



国立大学法人

東京農工大学

Tokyo University of Agriculture and Technology

# CO<sub>2</sub>でつくるポリマーしなやか電池

大学院工学研究院

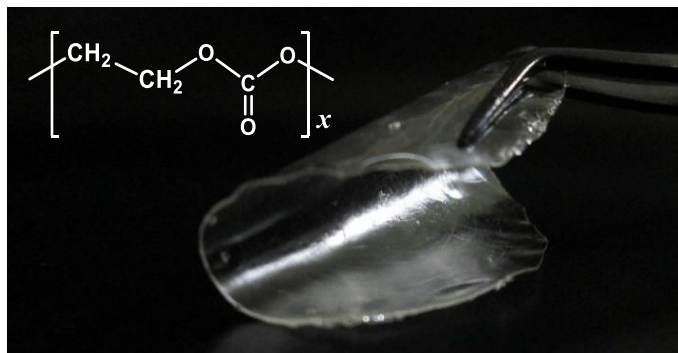
応用化学部門

教授 富永 洋一

2023年 9月 7日

# CO<sub>2</sub>から作られるポリマーとは？

## CO<sub>2</sub>/エポキシド共重合体 (ポリアルキレンカーボネート)



重量の50%がCO<sub>2</sub>由来

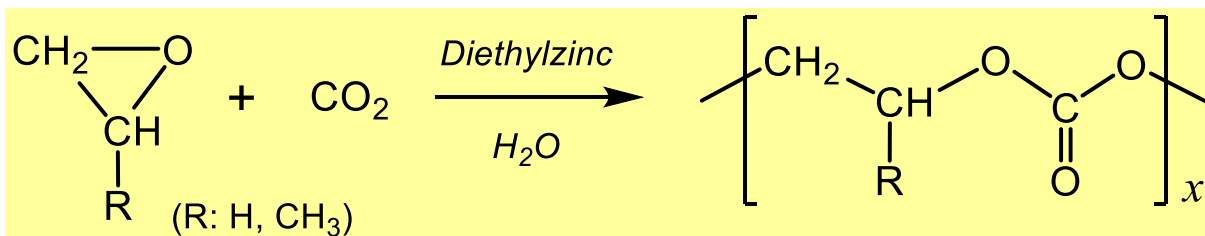


## CCU

Carbon Capture & Utalization

## CO<sub>2</sub>回収・有効利用技術

- 産業ガス(溶接など)としての利用
- 飲料・食品分野、冷却材など
- 化学品(メタノールなど)への変換
- コンクリートの強度向上
- 藻類の成長促進, etc.



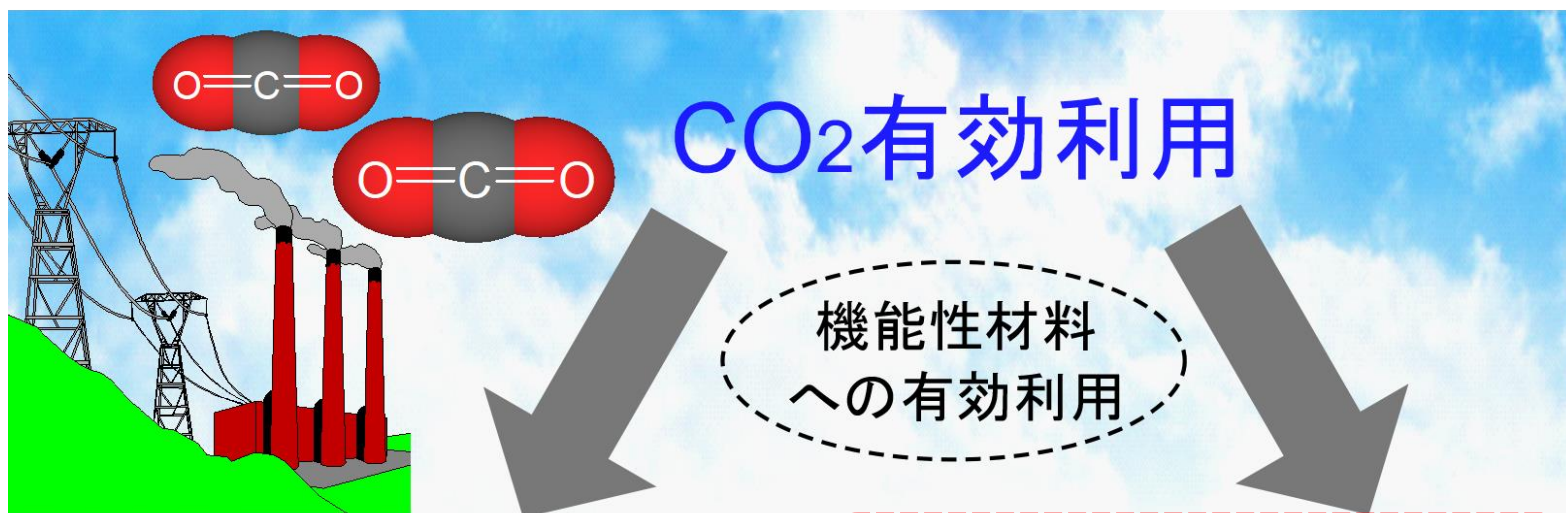
Inoue, Koinuma, Tsuruta (Univ. Tokyo)

*J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* (1969), *Makromol. Chem.* (1969).

