

ポリカルボシランを用いたリチウムイオンバッテリー用の 新規ゲル電解質の開発

Development of Polycarbosilane-Derived Novel Gel Electrolytes for Lithium Ion Batteries

松本 幸三*¹
Kozo Matsumoto

遠藤 剛*²
Takeshi Endo

勝田 耕平*³
Kouhei Katsuda

李 祐軫*⁴
Hojin Lee

山田 欣司*⁵
Kinji Yamada

Novel carbosilane-based gel polymer electrolytes (GPEs) were synthesized by ring-opening copolymerization of a silacyclobutane monomer having a 5-membered cyclic carbonate structure (SBMC) with a hexamethylene-1, 6-bis (1-methylsilacyclobutane) (HMBS) in a common electrolyte solution of lithium ion batteries. SBMC was prepared by epoxidation of 1-(4-butenyl)-1-methylsilacyclobutane followed by insertion of CO₂ into the epoxide. HMBS was prepared by treatment of hexamethylene-1, 6-bis (magnesium bromide) with 1-chloro-1-methylsilacyclobutane. Polymerization of these monomers were conducted with a catalytic amount of platinum divinyltetramethyldisiloxane complex at room temperature in a 1 M LiPF₆ solution of ethylene carbonate (EC)/diethyl carbonate (DEC) (3/7v/v). The obtained GPE showed high ionic conductivity (4.3×10^{-3} S/cm at 25 °C) with high electrochemical stability. A battery cell (cathode: LiCoO₂/anode: carbon) with the GPE directly polymerized in the cell was fabricated, and its battery performance was examined. The battery showed discharge capacity of 128.2 mAh/g at 1.0 C rate, which was almost same value as that (132.7 mAh/g) of a battery cell fabricated with a normal electrolyte solution.

1 緒言

昨今リチウムイオンバッテリーの薄型多層化, 信頼性ならびに安全性の向上のために, 通常のカボナート系電解液を高分子でゲル化させるいわゆる“ゲルポリマー電解質”(GPE)の利用がますます重要になってきている^{1)~4)}. この目的で使用される高分子としては, 化学的ならびに電気化学的に高い安定性を持ちかつ, 電解液に対して適度な親和性とゲルの次元安定性を発現するネットワーク構造を有することが必要である. 現在実用化されているポリマー

としては, ポリ(ビニリデンフルオライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)などのフッ素系ポリマーがよく知られている^{5)~8)}. このポリマーは, ポリビニリデンフルオライド部分の結晶化により物理的に3次元ネットワーク構造を形成することでゲルを形成するといわれているが, このような場合はポリマーの電解液に対する親和性が低く, 電解液の保持能力が不十分で, 電解液の漏れ出しが問題となる. また, 結晶部の融点以上の高温(90°C以上)ではゾル-ゲル転移によりゲル状態を維持することができないなどの欠点を有することから, 他の高性能なゲルシステムの開発が不可欠である.

主鎖骨格がケイ素-炭素結合で形成されるポリカルボシランは, ケイ素-酸素結合で構成されるポリシロキサンと同様に極めて柔軟な主鎖骨格を持つポリマーであり, さらにポ

*1 近畿大学産業理工学部 (近畿大学分子工学研究所兼任)

*2 近畿大学分子工学研究所

*3 2003年度入社, JSR株式会社機能化学品事業部・第一部

*4 2008年度中途入社, JSR株式会社特別研究室・四日市

*5 1979年度入社, JSR株式会社特別研究室・四日市

リシロキサンを超える高い熱安定性、化学的、電気的安定性を持つことが知られている^{9),10)}。ポリカルボシランは一般的には無極性で、電解液ならびに電解質とは全く溶解しないことから、これまで電解質材料としてはあまり重要視されてこなかった。これに対して著者らは、カーボナート系電解液に類似のカーボナート構造をポリマー中に導入することで、ポリカルボシラン本来の柔軟な性質を維持したまま電解液と適度な親和性を持たせることが可能となり、ポリカルボシランをゲル電解質構築のための新しい基幹材料として利用できるのではないかと考えた。

