高分子固体電解質の展望

スーパーイオニクス材料への挑戦

緒方直哉 上智大学理工学部
Naoya OGATA

高分子固体電解質 (SPE) の問題点が次第に明らかにされるにつれてこれらの課題を克服するための新しい展開が期待されている。SPE は新しい電池材料としての期待を集めており、さらに高性能のスーパーイオニクス材料への要望が大きい。SPE の現状と今後の研究課題についてまとめた。

1. はじめに

電気化学的反応は一般に電解質を水や有機溶媒中に溶解した液体状電解質を介して行われている。自動車のバッテリーに主に用いられている鉛蓄電池が硫酸を水に溶解した水溶液を用いているのはその良い例である。ところがある種の高分子がいろいろな無機電解質を固体の中に溶解してイオンに解離させ、液体と同じように固体中をイオンが動くことができる現象が1974年頃にイギリスで見出された。その後、この現象を利用して薄型で容量の大きい全固体電池ができることが1979年にフランスで予測され、一挙に研究が世界的に広がった¹⁾。

固体中をイオンが泳動できる高分子を高分子固体電解質 (Solid Polymer Electrolytes, 略して SPE) あるいは、イオニクス高分子材料と呼んでいる。SPE となる高分子としては、まず無機塩が固体中に溶解して、イオンに解離し、このイオンが固体中を泳動できるような構造でなければならない。高分子固体中を泳動するイオンとしてはカチオンとアニオンの両方があるが、電池や表示材料に応用する場合には主にリチウムやプロトンのようなカチオンの泳動が要求される。そこで、一般的には SPE としてはカチオンと相互作用を持ちやすい、電子供与性高分子であってしかも非晶性構造であることが基本的に要求されている。これまでにさまざまな構造の SPE が提唱されてきたが、現在のところではポリ(エチレンオキシド) (PEO) を中心としたポリエーテルが性能的には最も良好である。

2. SPE の問題点

PEO 系 SPE はイオン伝導性としてはこれまでの高分

Developments of Solid Polymer Electrolytes
—Challenge to Super Ionic Materials

子の中では最もすぐれているが、次のようなさまざまな問題点を抱えている。

(1) 電導度が低い

PEO を基本構造に有するさまざまな PEO 系高分子が設計されたが、室温での電導度が $10^{-4} \sim 10^{-5}$ S/cm であり、液体系電解質に比べて2~3桁低い。

(2) 温度特性が悪い

電導度の温度依存性が大きく、低温になると極端に電導度が落ちる。

(3) 電解質濃度が上げられない

電導度を上げるために電解質濃度を上げると結晶化が起こり、逆に電導度が低下してしまう。

(4) 安定性が悪い

PEO 自体はかなり安定であるが、高温での電気化学的反応(酸化—還元)に対する耐久性では不安が残る。

これらの問題は高分子材料にとっては本質的な問題であり、その解決の糸口はなかなか見出せないのが現状である。しかし、液体を用いない全固体電池は軽量小型化という点では非常に魅力のある応用分野であり、電池への応用を中心にスーパーイオニクス高分子材料への期待が一層強まっている。

3. スーパーイオニクス高分子材料の設計

電解質の媒体が何であれ、イオン伝導度 σ は一般に

緒方直哉 上智大学理工学部化学科(102 東京都千代田区紀尾井町7-1)教授、理博
1954年東大理学部化学科卒、同年東洋レーヨン(現東レ)入社、1966年上智大理工学部助教授、1969年教授。現在、機能性高分子材料に関する研究に従事。
〈趣味〉スキー、ゴルフ、若い人と酒を飲むこと

(1) 式で示される。

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu \quad (1)$$

ここで e は電荷の大きさ, n はイオンのキャリア数, μ はイオンの移動度である。イオンを固定化した時に σ を大きくするためには n か μ を大きくすればよい。ところが n を大きくする, つまり塩濃度を上げると前述のように結晶化が起こるために, これまではもっぱら μ を大きくすることに努力が払われてきた。つまり, μ を大きくするために柔軟な構造でゴム状非晶性高分子としたり, あるいは可塑剤や溶媒を含浸させたりする方法である。実用上はこれらの方法でもある程度の解決にはなるが, 高分子だけから成る固体電解質ではない。

3-1. リチウムイオン伝導性 SPE

リチウムイオン伝導性高分子としてはリチウムイオンとゆるい相互作用をもち, しかも高分子鎖の分子運動が起こりやすいような, 低いガラス転移温度を有する非晶性高分子であることが必要である。これまでにさまざまなリチウムイオン伝導性 SPE が開発されてきたが, その主なものをまとめると次に示したような高分子が知られている。

