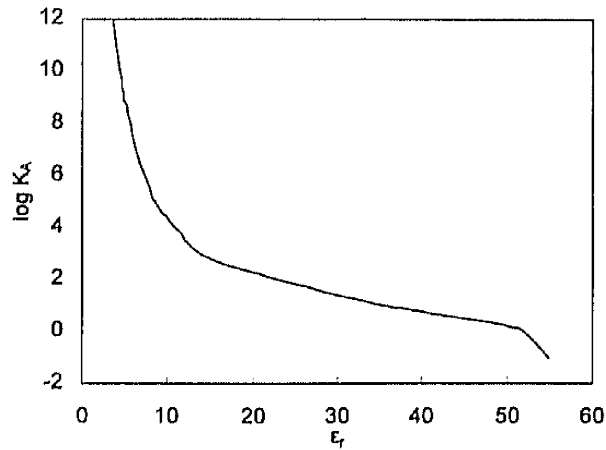


Fig.3-2 Bjerrum 理論による会合定数 $\log K_A$ と溶媒の比誘電率 ϵ_r の関係($a=0.5\text{nm}$)⁴⁾

イオンの移動度

溶媒中をイオン半径 r のイオンが移動するとき、理想的な移動度 u_0 は Stokes の法則より以下の式(eq.3-3)で表される。

$$u_0 = \frac{|z|e}{6\pi\eta_0 r} \quad (\text{eq.3-3})$$

u_0 : イオンの理想的な移動度

η_0 : 溶媒の粘度

これは、溶媒の粘度が低いほどイオンの移動度は大きく、また、イオン半径が小さいほどイオンの移動度は大きいことを示している。大きなアニオンを用いた電解質は粘度が上昇する傾向がある。

以上をまとめると、溶媒としての PEO は主に電子供与対一受容体としての相互作用によってリチウム塩を溶解させている。低い誘電率によって高濃度にリチウム塩を溶解させることができず、また、イオン解離させるのにも適していない。高いイオン解離性を示すリチウム塩の材料設計としては、大きくて、しかもリチウムイオンとの静電的相互作用が小さいアニオンを用いることがあげられる。

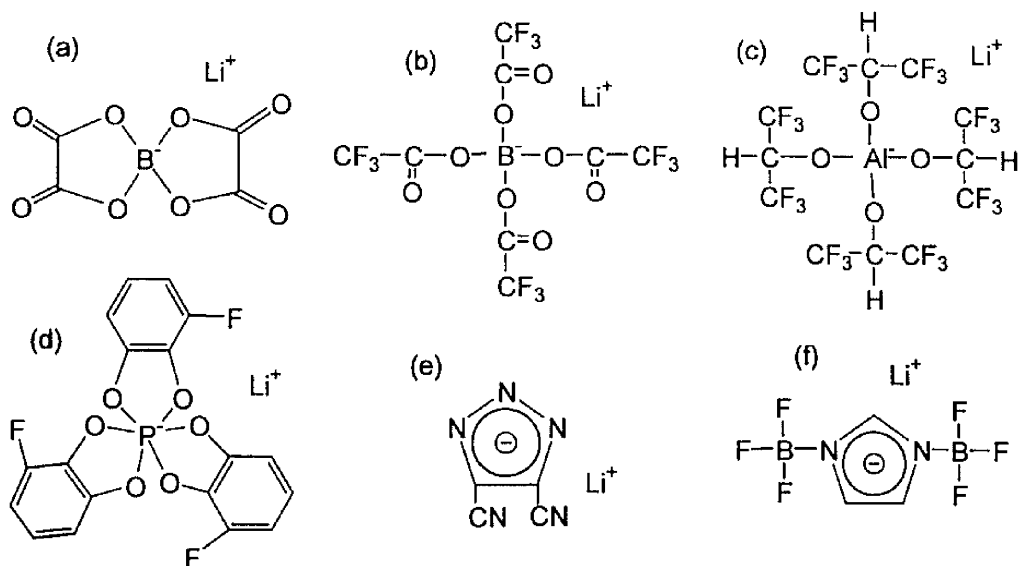


Fig.3-3 高いイオン解離性を目指して開発されたリチウム塩

高いイオン解離性を目的として開発されたオルトボレート型リチウム塩(a)⁶⁾、(b)⁷⁾、オルトアルミネート型リチウム塩(c)^{8),9)}、オルトホスフェート型リチウム塩(d)¹⁰⁾、トリアゾール骨格を有するリチウム塩(e)¹¹⁾、イミダゾール骨格を有するリチウム塩(f)¹²⁾の構造を Fig.3-3 に示す。これらのリチウム塩は、高いイオン解離性を図って大きなアニオンを用いており、また、リチウムイオンとアニオンとの静電的相互作用の低減のために強い電子求引性置換基を導入している。これらのリチウム塩を用いた液体電解質は、比較的の高いイオン導電率が報告されているが、ポリマー電解質のイオン導電率は高くはない。リチウムイオンとアニオンとの静電的相互作用を小さくする手段として、リチウムイオンが相互作用するアニオンサイトの負電荷を低減させた報告は現在までない。

本研究では、高いリチウムイオン導電率を示すポリマー電解質を得るために、高解離性のリチウム塩を開発することを目的とした。リチウム塩の材料設計コンセプトは、大きくて、しかもリチウムイオンとの静電的相互作用の小さいアニオンを用いることである。リチウムイオンとアニオンとの相互作用が小さくなるように半経験的分子軌

道計算を用いてアニオン上の負電荷を低減させたリチウム塩の分子設計を行った。その結果に基づいて、ペンタフルオロベンゼンチオレート基を4つ導入したオルトボレート型リチウム塩 lithium tetrakis(pentafluorobenzenethiolato) borate (LiTPSB)の合成を行い、LiTPSBを用いたポリマー電解質について検討した。ホストポリマーとして、従来から用いられてきたポリエーテル系 (PEO、ポリエチレングリコールジメチルエーテル (PEGDME)、オリゴエチレンオキシド基を側鎖に有するアモルファスなポリエーテル ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$ の重合体、PEGM))、および、誘電率が比較的高いポリフルオロアルキルカーボン系 (ポリビニリデンフルオライド (PVDF)、ポリビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー (PVDF-HFP)) を用いた。

ポリマー電解質ではリチウム二次電池を作動させるためにはイオン導電率が不十分であったため、エチレンカーボネート-プロピレンカーボネート(EC-PC)混合溶媒を用いたゲルポリマー電解質についても検討を行った。

調製した電解質は、イオン導電率測定、リチウムイオン輸率測定によってリチウムイオン伝導性を、サイクリックボルタンメトリー測定によって電気化学的安定性を、DSC測定によって熱的特性を、充放電試験によってリチウム二次電池特性を評価した。

3.2. 実験方法

3.2.1 試薬、測定方法

2.0M 水素化ホウ素リチウム THF 溶液 (LiBH_4 、Aldrich)、ペンタフルオロチオフェノール ($\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$ 、Lancaster)、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN、Wako)、クリプトフィックス 222 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ 、K222、Merck)、18-クラウン-6 (18C6、Wako)、エチレンカーボネート-プロピレンカーボネート混合溶媒 (EC-PC、1:1 volume、battery grade、キシダ化学)、リチウム金属箔 (厚さ $100\ \mu\text{m}$ 、本城金属)

は市販品をそのまま使用した。リチウムトリフルオロメタンスルホネート (LiSO_3CF_3 、Litrif、東京化成)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、LiTFSI、Aldrich) は、 100°C で 24 時間減圧乾燥して使用した。ポリエチレンオキシド (PEO、 $M_w 5 \times 10^6$ 、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ 、Aldrich)、ポリエチレングリコールジメチルエーテル (PEGDME、 $M_w 1000$ 、 $T_m = 42^\circ\text{C}$ 、Aldrich) は 50°C で 24 時間減圧乾燥して使用した。ポリビニリデンフルオライド (PVDF、 $M_w 5.3 \times 10^5$ 、 $T_m = 171^\circ\text{C}$ 、 $T_g = -38^\circ\text{C}$ 、誘電率 8~9.5 (100 Hz)、powder、Aldrich)、ポリビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンコポリマー (PVDF-HFP、 $M_w 4.6 \times 10^5$ 、 $T_m = 160^\circ\text{C}$ 、誘電率 9~10 (100 Hz)、pellet、Aldrich) は 120°C で 24 時間減圧乾燥して使用した。テトラエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$ 、新中村化学) は活性アルミナを用いて重合開始剤を取り除いた後に減圧下で乾燥して用いた。ボロキシン化合物 ($(\text{B}_3\text{O}_3)[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3]_3$ 、Bx) は ref. 13 を基に合成を行い、減圧蒸留して用いた。テトラヒドロフラン (THF) はナトリウムを用いて乾燥した後に蒸留して用いた。アセトンはモレキュラーシーブ (3A) を用いて乾燥した後に蒸留して用いた。反応、試薬、サンプルの取り扱いには水分の混入を避けるために乾燥窒素雰囲気下またはアルゴン雰囲気グローブボックス中において行った。

FT-IR 測定、イオン導電率の測定、リチウムイオン輸率の測定、DSC 測定、CV 測定、電極-電解質界面抵抗測定、半経験的分子軌道計算は 2.2.1 項での条件と同一なので省略する。

SEM 測定には JEOL JSM-5600 を使用した。

TGA 測定には島津製 TGA-50 system を用いた。アルミニウム製のパンを用い、窒素フロー下、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定を行った。

充放電試験は、北斗電工製 HJ1010mSM8 system を用いた。電解質をリチウム金属アノードと LiCoO_2 コンポジットカソードではさんだ二極式セルを組み、恒温槽中で 70°C

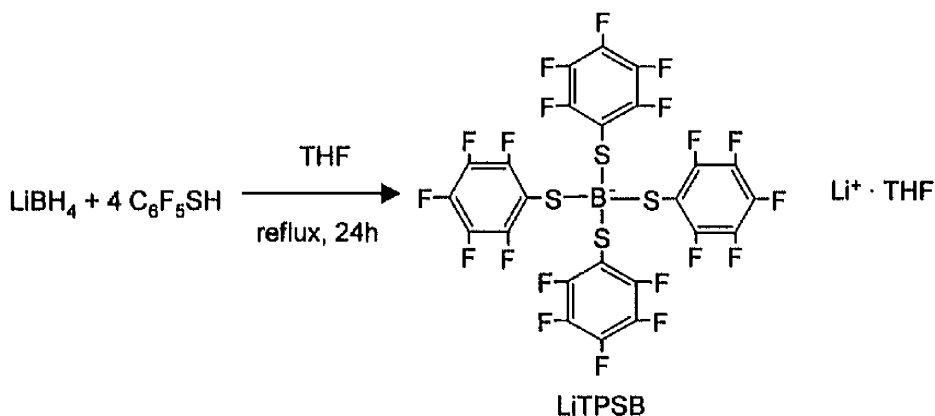
に制御し、充電は 0.1C レートで 4.1 V の定電流定電圧法 (CCCV) で行い、放電は 0.1C レートで放電終止電圧の 2.5 V に達するまで行った。セルの容量はカソードベースで表した。

3.2.2 リチウム塩 LiTPSB の合成

LiTPSB の合成法を Scheme 3-1 に示す。ペンタフルオロチオフェノール 10.25 g (5.2×10^{-2} mol) の THF 溶液に 2.0M 水素化ホウ素リチウム THF 溶液 6.40 ml (1.3×10^{-2} mol) を室温でゆっくり滴下し、24 時間還流を行った。還流中に白色の生成物の沈殿が観察された。また、定量通りの水素ガスの発生を確認した。溶媒を留去したのち、80°C で 24 時間減圧乾燥して白色固体を得た。この固体を THF で 3 回リンスし、100°C で 24 時間減圧乾燥して白色の固体リチウム塩 lithium tetrakis(pentafluorobenzenethiolato) borate (LiTPSB) を得た。FT-IR 測定によって -SH の完全な消失を確認した (収率 70 % (7.30 g))¹⁴⁾。

FT-IR (KBr disk): 980cm^{-1} B-S 伸縮振動

元素分析: 実験値 C 38.6%, H 0.8%; 理論値 (LiTPSB, $\text{LiBS}_4\text{C}_{24}\text{F}_{20}$) C 35.4%, H 0.0%; (LiTPSB-THF, $\text{LiBS}_4\text{C}_{28}\text{F}_{20}\text{OH}_8$) C 38.0%, H 0.9%



Scheme 3-1 LiTPSB の合成

3.2.3 ポリマー電解質の調製

LiTPSB / PEO ポリマー電解質

アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で PEO 0.10 g と LiTPSB 0.10 g をメノウ製の乳鉢で混合した。その後、90°C で 1 時間ホットプレスすることによって電解質膜 LiTPSB-PEO (salt 50wt%) を得た。同様な操作により LiTPSB 含有量の異なる LiTPSB-PEO (salt 10, 20, 40, 50, 60, 80wt%) を得た¹⁵⁾。LiTPSB の含有量が 40 wt% 以下の電解質膜は機械的特性に優れていたが、それ以上 LiTPSB を含む電解質膜は脆かった。