本研究では、図1に示す5員環状カーボナート構造を持つシラシクロブタン(SBMC)と、2官能性のシラシクロブタン(HMBS)をモノマーとして用いて、カーボナート系電解液のゲル化を行い、GPEを調製した。さらに、得られたゲル電解質の電気化学的諸性質とリチウムイオンバッテリーとしての特性評価を行った。

2 結果と考察

2.1 モノマー合成

現在リチウムイオンバッテリーに使用されている最も一般

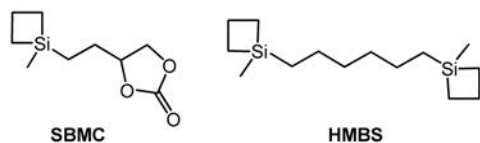
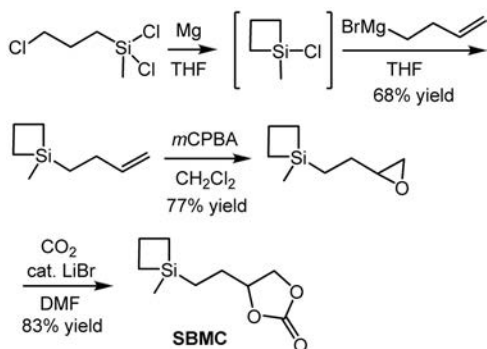
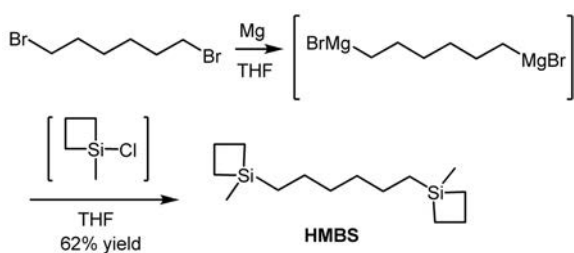


Figure 1 Chemical structures of carbosilane monomers



Scheme 1 Synthesis of SBMC



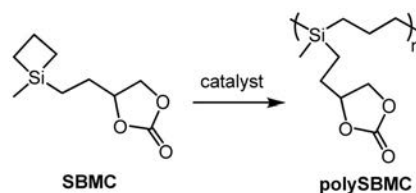
Scheme 2 Synthesis of HMBS

的な電解液は、リチウム塩LiPF₆をエチレンカーボナート(EC)とジエチルカーボナート(DEC)の混合溶媒に溶解させたものである。そこで、エチレンカーボナートの化学構造である5員環状カーボナート構造をカルボシラン中に導入することで、電解液に対して親和性を持つ高分子が得られると考えた。カルボシランを合成するための基本的なモノマー骨格としては、4員環状含ケイ素化合物であるシラシクロブタンを用いることとした。シラシクロブタンは、遷移金属性触媒を用いて容易に重合し、熱的、化学的に安定なポリ(シラトリメチレン)(ポリシラシクロブタン)を与え、かつケイ素上に様々な官能基が導入可能であることがよく知られているためである。このような背景から本研究の鍵モノマーとして、図1に示す5員環状カーボナート構造を持つシラシクロブタン(SBMC)を設計した。スキーム1にSBMCの合成経路を示す。まず、シランカップリング剤として知られる3-クロロプロピルジクロロメチルシランを出発原料として、これをマグネシウムで開環して1-クロロ-1-メチルシラシクロブタンを調製し、ここに3-ブテニルマグネシウムブロミドを反応させることで、1-(3-ブテニル)-1-メチルシラシクロブタンを合成した¹¹⁾。この化合物の炭素-炭素二重結合をエポキシ化後、二酸化炭素を付加させることで^{12),13)}、目的とするSBMCが高収率で得られた。

ポリカルボシランを化学架橋によりネットワーク化するための2官能性モノマーとして、一分子内に二つのシラシクロブタン環を持つモノマーHMBSも合成した¹⁴⁾。スキーム2にHMBSの合成スキームを示す。1,6-ジブromoヘキサンとマグネシウムから調製した2官能性グリニヤール反応剤ヘキサメチレン-1,6-ビス(マグネシウムブロミド)に、スキーム1と同様の反応で合成した1-クロロ-1-メチルシラシクロブタンを作用させることで目的とするHMBSが比較的高収率で得られた。