SDGs  
にも貢献



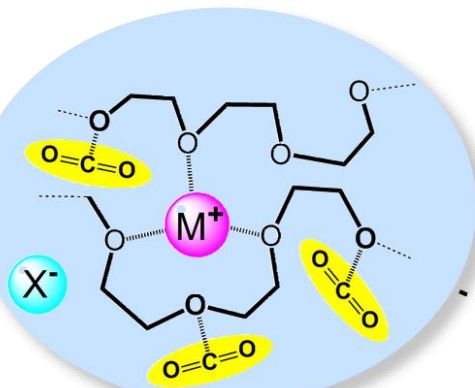
# CCUを利用した機能材料への展開



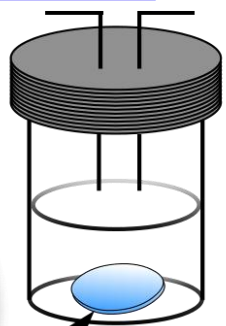
本研究では  
この技術に  
着目

## 溶媒(反応場)としての利用

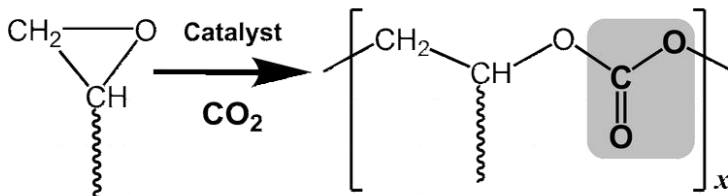
電解質中の相互作用の様子



超臨界CO<sub>2</sub>  
処理



## 原料(モノマー)としての利用



LiTFSI  
電解質膜

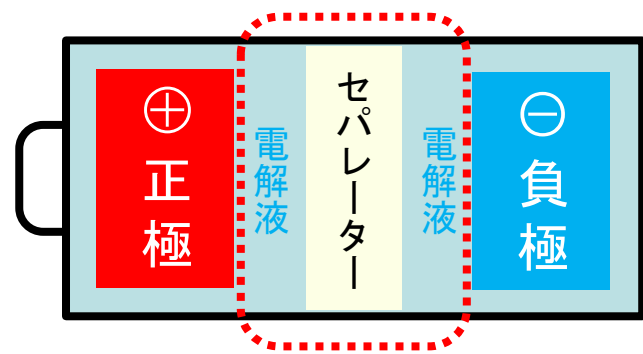


電池材料  
(**固体電解質**)  
への展開

# 蓄電池研究・開発の現状と課題

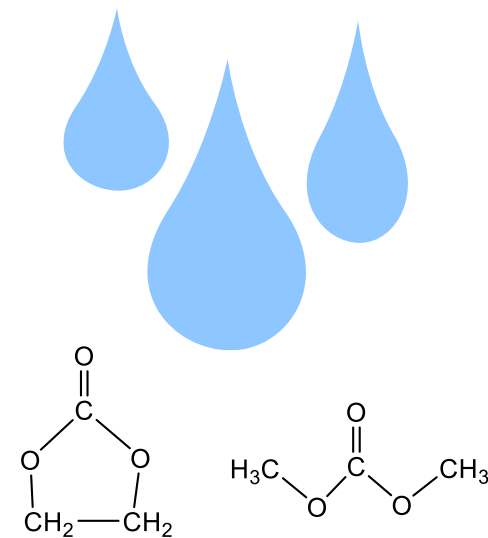
リチウムイオン電池(LIB)に代表される蓄電池、現代～将来に必要不可欠  
→ スマートフォンなどの電子機器、電気自動車、医療機器など多岐にわたる

## 【現状のLIB ~電解液タイプ~】



電解質(電解液)に着目

可燃性の有機溶媒  
(EC, DMCなど)  
からなる電解液を使用



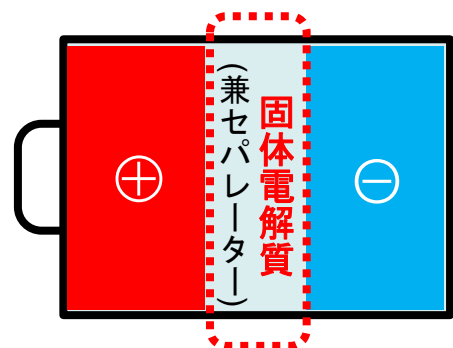
## 問題点：

- 液漏れや引火・発火の危険性があり、**安全性**に懸念
- 今後の蓄電池の発展に伴う電位向上(> 4 V)による**耐酸化性**に難

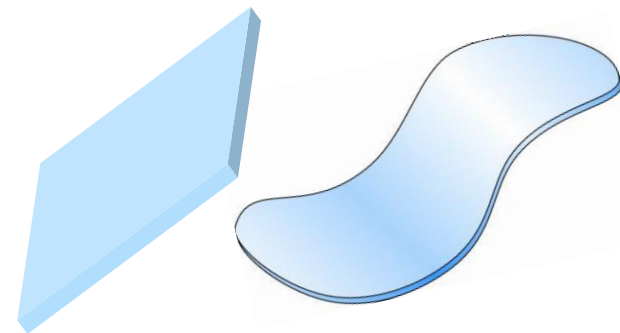
# 本研究の位置づけと開発目標

【次世代LIB ~固体電解質タイプ~】

無機型 & ポリマー型

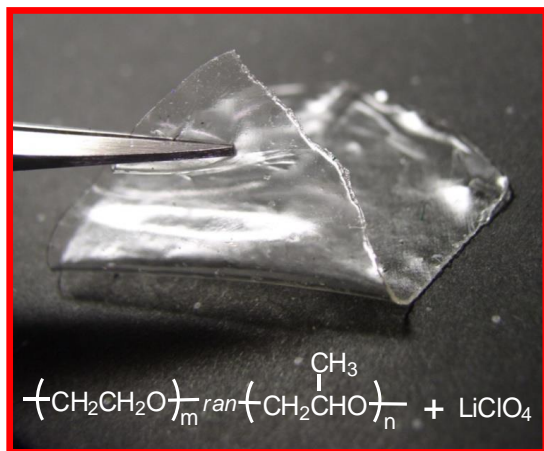


安全性に優れ、4V以上の耐酸化性を可能にする  
「全固体」型に注目



セパレーターを兼ねる固体型

本研究シーズでは、



無機固体電解質よりも  
軽量で柔軟、成型加工性に優れる  
固体高分子電解質  
(SPE)