LiTPSB / PEGDME ポリマー電解質

マグネティックスターラーを用い、50°C で PEO 0.10 g と PEGDME ($T_m = 42^\circ\text{C}$) 0.10 g を混合することによって LiTPSB-PEGDME (salt 50wt%) を得た。同様な操作により LiTPSB 含有量の異なる LiTPSB-PEGDME (salt 20, 40, 50, 60wt%) を得た。電解質は全ての組成で硬いワックス状であった。

LiTPSB / PEGM ポリマー電解質

マグネティックスターラーを用い、PEO 0.10 g とテトラエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート 0.10 g と AIBN 0.001 g を混合した後、80°C でラジカル重合させることによって LiTPSB-PEGM (salt 50wt%) を得た。同様な操作により LiTPSB 含有量の異なる LiTPSB-PEGM (salt 30, 50, 70wt%) を得た。LiTPSB を 30 wt% 含む電解質は機械的特性に優れていたが、それ以上 LiTPSB を含む電解質は脆かった。

LiTPSB / PVDF ポリマー電解質

アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で PVDF 0.10 g と LiTPSB 0.10 g を混合した。その後、190°C で 1 時間ホットプレスすることによって電解質膜 LiTPSB-PVDF (salt

50wt%)を得た。同様な操作により LiTPSB 含有量の異なる LiTPSB-PVDF (salt 10, 30, 50, 70wt%)、および、添加剤として 18-クラウン-6 (18C6)、クリプトフィックス 222 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ 、K222) を加えた電解質 LiTPSB-PVDF (salt 50wt%)-18C6、LiTPSB-PVDF (salt 50wt%)- K222 を得た。また、比較として LiTFSI を用いたポリマー電解質 LiTFSI-PVDF (salt 10, 25, 40, 60wt%)を調製した。調製した電解質を Table 3-3 に示す。LiTPSB-PVDF (salt 10, 30, 50, 70wt%)では、LiTPSB 含有量 30 wt% 以下の電解質膜は機械的特性に優れていたが、それ以上 LiTPSB を含む電解質膜は脆かった。LiTFSI-PVDF (salt 10, 25, 40, 60wt%)では、LiTFSI 含有量 10, 25 wt%の電解質膜は透明で機械的特性に優れていたが、それ以上 LiTFSI を含む電解質膜は不透明で脆かった。

Table 3-3 LiTPSB / PVDF、LiTFSI / PVDF ポリマー電解質とその形状

Sample	LiTPSB (wt%)	LiTFSI (wt%)	PVDF (wt%)	PVDF-HFP (wt%)	Apparance	Other
LiTPSB-PVDF (salt 10wt%)	10		90		opaque strong film	
LiTPSB-PVDF (salt 30wt%)	30		70		opaque strong film	
LiTPSB-PVDF (salt 50wt%)	50		50		opaque weak film	
LiTPSB-PVDF (salt 70wt%)	70		30		opaque fragile film	
LiTFSI-PVDF (salt 10wt%)		10	90		transparent strong film	
LiTFSI-PVDF (salt 25wt%)		25	75		transparent strong film	
LiTFSI-PVDF (salt 40wt%)		40	60		opaque weak film	
LiTFSI-PVDF (salt 60wt%)		60	40		opaque weak film	
LiTPSB- PVDF-HFP (salt 40wt%)	40			60	opaque weak film	
LiTPSB-PVDF (salt 50wt%) - 18C6	50		50		opaque weak film	salt: 18C6=1:1mol
LiTPSB-PVDF (salt 50wt%) - K222	50		50		opaque weak film	salt: K222=1:1mol

LiTPSB / PVDF-HFP ポリマー電解質

PVDF-HFP はペレットであるため、LiTPSB と混合した後にホットプレスして電解質膜を調製することができない。そこで、キャスト法を用いた。マグネティックスターラーを用い、PVDF-HFP 0.12 g と LiTPSB 0.08 g をアセトンに均一に溶解させた。その後、アセトンを留去し、80°Cで24時間減圧乾燥して LiTPSB- PVDF-HFP (salt 40wt%)

を得た。さらに、180°Cで1時間ホットプレスすることによって電解質膜 LiTPSB-PVDF-HFP (salt 40wt%)を得た。この電解質膜の機械的特性は弱かった。

3.2.4 ゲルポリマー電解質の調製

LiTPSB / PVDF-HFP / EC-PC ゲルポリマー電解質

LiTPSB 0.20 g を分散させた PVDF-HFP 0.30 g、EC-PC 0.50 g のアセトン溶液をガラスシャーレに注いでキャストした後、減圧乾燥して 50 (LiTPSB / PVDF-HFP (40:60 wt%))- 50 (EC-PC)を得た。同様な操作によって(100-x) (LiTPSB / PVDF-HFP (40:60 wt%))- (x) (EC-PC) (x = 30, 50, 70, 80, 90)、および、(x) (LiTPSB)- (100-x) (PVDF-HFP / EC-PC (13:87 wt%)) (x = 8, 30, 50, 70)を得た。全ての組成において EC-PC がほとんどゲル電解質中に残存していることを確認した (収率 95~100 %) ¹⁶⁾。(100-x) (LiTPSB / PVDF-HFP (40:60 wt%))- (x) (EC-PC) (x = 30, 50, 70, 80, 90)では、EC-PC 含有量(x)が 70 wt%以下で機械的特性に優れた電解質膜が得られたが、それ以上 EC-PC を含む電解質膜は機械的に弱かった。また、(x) (LiTPSB)- (100-x) (PVDF-HFP / EC-PC (13:87 wt%)) (x = 8, 30, 50, 70)では、全ての組成で機械的に弱かった。10 (LiTPSB / PVDF-HFP (40:60 wt%))- 90 (EC-PC)ゲルポリマーでは測定後に若干の液漏れが観察されたが、それ以外では液漏れがなかった。

LiTPSB / PEGM / EC-PC ゲルポリマー電解質

マグネティックスターラーを用い、LiTPSB 0.50 g とテトラエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート 0.07 g と EC-PC 0.43 g を混合した後、80°Cでラジカル重合させることにより 50 (LiTPSB)- 50 (PEGM / EC-PC (13:87 wt%))を得た。また、添加剤として 10wt% ボロキシソ化合物(Bx)を加えたゲルポリマー電解質 50 (LiTPSB)- 50 (PEGM / EC-PC (13:87 wt%))- Bx も同様に調製した。

3.3 結果と考察

3.3.1 LiTPSB および LiTPOB を用いたポリマー電解質の特性

ポリマー電解質のリチウムイオン導電率の向上を目的として、リチウムイオンとアニオンとの静電的相互作用の低減を図り、リチウムイオンが相互作用するアニオンサイトの負電荷を低減させたリチウム塩の分子設計を行った。半経験的分子軌道計算 (PM5) による TPSB アニオン、および、既に開発されている硫黄原子が酸素原子に置き換わった tetrakis(pentafluorophenolato) borate (TPOB) アニオンの部分電荷、並びに、LiTPSB と LiTPOB の最適化構造を Fig.3-4 に示す。TPOB アニオンのホウ素原子は形式的には負に荷電しているが、計算結果では正に荷電しており、負電荷は酸素原子に分散している。リチウムイオンが大きな負電荷を有している酸素原子と相互作用を持つことは LiTPOB の構造最適化計算からも示された。一方、TPSB アニオンでは、ホウ素原子は負に荷電しており、硫黄原子は正の電荷を、フッ素原子は小さな負電荷を有している。リチウムイオンは正の電荷を持つ硫黄原子との静電反発によって大きな負電荷を持つホウ素原子との相互作用は小さいことが推測される。LiTPSB の構造最適化計算からは、リチウムイオンは小さな負電荷を有すフッ素原子と相互作用していることが示された。すなわち、アニオンの酸素原子 (LiTPOB) を硫黄原子 (LiTPSB) に置き換えることによって、リチウムイオンの配位サイトは酸素原子 (LiTPOB) からフッ素原子 (LiTPSB) に変わる。また、その際に相互作用も小さくなり、LiTPSB の高いイオン解離性が推測できる。

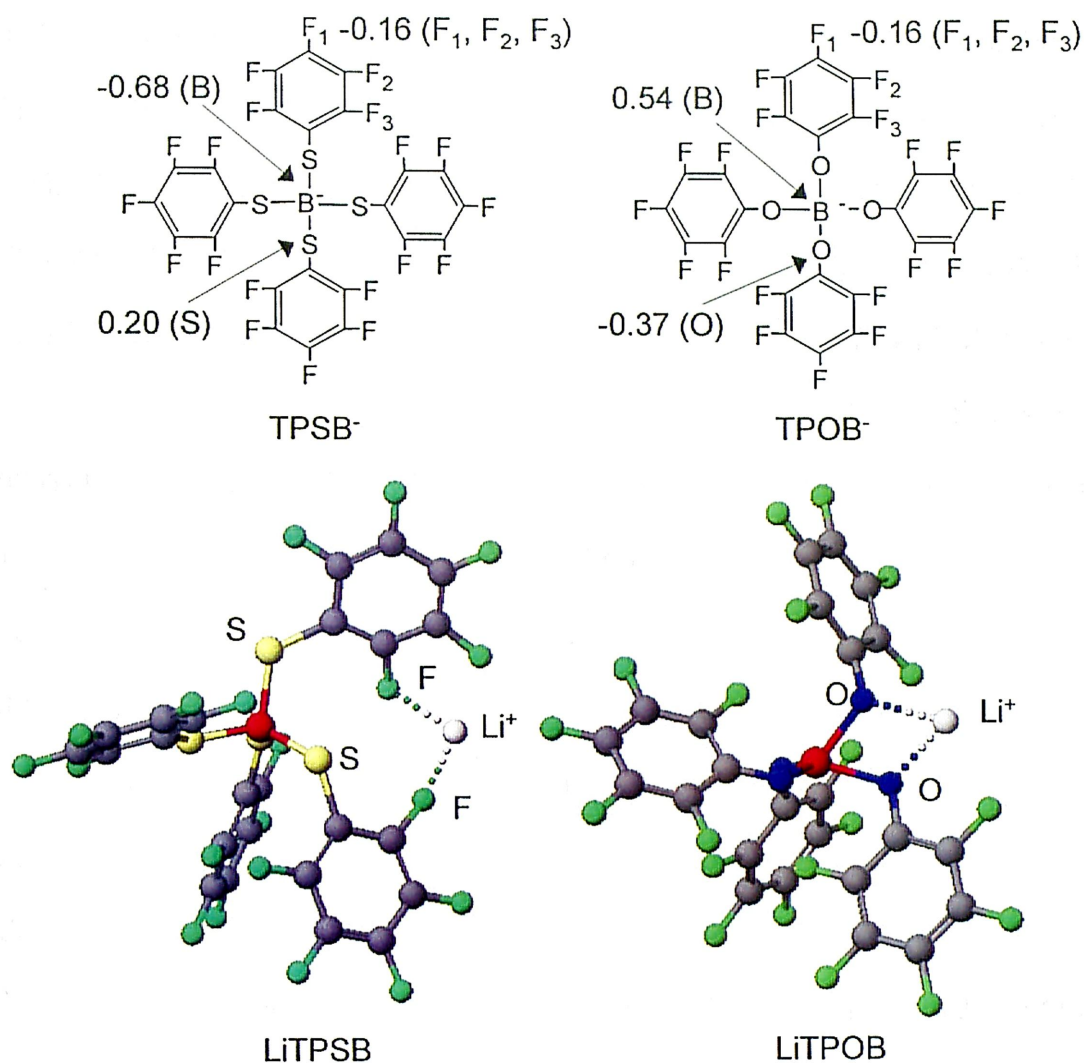


Fig.3-4 半経験的分子軌道計算による TPSB アニオンと TPOB アニオンの部分電荷、および、LiTPSB と LiTPOB の最適化構造

元素分析の結果より、LiTPSB は THF と 1:1 コンプレックスを形成していることが示された。この THF はリチウムイオンと相互作用していると推測される。LiTPSB は、アセトン、THF、アセトニトリル、エタノール、ジエチルエーテル、ジグリム、 γ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリジノン、トルエン、クロロホルム、ヘキサン、1, 3-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン、水などの極性溶媒、非極性溶媒、フッ素系溶媒に不溶であった。これは、アニ

オン全体に負電荷が非局在化しているために TPSB アニオンと溶媒間の相互作用が小さいためである。すなわち、リチウムイオンとの静電的相互作用が小さいアニオンは溶媒とも静電的相互作用が小さくなり、不溶性となる。同様な不溶性リチウム塩は、リチウムビス（マロネート）ボレート(LiB[OC(=O)CH₂C(=O)O]₂)で報告されている⁵⁾。LiTPSB は大気下に保存していても特有のチオール臭が検出されず、耐加水分解性に優れていることが示された。