2.2 SBMCの単独重合とpoly(SBMC)の性質

SBMCのバルク中での単独重合について、シラシクロブタンの重合に活性があることがわかっている4種類の遷移金属触媒^{15)~19)}を用いて検討を行った(スキーム3)。結果を表1に示す。これらの触媒は全てシラシクロブタンの開環反応に対して活性を示したが、パラジウム炭素を触媒として



Scheme 3 Homopolymerization of SBMC

Table 1 Bulk Homopolymerization Results of SBMC

Run	Cat. ^a	[Cat.] ₀ /[SBMC] ₀	Temp. (°C)	Time (h)	Conv. ^b (%)	Yield ^c (%)	M _n ^d	M _w ^d	M _w /M _n ^d
1	1	1/500	80	2	100	59	6000	11800	1.96
2	2	1/400	60	16	90	64	3700	6600	1.78
3	2	1/400	80	2	100	93	17300	22600	1.30
4	3	1/200	80	2	100	52	6500	9400	1.45
5	4	1/340	100	24	89	—	480	570	1.19

^a 1:H₂PtCl₆·6H₂O, 2:Pt[CH₂=CH-Si(CH₃)₂O], 3:RhCl(PPh₃)₃, 4:Pt-C

^b Determined by ¹H NMR measurements of the crude reaction mixture

^c Isolated by precipitation in methanol

^d Determined by GPC relative to polystyrene standards

用いた場合には低分子量のオリゴマーしか得られなかった。白金ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を用いた場合に最も効率よく重合反応が進行した。Run3に示すように80℃、2時間の条件で重合反応は完結し、メタノールによる沈殿精製を行うことによって、数平均分子量17,300、重量平均分子量22,600のpoly(SBMC)が単離収率93%で得られた。次に、白金触媒によるSBMCの重合を1M LiPF₆のEC/DEC(3/7v/v)の溶液で行い、生成物をメタノールで沈殿精製して回収したところ、数平均分子量17,800、重量平均分子量24,800のpoly(SBMC)が得られた。このことから、SBMCはリチウムイオンバッテリー用の電解液中で直接重合することが可能であることが示唆された。

得られたpoly(SBMC)は、THF、アセトン、アセトニトリル、DMF、DMSO、EC/DEC(3/7v/v)等の極性溶媒に可溶で、ヘキサン、トルエン、クロロホルムのような無極性溶媒やメタノールのような極めて極性の高い溶媒は不溶であった。このポリマーに関して、示差走査熱量分析(DSC)および熱重量分析(TGA)を行った結果、ガラス転移温度-13℃、5%重量減少温度383℃で、柔軟で熱安定性に優れた材料であることがわかった。一方、リチウムイオンバッテリー用の電解液はLiPF₆を含むことから微量のフッ化水素が存在し、ポリマーによっては電解液中で分解反応が起こることが懸念される。そこで、表1のRun3で得られたpoly(SBMC)を1M LiPF₆のEC/DEC(3/7v/v)溶液中80℃で24時間加熱した後、メタノールに沈殿させ回収されたポリマーの分子量変化を調べたところ、分子量に全く変化は見られなかった。このことから、poly(SBMC)は、電解液中で化学的に十分に安定であることが確認できた。

さらに、poly(SBMC)の電気化学的安定性を測定した。図2に電解液中でのpoly(SBMC)の電位窓測定結果(LSV曲線)を示す。比較のために電解液のみのLSV曲線もあわせて示す。poly(SBMC)においては、酸化側で4.5

