高分子固体電解質

大野 弘幸／土田 英俊

Hiroyuki Ohno／Eishun Tsuchida, 早稲田大学理工学部

はじめに

有機材料で固体電解質を設計する試みが最近非常に増加してきており、特に高分子中のイオン伝導に高い関心が寄せられている。イオンの移動現象は神経や細胞間情報伝達などの生命現象から、界面電気化学に関係する幅広い領域にかかわる、重要な過程として知られている。溶液内では溶媒和されたイオンが自由度高く移動する。一方、溶存する高分子電解質では鎖上に密度高く固定されたイオン席が構造形成に関与し、水中でみられる特異挙動が多くの興味ある応用につながっている。しかしイオン伝導を考えた場合、高分子電解質はキャリアとなるイオンを数多く供出できるものの、乾燥固体状態でのイオン伝導は極めて遅く、いわば絶縁体である。本稿では高分子固体マトリックス中のイオン移動を容易にするような高分子構造の検討と、高分子イオン伝導体の現状について述べてみたい。

1. 高分子固体電解質研究の流れ

無機結晶のイオン伝導体については論じないで、ここでは高分子が関与するイオン伝導体についてのみ考察する。高分子イオン伝導体の研究展開の先駆けとなる

ったのは、ポリエチレンオキシド (PEO) とカリウムイソチオシアネート (KSCN) の結晶性錯合体にカリウムイオン伝導性 ($10^{-8} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) を見いだした Wright らの報告¹⁾ である。その後、多くの研究展開がなされているが、マトリックスに用いる高分子に注目して高分子固体電解質を分類すると i) 多孔性高分子マトリックスに低分子塩と極性高沸点溶媒を含浸させた系 ii) 高分子マトリックスに低分子塩とオリゴマーを分散させた系、および iii) 高分子構造によりイオンが擬溶媒和されたまま連鎖のセグメント運動に伴って伝導する系、に分類できる。このうち ii) と iii) は溶媒など、低分子を含まない完全固体型の高分子イオン伝導体であるが、本来の高分子固体電解質とよぶべきイオン伝導挙動は iii) にみられる。

i) の例は、ナフィオンやフレミオンなど多孔性マトリックスを提供できる系にエチレンカーボネートやプロピレンカーボネートなどの極性高沸点溶媒を含浸させたもので、微視的には溶液中のイオン伝導挙動として理解できる。巨視的には耐熱性、耐薬品性の固体電解質を与えるため、隔膜と電解質溶液の役割を兼ね備えた系として固体燃料電池などに利用できる。また、ポリフッ化ビニリデンにプロピレンカーボネートと過塩素酸リチウムを混合分散させた系のように、結晶性極性高分子を利用した系^{2)~5)} も含まれる。ii) の例は i) で添加した高沸点溶媒をオリゴマーに置換したも

Polymeric Solid Electrolytes

大野弘幸 早稲田大学理工学部応用化学科 (160 東京都新宿区大久保 3) 助手・工博 (写真右)

昭和 51 年早大理工学部応用化学科卒、56 年早大大学院博士課程修了。早大助手。58 年 4 月～60 年 3 月米国ケースウェスタンリザーブ大にてポスドク。専門は高分子が関与する分子集合。＜趣味＞新しい（珍しい）文具を探して歩くこと。Computer Program 作り。

土田英俊 同上、教授・工博 (写真左)

昭和 35 年早大大学院修了。早大助手、助教を経て、48 年より教授。専門は合成高分子化学。最近の研究は高分子錯体の生成と反応に集中しており、ポリイオンコンプレックス、高分子金属錯体などを対象にしてゐる。＜趣味＞旅行、古代文化史探求など。