メノウ製の乳鉢で粉砕した後の LiTPSB の SEM イメージを Fig.3-5 に示す。LiTPSB の粒径は 100 nm～5 μm 程度(Fig.3-5 (a)) であるが、200 μm 程度の凝集体も観察された(Fig.3-5 (b))。LiTPSB はポリマーにも不溶であったため、調製したポリマー電解質、ゲルポリマー電解質は全て白色不透明であった(Fig.3-6)。ホットプレスして調製したポリマー電解質膜の表面の SEM イメージを Fig.3-7 に示す。LiTPSB-PEO (salt 50wt%)、LiTPSB-PVDF (salt 50wt%)電解質膜の表面では、LiTPSB の粗い部分と PEO または PVDF からなる滑らかな部分が観察された。LiTPSB 粒子は電解質膜のバルク内に分散していることが示された。

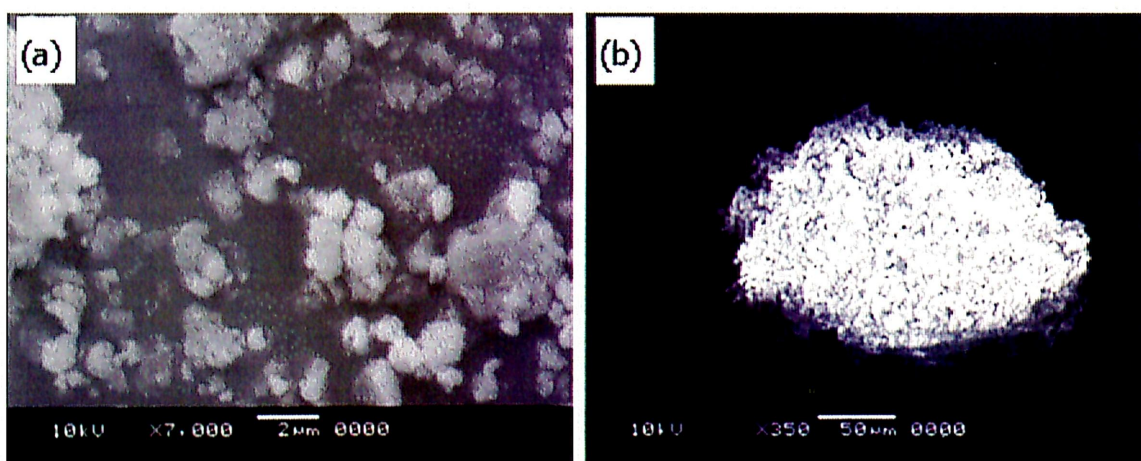


Fig.3-5 メノウ製の乳鉢で粉砕した後の LiTPSB の SEM イメージ

(a) 最小粒子 (< 200 nm)、(b) 凝集体 (> 100 μm)



Fig.3-6 LiTSPB / PVDF-HFP / EC-PC ゲルポリマー電解質膜

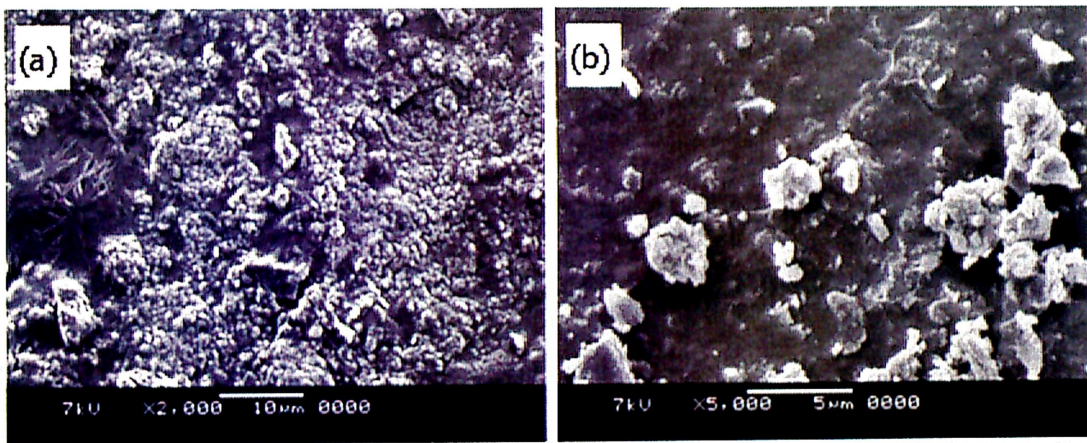


Fig.3-7 ポリマー電解質膜表面の SEM イメージ

(a) LiTSPB-PEO (salt 50wt%)、(b) LiTSPB-PVDF (salt 50wt%)

3.3.2 熱的特性

LiTSPB の熱的安定性について TGA 測定を用いて検討した。窒素フロー下、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件における LiTSPB の TGA カーブを Fig.3-8 に示す。LiTSPB は、2 つの質量損失ピークを示した。1 つ目のピークは 200°C 付近から始まり、質量損失は 8 wt% であった。LiTSPB-THF コンプレックス中の THF 重量分に一致することから、THF の脱離に起因していると考えられる。2 つ目のピークは 350°C 付近から始まり、LiTSPB の分解に起因している。LiTSPB の熱的安定性はリチウム二次電池材料として十分であることが示された。

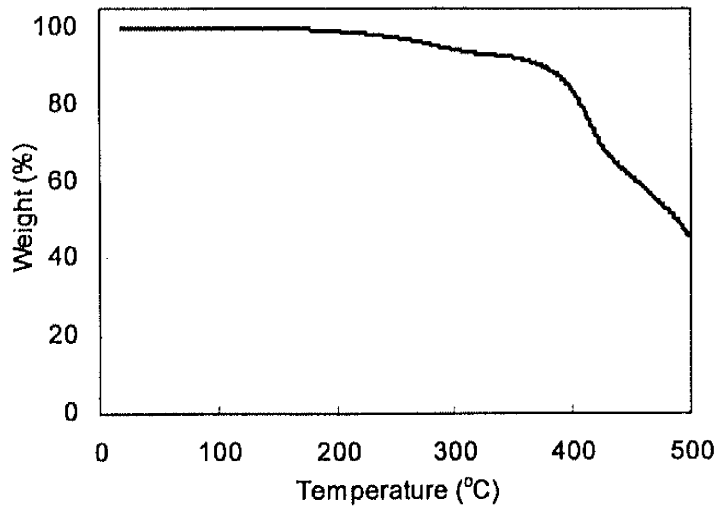


Fig.3-8 LiTPSB の TGA カーブ

LiTPSB-PEO ポリマー電解質膜の熱的特性を DSC 測定を用いて検討した。セカンドサイクルより融点(T_m)、および、ガラス転移温度(T_g)を決定した。

LiTPSB-PEO、LiTFSI-PEO ポリマー電解質におけるリチウム塩濃度とガラス転移温度との相関を Fig.3-9 に示す。可溶性のリチウム塩を用いた一般的な LiTFSI-PEO 電解質では、リチウム塩の含有量を増大させるとリチウムイオンと PEO との擬似的架橋が増えることによってガラス転移温度は上昇していき、LiTFSI-PEO (salt 9wt%)、LiTFSI-PEO (salt 77wt%)のガラス転移温度はそれぞれ -62°C 、 5°C であった(Fig.3-9)¹⁷⁾。一方、LiTPSB-PEO 電解質では、LiTPSB 含有量の増大に伴うガラス転移温度の変化は非常に小さく、PEO、LiTPSB-PEO (salt 80wt%)のガラス転移温度はそれぞれ -52°C 、 -49°C であった。これは、LiTPSB が PEO に不溶であるために、リチウムイオンと PEO との擬似的な架橋が形成されなかったためである。

PEO、および、LiTPSB-PEO (salt 20, 50, 80wt%)電解質膜のセカンドサイクルの DSC カーブを Fig.3-10 に、ガラス転移温度、融点ピークを Table 3-4 に示す。PEO 単独では 73°C に単一の融点ピークが観測された。LiTPSB-PEO (salt 50wt%)では、 73°C の他に、

69°Cで新たな融点のピークが観測された。69°Cにおける新しいピークは、LiTPSB と PEO との界面領域における新しい相の形成を示唆している。LiTPSB-PEO (salt 80wt%) では、73°Cのピークが消失し、69°Cの新しいピークのみが観測された(Fig.3-10)。

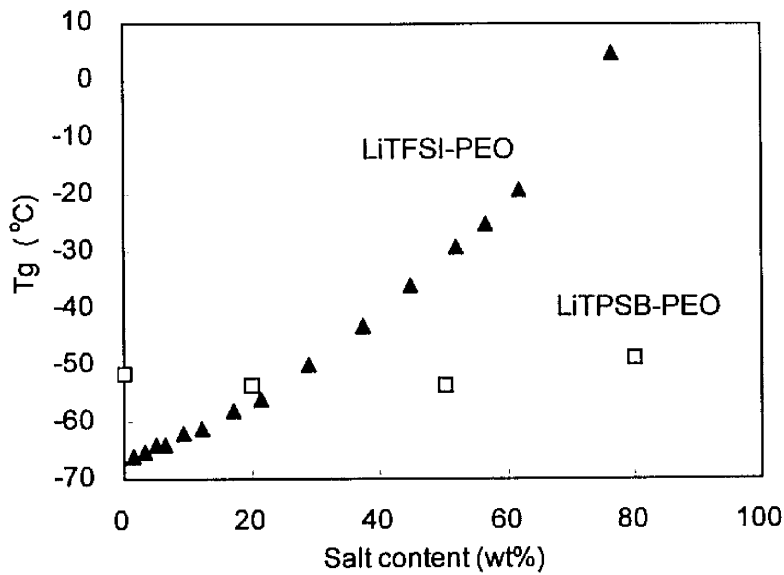


Fig.3-9 リチウム塩濃度とガラス転移温度の関係¹⁷⁾

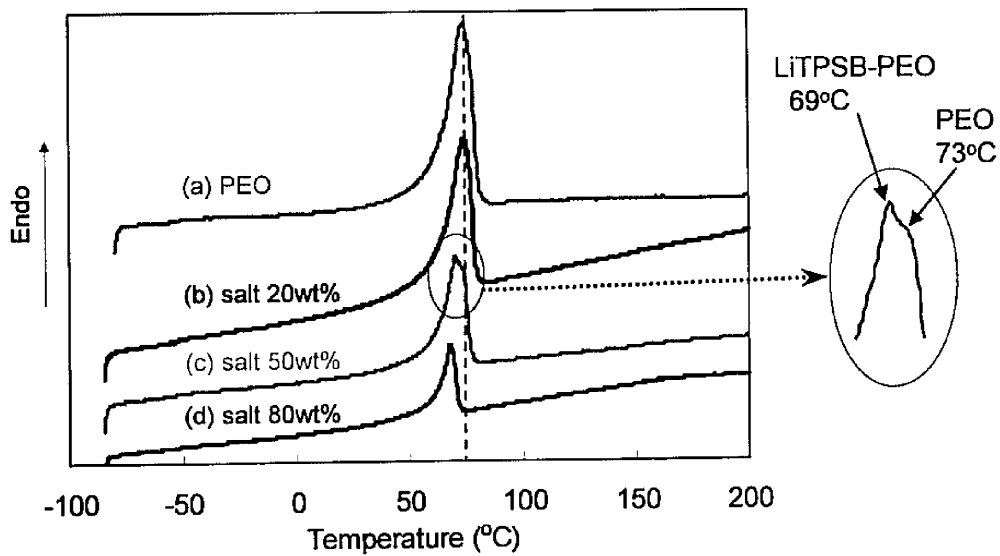


Fig.3-10 LiTPSB-PEO ポリマー電解質の DSC カーブ

(a) PEO, (b) LiTPSB-PEO salt 20wt%, (c) salt 50wt%, (d) salt 80 wt%

Table 3-4 LiTSPB-PEO 電解質の融点ピーク、ガラス転移温度、VTF パラメータ

Sample	Peak of Tm (°C)	Tg (°C)	VTF parameters (> 70 °C)	
			A (K ^{-1/2} Scm ⁻¹)	B (K)
PEO	73	-52	-	-
LiTSPB-PEO (salt 20wt%)	73	-54	-	-
LiTSPB-PEO (salt 50wt%)	69, 73	-54	0.025	1062
LiTSPB-PEO (salt 80wt%)	69	-49	-	-

- : not measured

3.3.3 イオン導電率

ポリエーテル系ポリマー電解質

LiTSPB-PEO (salt 50wt%)、LiF-PEO (salt 50wt%)ポリマー電解質のイオン導電率を Fig.3-11 に示す。LiTSPB、LiF とともに PEO に不溶である。LiTSPB ペレットは 200°C で 10^{-9} S/cm 以下の非常に低いイオン導電率を示し、LiTSPB 単独ではイオン伝導性がないことが示された。しかしながら、LiTSPB を PEO と混合した電解質膜は PEO の融点以上では比較的高いイオン導電率を示した。通常、不溶性のリチウム塩をポリマーと混合してもイオン伝導性を示すことはなく、本研究で見出した現象は固体イオニクス分野では新しい発見である。