本研究の最終目標

→ **しなやかLi電池**の開発



# SPEの研究背景 (PEO型)

## SPE研究の始まり (1973~)

### Letters

#### Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide)

We wish to report the preparation of crystalline complexes of sodium and potassium salts with poly(ethylene oxide). The preparation of complexes of poly(ethylene oxide) with mercuric chloride has previously been reported<sup>1</sup> and their structures have been determined<sup>2, 3</sup>. The effect of certain alkali metal salts on the dilute solution viscosity of poly(ethylene oxide) has been studied by Lundberg *et al.*<sup>4</sup>. The latter workers also observed that the dissolution of potassium iodide in poly(ethylene oxide) disrupts the crystallinity of the polymer producing an elastomeric material at room temperature. Recently, Valenti *et al.*<sup>5</sup> have studied the depression of the melting point of nylon-6 by lithium salts.

When solvent is evaporated from a methanolic solution of sodium iodide and poly(ethylene oxide) in the proportions of 1 mol of sodium iodide to 4 mol of ethylene oxide repeating unit, a highly crystalline material is formed. As the material crystallizes the growth of spherulites may be observed in the usual manner through the polarizing microscope. The spherulites melt at a temperature of about 200°C (as compared to ~65°C for the pure polymer) and the X-ray and infrared spectra of the complex differ markedly from those of pure poly(ethylene oxide). Sodium and potassium thiocyanate similarly form highly crystalline complexes having high melting points (~170°C) from solutions having the same molar proportions (1 to 4) of salt to repeating unit. This stoichiometry was observed<sup>1, 2</sup> for the mercuric chloride complexes. However, a stoichiometry of 1 mol of salt to 1 mol of repeating unit is also observed<sup>3</sup> for the latter case has not been found for the alkali metal ion complexes. Alkali metal salt added in excess of 20 mol % of solids is recrystallized as the pure salt, the characteristic peaks of the salt appearing on X-ray spectra of the complex.

Potassium and sodium chlorides and bromides and potassium fluoride do not appear to form solid complexes although these salts take the polymer into solution in methanol at room temperature as observed by Lundberg *et al.*<sup>4</sup>. The chlorides and bromides are recrystallized from solution in well defined dendritic forms and the potassium fluoride in a finely divided form. Rubidium and caesium salts and lithium iodide and bromide similarly interact with the polymer in solution. Only with lithium iodide was spherulitic crystalline material observed and its nature is yet to be ascertained. The size of the cation may be a critical factor in the formation of complexes with poly(ethylene oxide).

The complexes can be drawn into highly oriented fibres and preliminary structural investigations show that the fibre repeats are reduced with respect to that of the pure polymer as found for the mercuric chloride

complexes. For example, for the KCNS complex  $c=8.1 \text{ \AA}$  as compared with the literature value<sup>1</sup> 19.25 Å for the pure polymer. The work of Iwamoto *et al.*<sup>2, 3</sup> and the extensive studies<sup>6-8</sup> of alkali metal ion-cyclic ether complexes, indicate that the ether oxygen atoms interact directly with the cations and not with the anions as suggested by Lundberg *et al.* in their solution study<sup>4</sup>. Similarities in the infra-red spectra of the poly(ethylene oxide) complexes and the cyclic ether complexes<sup>8</sup> suggest that the cations may be similarly disposed towards the oxygen atoms.

The electrical conductivity of the potassium thiocyanate complex is very sensitive to temperature and increases markedly as the degree of crystallinity is reduced. Work is continuing on the structure and properties of these complexes and their solutions.

D. E. Fenton

Department of Chemistry,  
University of Sheffield,  
Sheffield S10 2TN, UK

and J. M. Parker and P. V. Wright

Department of Glass Technology,  
University of Sheffield,  
Sheffield S10 2TZ, UK

(Received 21 August 1973)

#### References

- 1 Blumberg, A. A., Pollack, S. S. and Hoeve, C. A. *J. Polym. Sci. (A)* 1964, 2, 2499
- 2 Iwamoto, R., Saito, Y., Ishihara, H. and Tadokoro, H. *J. Polym. Sci. (A-2)* 1968, 6, 1509
- 3 Yokoyama, M., Ishihara, H., Iwamoto, R. and Tadokoro, H. *Macromolecules* 1969, 2, 184
- 4 Lundberg, R. F., Bailey, F. E. and Callard, R. W. *J. Polym. Sci. (A-1)* 1966, 4, 1563
- 5 Valenti, B., Bianchi, E., Greppi, G., Jaldi, A. and Ciferri, A. *J. Phys. Chem.* 1973, 77, 389
- 6 Pederson, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 7017
- 7 Fenton, D. E., Mezer, M., Poonia, N. S. and Truter, M. R. *JCS Chem. Commun.* 1972, p 66 and references therein
- 8 Dale, J. and Kristiansen, P. O. *Acta Chem. Scand.* 1972, 26, 1471

#### Pressure dependence of $\beta$ and $\gamma$ dispersion for polyethylene by n.m.r.

Polyethylene has three dispersion regions over the temperature range from  $-150^\circ\text{C}$  to the melting temperature and they are called  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  dispersion in the order of descending temperature. Pressure dependences of these dispersions have been studied by some investigators<sup>1, 2</sup>. Wada *et al.*<sup>3</sup> measured the pressure dependence of the ultrasonic longitudinal wave velocity and found breaks in the curve. Kijima *et al.*<sup>2</sup> measured the pressure

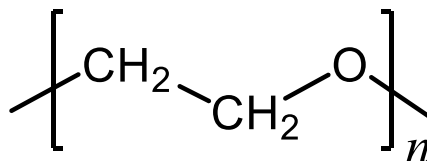
Wright *et al.*, *Polymer*, 14, 589 (1973).

