

ポリエチレングリコールセグメントを有する リチウムイオン伝導性スターポリマーの合成

ABE, Tatsuya / 阿部, 辰哉

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

56

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2015-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00011355>

ポリエチレングリコールセグメントを有する リチウムイオン伝導性スターポリマーの合成

SYNTHESIS OF LITHIUM IONIC CONDUCTIVE OF STAR POLYMERS CONTAINING POLYETHYLENE GLYCOL SEGMENT

阿部辰哉

Tatsuya ABE

指導教員 杉山賢次

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Star-block copolymer (core : polystyrene (PSt), shell : polyethylene glycol (PEG)) was synthesized by a Williamson ether reaction of polyethylene glycol monomethylether (PEG-OH) with the star shaped PSt end-functionalized with tosylate groups that was prepared by a living anionic polymerization and quantitative functionalization reactions. These star polymers containing PEG segment showed a potential ionic conductivity depending on their star-branching structures without any crystallization behavior of PEG segments. In addition, rather high Li ion transport number ($\varphi = 0.241$) was observed for starPEG-*b*-PSt while liner PEG usually showed a low value ($\varphi = 0.1$).

Key Words :Star polymer, Ionic conductivity, Living anionic polymerization

1. 緒言

固体高分子電解質は、現在市販されている液体やゲル状電解質と異なり、原理的に電解液を一切使用しないので電解液の漏洩がないことから、実用化されれば安全性の高いバッテリー等への応用が期待されている。しかし、イオン伝導度が要求される基準よりも低く、製品化には至っていない。これは電解質であるポリマー鎖の運動性が低く、イオン輸送の効率が低いためである。

従来、固体高分子電解質に用いられるイオン伝導性ポリマーの候補としてポリエチレングリコール (PEG) が注目されてきた。PEG は、ポリエーテル系高分子であり、他のイオン伝導性を示すポリエステルやポリアミン、ポリスルフィド系のポリマーに比べてとびぬけて高い伝導度をもつことが報告されている。

しかしながら、実用化に向けていくつかの課題があげられる。PEG は、単体では自己支持性がなく、力学的特性に劣る材料強度の課題と、結晶化によるイオン伝導性の低下やLiイオンの輸率が 0.1 以下と低いなどのイオン伝導の問題がある。そこで本研究

では PEG の欠点である材料強度を補いながら、イオン伝導性の向上を目指した。分子設計は、材料強度を補うためポリスチレン (PSt) ユニットとのジブロック共重合体とし、ポリマー鎖を分岐させた星型分岐構造とした。分岐ポリマーは、直鎖状のポリマーに比べて分子鎖の絡み合いが減少するため、PEG 鎖の運動性が阻害されず、結晶化が抑制されることでイオン伝導性の向上に寄与することが考えられる(Fig.1)。またコアの PSt ユニットによりイオン伝導を支配するアニオン種をトラップし Li イオンの輸率の向上が期待される。

2. 実験

2.1. 星型ブロック共重合体の (starPEG-*b*-PSt) の合成

高真空下、3-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-1-propyllithium を開始剤とし、スチレンの重合を *tert*-ブチルベンゼン中、TMEDA 存在下、室温、1 時間行いリビングポリマーを調製した。この重合系にジビニルベンゼン(DVB) をリビングポリマーに対して 5 等量加え、室温、2 時間反応させることで末端に BuMe_2SiO 基を有するスター型ポリスチレンを合成した。

次に、末端 BuMe_2SiO 基の脱保護による水酸基の再生、およびトリクロロドとの反応により末端基をトシラートに変換した(starPSt-OTs)。このポリマーと分子量 2,000 のポリエチレングリコールモノメチルエーテル

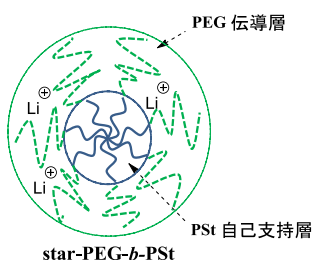
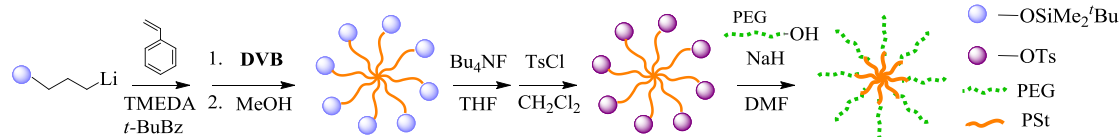


Fig. 1. Structure of polymer

Scheme 1



(PEG-OH)との Williamson 反応を行い目的ポリマーの **starPEG-*b*-PSt** を合成した (Scheme 1, Table 1)。

Table 1. Synthesis of **starPEG-*b*-PSt**

M_n arm segment ^a			M_n star polymer ^b	arm number ^b	M_w / M_n
PSt unit	PEG unit	total			
4,800	2,000	6,800	18,690	> 9	1.87

a) Determined by ¹H-NMR.

b) Determined by GPC.