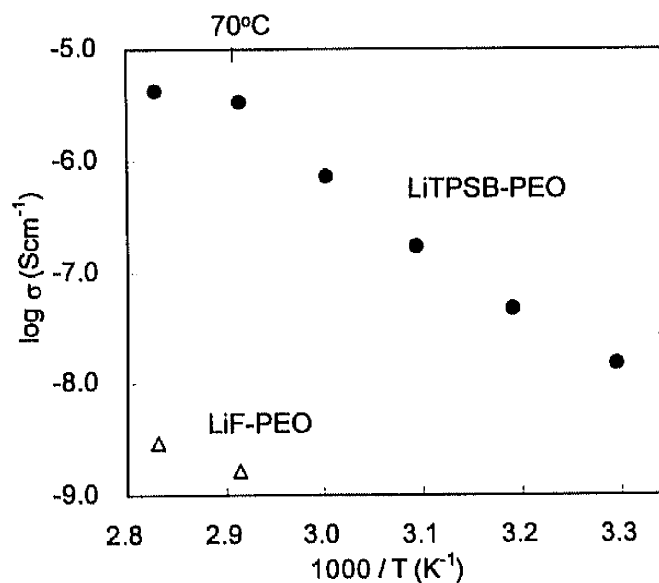
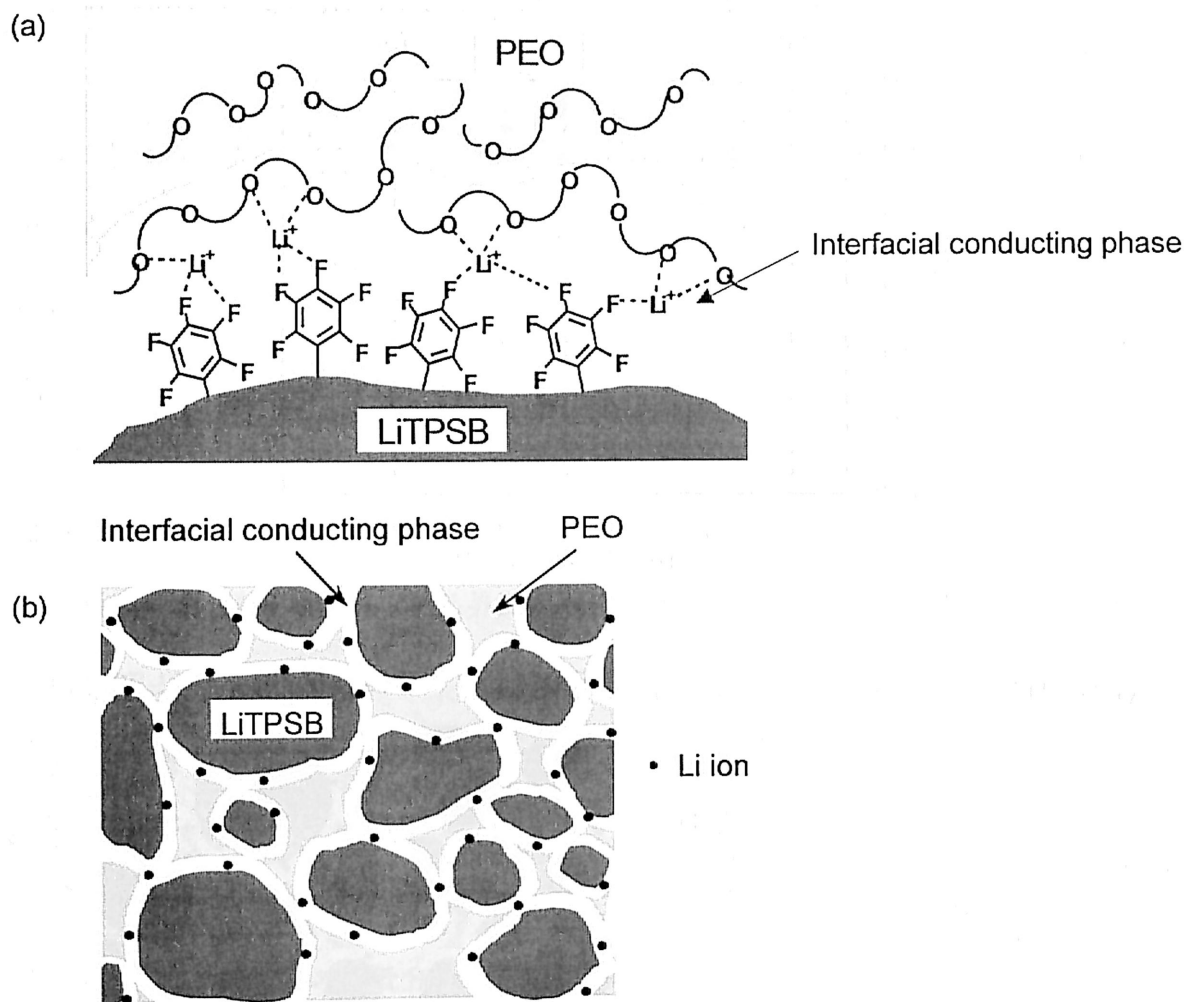


Fig.3-11 LiTSPB-PEO (salt 50wt%)、LiF-PEO (salt 50wt%)電解質のイオン導電率

一般的な Li salt-PEO 電解質では、リチウムイオンはアモルファス相中でエチレンオキシド鎖のセグメント運動によって移動する。不溶性の LiTPSB を用いた不均一なポリマー電解質におけるイオン伝導機構を Scheme 3-2 に提案する。LiTPSB は、PEO に不溶であるために LiTPSB と PEO との界面領域でリチウムイオンの移動が可能となる。この界面領域でリチウムイオンが PEO のエーテル酸素と LiTPSB のフッ素に配位することによってイオン解離が occurs (Scheme 3-2 (a))、LiTPSB と PEO との界面領域を沿って移動する (Scheme 3-2 (b))。



Scheme 3-2 不溶性 LiTPSB と PEO との界面領域におけるリチウムイオンの移動

LiTPSB-PEO ポリマー電解質におけるイオン導電率の LiTPSB 含有量依存を Fig.3-12 に示す。LiTPSB を 50wt%含む電解質でイオン導電率の極大を示し、30°Cで 2×10^{-8} S/cm、80°Cで 4×10^{-6} S/cm であった。塩濃度の低い領域、高い領域ともに伝導経路となる界面領域の連続性が低下したことによってイオン導電率が減少したと考えられる。LiTPSB を微粒子化させ、電解質バルク内に均一に分散させることによって伝導経路の連続性が向上してイオン導電率が上昇すると予想できるが、本研究では LiTPSB を微粒子化させることはできなかった。

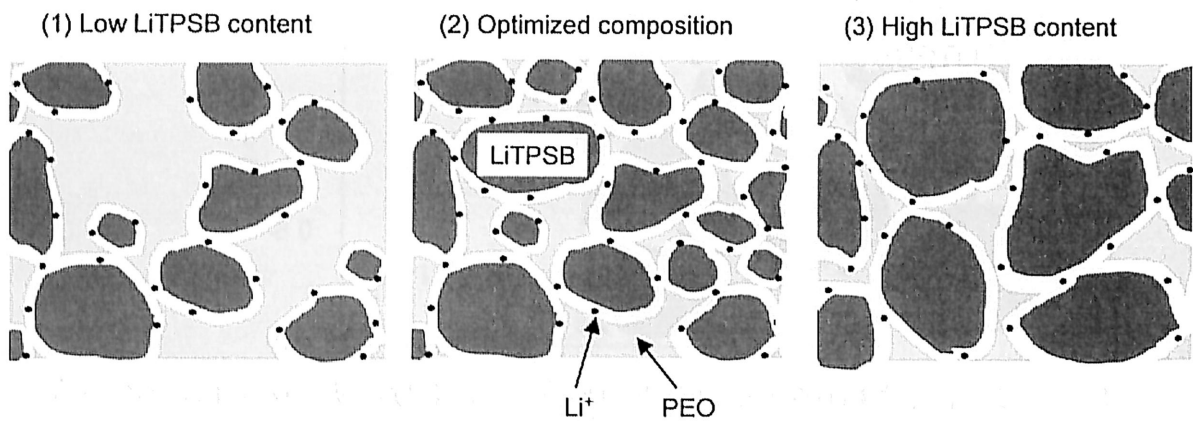
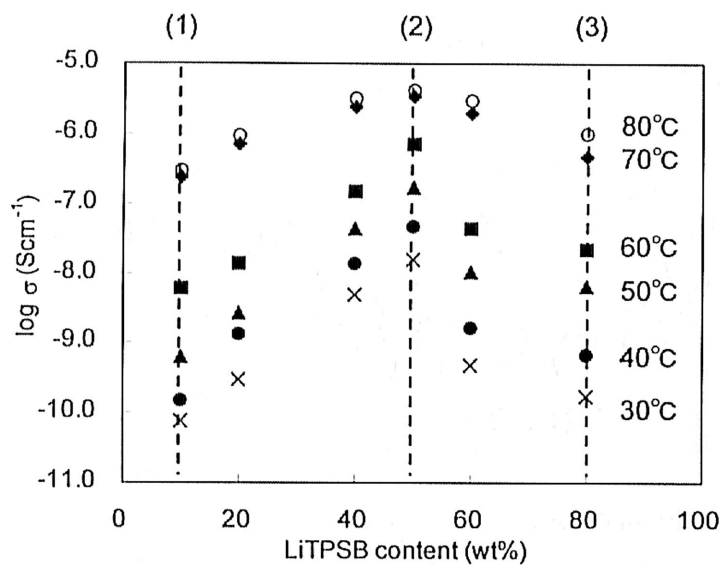


Fig.3-12 LiTPSB-PEO ポリマー電解質のイオン導電率と各塩濃度における界面領域

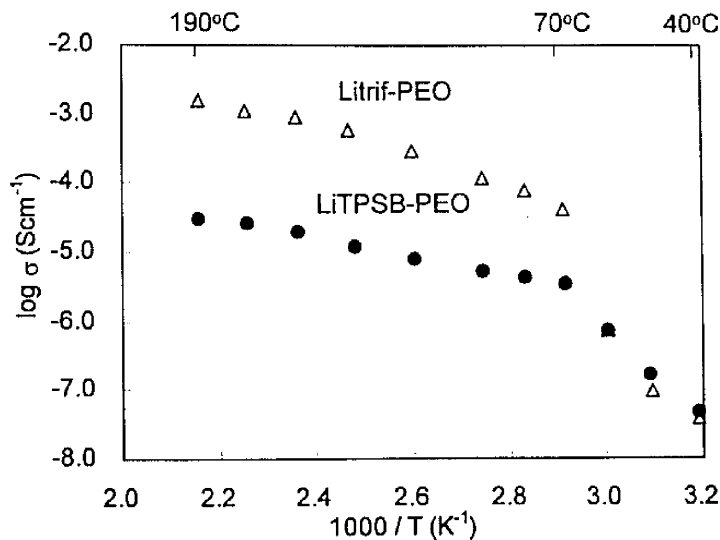


Fig.3-13 LiTSPB-PEO (salt 50wt%)、Litrif-PEO (EO:Li⁺= 20:1)電解質のイオン導電率

不溶性 LiTSPB を用いた不均一なポリマー電解質 LiTSPB-PEO (salt 50wt%)と可溶性リチウム塩を用いた一般的な均一系ポリマー電解質 Litrif-PEO (EO:Li⁺= 20:1)のイオン導電率の温度依存を Fig.3-13 に示す。興味深いことに、PEO の融点以下では、不均一なポリマー電解質 LiTSPB-PEO は均一なポリマー電解質 Litrif-PEO と同等のイオン導電率を示した。しかしながら、70°C以上では LiTSPB-PEO は 1 桁程度低い値を示した。これは、不溶性 LiTSPB 粒子内部のリチウムイオンは移動することができないため、リチウムイオンの伝導経路である界面領域におけるキャリアー濃度が低いためである。

LiTSPB-PEO (salt 50wt%)のアレニウスプロットは、PEO の融点以上では VTF 式 (eq.2-4)にフィットした。このことは、不溶性 LiTSPB を用いた不均一ポリマー電解質におけるイオン伝導は、界面領域のエチレンオキシド鎖のセグメント運動に依存していることを示唆している。LiTSPB-PEO の VTF パラメータを Table 3-4 に示す。

PEO (Mw 5×10⁶)よりも低分子量の PEGDME (Mw 1000)を用いたポリマー電解質について検討した。LiTSPB-PEGDME (salt 20, 40, 50, 60wt%)電解質においても、LiTSPB 含有量 50wt%でイオン導電率の極大を示し、30°Cで 1×10⁻⁶ S/cm、80°Cで 1×10⁻⁵ S/cm