のである。オリゴオキシエチレンが一般に用いられるが、これは低融点でクラウンエーテルのような溶媒和が可能で、しかもエーテル酸素の極性に基づくイオン解離促進が期待されるためである。IPN (Interpenetrating Polymer Network) ヘオリゴ PEO を含浸させた系⁸⁾ もこれに分類される。また高分子間相互作用を介して形成される網目状構造を伝導マトリックスにする試みもある⁷⁾。ポリメタクリル酸とオリゴオキシエチレンを混合すると、水素結合を介した高分子間コンプレックスが形成され、網目構造保持のみならず、イオン伝導経路として機能するマトリックスが得られ、過塩素酸リチウムを分散させるだけで $10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度のリチウムイオン伝導が観測されている⁷⁾。

iii) の例は高分子設計の効果が顕著に現われるものである。この系の初期研究ではポリエチレンオキシド (PEO) を異種高分子と混合したものが多かった^{8),9)} が、しだいに PEO を導入した構造の高分子を用いるようになった¹⁰⁾。PEO 構造の導入は高イオン伝導を可能とするが、これはさきに述べたオリゴオキシエチレンの作用と同様の理由による。PEO とある種の塩が結晶構造を形成することはすでに知られており、X 線回折結果から PEO が形成するヘリックス内部にイオンが固定されている構造が提出された¹¹⁾。この PEO ヘリックスがイオン伝導トンネルとして機能するモデルが提出された¹²⁾ が、実際は結晶状態での低いイオン伝導度¹³⁾ や、ヘリックス構造を形成しないオリゴマー系での高イオン伝導度の発現などを考慮すると、むしろランダムな部分をイオンが移動すると考えられる。

2. 伝導機構

イオンは電子伝導とは異なる伝導機構によって移動する。電子の質量は 0.51 MeV であり、これは静止質量 $9.1 \times 10^{-28} \text{g}$ に相当し、特に π 電子は共役結合軌道上で存在確率を容易に小さくできる。電子はこの共役した軌道を移動できるため、連続した π 電子軌道の設計が高電子伝導の発現に重要となる。一方、最も小さいイオンであるプロトン (陽子) でさえも 938.3 MeV の質量をもち、電子の質量の約 2,000 倍である。高分子マトリックスの誘電分散測定結果がイオン伝導挙動と対応する¹⁴⁾ ことや、イオン伝導挙動の温度依存性が直線とならずに WLF 型に従うこと^{14),15)} から、セグメント運動がイオン伝導の支配因子であることが明らかにされた。すなわち、無機塩結晶にみられる格子欠陥を伝導する場合と異なり、高分子固体電解質中のイオンは高分子鎖による擬溶媒和状態に保たれたまま、セグメント運動に従って移動すると考えら

図 1 高分子固体電解質でのイオン伝導

れる (図 1)。高分子マトリックスの運動性が大きく変化するガラス転移温度 (T_g) 前後でイオン伝導度の温度依存性には屈曲点が観測されるが、このことはガラス転移温度の低い高分子マトリックスが高イオン伝導発現に有効であることを示唆している。イオン解離エネルギーも高イオン伝導発現に重要な因子である。室温では同程度のイオン伝導度を示す系でも、高温では 2 けたも違う伝導度が観測される例もある。伝導度の温度依存性が曲線となるため伝導の活性化エネルギーは厳密には算出できないが、イオン解離エネルギーの寄与などを考慮すると、室温高イオン伝導体と高温でのそれとは異なる設計論が必要となる。

イオン伝導は無定形高分子を利用する限り、セグメント運動に影響されることは自明である。この事実には、オリゴエチレンオキシド系以上のイオン伝導度は発現されず、したがって伝導度の向上は期待されないことを意味する。すなわち、高分子固体電解質のイオン伝導度は常温で $10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度が上限であると予測できる。ここで無機結晶の高イオン伝導を参照してみると、連続した規則的なポテンシャル場がイオン伝導を可能としていることがわかる。これを有機固体電解質系に展開するとすれば、結晶性高分子が有力な候補として浮かび上がってくるのである。高分子結晶中にイオン移動に適切な空間を与える規則的な連続ポテンシャル場を形成することができれば、従来にない高イオン伝導体が展開できると期待され、結晶性ポリエチレンイミン系でのプロトン伝導に関する研究が開始