これらの高分子中においてリチウムイオンは極性基と相互作用を持ちながら高分子鎖のセグメント運動つれて固体中を移動して行くと考えられている。リチウム塩濃

度を上げるとキャリア数が増えるために電導度は一旦大きくなるが, さらに塩が高濃度になると結晶化が起こり, 移動度が低下するために逆に電導度は低下するのが一般的である。結晶化を防ぐためには一般に高分子を架橋すればよい。実際, 最もリチウムイオンを良く伝導するポリ(エチレンオキシド) (PEO) では架橋構造とすることによってかなり高濃度の塩を溶解しても結晶化は起こりにくく, 比較的高いイオン伝導性を維持することができる。しかし, この場合でも 0℃ 以下の低温での結晶化と移動度の低下は避けられない。

そこで図 1 に示したように架橋構造を有して, しかも短い PEO 側鎖を有する側鎖—架橋型 PEO とすると図 2 に示したように特に低温領域において著しくイオン伝導度が改善されていることがわかる。

側鎖—架橋型 PEO, すなわち PMEG のイオン伝導特性の向上は SPE 中のイオン移動度の増加によるものであり, SPE の合成における分子設計の考え方が有効であったことを示している³⁾。

イオン移動度の向上をはかることによって高いイオン伝導性を達成することはこれまでの研究において主流であったが, 最近キャリア数の増加による新しい方法が提案されて注目されている⁴⁾。つまり, これまでの SPE は高分子中に塩を溶解した, いわゆる “Salt in Polymer”

(a) ポリエーテル

(b) ポリエステル

(c) ポリイミン

(d) ポリエーテル架橋体

(e) ポリエーテル誘導体

図1 高いイオン移動度を有する SPE の分子設計

型であり、このタイプでは塩濃度を上げた時の結晶化にともなうイオン移動度の低下が避けられない。そこで、塩の中に高分子を溶解した、“Polymer in Salt” 型 SPE が提案された。もちろん、通常の塩は固体であり、この中に高分子を溶解することは困難である。しかし、リチウム複合塩、たとえば LiClO_4 と LiOAc の混合物は液体となるので、この中にたとえば比較的分子量の低いポリ(プロピレンオキシド) (PPO) を溶解して固体化することができる。このような SPE では著しくキャリア数が増えるから、高いイオン伝導性を発現することができる。このような SPE のイオン伝導度は室温で $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ に達する。発想の転換という意味では面白い提案であると思う。

3-2. アルミニウムイオン伝導性 SPE

有機アミンの四級化塩と無水塩化アルミニウムとを混合すると室温で液体化して、この液体は熔融塩 (Molten Salt) と称されて室温で高いイオン伝導性を示すことが知られている。たとえば、四級化ブチルピリジニウムブロミド (PyBr) と、塩化アルミニウムとの熔融塩の 34°C におけるイオン伝導度は塩化アルミニウム濃度が $30 \sim 70 \text{ mol}\%$ の範囲でほぼ 10^{-2} S/cm の高い値を示す⁵⁾。

このような熔融塩の組成は一般に図3に示したようなイオン種から成り、塩化アルミニウムは陰イオンの形で移動すると考えられ、アルミニウムイオン伝導体となる。

そこで四級化ピリジン塩を高分子化すれば、キャリア数が著しく大きいために固体状態で高いイオン伝導度を示すことが期待される。つまり、高分子自体が塩種であり、キャリアとなるタイプの SPE であって、Polymer Salt 型 SPE といえる。実際には、四級化ポリ(4-ビニルピリジン) と塩化アルミニウムの熔融塩は硬い固体となってイオン伝導度は室温で $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ S/cm}$ と低くなる。これはイオン移動度が低いためと考えられる。

そこで、四級化ピリジン (Py)、四級化ポリ(4-ビニルピリジン) (PPy) および塩化アルミニウムの三者の混合

図2 架橋 PEO と PMEEGE のイオン伝導度の比較

熔融塩とすると PPy のモル%が15以下では均一な軟らかいゴム状 SPE となる。この SPE は室温ではゴム状固体であるが、温度を上げると次第に粘稠な液体となり、一種の高分子熔融塩といえる。

アルミニウムイオン伝導性 SPE のイオン伝導性は図4に示したように、 $\text{PPy/Py/AlCl}_3 = 10/30/60$ の組成では室温で $\sigma = 10^{-3} \text{ S/cm}$ を越え、また -40°C におい

図3 Py/AlCl_3 系熔融塩の組成

□ (PPy/Py/AlCl₃) = (10/30/60) ○ (PPy/Py/AlCl₃) = (10/50/40)
 △ (PPy/Py/AlCl₃) = (10/40/50) ● (PPy/Py/AlCl₃) = (10/60/30)

図4 高分子溶融塩のイオン伝導度

でも 10^{-5} S/cm 程度のイオン伝導度を維持しており、これまでの SPE にくらべて飛躍的に大きなイオン伝導性を示すことがわかる。

PPy/Py/AlCl₃ = 10/40~50/50~40 の組成体のイオン伝導度が低温領域で急激に低下しているのは、この組成領域において錯体の結晶化が起り、イオン移動度が急激に低下するためであることが確かめられた。