## PEO-Li塩複合体の電池応用の可能性 (1979)

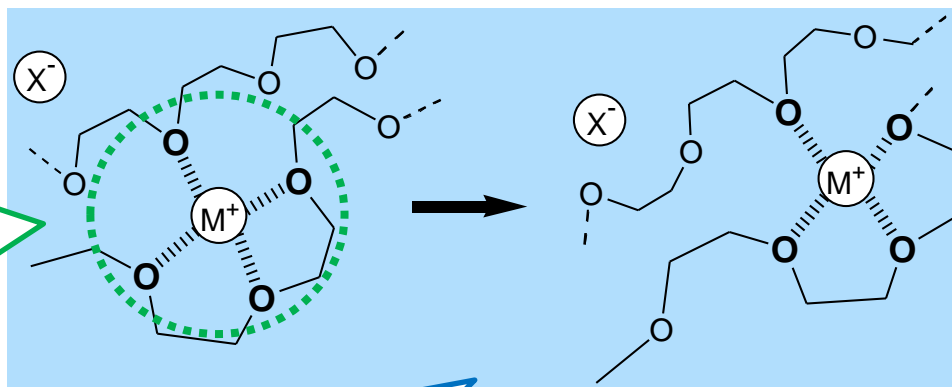
M. Armand

Proceedings of the International Conference on Fast Ion Transport in Solids, Electrodes, and Electrolytes

(Fast Ion Transport in Solids: Electrodes, and Electrolytes)



ポリエチレンオキシド (PEO)

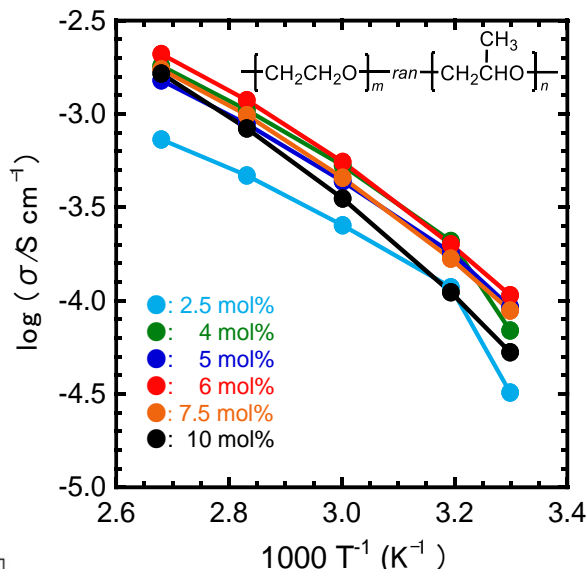
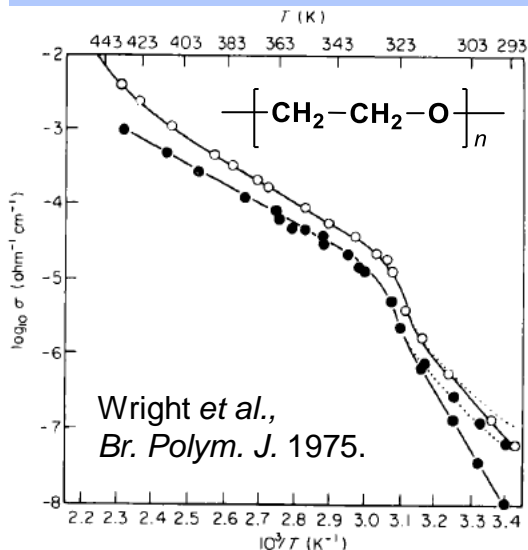


イオン-双極子  
相互作用  
による溶媒和

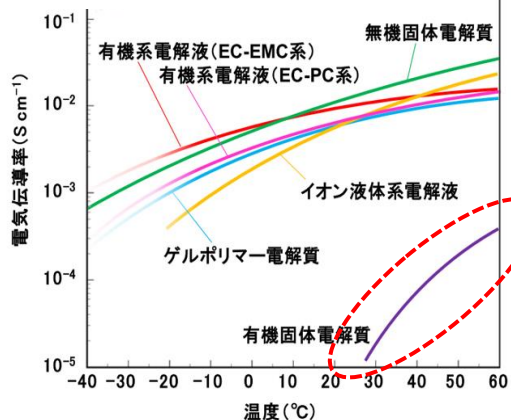
PEO鎖のセグメント運動を  
介した共同的イオン輸送

# SPEの従来技術における問題点

## ① イオン伝導度の限界



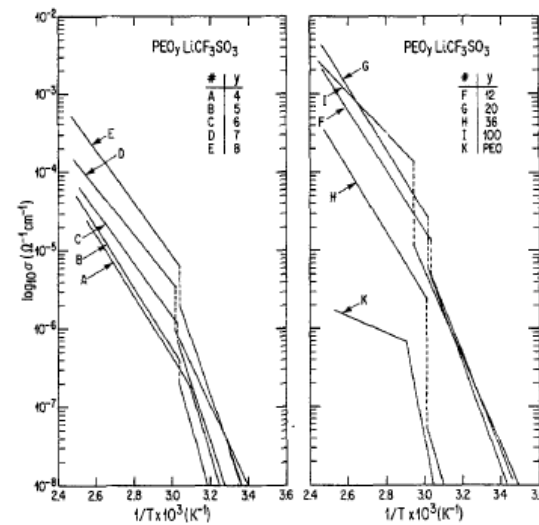
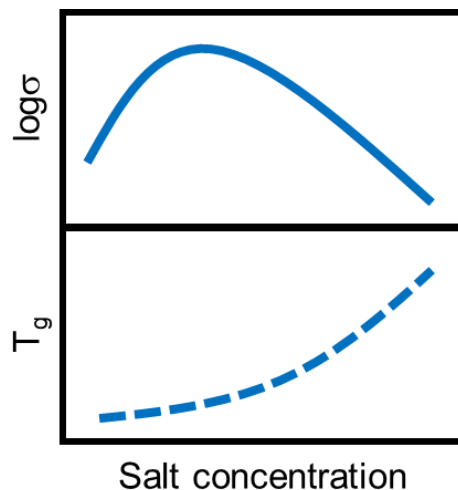
二次電池技術開発ロードマップ (NEDO)