されている¹⁶⁾。

3. シングルイオン伝導性 高分子固体電解質

溶液に、ある電位勾配を印加するとき観測されるイオン伝導ではカチオンとアニオンが反対方向に移動する。高分子電解質では電解基が高分子連鎖に固定された構造を有しているため、移動するのは対イオンのみとなり、シングルイオン伝導体の出発物質として適当である。しかしながら固体状態の高分子電解質はガラス転移点が高く、イオン解離も起こらないため実用からはほど遠い伝導度しか示さない。そこでイオン伝導を容易にするためには次に示すいくつかの分子設計が必要となる。

最も容易な方法は高分子電解質アルカリ金属塩と PEO の均一ブレンドである。Shriver ら⁸⁾ や Bannister ら⁹⁾ はポリスルホン酸アルカリ金属塩や四級アンモニウム型高分子電解質塩をオリゴオキシエチレンや PEO と混合し、シングルイオン伝導系を設計した。高分子電解質の対イオンは拡散定数が大きいと相対的に移動しやすく、シングルイオン伝導を可能とするが、イオン伝導度は PEO 含量に著しく影響される。

PEO 単位と電解質塩を共重合する試みがある¹⁷⁾。オリゴオキシエチレンメタクリレート (MEO) とメタクリル酸リチウム (MALi) の共重合体 (I) では、キャリアイオンの供給源としてのアニオン席は静電的相互作用を介して対イオンを近傍に保持し、さらにはオリゴオキシエチレン側鎖 (低 T_g) が対イオンを取り囲み連続相を形成している。すでに室温で 10^{-7}S ・

図 2 直流下でのイオン伝導度の経時変化

cm^{-1} 程度のシングルイオン伝導が観測されている。伝導度の絶対値は大きくないが、直流印加時の挙動は極めて安定であり、両イオンが移動するバイイオン伝導体にもみられる伝導度低下は観測されない (図 2)。MEO の末端メトキシ基を酸化してカルボン酸とした重合体 (II) は、可とう性マトリックスを形成するメタクリル酸エステル部と、イオン伝導を効率良く発現させる伝導経路形成に関与するオリゴオキシエチレン部、およびキャリアイオン源としてのカルボキシル基塩をすべて有する高分子電解質である¹⁸⁾。リチウム塩系単独重合体の T_g は $+32^\circ\text{C}$ であり、イオン伝導度は $10^{-10}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 程度に留まる。MEO と共重合することにより T_g が低下し、イオン伝導度を $100\sim 1,000$ 倍向上できる (図 3)¹⁸⁾。

4. 高分子固体電解質の応用

従来の電池は電解質水溶液を用いる湿式型が多く、液漏れ、長期安定性、大重量が問題であった。これに代わって高分子固体電解質薄膜を電極で挟んだ構造の固体電池では、軽量化とエネルギー密度の向上が実現できる³⁾。薄膜化も可能であり、積層して大電圧を取り出すこともできる。Chiang らは PEO-NaI をポリアセチレン膜で挟んだ構造の全固体電池を試作している¹⁹⁾。すでに紹介したシングルイオン高分子固体電解質では、直流伝導度の経時安定性が極めて良好であるので、これを利用した電池も試作され、良好な充放電特性を示すことが明らかにされている。

高分子固体電解質がエレクトロクロミックディスプレイ (ECD) にも利用されはじめている。酸化還元に伴って着色消色挙動を示す ECD は液晶表示に比較し

図 3 P(MEO-CME₃Li) 共重合組成とイオン伝導度

て、価格、操作性、視野の広さなどに優れている。電解質溶液を利用した従来のECDは、液漏れ、安定性、応答性、使用温度などに問題があり、使用環境の制限が大きかった。これを固体化、薄膜化することで変形容易で成型性や安定性に富み、しかも応答速度も大きいECDができるようになってきている²⁰⁾。金属を蒸着した透明高分子フィルムを利用すれば全固体型高分子ECD²¹⁾が設計でき、電極と膜間の接着性を常に高く保つことができるため、連続振動や大ひずみ変形下での利用に効果的である。