このようなアルミニウムイオン伝導性 SPE のイオン伝導度を従来型のリチウムイオン伝導性 SPE と比較するとほぼ 100 倍以上の高いイオン伝導性を示すことがわかる。このようにキャリア数を著しく増大させること

図5 S-PPBP と S-PEEK のプロトン伝導性

によって高いイオン伝導性を達成することは前述のリチウムイオン伝導性 SPE でも提案されており、今後の研究の一つの方向であると考えられる。

アルミニウムイオン伝導性の電池はすでに提案されており⁶⁾、このような SPE を用いたアルミニウム電池の試作も可能であると考えられる。

3-3. プロトン伝導性 SPE

固体高分子膜中をプロトンが速やかに伝導する SPE 膜は次世代型燃料電池、特に小型軽量で強力な電気容量を必要とする電気自動車用電源としての燃料電池の開発に欠かせない材料として注目されている。燃料電池用のプロトン伝導性 SPE 膜としては次のような性能が要求されている。

- (1) 高いプロトン伝導性, $\sigma > 10^{-1}$ S/cm
 - (2) 100°C 以上の温度での高い保水性
 - (3) 耐熱, 耐水性
 - (4) 長期にわたる安定性, 一般には 5 年以上の安定性
- これらの要求をある程度満足する材料としてパーフロロスルホン酸ポリマーである Nafion 膜があるが、さらにそれ以上の性能を有するプロトン伝導性 SPE 膜が要求されている。

プロトン伝導性と保水性を示すためには高分子中にスルホン酸基やリン酸基のような強酸性基を導入することが必要とされている。長期にわたる安定性を考えると、これまでに開発された耐熱性高分子にプロトン伝導性を付与することが考えられる。たとえば式 (2) あるいは (3) に示したような耐熱性高分子は優れた耐久性を有することが知られており、これらのポリマーを出発原料としてスルホン基の導入がはかられた⁷⁾

種々のスルホン化度の PBI のプロトン伝導性を図 5 に示したが、プロトン電導度はスルホン化度が高いほど

図6 種々のスルホン化度の PBI-PS のプロトン伝導性

大きく、また 100℃ 以上の温度では脱水によるプロトン伝導度の低下がみられる。しかしこの現象は Nafion 膜よりも小さく、保水性は大きい。一方、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) と PEEK 類似の側鎖型ポリ(*p*-フェニレン)をスルホン化した場合のプロトン伝導性を図 6 に示した。同じスルホン化度 65 mol% の場合でも主鎖型 PEEK に比べると側鎖型ポリ(*p*-フェニレン)のほうがはるかにプロトン伝導性が大きく、また保水性も良好である。ただし、芳香環に直結したスルホン酸基は水の存在下で高温で脱スルホン酸反応が起こり易いために、PBI の場合のようにアルキルスルホン酸基を導入するほうが安定性の点では有利と考えられる。

これらのプロトン伝導性 SPE は Nafion 膜よりも高い安定性を有すると期待され、燃料電池用隔膜としての開発が進められている。

4. ま と め

SPE が抱えている最大の問題点であるイオン伝導性の向上に対する分子設計上の考え方をまとめて示した。特に高分子溶融塩型 SPE はキャリア数の増大を目指す意味では従来の SPE の概念を破るものであり、今後はさらに新しいタイプの SPE が出現することが期待されている。

SPE は軽量で大容量の全固体電池への応用が可能であるために、世界的に研究開発が盛んに進められている。特に電気自動車の開発に当たっては電池が開発の鍵を握っており、1988 年のカリフォルニア州の排ガス規制の施行が目前に迫っている今、電池開発に向けた国家プロジェクトが日本ばかりでなく世界的に広がっている。

さらに電池以外のエレクトロニクス分野への SPE の応用が表示材料、電解コンデンサなどを対象に広がっており、今後ますます重要な材料として研究開発が進められるものと期待される。

文 献

- 緒方直哉編：導電性高分子，講談社サイエンティフィク (1990)
- 緒方直哉：繊維学会誌，**46**, No. 2, 52-57 (1990)
- 明石寛之，渡辺正義，讃井浩平，緒方直哉：第 40 回高分子討論会予稿集，p. 3766 (1991)
- C. A. Angell, C. Liu and E. Sanchez: *Nature*, **362**, No. 3, 137-139 (1993)
- 山田心一郎，明石寛之，渡辺正義，讃井浩平，緒方直哉：第 41 回高分子学会年次大会予稿集，p. 551 (1992)
- 小浦延幸：文部省科学研究費補助金，エネルギー特別研究，“化学エネルギーの研究”，昭和 61 年度研究成果報告書，p. 83 (1987)
- 小林 剛，陸川政弘，讃井浩平，緒方直哉，渡辺正義：*Polym. Prep., Japan*, **43**, No. 3, 736 (1994)