クローイングポリマー

強度のあるリチウム電池用高分子ゲル電解質の実現に向けて

ICHINO Toshihiro
市野 敏弘 日本電信電話(株) 入出力システム研究所

①生年 ②大学(院)の研究室名
と研究テーマ ③現在の専門分野

①1958 ②早稲田大学大学院理工学研究科/逢坂哲彌研究室/電極触媒材料の研究 ③高分子材料化学

近頃の携帯電子・通信機器の普及には驚くべきものがある。その中でエネルギーを供給する電池が脚光を浴びている。特にリチウム電池はエネルギー密度が高く魅力的で、これを固体化するための高分子電解質の研究が10年以上前から進められている。そして、フィルム電池や装置の隙間に実装できる異形電池が実現できると期待されている。筆者も5年前から高分子電解質膜の研究に取り組んでいる。代表的な高分子電解質としてポリエチレンオキシド/リチウム塩錯体のような高分子錯体型電解質があげられるが、研究開始当時では伝導度不足が大きな課題となっていた。伝導度は最も重要な物性で、当初これを解決するためのアイディアは筆者にはなく、このタイプの高分子電解質で後追いするのはあきらめた(現在では地道な研究によりかなり改善されている^{1),2)})。もう一つのタイプは、リチウム塩電解液を高分子で保持した半固体の高分子ゲル型電解質である。このタイプでは電解液がイオン伝導を担っており、電解液の含量を増やせば伝導度を向上することができる。筆者らはこの材料系をベースに新材料の探求を行うこととした。

高分子ゲル型の問題点は、電解液含量が多くなると可塑化が進み強度が低下することである。しかし、強度を維持する支持相とイオン伝導路とを分離することによりこの問題は解決できると考えた。そして、伝導相は高極性高分子/電解液の高分子ゲルとし、強度支持相は低極性高分子で構成することとした。この構造では、強度支持相と(極性が高い)電解液の相互親和性が低いため電解液が強度支持相に浸潤することが抑制され、強度支持相の可塑化を抑えたまま伝導相中の電解液含量を増やすことができる。つまり、強度を維持しながら伝導度の向上が図れるわけである。

しかし、電極間のイオンのやりとりをする媒体である電解質膜では、当然イオン伝導路は膜厚方向に連続でなければならない。また、強度支持相についても、面および膜厚方向に連続になっている必要がある。つまり、伝導相が支持相中でカラム状になった構造か、伝導相と支持相が相互に絡まり合った「海-海」連続構造を構築する必要がある。正攻法としては、「ポリマーアロイ技術」を駆使してこのような構造を形成することが考えられる。

Mechanically Stable Polymer Gel Electrolyte for Lithium Battery Application

しかし、悲しいかなこの分野は素人で、まずポリマーアロイの本を読みあさったが当然付け焼き刃で、戦術の立てようがない。また、ポリマーアロイの奥は深く、勉強するにつれて「高極性高分子/低極性高分子のマイクロ相分離構造」を思い通りに構成するのが至難の業であることがわかる。元来短気で、何とか楽にことを運ぼうとする性格(研究者には向かない?;しかし、我が親友によると「怠慢は発明の母」という)から、別のアプローチはないかと思案したがそんなに簡単にアイディアがでてくわけがない。そんなとき、ある合成研究者の講演を聞く機会があった。「水系エマルジョン重合でどんな高分子でも合成できる?」という内容であったが、興味を引いたのはラテックスフィルムのTEM写真である。ラテックス粒子形状が見事に維持されていた。これならサブミクロンの積木と一緒に、簡単に高極性/低極性高分子のマイクロモザイクをつくることができる。実際にNBR/SBRラテックス混合液からフィルムを成膜し、電解液を高極性高分子相に選択的に含浸することにより、見事にゴム状の高分子電解質ができた(当然そんな簡単にできた訳ではない)。TEMで見ると「海-海」相分離構造ができていて、伝導度も目標の1 mS/cm 台に達した³⁾。

もちろんこれですべてめでたし、めでたしという訳ではない。特性向上(特に強度)は継続して取り組んでおり、近頃では強度は初期の数倍にもなった。また、試験電池を組んでみるとさまざまな問題がでてくる。組成や作製法を繰返し工夫して、少しずつ前に進んでいる感がある。これらの過程で、高分子どうしあるいは高分子/電解液の相溶性が重要なパラメーターであることを再認識した。また、マイクロ相分離構造と物性の相関関係も当然おさえなければならない。現在では、学位の指導をしていただいた秋山三郎先生(東京農工大)に啓発され、再びポリマーアロイの基本を勉強している次第である。材料科学の面から少しでも貢献できればと考えている。

文 献

- 1) 梶井宏和, 池田裕子, 麴谷信三: 第44回高分子学会予稿集, 368 (1995)
- 2) 西本 淳, 古屋紀之, 渡辺正義: 第44回高分子討論会予稿集, 1415 (1995)
- 3) T. Ichino, Y. Takeshita, and S. Nishi: *Polymer Networks & Blends*, 5, 211 (1995)