2. 2. Li 塩含有サンプルの作成

リチウムトリフルオロメチルスルホニルイミド (LiTFSI) を 5~40 mol% 含む **starPEG-*b*-PSt**、0.15~0.3 g を THF またはアセトニトリルに十分溶解させた。調整したポリマー溶液を N₂ 雰囲気下、60 °C で 5 時間、さらに 60 °C で 24 時間真空乾燥した。その後、一日かけて十分に放熱することで、テフロンシャーレ上にフィルムサンプルを作成した。

2. 3. イオン伝導性測定と Li 輸率測定

イオン伝導度の測定にはインピーダンスアナライザーを用い、周波数範囲を 100 Hz~13Hz とした。30 °C ~80 °C で 2 °C / min の降温で測定を行った。また、Li 輸率測定には、インピーダンスアナライザーとクロノアンペアメトリーを用い **starPEG-*b*-PSt** の LiTFSI を 20 mol% 添加したサンプルを用いて行った

2. 4. 示差走査熱量測定

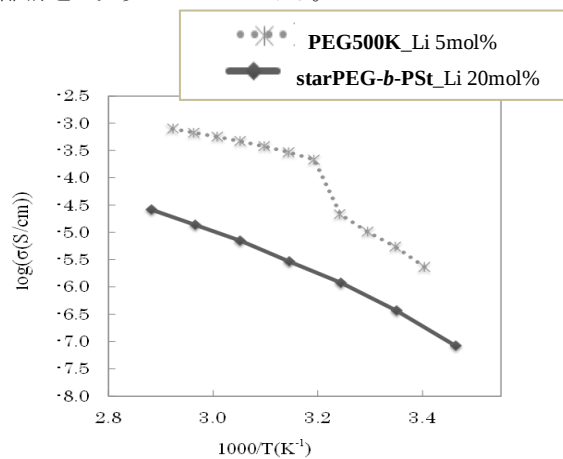
上記の Li 塩含有サンプルおよび **PEG2K** (M_n : 2000) を用いて示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 測定を行い、ガラス転移温度 T_g 、融点 T_m を求めた。

3. 結果と考察

Fig. 2 に **starPEG-*b*-PSt** と直鎖状 **PEG500K** (M_n = 500,000) のイオン伝導度プロファイルを示す。**starPEG-*b*-PSt** は **PEG500K** よりも全ての温度領域において低いイオン伝導度を示した。**PEG** 鎖の分子量が低く (M_n = 2,000)、伝導層が十分に形成されなかったためである。ところで、**PEG500K** は融点 (50 °C、3.1 K⁻¹) 付近でイオン伝導度の急激な低下がみられた。これは、ポリマー鎖の運動性が大きく低下し、イオン輸送が困難になったためである。これに対し、**starPEG-*b*-PSt** において急激な伝導度低下は観察されておらず、分子鎖の結晶化抑制によりイオン伝導度の保持が示された。また、DSC 測定では **starPEG-*b*-PSt** は大きな吸熱ピークは見られず、明確な結晶化は起きていない。スター構造は、**PEG** 鎖の結晶化を抑制し、イオン伝導性の保持に効果的であることが示された。

従来、**PEG** 系電解質における添加 Li 塩濃度について検討され約 5 mol% でイオン伝導度の極大を示すことが報告されている。一般的に Li イオンキャリア数の増加とともにイオン伝導度は上昇するが **PEG** 系電解質は Li 塩の増加に伴い、Li イオンとの架橋点が増加し、ポリマー鎖の運動性の低下とイオン伝導度の低下につながる。今回、本研究で合成した **starPEG-*b*-PSt** は LiTFSI が 20 mol% 添加したものが最も高いイオン伝導性を示し、DSC 測定では LiTFSI の増加とともに **PEG** ユニット由来の T_g が上昇している。これらのことから、**starPEG-*b*-PSt** は、従来の直鎖状 **PEG** と同様に添加 Li 塩濃度とともに Li イオンとの架橋が増加し **PEG** 鎖の運動性低下を示すが、スター構造により添加 Li 塩濃度を増加できることが示唆された。現段階では直鎖状 **PEG** よりもイオン伝導度は低い、スター構造により Li イオンキャリアの増加によるイオン伝導度向上が期待できる。

Li 輸率は、**starPEG-*b*-PSt** は従来の直鎖状 **PEG** よりも高い値 (φ = 0.241) を示した。これは親油性を有する TFSI アニオンが、**PS** コア内部にトラップされ、TFSI アニオンと Li イオンとのイオン間の相互作用が小さくなり Li イオンの輸率が上昇したと考えられる。LiTFSI の添加量が少量では観測できなかったが 40 mol% では、**PS** ユニット由来の T_g = 72.3 °C が観測された。Li イオンが配位する **PEG** ユニットと TFSI アニオンが配位する **PS** ユニット間で相分離構造が発現したためである。

Fig. 2. Ionic conductivity of **starPEG-*b*-PSt**

4. 結言

starPEG-*b*-PSt は **PEG** の融点での結晶化が抑制されており、従来の直鎖状 **PEG** で観られる結晶化によるイオン伝導度の低下が起きず、また Li 塩濃度の増大と Li 輸率の増加を示した。