

Title	Synthesis of a Noble Block-graft Copolymer and its Application to Solid Polymer Electrolyte
Author(s)	平原, 和弘
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/45984">https://hdl.handle.net/11094/45984</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	平 原 和 弘
博士の専攻分野の名称	博 士 (理学)
学位記番号	第 19006 号
学位授与年月日	平成 16 年 9 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	Synthesis of a Noble Block-graft Copolymer and its Application to Solid Polymer Electrolyte (新規ブロックグラフト共重合体の精密合成と固体高分子電解質への応用)
論文審査委員	(主査) 教授 足立桂一郎  (副査) 教授 青島 貞人 教授 則末 尚志 教授 佐藤 尚弘 助教授 (福井大学工学部) 瀬 和則

### 論 文 内 容 の 要 旨

アルカリ金属塩などの無機塩類を溶存させた高分子固体中で、解離したイオンを泳動することのできる高分子固体電解質 (SPE) は、軽量で柔軟な薄膜に成形することが容易なイオン伝導体となるために、二次電池、センサー、表示素子などの電気化学デバイス用新素材として注目を集めているが、高いイオン伝導性を有し、かつ薄膜化できる SPE が開発されていないため、未だ実用化されるまでには到っていない。

本研究の目的は、より実用的な SPE を構築するために、高いイオン伝導性を有しながら優れた機械的強度を発現できる新しいポリマーを開発し、それを SPE に応用展開することにある。

本研究では、ポリエチレンオキシド (PEO) をグラフト鎖とし、ポリスチレン (PSt) を両端に有する 3 元ブロック共重合体を幹分子とする新規ブロックグラフト共重合体 (TGE) を逐次的アニオン重合法により合成し、得られた TGE のキャラクターゼーション、モルロジー、力学的特性などを詳細に検討した。その結果 TGE は、分子設計どおりのポリマー構造と極めて均質なポリマー組成を有することが分かった。また TGE は、形態学的にはブロック共重合体と同じように組成比に応じて海島構造、シリンダー構造あるいはラメラ構造を形成するが、PEO 組成比が 60% 程度でもグラフト成分がマトリックスになるという特徴を見出した。さらに、相構造は組成比に依存し、グラフト鎖の数や鎖長にあまり依存しないこと、グラフト成分のガラス転移温度が低くても、TGE は非常に優れた力学的性質を発現することも明らかにした。

TGE にリチウム塩類をブレンドして作製した SPE は、組成が明確な構造を維持しており、弾性率は室温から 380 K 付近に至るまで  $10^7$  Pa 以上の値を示した。TGE に液状 PEO とリチウム塩をブレンドして得た SPE は、相構造中に液状 PEO を安定に保持することができ、室温付近で  $10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup>、353 K では  $10^{-3}$  S cm<sup>-1</sup> 以上の高いイオン伝導性を示した。また、TGE を SPE として用い、負極と正極にそれぞれ金属リチウムと酸化マンガン系リチウム化合物を使用して作製したリチウムポリマーバッテリーでは、可逆的な酸化還元反応に対しても安定で、3 V 級電池用の SPE として極めて有用であることが判明した。

以上のように、本研究では TGE の物性を解明するとともに、TGE が高性能 SPE のベースポリマーとして、非常に優れた素材であることを明らかにした。

## 論文審査の結果の要旨

ポリエチレンオキシドはリチウム塩を多量に溶解させる能力を持つ固体高分子電解質の一つであり、融点以上では高いイオン伝導性を示すが、室温では結晶化のため固体高分子電解質にはならない。一般に、ブロック共重合体や、グラフト共重合体は、ナノスケールのマイクロ相分離構造を持ち、両成分の物性を合わせ持つ。本研究では、高い伝導度を持つ新規固体高分子電解質の合成を目的として、ポリスチレンと低分子量のポリエチレンオキシドからなるブロックグラフト共重合体を合成しその物性を研究した。合成は、アニオン重合法により2段階で行なわれた。第1段階では、分子量分布の狭いスチレン-tert ブトキシスチレン-スチレンのトリブロック共重合体を合成し、tert ブトキシ基を水酸基に変換した。第2段階では水酸基をカリウム化し、これを開始剤としてエチレンオキシドを重合しグラフト鎖を成長させ、新規ブロックグラフト共重合体の合成に成功した。系統的に組成、分子量を変えると、グラフト組成によって、ラメラ、シリンダー、球などのマイクロ相分離構造を形成し、非晶質ポリエチレンオキシドがイオン輸送を担い、高いイオン伝導性と力学的強度を合わせ持つことが明らかになった。また、分子の形態とマイクロ相構造の関係や、力学強度と相構造の関係についても詳細な研究を行なった。さらにこの共重合体を固体電解質とし、金属リチウム（負極）と  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ （正極）を用いて電池を構成すると高性能の固体電池が得られた。このように、応用面においてもこの共重合体がすぐれた電気的特性を持つことがわかった。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。