

## リチウムポリマー二次電池用の高性能高分子 固体電解質材料の創製

三重大学 宇野 貴浩



宇野貴浩氏

イオン伝導性高分子と低分子リチウム塩化合物からなる高分子固体電解質を用いたリチウムポリマー二次電池は、可燃性の有機電解液を用いる従来のリチウムイオン電池の安全性や加工性を飛躍的に高めることが可能であり、スマートフォンなどの小型携帯電子機器への応用に加えて、電気自動車や家庭用電源として大型化・高容量化に有望な電池であることから、高性能な高分子固体電解質材料の開発が急務となっている。ポリエチレンオキシド (PEO) は高温で比較的高いイオン導電率を示すため、高分子固体電解質材料としてこれまでに広く研究されてきた。しかし、PEO中でのリチウムイオンの移動はPEO鎖のセグメント運動に強く依存するため、運動性が低下する室温付近では十分なイオン導電率を示さず、また、機械的強度も不十分であるという課題がある。通常、高分子固体電解質のイオン導電率と機械的強度はトレードオフの関係にあるため両立は困難であり、リチウムポリマー二次電池の実現に大きな障害となっている。

受賞者は、高分子の構造制御に基づいた機能制御を目指した研究開発を推進しており、これまでにビニルポリマーの立体規則性やらせん構造の制御を目的とした立体特異性重合や不斉重合に関する研究、特異な反応性を示すキノイド化合物の制御重合に関する研究などを推進してきた。また近年では、高分子固体電解質材料の開発についても精力的に研究を進め、特に分岐や環状など従来の線状高分子とは異なる形態の高分子を利用することで、これまでにない特性を示す高分子固体電解質の開発を行っている。ここでは、高分岐ポリマーが非晶質で多数の自由鎖末端を有することに着目した高分岐PEO誘導体 (HBP) を利用した高分子固体電解質の開発経緯について紹介する。

### (1) HBPを可塑剤として利用した高分子固体電解質

PEOは結晶性の高い高分子であるため、直鎖状のPEOを用いた高分子固体電解質は、室温付近では部分的な結晶化に伴うセグメント運動性の低下によりイオン導電率が大きく低下する。一方、高分岐構造を有するHBPは多数の分岐点の存在がPEO鎖のセグメント運動性を低下させるため、直鎖状PEOを用いた電解質と比べて低いイオン導電率を示すものの、完全に非晶質であり室温付近でも全く結晶化が起きないため、イオン導電率の温度依存性が小さいという特徴がある。そこで直鎖状PEOとHBPを組み合わせた高分子固体電解質について検討した結果、HBPが高分子可塑剤と

して機能することにより直鎖状PEOの結晶化が抑制され、温度低下に伴うイオン導電率の低下が小さくなることを見出した。

### (2) HBPを架橋剤として利用した高分子固体電解質

上記の直鎖状PEOとHBPを組み合わせた高分子固体電解質はPEOの結晶化が抑制されたことに伴い機械的強度も低下するという課題があった。そこで、HBPには官能基化が可能な自由鎖末端が多数存在することに着目し、末端に重合性官能基を導入することで架橋剤としての機能を持たせることを検討した。具体的にはHBPの鎖末端の一部にアクリロイル基を導入し、直鎖状PEOと混合した高分子固体電解質について検討した結果、アクリロイル基の導入率の増加に伴い機械的強度は大きく向上し、HBPが多点架橋剤として有効に機能することが明らかとなった。一方で、架橋点の増加に伴いイオン導電率も低下することが確認された。

### (3) HBPを利用した共架橋複合型高分子固体電解質

上記 (1) (2) の検討結果から、HBPが可塑剤兼架橋剤として機能することが確認されたため、さらなる特性の向上を目的とした直鎖状PEOの低分子量化と架橋性基の導入について検討した。この場合、低分子量PEOがイオン導電率の向上に、架橋性PEOとHBPとの共架橋複合化が機械的強度の調整に有効であると考えられる。実際にさまざまな組成での複合体の評価を行った結果、広い温度範囲で非常に高いイオン導電率を示し、かつ十分な機械的強度をもつ高分子固体電解質の開発に至った。HBPを含まない複合体では低分子量PEOの染み出しが見られたことから、HBPの高分岐構造に基づく大きな自由体積が低分子量PEOの保持剤としても機能することが明らかとなり、HBPの特性を最大限に活用し共架橋複合体とすることで、架橋構造の制御に基づく高分子の運動性と機械的強度のバランスをとることに成功したと考えられる。

受賞者は、セグメント運動とは異なるイオン輸送機構の高分子固体電解質についても研究を行っており、ゴムを含めた高分子材料を利用した次世代の高性能電池の実現に貢献していきたいと考えている。最後に、本受賞に際し、ご推薦およびご審査頂いた関係者の皆様に深く感謝申し上げます。また、本受賞は、研究室所属のスタッフや学生の皆さんと共に研究を行った成果あり、ここに改めて感謝を申し上げます。