であった。LiTPSB-PEGDME (salt 50wt%)と Litrif-PEGDME (EO:Li⁺ = 20:1)電解質のイオン導電率の温度依存を Fig.3-14 に示す。LiTPSB-PEGDME は 40°C 以上で Litrif-PEGDME よりも 2 桁低いイオン導電率を示した。また、イオン導電率の温度依存性は小さかった。30°C 付近に観測されるイオン導電率の大きな上昇は PEGDME (T_m= 42°C)の融解に起因している。

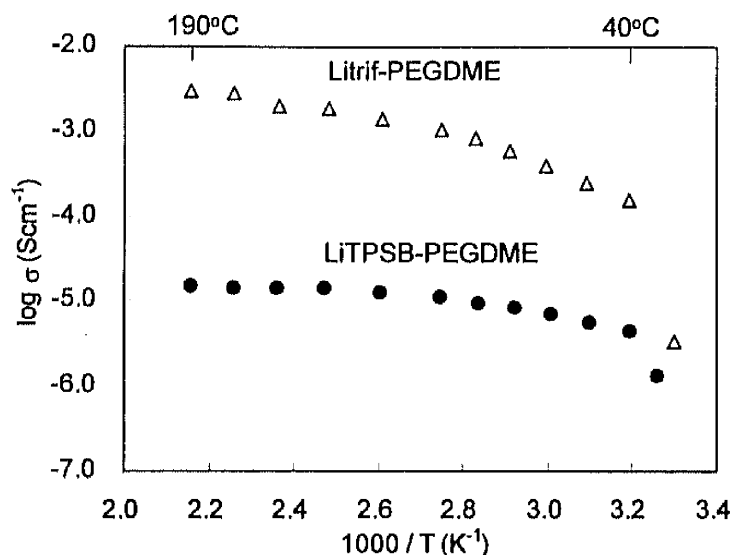


Fig.3-14 LiTPSB-PEGDME (salt 50wt%)、Litrif-PEGDME (EO:Li⁺=20:1)のイオン導電率

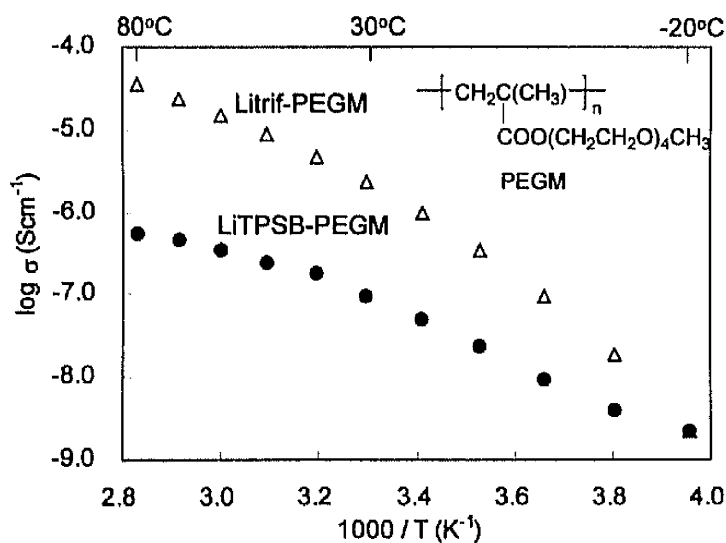


Fig.3-15 LiTPSB-PEGM (salt 50wt%)、Litrif-PEGM (EO:Li⁺ = 20:1)電解質のイオン導電率

室温でアモルファスなポリマーである側鎖にオリゴエチレンオキシド基を有する PEGM を用いた電解質について検討した。LiTPSB-PEGM (salt 30, 50, 70wt%)電解質でも同様に、LiTPSB 含有量 50wt%でイオン導電率の極大を示し、30°Cで 1×10^{-7} S/cm、80°Cで 6×10^{-7} S/cm であった。LiTPSB-PEGM (salt 50wt%)と Litrif-PEGM (EO:Li⁺ = 20:1) 電解質のイオン導電率の温度依存を Fig.3-15 に示す。LiTPSB-PEGM は、室温において Litrif-PEGM よりも 1桁低いイオン導電率を示した。

LiTPSB を用いたポリマー電解質では、キャリアとなりえるリチウムイオンは LiTPSB とホストポリマーとの界面領域に存在するのみであり、その絶対量は少ない。それにもかかわらず、LiTPSB を用いた電解質と Litrif を用いた電解質では、低温ではほぼ同等のイオン導電率を示した。すなわち、実際に有効な LiTPSB の量は少ないにもかかわらず比較的高いイオン導電率を示したことより、LiTPSB の高いイオン解離性が推測される。LiTPSB を用いた電解質は、どのホストポリマーを用いても LiTPSB を 50wt%含む電解質でイオン導電率の極大を示した。これは、伝導経路である LiTPSB とポリマーとの界面領域の連続性がどのポリマーを用いてもこの組成で最適化されたためであると考えられる。今回用いたポリエーテルを比較すると、室温では PEGM を用いた電解質が最も高いイオン導電率を示し、アモルファスポリマーの有効性が確認された。70°C以上では PEO を用いた電解質が最も高いイオン導電率を示した。

LiTPSB、Litrif を用いたポリマー電解質のホストポリマーの融点以上におけるイオン伝導に関する見かけの活性化エネルギーをアレニウス式(eq.2-5)より算出した(Table 3-5)。ホストポリマーの違いによる活性化エネルギーの比較は、温度範囲が異なるためあまり有効ではない。どのポリマーにおいても LiTPSB を用いた電解質は、Litrif を用いた電解質よりも小さな活性化エネルギーを示した。特に、LiTPSB-PEGDME (salt 50wt%)の活性化エネルギーは 9 kJ/mol であり、液体電解質 1M LiPF₆ / EC-DEC の 18 kJ/mol よりも小さい値である。これは、低いガラス転移温度を示す LiTPSB ポリマー

電解質の界面領域におけるフレキシブルなポリエーテルのセグメント運動によってリチウムイオンの移動が促進されたためであると推測される。

Table 3-5 LiTPSB、Litrifを用いたポリマー電解質のイオン伝導に関する見かけの活性化エネルギー(E_a)

Sample	E_a (kJ mol ⁻¹)
(a) PEO system	T: 70 ~ 190 °C
LiTPSB-PEO (salt 50 wt%)	26
Litrif-PEO (EO:Li ⁺ =20:1)	41
(b) PEGDME system	T: 40 ~ 190 °C
LiTPSB-PEGDME (salt 50 wt%)	9
Litrif-PEGDME (EO:Li ⁺ =20:1)	23
(c) PEGM system	T: 30 ~ 80 °C
LiTPSB-PEGM (salt 50 wt%)	31
Litrif-PEGM (EO:Li ⁺ =20:1)	48

ポリフルオロアルキルカーボン系ポリマー電解質

PVDF (誘電率 8~9.5 (100 Hz))、PVDF-HFP (誘電率 9~10 (100 Hz)) は、一般的なリチウム塩を溶解しないが、PEO (誘電率 4.0 (100 Hz))⁵⁾よりも誘電率が高く、また機械的特性に優れ、電極活物資にも化学的に安定である。そこで、PVDF、PVDF-HFPをホストポリマーとして用いたLiTPSB-PVDF、LiTPSB-PVDF-HFPポリマー電解質について検討を行った。また、比較サンプルとしてLiTFSI-PVDF電解質を用いた。LiTPSB-PVDF (salt 10, 30, 50, 70wt%)では、LiTPSB-PVDF (salt 50wt%)でイオン導電率の極大を示し、90°Cで 1×10^{-8} S/cm、190°Cで 3×10^{-6} S/cmであった。また、LiTFSI-PVDF (salt 10, 25, 40, 60wt%)では、LiTFSI-PVDF (salt 25wt%)で極大を示し、90°Cで 1×10^{-9} S/cm、190°Cで 2×10^{-6} S/cmであった。LiTPSB-PVDF (salt 50wt%)、LiTPSB-PVDF-HFP (salt 40wt%)、LiTFSI-PVDF (salt 25wt%)電解質のイオン導電率の温度依存を Fig.3-16 に示す。イオン導電率は、LiTPSB-PVDF-HFP > LiTPSB-PVDF > LiTFSI-PVDF の順であり、LiTPSBを用いた不均一なポリマー電解質の方が高いイオン導電率を示した。また、

PVDF-HFP を用いた電解質は、PVDF を用いた電解質よりも高いイオン導電率を示した。

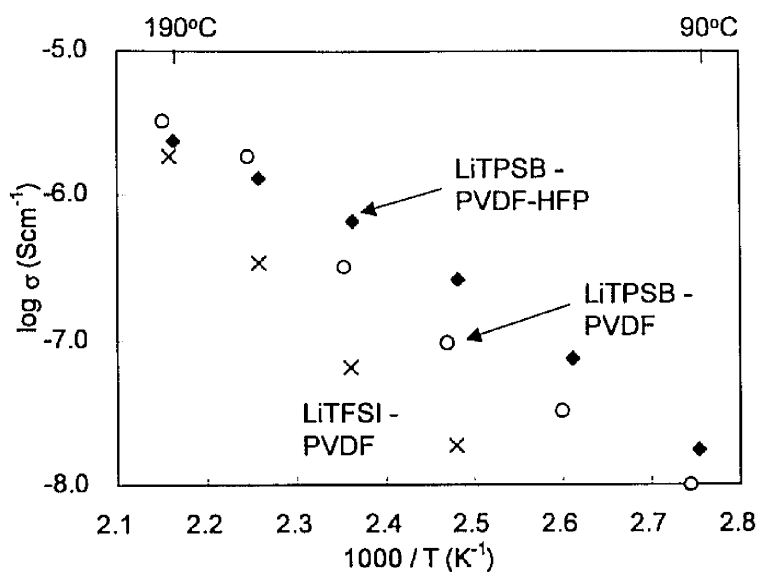


Fig.3-16 LiTPSB-PVDF (salt 50wt%)、LiTPSB-PVDF-HFP (salt 40wt%)、
LiTFSI-PVDF (salt 25wt%)ポリマー電解質のイオン導電率

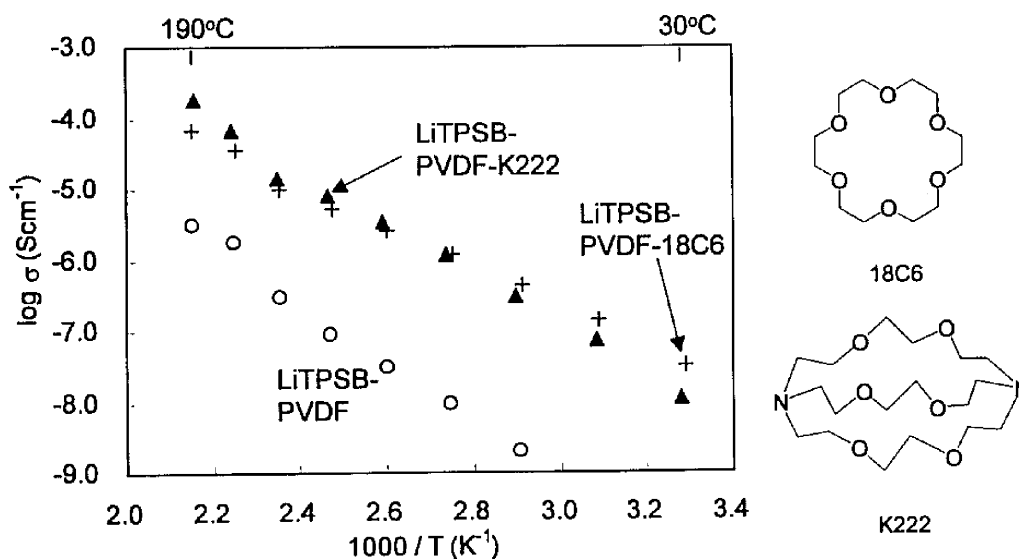


Fig.3-17 LiTPSB-PVDF (salt 50wt%)、LiTPSB-PVDF (salt 50wt%)- 18C6、
LiTPSB-PVDF (salt 50wt%)- K222 ポリマー電解質のイオン導電率

LiTPSB-PVDF ポリマー電解質のイオン導電率は低い値であった。そこで、リチウム塩のイオン解離を促進させる添加剤として 18-クラウン-6 (18C6)、クリプトフィックス 222 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, K222) を加えた電解質について検討した。LiTPSB-PVDF (salt 50wt%)、LiTPSB-PVDF (salt 50wt%)- 18C6、LiTPSB-PVDF (salt 50wt%)- K222 ポリマー電解質のイオン導電率の温度依存を Fig.3-17 に示す。添加剤を加えることによってイオン導電率は 2 桁程度上昇し、LiTPSB-PVDF-K222 は、30°C で 1×10^{-8} S/cm、190°C で 2×10^{-4} S/cm であった。170°C 付近でのイオン導電率の上昇は、PVDF ($T_m = 171^\circ\text{C}$) の融解に起因している。