室温で $10^{-4}$  S/cm程度

↓  
実用化には、さらに**一桁向上必要**

## ② イオン伝導度の塩濃度依存性



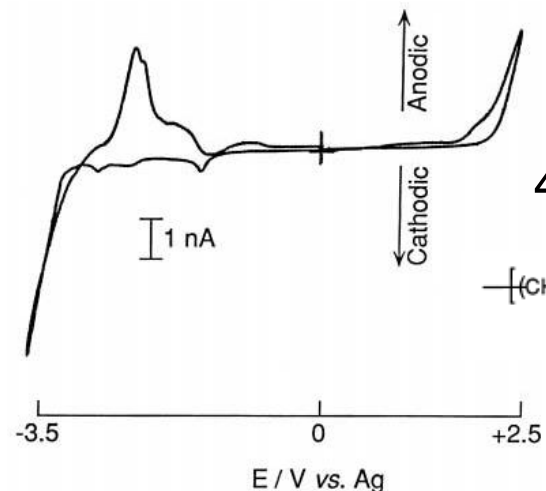
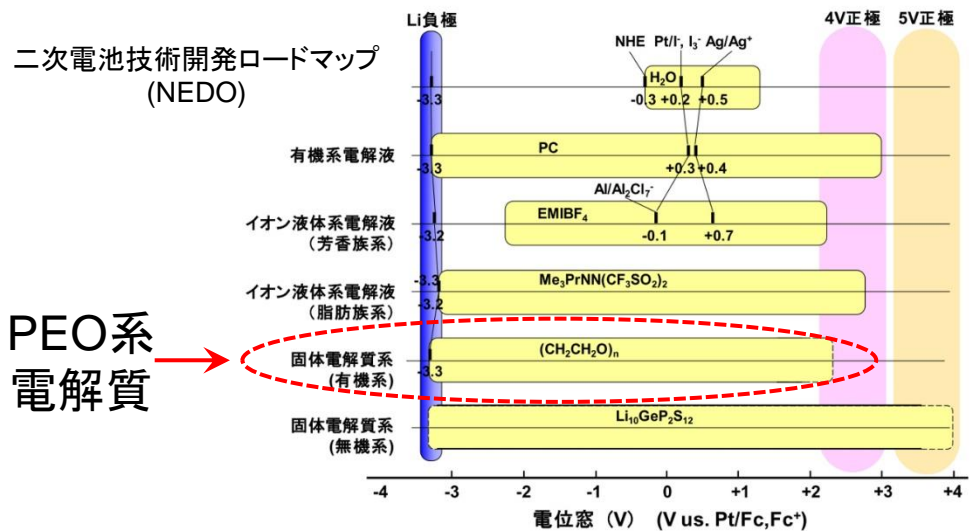
Robitaille et al.,  
J. Electrochem. Soc. 1986.

塩濃度増加に伴う、

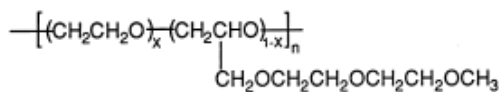
**ガラス転移温度( $T_g$ )の上昇**が  
イオン伝導度低下を引き起こす要因

# SPEの従来技術における問題点

## ③ 低酸化耐性 (狭い電位窓)

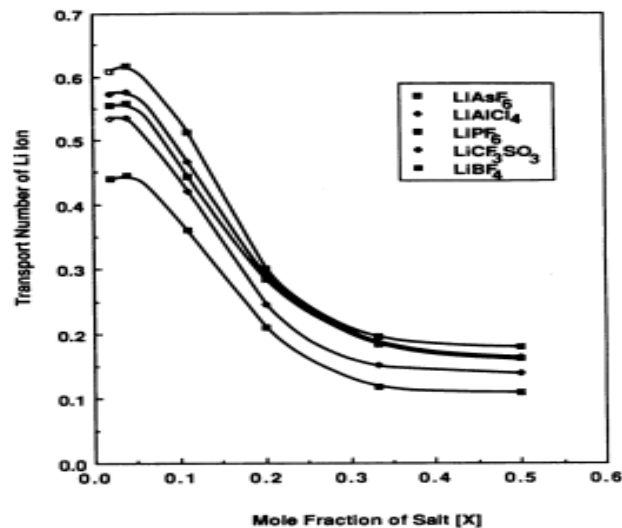
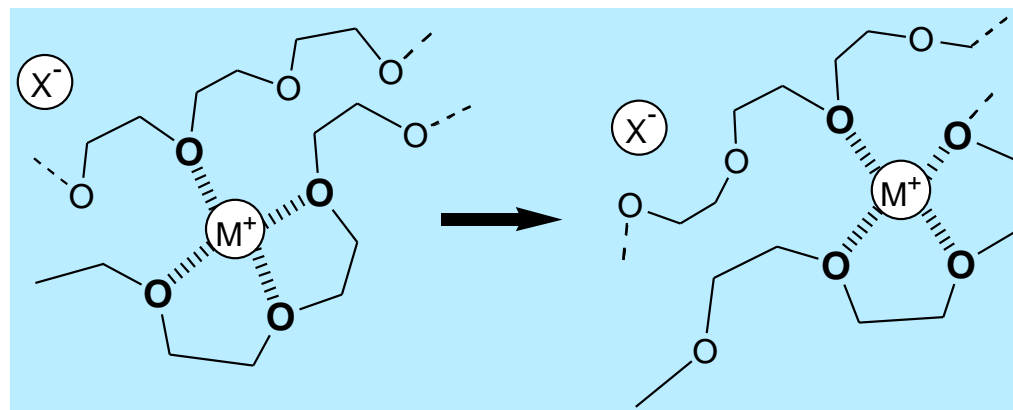


4V級正極では**分解**



Watanabe *et al.*,  
*Electrochim. Acta* 1998.