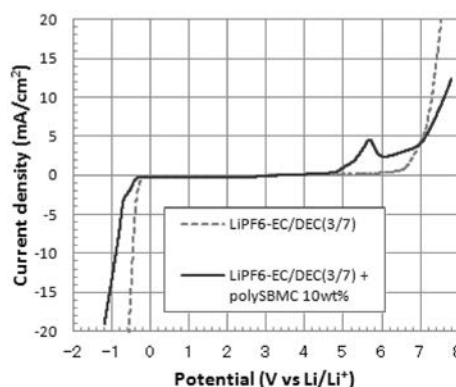
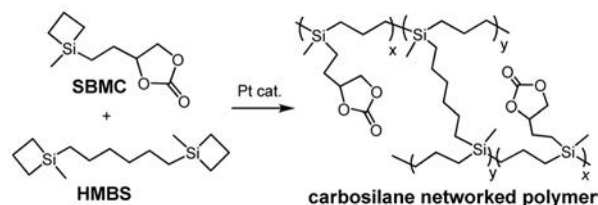


Figure 2 Linear sweep voltammograms of polySBMC in 1 M LiPF₆-EC/DEC(3/7) and 1 M LiPF₆-EC/DEC(3/7)



Scheme 4 Synthesis of carbosilane networked polymer

V以上に小さな酸化ピーク、還元側で0V以下から大きな還元ピークが観測されるが、リチウムイオンバッテリー用の電解質として必要とされる0~4.5Vの間でこのポリマーに酸化・還元反応は起こらず、電気化学的に安定であることが確認された。

2.3 SBMCとHMBSの共重合によるネットワークポリマーの合成

モールド中にSBMC、少量のHMBS、白金触媒の混合液を注液してネットワークポリマーの合成を行った。典型的な生成物の様子を図3に示す。SBMCとHMBSの共重合によりフレキシブルなネットワークポリマーフィルムが得られた。スキーム4に、共重合によるネットワークポリマー生成を

化学反応式で表す。SBMCとHMBSの混合比を変えて得られた各フィルムを1M LiPF₆のEC/DEC(3/7)電解液で十分に膨潤させた場合の膨潤度と、膨潤フィルムのイオン伝導度を表2に示す。2官能性モノマーHMBSの添加量を少なくするに従って、膨潤度は大きくなり、イオン伝導度が増大する傾向が見られた。しかしながら、[SBMC]/[HMBS]=50/1のフィルムを膨潤させた場合でもイオン伝導度は、 1.0×10^{-3} S/cmに留まり、リチウムイオンバッテリー用のゲル電解質のイオン伝導度として満足のいく値にはならなかった。このことから、あらかじめネットワーク化したポリマーを電解液で膨潤させる方法は、今回のゲル電解質の調製法として不適切であることがわかった。

2.4 SBMCとHMBSの電解液中での共重合によるゲル電解質の合成

電解液中で単官能性モノマーと2官能性を共重合して直接ゲルポリマー電解質を調製することができれば、製造プロセスの簡素化に加え、高膨潤度のゲル調製が可能かつ電極活物質とゲルとの密着性も高まることからバッテリー



Figure 3 Photograph of the networked polymer film (SBMC/HMBS=10/1)

Table 2 Swelling the Networked Polymer Films with Electrolyte Solution^a

Run	$\frac{[\text{SBMC}]_0}{[\text{HMBS}]_0}$ ^b	Swelling degree $\frac{W_{\text{swollen}}}{W_{\text{dry}}}$ ^c	Ionic conductivity (S/cm)
1	9/1	2.2	1.5×10^{-5}
2	20/1	3.2	3.8×10^{-4}
3	50/1	4.9	1.0×10^{-3}

^a 1 M LiPF₆-EC/DEC(3/7) was used for the electrolyte solution

^b initial concentration ratio of SBMC and HMBS used for the film preparation

^c W_{swollen} : weight of the film swollen with the electrolyte solution
 W_{dry} : weigh of the dry film

性能の向上にもつながり有益である。そこで、1M LiPF₆のEC/DEC溶液中でのSBMCとHMBSの共重合によるGPEの合成を検討した。電解液中に10wt%のSBMC/HMBS(10/1)と白金触媒(シラシクロブチル基に対して1/100当量)を加えたところ、室温15分で系全体のゲル化が見られた。図4に30分経過後の混合物の様子を示す。