ポリフルオロアルキルカーボン系電解質とポリエーテル系電解質の比較を行った。LiTPSB-PEO (salt 50wt%)、LiTPSB-PVDF (salt 50wt%)、LiTPSB-PVDF (salt 50wt%)- K222 のイオン導電率の温度依存を Fig.3-18 に示す。LiTPSB-PEO (salt 50wt%) と LiTPSB-PVDF (salt 50wt%) の比較では、LiTPSB-PEO (salt 50wt%) が 2 桁高いイオン導電率を示した。LiTPSB-PEO (salt 50wt%) と LiTPSB-PVDF (salt 50wt%)- K222 の比較では、室温付近において同等のイオン導電率を示した。また、150°C 以上では、LiTPSB-PVDF (salt 50wt%)- K222 がより高いイオン導電率を示した。LiTPSB-PEO (salt 50wt%) への K222 の添加はイオン導電率の向上に有効ではなかったため、単に K222 が添加剤として非常に優れているわけではない。高温領域ではあるが、ポリフルオロアルキルカーボン系電解質が、ポリエーテル系電解質よりも高いイオン導電率を示したことは興味深い。このことは、高い誘電率を有し、より運動性の高いホストポリマーを用いることによって高いリチウムイオン伝導性を示すポリマー電解質の創製の可能性を示唆する。

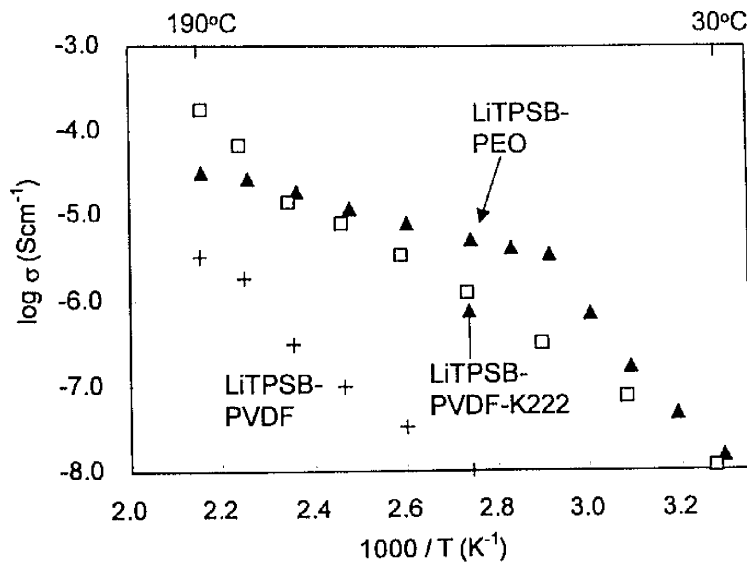


Fig.3-18 LiTPSB-PEO (salt 50wt%)、LiTPSB-PVDF (salt 50wt%)、
LiTPSB-PVDF (salt 50wt%)- K222 ポリマー電解質のイオン導電率

ゲルポリマー電解質

ポリマー電解質ではリチウム二次電池を作動させるためにはイオン導電率が不十分であったため、ゲルポリマー電解質について検討を行った。まず、LiTPSB とホストポリマーの比を固定し、有機溶媒 EC-PC の含有量を変化させた(100-x) (LiTPSB / PVDF-HFP (40:60 wt%))- (x) (EC-PC)電解質系について検討した。この電解質系のイオン導電率と EC-PC の含有量の相関を Fig.3-19 に示す。EC-PC を含まない LiTPSB-PVDF-HFP (40:60 wt%)ポリマー電解質は、90°Cで 2×10^{-8} S/cm の低いイオン導電率を示した。EC-PC 含有量の増大に伴ってイオン導電率は大きく向上した。これは、伝導経路である界面領域のフレキシビリティが向上したためである。20 (LiTPSB / PVDF-HFP (40:60 wt%))- 80 (EC-PC)でイオン導電率の極大を示し、30°Cで 2×10^{-4} S/cm であった。10 (LiTPSB / PVDF-HFP (40:60 wt%))- 90 (EC-PC) は 20 (LiTPSB / PVDF-HFP (40:60 wt%))- 80 (EC-PC)よりも低いイオン導電率を示した。これは、LiTPSB 含有量の減少によってイオン伝導相の連続性が低下したためである。

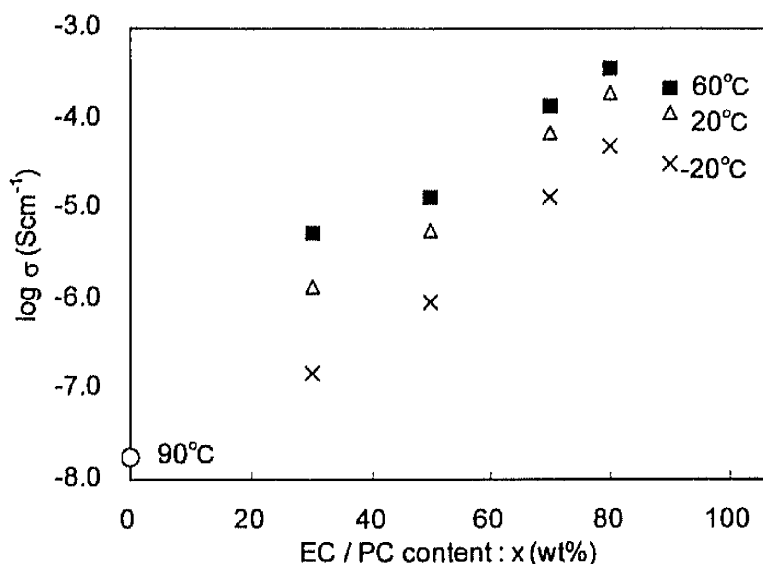


Fig.3-19 (100-x) (LiTPSB / PVDF-HFP (40:60 wt%))- (x) (EC-PC)ゲルポリマー
電解質におけるイオン導電率と EC-PC 含有量の相関

次に、ホストポリマーと EC-PC の比を Fig.3-19 において極大を示した電解質の割合で固定し、LiTPSB の含有量を変化させた(x) (LiTPSB)- (100-x) (PVDF-HFP / EC-PC (13:87 wt%))電解質系について検討した。この電解質系では、50 (LiTPSB)- 50 (PVDF-HFP / EC-PC (13:87 wt%))でイオン導電率の極大を示し、30°Cで 4×10^{-4} S/cm であった。50 (LiTPSB)- 50 (PVDF-HFP / EC-PC (13:87 wt%))と可溶性リチウム塩を用いた一般的なゲルポリマー電解質である 20 (PVDF-HFP)- 80 (1M LiTFSI / EC-PC)、20 (PVDF-HFP)- 80 (1M Litrif / EC-PC)のイオン導電率の温度依存を Fig.3-20 に示す。50 (LiTPSB)- 50 (PVDF-HFP / EC-PC (13:87 wt%))ゲルポリマーのイオン導電率は、1桁程度低い値であった。しかしながら、不溶性 LiTPSB を用いたゲルポリマー電解質がよいイオン伝導体となることは興味深い。50 (LiTPSB)- 50 (PVDF-HFP / EC-PC (13:87 wt%))ゲルポリマー電解質のアレニウス式(eq.2-5)より算出したイオン伝導に関する見かけの活性化エネルギーは 15 kJ/mol であった。

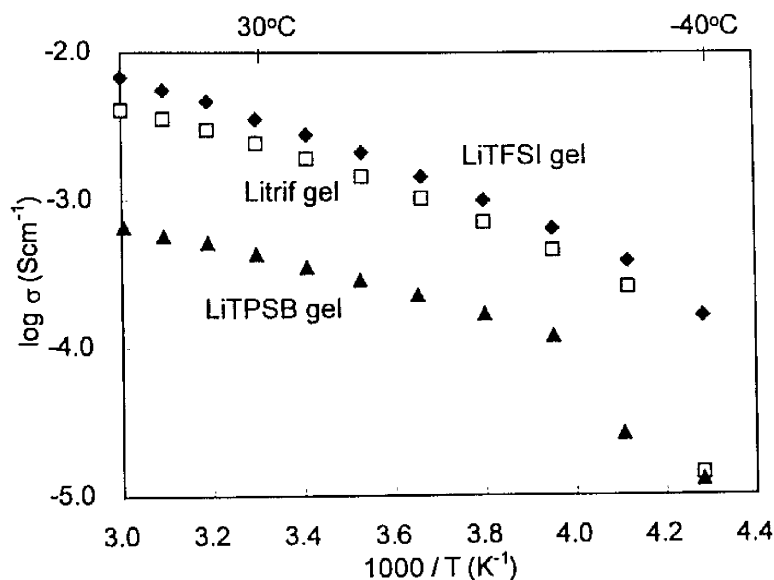


Fig.3-20 50 (LiTPSB)- 50 (PVDF-HFP / EC-PC (13:87 wt%)), 20 (PVDF-HFP)- 80 (1M LiTFSI / EC-PC)、20 (PVDF-HFP)- 80 (1M Litrif / EC-PC)ゲルポリマーのイオン導電率

3.3.4 リチウムイオン輸率

ポリマー電解質

リチウムイオン輸率は ac インピーダンス法と dc 分極法の併用によって求めた¹⁸⁾。LiTPSB ポリマー電解質のリチウムイオン輸率を Table 3-6 に示す。不溶性 LiTPSB を用いたポリマー電解質ではリチウムシングルイオン伝導性が予想されるが、実際の LiTPSB-PEO (salt 50wt%)のリチウムイオン輸率は、50°Cで 0.73~0.75、80°Cで 0.65~0.70 であった。TPSB アニオンは電解質中で完全には固定されていなかったが、一般的な Li salt-PEO 電解質($t_+ = 0.05 \sim 0.30$)^{19), 20)}中のアニオンよりも小さな移動度であった。また、リチウムイオン輸率は温度上昇に伴って低下した。これは、PEO ($T_m = 65^\circ\text{C}$)の融解によってエチレンオキシド鎖のフレキシビリティが向上し、TPSB アニオン凝集体の移動度が上昇したためであると考えられる。

Table 3-6 LiTPSB を用いた電解質のリチウムイオン輸率

Sample	t_r
(a) Polymer electrolytes	
LiTPSB-PEO (salt 50wt%)	0.73~0.75 (50°C) 0.65~0.70 (80°C)
(b) Gel polymer electrolytes	
8 (LiTPSB)- 92 (PVDF-HFP / EC-PC (13:87 wt%))	0.40 (40°C)
50 (LiTPSB)- 50 (PVDF-HFP / EC-PC (13:87 wt%))	0.33 (40°C)
20 (PVDF-HFP)- 80 (1M LiTFSI / EC-PC)	0.20 (40°C)

ゲルポリマー電解質

8 (LiTPSB)- 92 (PVDF-HFP / EC-PC (13:87 wt%)), 50 (LiTPSB)- 50 (PVDF-HFP / EC-PC (13:87 wt%)), 20 (PVDF-HFP)- 80 (1M LiTFSI / EC-PC)ゲルポリマー電解質のリチウムイオン輸率は 40°Cにおいてそれぞれ、0.40、0.33、0.20 であった。LiTPSB / PVDF-HFP / EC-PC ゲルポリマー電解質は、LiTPSB / PEO ポリマー電解質よりも低いリチウムイオン輸率を示した。これは、イオン伝導相のフレキシビリティの向上によって、TPSB アニオンの移動度が上昇したことによる。LiTPSB / PVDF-HFP / EC-PC ゲルポリマー電解質は、LiTFSI / PVDF-HFP / EC-PC よりも高いリチウムイオン輸率を示した。

3.3.5 電気化学的安定性

50 (LiTPSB)- 50 (PVDF-HFP / EC-PC (13:87 wt%))ゲルポリマー電解質の電気化学的安定性をサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を用いて検討した。作用極にステンレス ($2.7 \times 10^{-1} \text{cm}^2$)、対極にリチウム金属を用いた二極式セルを用い、測定温度 40°C、掃引速度 0.1 mV/s で測定を行った。1 サイクル目のサイクリックボルタモグラムを Fig.3-21 に示す。LiTPSB / PVDF-HFP / EC-PC ゲルポリマーは、よいリチウムの析出、溶解過程を示した。0 V 以上における還元に基づくピークは観測されなかった。また、電解質の酸化分解に起因するピークは 4.3 V 以上で観測され、4 V 級電池への応用が可