## ④ 低Liイオン輸率 (Li<sup>+</sup>とX<sup>-</sup>の寄与割合)



ポリエーテル系では  
おおむね**0.1~0.4**  
にとどまる

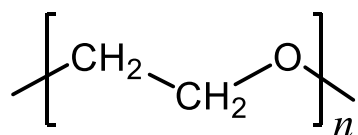
Munshi *et al.*, *Polym. J.* 1988.



# 本技術シーズの特徴・新材料について

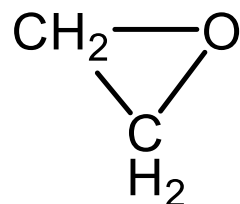
## 新しいポリマー素材を用いた新規SPEの開発

電解液の  
カーボネート  
構造に着目



ポリエチレンオキシド  
(PEO)

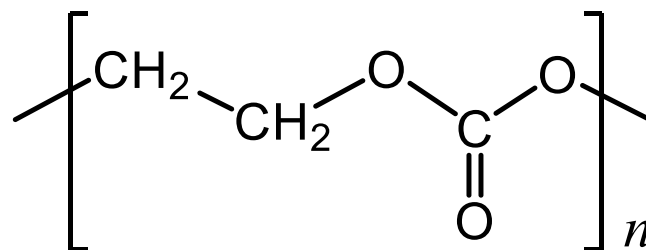
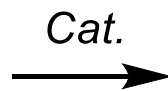
石油由来からCO<sub>2</sub>由来ポリマーへ



エポキシド (EO)

+

CO<sub>2</sub>



ポリエチレンカーボネート  
(PEC)

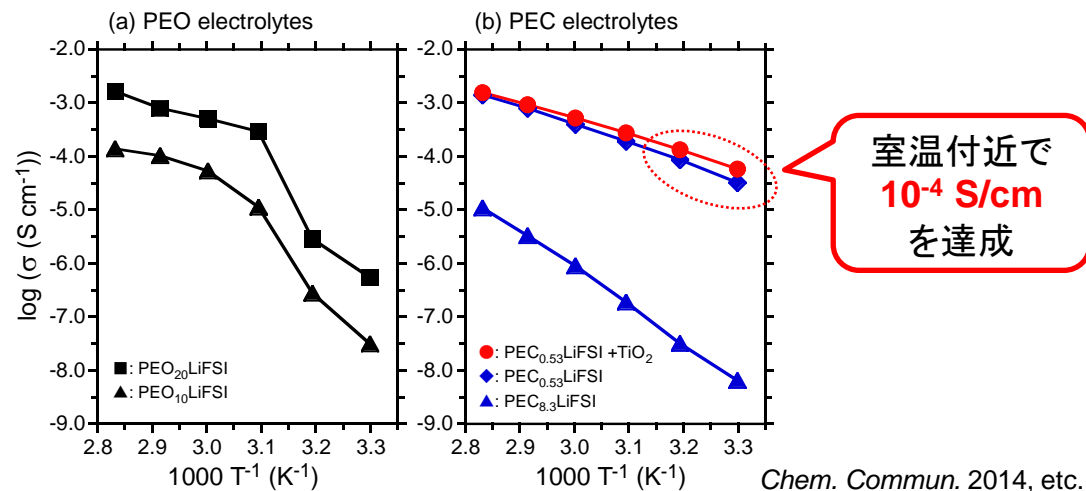
Polymer 2010, 特許6213908など



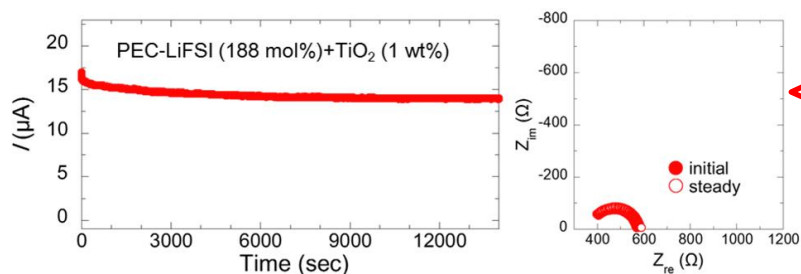
- CO<sub>2</sub>を最大50%吸収するカーボンニュートラル型ポリマー
- 生分解性、ガスバリア性、生体適合性、**Liイオン伝導性**などの特徴
- 様々なエポキシモノマーの利用による新規材料開発の可能性