このようにして調整されたGPEのイオン伝導度の測定を行った。イオン伝導度の温度依存性を図5に示す。比較の



Figure 4 Photograph of the GPE obtained by Pt-catalyzed polymerization of SBMC/HMBS in a electrolyte solution ($[\text{SBMC}]/[\text{HMBS}]=10/1$, total monomer concentration:10wt%, electrolyte solution:1 M LiPF₆-EC/DEC(3/7))

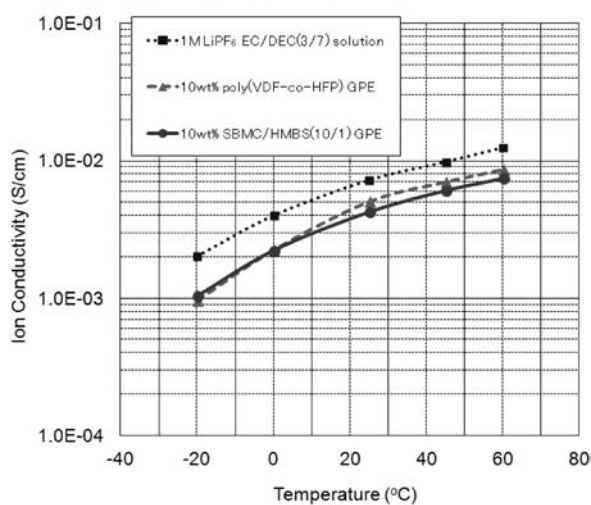


Figure 5 Temperature dependence of ionic conductivity for a 1 M LiPF₆-EC/DEC(3/7) solution, 10wt% SBMC/HMBS(10/1) GPE, and 10wt% poly(VDF-HFP) GPE

ために、電解液単独、および10wt%のポリ(ビニリデンフルオライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)を用いてゲル化した現行の標準的なGPEのイオン伝導度もあわせて示している。カルボシラン系のGPEのイオン伝導度は、電解液単独の場合と比較すると、確かに低くはなっているものの、フッ素系のゲル電解質とはほぼ同等で、比較的高い値を示すことがわかった。

2.5 リチウムイオンバッテリーの特性評価

セパレーターを介してLiCoO₂の正極とカーボンの負極を備えたりチウムイオンバッテリーの単セルの電極間に10wt%のSBMC/HMBS(10/1)と白金触媒を溶解した1M LiPF₆のEC/DEC(3/7)電解液を注液してセル中でGPEを調製し、バッテリーの充放電を行った。図6に0.1Cレートでの初期充放電曲線を示す。カルボシラン系ゲル電解質バッテリーは、通常の電解液バッテリーと同様の充放電曲線を示した。このゲル電解質バッテリーの種々のレートにおける放電容量を表3に示す。比較のために電解液を用いた通常のバッテリーの放電容量もあわせて示した。表3の結果から、カルボシラン系GPEが通常の電解液を使用したバッテリーとはほぼ同等の性能を示すことがわかった。ちなみに、このゲル電解質バッテリーは、0.5Cレートでのサイクル特性評価の結果、30回の充放電サイクルの後も電解液と同等の放電容量を維持し、良好なサイクル特性を示すことが確認されている。

3 結論

リチウムイオンバッテリー用のゲルポリマー電解質を得るために、5員環状カーボナート構造を持つ新規な単官能性シラシクロブタンモノマー(SBMC)と、架橋剤となり得る2官能性シラシクロブタン(HMBS)の設計合成を行った。SBMCは白金系触媒を用いて容易に重合しカーボナート系電解液と親和性を示す柔軟で熱的、化学的、電気化学的に安定なポリカルボシランを与えることがわかった。また、SBMCとHMBSを共重合することによりネットワークポリマーの合成が可能であることがわかった。SBMCとHMBSを電解液中で直接共重合することによりカルボシラン系のゲルポリマー電解質(GPE)を調製することが可能で、得られたゲル電解質は比較的高いイオン伝導性を示すことがわかった。さらに、SBMCとHMBSをセル中で直接重合して作製したりチウムイオンバッテリーは、通常の電解液を使用したリチウムイオンバッテリーと同等の優れた充放電特性を示すことが明らかとなった。