能であることが示された。作用極にアルミニウムを用いた測定でも、同様の電気化学的安定性を示し、正極集電体としてアルミニウムを用いることが可能であることが分かった。

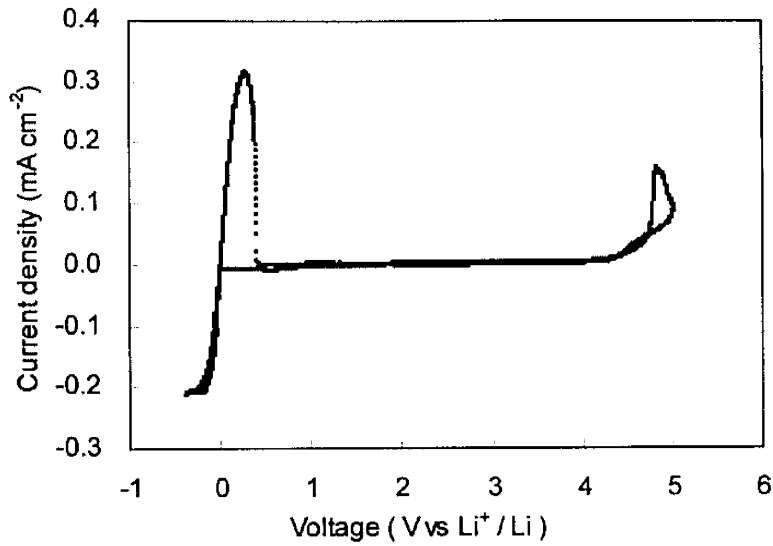


Fig.3-21 LiTPSB / PVDF-HFP / EC-PC ゲルポリマー電解質の
サイクリックボルタモグラム

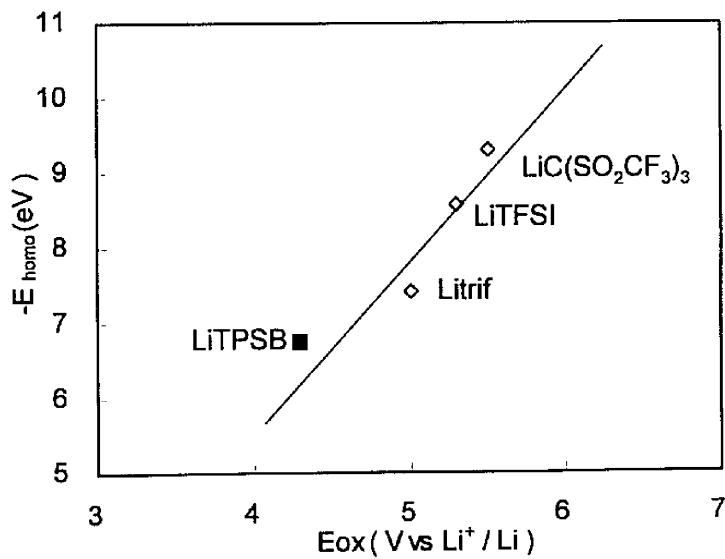


Fig.3-22 リチウム塩のアニオンの HOMO エネルギーと酸化分解電位の相関

(Litrif, LiTFSI, $LiC(SO_2CF_3)_3$ の酸化分解電位は ref. 22 の値を用いた)

リチウム二次電池材料のリチウム塩、および、有機溶媒の電気化学的安定性（耐酸化性・耐還元性）はフロンティア軌道理論による HOMO（Highest Occupied Molecular Orbital, 最高被占分子軌道）エネルギーと LUMO（Lowest Unoccupied Molecular Orbital, 最低空分子軌道）エネルギーから推定することが可能であり、耐酸化性に優れた材料は HOMO エネルギーの値が負に大きく、また、耐還元性に優れた材料は LUMO エネルギーの値が正に大きい。LiTPSB、および、数種のリチウム塩のアニオンの HOMO エネルギーを半経験的分子軌道計算(PM5)を用いて算出した。リチウム塩のアニオンの HOMO エネルギーと酸化分解電位の相関を Fig.3-22 に示す。LiTPSB は、比較的低い酸化分解電位だけでなく、低い HOMO エネルギーを示した。この結果は、リチウム塩の酸化分解電位とアニオンの HOMO エネルギーの相関に関する報告と一致する²¹⁾⁻²³⁾。

3.3.6 電極－電解質界面特性

リチウム二次電池のサイクル特性において、安定した電極－電解質界面を形成することは、重要な要素である。そこで、50 (LiTPSB)- 50 (PVDF-HFP / EC-PC (13:87 wt%)) ゲルポリマー電解質のリチウム金属電極、LiCoO₂ コンポジット電極に対する界面特性について検討した。Li / LiTPSB- PVDF-HFP- EC-PC / Li セル、および、LiCoO₂ / LiTPSB- PVDF-HFP- EC-PC / LiCoO₂ セルの 50°C における界面抵抗の時間依存性を Fig.3-23 に示す。LiCoO₂ コンポジット電極に対する界面抵抗は 200 時間、13～18 Ω cm² と小さい値でほぼ一定であった。一方、リチウム金属電極に対する界面抵抗は時間経過とともに増大し、200 時間後では 3500 Ω cm² 程度と大きい値であった。

リチウム二次電池電解質として用いるためには、リチウム金属に対する界面特性を改善する必要がある。そこで、電解質の調製過程において水分の混入の可能性がより低い PEGM をホストポリマーに用い、さらに、リチウム金属電極との界面を安定化させる効果のあるボロキシン化合物((B₃O₃)[O(CH₂CH₂O)₃CH₃]₃, Bx)^{24), 25)}を 10wt% 添加し

たゲルポリマー電解質 50 (LiTPSB)- 50 (PEGM / EC-PC (13:87 wt%))- Bx を調製し、リチウム金属電極との界面特性について検討した。LiTPSB / PVDF-HFP / EC-PC、LiTPSB / PEGM / EC-PC / Bx ゲルポリマー電解質のリチウム金属に対する界面抵抗の時間依存性を Fig.3-24 に示す。LiTPSB / PEGM / EC-PC / Bx ゲルポリマーも時間経過に伴って界面抵抗は増大したが、200 時間後では $650 \Omega \text{ cm}^2$ 程度と大きく改善された。

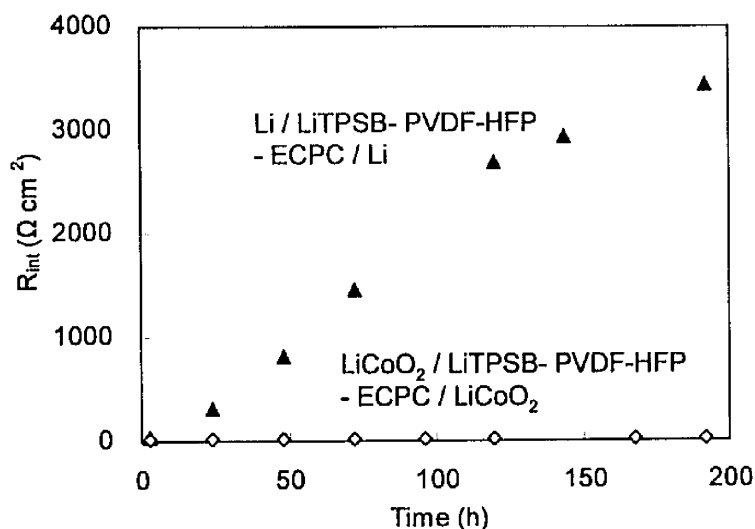


Fig.3-23 LiTPSB / PVDF-HFP / EC-PC ゲルポリマー電解質のリチウム金属電極、LiCoO₂ コンポジット電極に対する界面抵抗

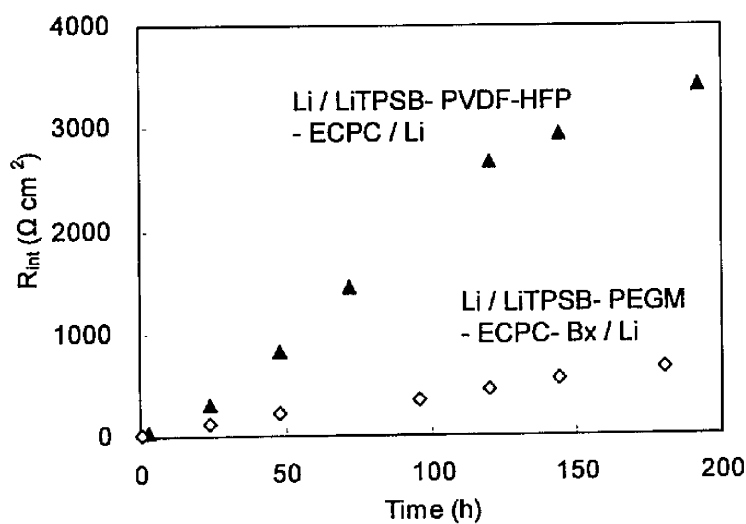


Fig.3-24 LiTPSB ゲルポリマー電解質のリチウム金属電極に対する界面抵抗

3.3.7 充放電特性

リチウム金属電極に対しての界面特性が改善された 50 (LiTPSB)- 50 (PEGM / EC-PC (13:87 wt%))- Bx ゲルポリマー電解質を用いたリチウム二次電池の充放電試験を行った。アノードにリチウム金属電極、カソードに LiCoO_2 コンポジット電極を用い、測定温度 70°C 、充電は 0.1C レートで 4.1 V の定電流定電圧法 (CCCV) で行い、放電は 0.1C レートで放電終止電圧の 2.5 V に達するまで行った。セルの容量はカソードベースで表した。Li / LiTPSB- PEGM- EC-PC -Bx / LiCoO_2 セルの 2 サイクル目の充放電カーブを Fig.3-25 に、このセルのサイクル特性を Fig.3-26 示す。低レートではあるが不溶性 LiTPSB を用いたゲルポリマー電解質で構成されるリチウム二次電池の作動が示された。

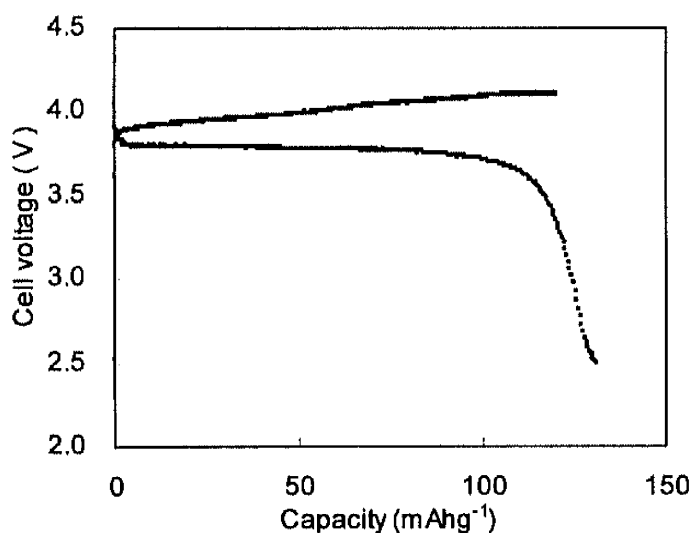


Fig.3-25 Li / LiTPSB- PEGM- EC-PC -Bx / LiCoO_2 セルの充放電カーブ

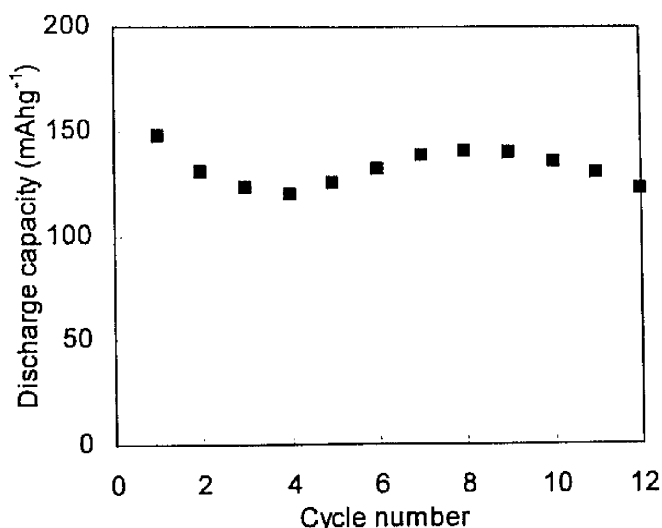


Fig.3-26 Li / LiTSPB- PEGM- EC-PC -Bx / LiCoO₂ セルのサイクル特性

3.4 まとめ

高いリチウムイオン導電率を示すポリマー電解質を得るために、高解離性のリチウム塩を得ることを目的とした。リチウムイオンとアニオンとの静電的相互作用が小さくなるように半経験的分子軌道計算を用いてリチウムイオンが相互作用するアニオンサイトの負電荷を低減させたリチウム塩の分子設計を行い、その結果に基づいて、ペンタフルオロベンゼンチオレート基を4つ導入した LiTSPB を合成した。LiTSPB では、リチウムイオンは小さな負電荷を持つ TPSB アニオンのフッ素原子と相互作用していることが半経験的分子軌道計算を用いた LiTSPB の最適化構造から示された。また、その弱い相互作用によって LiTSPB の高いイオン解離性が推測された。LiTSPB は極性溶媒、非極性溶媒、フッ素系溶媒に不溶であった。これは、TPSB アニオンと溶媒間の静電的相互作用が小さいためである。LiTSPB は、350℃まで熱的に安定であった。

LiTSPB はポリマーに不溶であるにもかかわらず、ポリエーテル (PEO、PEGDME、PEGM)、ポリフルオロアルキルカーボン (PVDF、PVDF-HFP) と混合することによってリチウムイオン伝導性を発現した。不溶性 LiTSPB を用いた不均一ポリマー電解