センサーへの利用も検討されている。例えばプロトン伝導膜を用いた水素センサーがある²²⁾。これは燃料電池隔膜としても機能するため、今後の展開が期待される。一方、固体電解質を反応場としてながめた展開がある。高分子固体電解質膜にピロールを含浸させ、電解重合すると電極にポリピロール薄膜が生成する²³⁾。固体電解質マトリックスの特徴を利用すれば、固相系での新規重合反応が可能となり、例えば本来互いに混合しない組み合わせであっても、自由にドメイン構築が可能となる。

今後はこのような分野がますます展開されてゆき、イオン種を巧みに認識して非ノイマン型情報処理、さらにはエレクトロニクスに代わってイオニクス、プロトニクスへの発展に有効に寄与すると期待される。

引用文献

- 1) D.E. Reston, J.M. Parker, P.J. Wright: *Polymer*, **14**, 589 (1973)
- 2) M. Watanabe, M. Kanba, H. Matsuda, K. Tsunemi, K. Mizoguchi, E. Tsuchida, I. Shinohara: *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **2**, 741 (1981)

- 3) H. Ohno, H. Matsuda, K. Mizoguchi, E. Tsuchida: *Polym. Bull.*, **3**, 271 (1982)
- 4) E. Tsuchida, H. Ohno, K. Tsunemi: *Electrochim. Acta*, **28**, 591 (1983)
- 5) E. Tsunemi, H. Ohno, E. Tsuchida: *Electrochim. Acta*, **28**, 883 (1983)
- 6) *Chem. & Eng. News.*, Feb. 23, p. 25 (1987)
- 7) E. Tsuchida, H. Ohno, K. Tsunemi, N. Kobayashi: *Solid State Ionics*, **11**, 227 (1983)
- 8) L.C. Hardy, D.F. Shriver: *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3823 (1985)
- 9) D.J. Bannister, G.D. Davies, I.M. Ward, J.E. McIntyre: *Polymer*, **25**, 1291 (1984)
- 10) これに関する報告は多い、詳細は次の総説を参考にして載きたい。
a) 小林範久, 大野弘幸, 土田英俊: 高分子化工, **35**, 7 (1986); b) 渡辺正義, 諸方直哉: 金属表面技術, **37**, 214 (1986); c) 小野勝道: 高分子, **34**, 766 (1985)
- 11) Y. Iwamoto, Y. Saito, H. Ishihara, H. Tadokoro: *J. Polym. Sci., A-2*, **6**, 1509 (1968)
- 12) B.L. Papke, M.A. Ratner, D.F. Shriver: *J. Phys. Chem. Solid*, **42**, 493 (1981)
- 13) M.B. Armand, J.M. Chabagno, M.J. Duclot: *Fast Ion Transport in Solids*, North-Holland, (1979)
- 14) 渡辺正義, 鈴木昌子, 讃井浩平, 緒方直哉: 日化誌, **1986**, 428
- 15) 小林範久, 大野弘幸, 土田英俊: 日化誌, **1986**, 411
- 16) M. Watanabe, R. Ikezawa, K. Sanui, N. Ogata: *Macromolecules*, **20**, 968 (1987)
- 17) N. Kobayashi, M. Uchiyama, E. Tsuchida: *Solid State Ionics*, **17**, 307 (1985)
- 18) H. Ishizaka, N. Kobayashi, H. Ohno, E. Tsuchida: *Polym. Prep. Jpn.*, **36**, 741 (1987)
- 19) C.K. Chiang: *Polymer*, **22**, 1454 (1981)
- 20) 小林範久, 大野弘幸, 土田英俊, 広橋 亮: 高分子論文集, **44**, 317 (1987)
- 21) E. Tsuchida: *Polym. Prep. Jpn.*, **36**, 21 (1987)
- 22) *Chem. & Eng. News.*, Nov. 25, p.28 (1985)
- 23) M. Watanabe, K. Tadano, K. Sanui, N. Ogata: *Polym. Prep. Jpn.*, **36**, 745 (1987)