

氏 名	ま と ば や す お 的 場 康 夫
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3821 号
学位授与の日付	平 成 17 年 1 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	高分子量ポリエーテル系共重合体／リチウム塩から成る固溶体のイオン 伝導特性とその応用に関する研究

論文調査委員	(主 査) 教 授 糊 谷 信 三	教 授 小 久 見 善 八	教 授 中 條 善 樹
--------	----------------------	---------------	-------------

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は主鎖がポリ(オキシエチレン)骨格のみから成る2種の共重合体(分岐型ポリ(オキシエチレン)系共重合体、エピクロロヒドリン-エチレンオキシド系共重合体)を合成して、その共重合組成と熱的特性、高次構造、イオン伝導特性および力学的特性との関連を明らかにするとともに、それらがリチウムイオン2次電池用固体電解質マトリックスあるいは電子写真システム用半導電性架橋ゴム材料として有用であることを示したものであり、序論と全3部で構成されている。

序論は、ポリエチレンオキシド(PEO)とアルカリ金属塩の固溶体が比較的高い導電率を示すことが1973年に報告され、さらに特にリチウム塩との固溶体がりチウム二次電池用固体電解質として有望であるとの指摘があつて後の、この分野の研究動向を述べている。しかしながら、イオン伝導性にとってPEOの結晶化が大きな障害要因であることから、アモルファス材料の開発という観点より本研究がスタートしたことを述べている。

第1部は4章から成り、分岐型ポリ(オキシエチレン)系共重合体の特性とイオン伝導特性との関連を詳細に検討したものである。共重合体として側鎖オキシエチレン鎖長が2のもの(BEC)と3のもの(TEC)が用いられている。両者ともに側鎖を形成するモノマーの導入量の増大に伴って結晶性が低下し、ガラス転移温度は低下、融点はピーク面積が減少すると共に低温側に移動した。すなわち、これら側鎖の導入によりアモルファス化が達成されることが明らかになった。TECおよびTEC/LiClO₄固溶体に残存する結晶部中の結晶構造はPEOと同様に単斜晶、2/7ヘリックス構造であり、結晶サイズは10 nm～20 nmでPEOとほとんど変わらなかった。

側鎖導入量の増大に伴って、LiClO₄との固溶体のイオン伝導性は増大し、30℃での導電率は $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ オーダーの値を示した。これは現在も高分子固体電解質のトップクラスの導電率である。導電率の温度依存性はWilliams-Landel-Ferry(WLF)式に従い、他の高分子系と同様に自由体積がイオンの移動にとって重要であることが示されている。本固溶体フィルムは室温でゴム状であり、フィルム形成能を有している。また、3次元化された三元共重合体(BECG, アリルグリシエーテルが第三成分)／リチウム塩固溶体は、網目鎖濃度を制御することにより高いイオン伝導性と固体電解質材料として十分良好な機械的物性を付与し得ることも明らかにしている。

第2部は2章より成り、エピクロロヒドリン-エチレンオキシド共重合体(P(EH-EO))の熱的特性とイオン伝導特性との関連を検討している。非晶性でかつ高EO成分量のP(EH-EO)/LiClO₄の30℃での導電率は $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ オーダーを示した。第1部の分岐型ポリ(オキシエチレン)より低い導電率であるが、一般の高分子固体電解質と同一水準の値であり、また、導電率の温度依存性は(WLF)式に従っており、高分子系の特徴が表れている。さらに、この共重合体は機械的特性、特に力学的強度において優れており、半導電性領域へのイオン伝導体の応用に適した材料であることが示唆された。

第3部では第1部、第2部での研究結果に基づいてポリエーテル系共重合体の実用的応用の可能性が検討されている。先ず、BECと相溶する可塑剤のブレンドを行い、このコンポジット型電解質をリチウム2次電池用固体電解質マトリックスとして検討した。コバルト酸リチウムを正極に、金属リチウムを負極に用いて、二次電池としての充放電サイクル特性、放電容量の温度依存性および高充放電特性を検討し、既に工業化されている溶液系リチウムイオン電池との比較から、実用電

池への可能性を有することを明らかにしている。

次いで、エピクロロヒドリンーエチレンオキシドをベースとし架橋成分であるアリルグリシジルエーテル（AGE）を追加した三元共重合体（[EH] : [EO] : [AGE] = 25 : 71 : 4（モル比））のP（EH-EO-AGE）は低温・低湿度（10℃, 15% RH）から高温・高湿度（40℃, 90%RH）まで比較的高く且つ安定した導電率を示すことを明らかにした。この材料は導電率を含めた多くの特性が電子コピー技術分野で好適な材料であることが示され、さらなる開発研究を経てこのものは現在、工業的に生産され、市場で販売されている。

最後に、統括において第1部、第2部、そして応用展開を扱った第3部で得られた成果の全体がまとめられている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、主鎖がオキシエチレン骨格から成る分岐型の高分子量ポリオキシエチレン共重合体およびエチレンオキシドーエピクロロヒドリン共重合体を合成して、共重合組成とイオン伝導性、熱的特性、高次構造および力学的特性との関連を解明したものであり、さらにこれらポリオキシエチレン系共重合体の実用的応用の可能性についても検討を行っている。本論文の具体的成果は以下のとおりである。

第1部第1章～第4章はジ又はトリ（オキシエチレン）側鎖を有する分岐型ポリ（オキシエチレン）系二元共重合体を用い、共重合組成とイオン伝導性、熱的特性、高次構造および力学的特性との関連を解明した。最適組成の共重合体を用いたリチウムイオン塩との固溶体は従来報告されている最高レベルの導電率を示すことを明らかにした。架橋サイトモノマーとしてアリルグリシジルエーテルを用いた三次元共重合体は、架橋条件の最適化された試料網目鎖濃度において、高いイオン伝導性と固体電解質材料として良好な力学的特性とを両立し得ることを明らかにしている。

第2部第1章～第2章は、広範囲な組成のエピクロロヒドリンーエチレンオキシド二元共重合体を合成して、共重合組成とイオン伝導特性、熱特性との関連および塩濃度がイオン伝導性、熱特性に及ぼす効果を明らかにした。伝導性は第1部で扱われた分岐型のものに比べて1オーダー低いが、機械的特性は優秀であった。

第3部第1章～第2章は、まず第1部の結果に基づき、ジ（オキシエチレン）側鎖を有する分岐型ポリ（オキシエチレン）系二元共重合体と可塑剤となるペンタエリスリトールテトラキス（2-メトキシエチルエーテル）を合成し、そのブレンドとリチウム塩との固溶体がコバルト酸リチウムを正極、金属リチウムを負極とするリチウム二次電池用の固体電解質材料として有用であることを明らかにした。次いで、第2部の結果に基づき、エピクロロヒドリンーエチレンオキシドーアリルグリシジルエーテル三元共重合体を合成して、常温、湿度50%RH下で用いられる電子写真システム用半導電性ゴムロール用材料として検討し、最適組成に設計した共重合体の架橋物は温度、湿度が変動する大気環境下で比較的安定した導電率を示し且つ当該技術分野の要求に適合する性能を発揮することを述べている。この材料については実用化に向けた開発を行い成功させている。

以上、本論文は、高分子イオン伝導体の研究と開発に関して、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成16年12月15日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。