質におけるイオン伝導機構として、LiTPSB とポリマーとの界面領域におけるイオン解離とイオン移動を提案した。

LiTPSB を用いた不均一ポリエーテル系電解質は、Litrif を用いた均一なポリマー電解質と比較し、低温では同等のイオン導電率を示したが、高温では低い値であった。LiTPSB を用いた電解質では、キャリアとなりえるリチウムイオンは LiTPSB とホストポリマーとの界面領域に存在するのみであり、その絶対量は少ない。それにもかかわらず、比較的高いイオン導電率を示したことにより LiTPSB の高いイオン解離性が推測された。LiTPSB-PEO ポリマー電解質のアレニウスプロットは、PEO の融点以上で VTF 式にフィットし、LiTPSB を用いた不均一ポリマー電解質におけるイオン伝導は、界面領域のエチレンオキシド鎖のセグメント運動に依存していることが示された。LiTPSB を用いたポリマー電解質のイオン伝導に関する見かけの活性化エネルギーは、Litrif を用いた電解質よりも小さかった。特に、LiTPSB-PEGDME ポリマー電解質の活性化エネルギーは、液体電解質よりも小さい 9 kJ/mol であった。LiTPSB-PEO のリチウムイオン輸率は 0.65~0.75 であり、一般的な Li salt-PEO 電解質($t_+ = 0.05 \sim 0.30$)よりかなり高い値を示した。熱的特性として LiTPSB-PEO 電解質では、一般的な Li salt-PEO 電解質に比べ、リチウム塩含有量の増大に伴うガラス転移温度の変化は非常に小さかった。LiTPSB-PEO ポリマー電解質では、LiTPSB と PEO との界面における新しい相の形成を示唆する新しい融点のピークが観測された。

ポリフルオロアルキルカーボンを用いたポリマー電解質において、LiTPSB を用いた電解質は、高解離性の LiTFSI を用いた電解質よりも高いイオン導電率を示した。添加剤を含んではいるがポリフルオロアルキルカーボン系電解質 LiTPSB-PVDF-K222 は、ポリエーテル系電解質 LiTPSB-PEO と比較して、室温では同等、高温領域ではより高いイオン導電率を示した。このことは、高い誘電率を有し、より運動性の高いホストポリマーを用いることによって高いリチウムイオン導電率を示すポリマー電解質の創

製の可能性を示唆する。

EC-PC を含むゲルポリマー電解質では、50 (LiTSPB)- 50 (PVDF-HFP / EC-PC (13:87 wt%)) でイオン導電率が最適化され、30°C で 4×10^{-4} S/cm であり、不溶性 LiTSPB を用いたゲルポリマー電解質がよいイオン伝導体となることが示された。しかしながら、一般的なゲルポリマー電解質よりも 1 桁程度イオン導電率が低かった。この最適化されたゲルポリマー電解質は CV 測定において、よいリチウムの析出、溶解過程を示し、また、酸化分解電圧は 4.3 V であった。LiTSPB / PVDF-HFP / EC-PC ゲルポリマーのリチウム金属電極に対する界面抵抗は、時間経過とともに増大していき、また、その値も大きかった。ホストポリマーを変更し、ボロキシン化合物を添加したゲルポリマー電解質 LiTSPB / PEGM / EC-PC / Bx では、リチウム金属に対する界面特性がかなり改善された。電解質に LiTSPB / PEGM / EC-PC / Bx ゲルポリマー、アノードにリチウム金属電極、カソードに LiCoO_2 コンポジット電極を用いたリチウム二次電池の作動が示された。

3.5 参考文献

- 1) 芳尾真幸、小沢昭弥編、“リチウム二次電池”、日刊工業新聞社、p15、東京、(1996).
- 2) 小久見善八編、“最新二次電池材料の技術”、シーエムシー、p152、東京、(1999).
- 3) 日本化学会編、“新型電池の材料化学”、学会出版センター、p112、東京、(2001).
- 4) 伊豆津公佑著、“非水溶液の電気化学”、培風館、2 章、東京、(1995).
- 5) C. H. Porter, R. H. Boyd, *Macromolecules*, 4 (1971) 589.
- 6) W. Ku, A. J. Shusterman, R. Marzke, C. A. Angell, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A632.
- 7) H. Yamaguchi, H. Takahashi, M. Kato, J. Arai, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A312.
- 8) S. M. Ivanova, B. G. Nolan, Y. Kobayashi, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss,

- Chem. Eur. J., 7 (2001) 503.
- 9) H. Tokuda, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 2085.
 - 10) N. Nanbu, K. Tsuchiya, T. Shibasaki, Y. Sasaki, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5 (2002) A202.
 - 11) M. Egashira, B. Scrosati, M. Armand, S. Béranger, C. Michot, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6 (2003) A71.
 - 12) T. J. Barbarich, P. F. Driscoll, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6 (2003) A113.
 - 13) M. A. Mehta, T. Fujinami, S. Inoue, K. Matsushita, T. Miwa, T. Inoue, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 1175.
 - 14) T. Aoki, A. Konno, T. Fujinami, *J. Power Sources*, 146 (2005) 412.
 - 15) T. Aoki, A. Konno, T. Fujinami, *J. Electrochem. Soc.*, in press.
 - 16) T. Aoki, A. Konno, T. Fujinami, *J. Power Sources*, in press.
 - 17) S. Lascaud, M. Perrier, A. Vallee, S. Besner, J. Prud'homme, M. Armand, *Macromolecules*, 27 (1994) 7469.
 - 18) K. M. Abraham, Z. Jiang, B. Carroll, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 1978.
 - 19) B. Scrosati, F. Croce, L. Persi, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 1718.
 - 20) C. Capiglia, J. Yang, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, *Solid State Ionics* 154-155 (2002) 7.
 - 21) J. Barthel, A. Schmid, H. J. Gores, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 21.
 - 22) M. Ue, A. Murakami, S. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) A1572.
 - 23) F. Kita, A. Kawakami, J. Nie, T. Sonoda, H. Kobayashi, *J. Power Sources*, 68 (1997) 307.
 - 24) Y. Yang, T. Inoue, T. Fujinami, M. A. Mehta, *Solid State Ionics*, 140 (2001) 353.
 - 25) R. Tao, T. Fujinami, *J. Appl. Electrochem.*, 35 (2005) 163.

第4章 結論

本論文は、次世代リチウム二次電池用ポリマー電解質の開発のための基礎研究をまとめたものであり、新しい2種のアート錯体型ポリマー電解質材料を創製し、その電気化学的特性を解析するとともに、次世代リチウム二次電池用電解質の材料設計指針を得た。

アルミニウム、または、ホウ素をアニオン中心にもつアート錯体の主鎖骨格に電子求引性のヘキサフルオログルタレート基を、運動性の高い側鎖にリチウムイオンの伝導経路となるオリゴエチレンオキシド基を導入したシングルイオン伝導性ポリマーを合成した。長いオリゴエチレンオキシド基を導入したボレートポリマーは、リチウムシングルイオン伝導性ポリマーとして最高レベルのイオン導電率 30°C で $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ を示した。ボレートポリマーはアルミネートポリマーよりも高いイオン導電率を示した。リチウムイオンは、アート錯体中心近傍の負電荷の大きい酸素原子とイオンペアを形成していることが半経験的分子軌道計算結果から示された。ボレート構造はアルミネート構造よりも酸素原子上の負電荷が小さく、リチウムイオンとアニオンとの弱い相互作用がイオン解離を促進して、イオン導電率の向上に寄与していることを明らかにした。

高いイオン導電率が報告されている Salt-in-Polymer 系、および、Polyelectrolytes 系ポリエーテル電解質のリチウムイオン導電率について調査し解析したところ、 30°C で $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 、 80°C で $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 程度でほぼ限界に達していることが示された。イオン伝導に影響する因子を評価した結果、ポリエーテル系電解質では、ポリマーのセグメント運動に依存した伝導機構によって比較的高いイオン移動度を有している。しかし、ポリエーテルの低い誘電率によってイオン解離が不十分であり、キャリアであるフリーナリチウムイオン数が少ないために、イオン導電率が高くないことが示され

た。すなわち、高いリチウムイオン伝導性を有するポリマー電解質を得るためには、高いイオン移動度を保ちつつ、イオン解離性を高める必要があり、高解離性のリチウム塩、および、誘電率の高いポリマーの使用が求められる。

リチウムイオンとアニオン間の静電的相互作用の低減によって高解離性のリチウム塩を得るために、半経験的分子軌道計算を用いてリチウムイオンが相互作用するアニオンサイトの負電荷を低減させたリチウム塩の分子設計を行い、その結果に基づいて、ペンタフルオロベンゼンチオレート基を4つ導入した LiTPSB を合成した。LiTPSB は一般的な有機溶媒に不溶であったが、ポリエーテル、ポリフルオロアルキルカーボンと混合することによってリチウムイオン伝導性を示した。通常、不溶性リチウム塩はポリマーと混合してもイオン伝導性を示すことはなく、本研究で見出した現象は、固体イオニクス分野では新しい発見である。不均一ポリマー電解質においては、LiTPSB とポリマーとの界面領域でイオン解離とイオン移動が起こると考えられる。LiTPSB を用いた不均一ポリエーテル系電解質では、新たな界面領域の出現が DSC 測定によって観測された。この系は、従来の可溶性リチウム塩とポリエーテルを用いた均一系と比較し、高いリチウムイオン輸率、イオン伝導に関する小さい活性化エネルギー、塩濃度の増大に伴うガラス転移温度の小さい変化、等の利点を示した。高い誘電率を示すポリフルオロアルキルカーボンを用いた電解質 LiTPSB-PVDF-K222 は、ポリエーテルを用いた電解質 LiTPSB-PEO と比べ、高温ではより高いイオン導電率を示した。この不溶性リチウム塩を用いたポリマー電解質のイオン導電率は、伝導経路である界面の形成に大きく影響を受ける。そのため、この最適化によってさらなるイオン導電率の向上が期待できる。LiTPSB を用いたゲルポリマー電解質は良好なイオン導電率を示し、アノードにリチウム金属電極、カソードに LiCoO_2 コンポジット電極を用いたリチウム二次電池の作動が示された。

以上より、本論文の成果を要約すると次の4点である。

1. 最高レベルのイオン導電率を示すシングルイオン伝導性ポリマーの創製
2. 高解離性リチウム塩の設計指針の確立
3. 新規リチウム塩 LiTPSB の開発とリチウム二次電池への適用可能性の実証
4. 不溶性リチウム塩とポリマーとの界面における新しいイオン伝導現象の発見

これらの成果は、従来のポリマー電解質よりも高いリチウムイオン導電率を示す材料設計の新しいコンセプトを与えるものである。

本論文に関する主要論文、副論文および特許

1. T. Aoki, A. Konno, T. Fujinami, “Lithium Ion Conductivity of Aluminate and Borate Complex Polymers Containing Fluoroalkane Dicarboxylate”, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A887-A890 (2004).
2. T. Aoki, A. Konno, T. Fujinami, “Lithium Ion Conductivity of Blend Polymer Electrolytes Based on Borate Polymers Containing Fluoroalkane Dicarboxylate and Poly(ethylene oxide)”, *Electrochim. Acta*, **50**, 301-304 (2004).
3. T. Aoki, A. Konno, T. Fujinami, “Polymer Electrolytes Composed of Lithium Tetrakis(pentafluorobenzenethiolato) Borate and Poly(fluoroalkylcarbon)s”, *J. Power Sources*, **146**, 412-417 (2005).
4. T. Aoki, T. Fujinami, “Lithium Ion Conductivity of Polymer Electrolytes Based on Insoluble Lithium Tetrakis(pentafluorobenzenethiolato) Borate and Poly(ethylene oxide)”, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A2352-A2356 (2005).
5. T. Aoki, T. Ohta, T. Fujinami, “Lithium Ion Conductivity of Gel Polymer Electrolytes Containing Insoluble Lithium Tetrakis(pentafluorobenzenethiolato) Borate”, *J. Power Sources*, in press.

II. 副論文

1. R. Tao, D. Miyamoto, T. Aoki, T. Fujinami, “Novel Liquid Lithium Borates Characterized with High Lithium Ion Transference Numbers”, *J. Power Sources*, **135**, 267-272 (2004).

III. 特許

1. 藤波達雄、青木孝浩、“リチウムイオン導電性材料及びリチウム二次電池”、
特開 2005-276509

謝辞

本論文は、藤波達雄教授のご指導の下、2000年から2005年までに行ったりチウム二次電池用ポリマー電解質の開発に関する研究をまとめたものであります。その間、藤波達雄教授には非常に暖かいご指導だけでなく、研究者としてのあり方を教えて頂きました。心から感謝申し上げます。

また、本研究を進めるに当たり熱心なご指導を頂きました昆野昭則助教授、田中康隆助教授にも深く感謝いたしております。

最後になりますが、研究生生活をともにしてきた藤波研究室、および、昆野研究室の先輩、同僚、後輩の方々、熱心な議論をして下さり有り難うございました。