以上、本研究の結果から、3次元的に化学架橋された

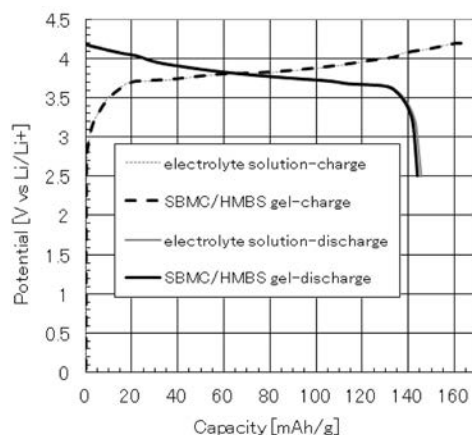


Figure 6 Charge/discharge capacities of lithium ion battery fabricated with normal electrolyte solution [1 m LiPF₆-EC/DEC(3/7)] and polycarbosilane GPE at 0.1 C

Table 3 Discharge Capacity at Various Discharge rate

Discharge rate	Discharge capacity (mAh/g)	
	Carbosilane GPE	LiPF ₆ -EC/DEC(3/7)liquid
0.1C	143.7	145.4
0.2C	142.7	143.5
0.5C	137.5	138.3
1C	128.2	132.7

ポリカルボシランはゲル電解質を構築するための新しい基幹材料として有用であると期待できる。

発表誌

K. Matsumoto, T. Endo, K. Katsuda, H. Lee, and K. Yamada, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **50**(24), 5161–5169 (2012).

引用文献

- 1) J. W. Fergus: *J. Power Sources*, **195**, 4554 (2010).
- 2) J. B. Goodenough, Y. Kim: *Chem. Mater.*, **22**, 587 (2010).
- 3) B. Scrosati, J. Garche: *J. Power Sources*, **195**, 2419 (2010).
- 4) J. Y. Song, Y. Y. Wang, C. C. Wan: *J. Power Sources*, **77**, 183 (1999).
- 5) J. -M. Tarascon, A. S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, P. C. Warren: *Solid State Ionics*, **86–88**, 49 (1996).
- 6) A. D. Pasquier, P. C. Warren, D. Culver, A. S.

-
- Gozdz, G. G. Amatuucci, J. -M. Tarascon: *Solid State Ionics*, **135**, 249 (2000).
- 7) T. Yamamoto, T. Hara, K. Segawa, K. Honda, H. Akashi: *J. Power Sources*, **174**, 1036 (2007).
- 8) B. Scrosati, J. Garche: *J. Power Sources*, **195**, 2419 (2010).
- 9) K. Matsumoto: "Polycarbosilanes", H. F. Mark ed." *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*," third edition, John Wiley & Sons, New York (2003), vol. 7, pp. 426–438,
- 10) L. V. Interrante, Q. Shen: "Polycarbosilanes", R. G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski, eds. "Silicon-Containing Polymers," Kluwer Academic Publisher, Netherlands (2000) chapter 10, pp. 247–321.
- 11) K. Matsumoto, H. Matsuoka: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **43**, 3778 (2005).
- 12) N. Kihara, N. Hara, T. Endo: *J. Org. Chem.*, **58**, 6198 (1993).
- 13) T. Iwasaki, N. Kihara, T. Endo: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 713 (2000).
- 14) C. X. Liao, M. W. Chen, L. Sun, W. P. Weber: *J. Inorg. Organometal. Polym.*, **3**, 231 (1993).
- 15) D. R. Weyenberg, L. E. Nelson: *J. Org. Chem.*, **30**, 2618 (1965).
- 16) K. Korumo, S. Toyokawa, Y. Kawakami: *Polymer Bull.*, **40**, 715 (1998).
- 17) K. Korumo, Y. Kawakami: *Polymer Bull.*, **42**, 669 (1999).
- 18) H. Yamashita, M. Tanaka, K. Honda: *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 8873 (1995).
- 19) C. S. Cundy, C. Eaborn, M. F. Lappert: *J. Organomet. Chem.*, **44**, 291 (1972).