# 本技術シーズの特徴・優位性

## ① 優れたLiイオン伝導性

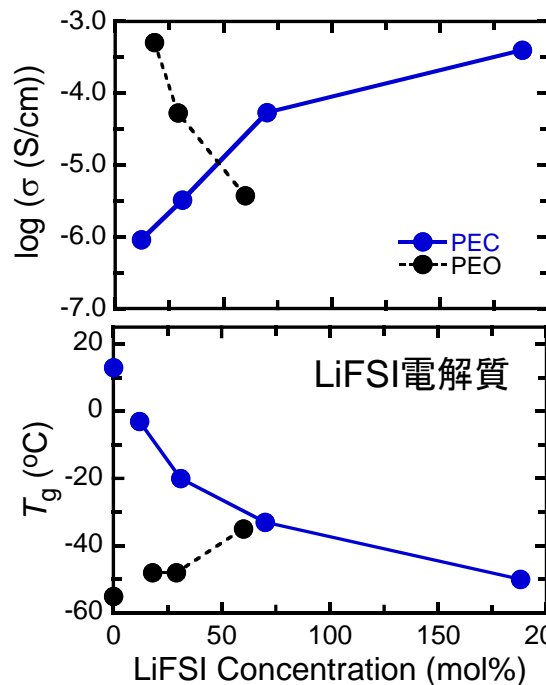


室温付近で  
 $10^{-4}$  S/cm  
を達成

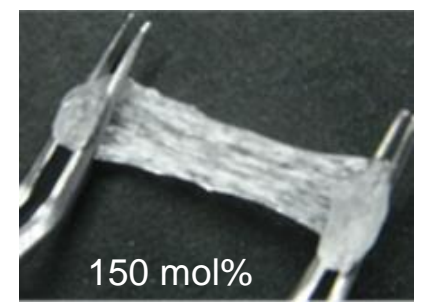
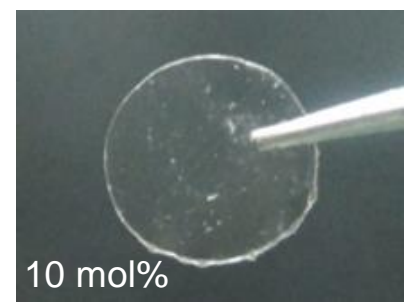
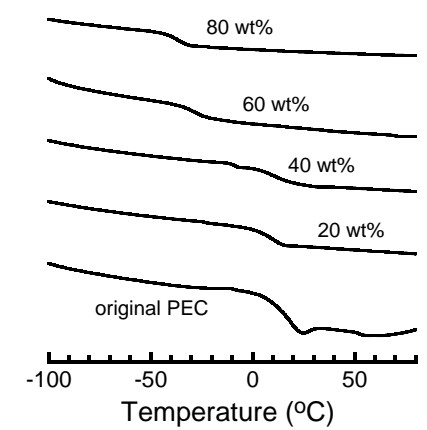


0.8を超える  
極めて  
高いLi<sup>+</sup>輸率

## ② 特異的な塩濃度依存性



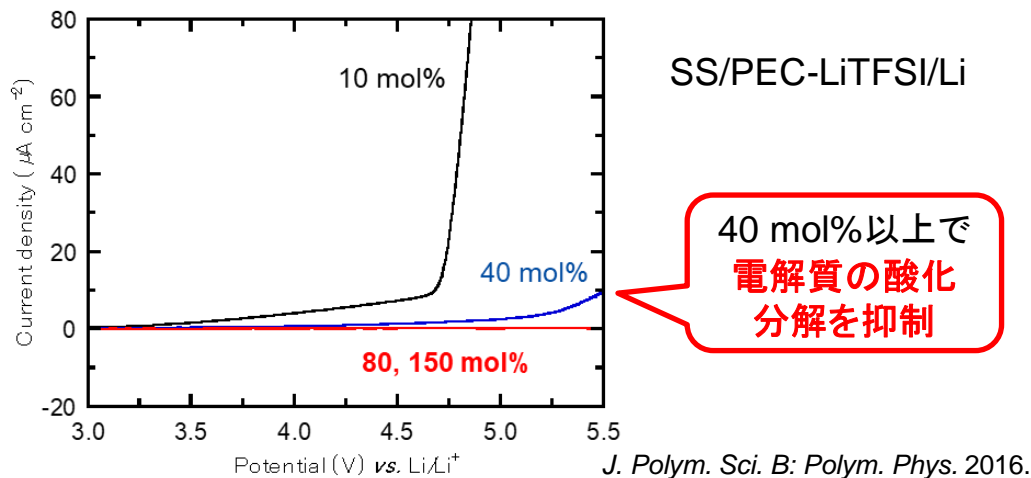
塩濃度増加に伴い  
イオン伝導度向上、  
 $T_g$ 低下



高分子	Li塩濃度	イオン伝導度 (S/cm)	Liイオン輸率
PEO	LiFSI (5 mol%)	$2.9 \times 10^{-6}$ (40 $^{\circ}$ C)	0.11 (60 $^{\circ}$ C)
<b>PEC (+TiO<sub>2</sub> 1 wt%)</b>	<b>LiFSI (188 mol%)</b>	<b><math>1.4 \times 10^{-4}</math> (40 <math>^{\circ}</math>C)</b>	<b>0.81 (60 <math>^{\circ}</math>C)</b>

