

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		二酸化炭素を基幹物質とするイオン伝導性固体ポリマーの創製			
研究テーマ (欧文) AZ		Preparation of Ion-Conductive Solid Polymers Using Carbon Dioxide			
研究氏 代表 者	カナ CC	姓) トミナガ	名) ヨウイチ	研究期間 B	2008~2009 年
	漢字 CB	富永	洋一	報告年度 YR	2010 年
	ローマ字 CZ	Tominaga	Yoichi	研究機関名	東京農工大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		東京農工大学 大学院工学研究院・講師			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>固体高分子電解質 (SPE) は、無機電解質よりも軽くフレキシブルであり、液体電解質よりも漏洩や引火などの安全上の懸念が少ないという利点を兼ね備えていることから、次世代のイオニクス材料として期待されている。ところが、SPE のイオン伝導度は、液体電解質や無機固体電解質と比較して 1 桁以上低く、実用化のためには少なくとも 10^{-3} S/cm 以上の高イオン伝導性の発現が必要とされている。さらに、ポリエチレンオキシド (PEO) を中心とするポリエーテル類は、吸湿性が極めて高く、材料用途が制限されるという問題もある。そこで本研究では、CO₂ を高分子合成のモノマーとして捉えた過去の研究をヒントに、得られる高分子をイオン伝導体として評価することを初めて提案した。本研究で得られた 6 種類のポリカーボネートは、NMR 測定から未反応モノマーの混入が確認されず、交互共重合体が高純度に合成されていることが分かった。また、これらのポリマーは数平均分子量が 1 万~5 万程度の高分子量体であった。各種ポリカーボネート/LiTFSI (10 mol%) 電解質のイオン伝導度の測定結果からは、末端にフェニル基を有するポリマー電解質のイオン伝導度が最も低く、80℃以下の値は高い T_g (45℃) の影響で測定できないことが分かった。また、末端に <i>t</i>-ブチル基を有するポリマー電解質のイオン伝導度も低く、40℃における値は 10^{-9} S/cm 以下であった。ところが、末端に <i>n</i>-ブチル基を有するポリマー電解質のイオン伝導度は、末端に <i>t</i>-ブチル基を有する電解質よりも著しく高く、40℃では 10^{-7} S/cm 以上を示した。更に、側鎖末端基 R の分子量が最も小さいエチル基を有する電解質は 40℃で 10^{-6} S/cm 以上を示し、メトキシエトキシ基を有する電解質では、ポリカーボネート系では最も高い 2.2×10^{-6} S/cm (30℃) を示した。この値は、PEO₁₀LiTFSI には 1 桁近く及ばないが、非 EO 型ポリマーとしては極めて高いイオン伝導性を発現させることができた。</p>					
キーワード FA	固体高分子電解質	イオン伝導度	二酸化炭素		

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	Alternating copolymers of carbon dioxide with glycidyl ethers for novel ion-conductive polymer electrolytes							
	著者名 ^{GA}	Yoichi Tominaga, Tomoki Shimomura, and Mizuki Nakamura	雑誌名 ^{GC}	Polymer					
	ページ ^{GF}	4295~4298	発行年 ^{GE}	2	0	1	0	巻号 ^{GD}	51 (19)
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}		発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}	監修・杉本裕（分担執筆，富永洋一）							
	書名 ^{HC}	二酸化炭素の有効利用技術 (p.183~193 担当：イオン伝導性ポリマーの研究開発における二酸化炭素の溶媒・原料利用)							
	出版者 ^{HB}	サイエンス&テクノロジー	発行年 ^{HD}	2	0	1	0	総ページ ^{HE}	370
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 EZ

Solid polymer electrolytes (SPE) are soft materials that are notable as ionic conductors, since they have good safety characteristics (not flammable, no leakage), and their flexibility and light weight are particularly useful in solid-state lithium-ion secondary batteries. Ionic conduction in poly(ethylene oxide) (PEO)-metal salt complexes was first discovered in the 1970s, and there have since been many studies of PEO-based electrolytes with a reduced degree of crystallinity and improved salt solubility. Unfortunately, these electrolytes have relatively low conductivity, not exceeding $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at room temperature. It is well known that the migration of ions in PEO can be realized by the local motion of oxyethylene chains in the amorphous region. The local structure that is crucial in the migration is believed to facilitate cation-dipole interaction. In fact, this interaction sometimes inhibits fast migration, because of the strong cohesion of cations and dipoles, which increases the glass transition temperature, T_g . To overcome these problems, another candidate for the base matrix is needed, without an oxyethylene framework. In the present study we synthesized alternating copolymers of CO_2 with glycidyl ether type-epoxide monomers, and used the polymers in preparing ion-conductive SPE. Polycarbonate is a good candidate for novel ion-conductive polymers, because it has moderate polar groups on the main chain and is flexible, with a relatively low T_g . The polar carbonate groups are likely to dissolve salts without strong cohesion of cations, and carrier ions may migrate rapidly in the polycarbonates. We synthesized polycarbonates using six types of epoxy monomers with zinc glutarate, and measured the ionic conductivity of their electrolytes, including 10 mol% of LiTFSI. The electrolyte possessing methoxyethyl side groups had the highest conductivity, of the order of $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at room temperature. An interesting feature of our study is that the polycarbonate is a unique candidate for SPE because of its flexible and hydrophobic properties.