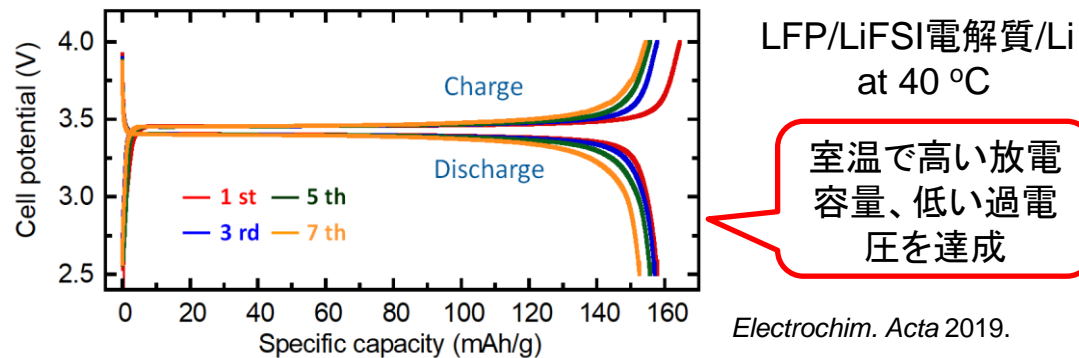
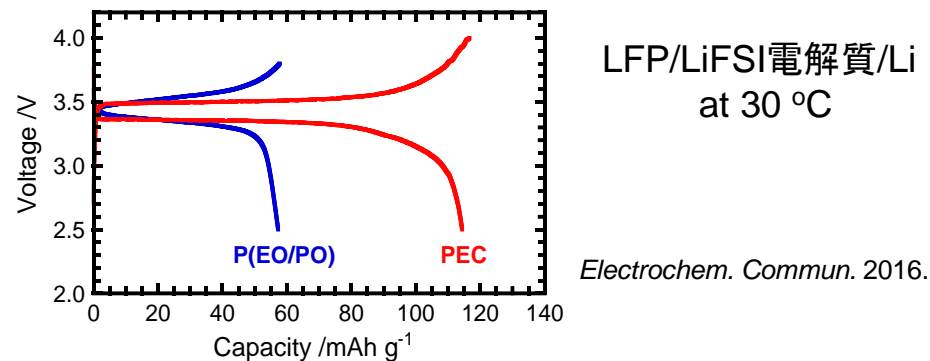
# 本技術シーズの特徴・優位性

## ③ 5V以上の優れた酸化耐性



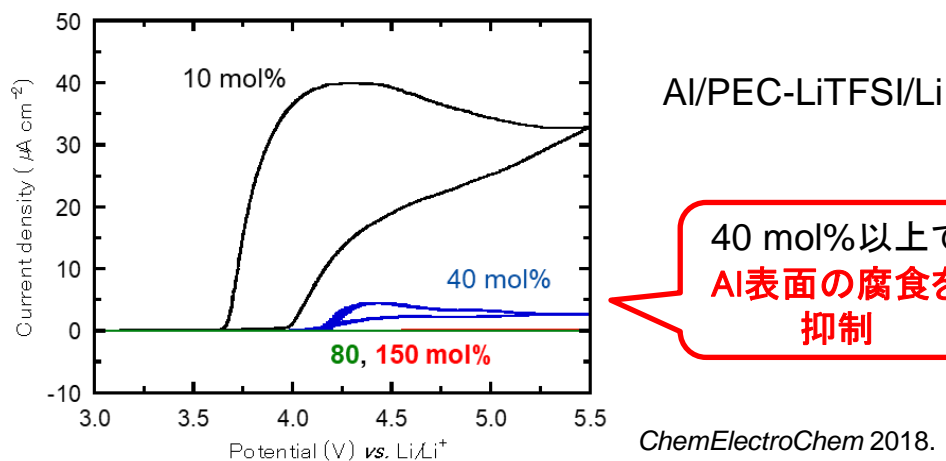
40 mol%以上で  
電解質の酸化  
分解を抑制

## ⑤ 室温における良好な電池特性

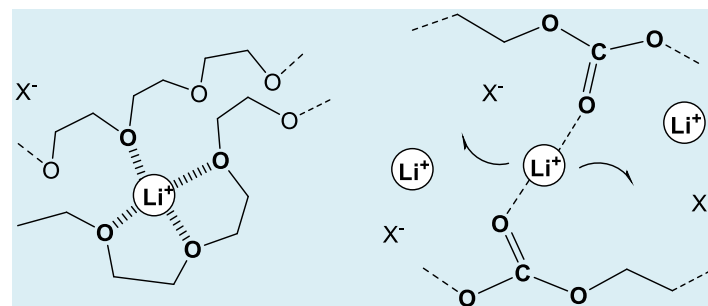


室温で高い放電  
容量、低い過電  
圧を達成

## ④ Al集電体に対する防食性

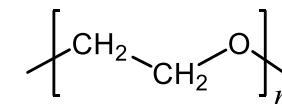


40 mol%以上で  
Al表面の腐食を  
抑制



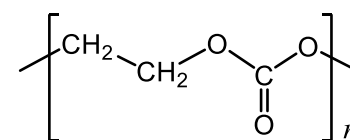
# 本技術シリーズと競合技術の比較

SPE ポリマー略称	イオン伝導度 $\sigma$ (S/cm), RT	Liイオン輸率 $t_+$	耐酸化性 V (vs Li/Li <sup>+</sup> )	電池放電容量 (LFP, mAh/g)
PEO (従来型)	$10^{-5} \sim 10^{-4}$	0.1~0.2	4.0~4.3	120~140
PTMC	$10^{-6} \sim 10^{-5}$	~0.6	~5.0	~150
PolyMOSC	$10^{-6} \sim 10^{-5}$	-	-	-
P <sub>x</sub> C (x=12)	$10^{-5} \sim 10^{-4}$	0.3~0.5	~4.0	-
PEC (本研究シリーズ)	$10^{-5} \sim 10^{-4}$ (LiTFSI)	0.6~0.7	~5.0	150~160
	$10^{-5} \sim 10^{-4}$ (LiFSI)	0.6~0.8	~5.4	~160
今後の目標値	$10^{-4} \sim 10^{-3}$	0.7以上	5.5以上	160以上

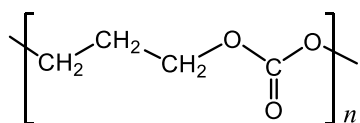


PEO, Wright *et al.*, 1973~

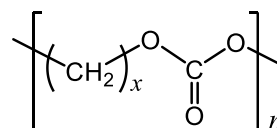
- ・ 研究例多数
- ・ 構造設計で非晶化
- ・ 低Liイオン輸率
- ・ 低酸化耐性
- ・ 電池特性に限界



PEC, Tominaga *et al.*, 2010~



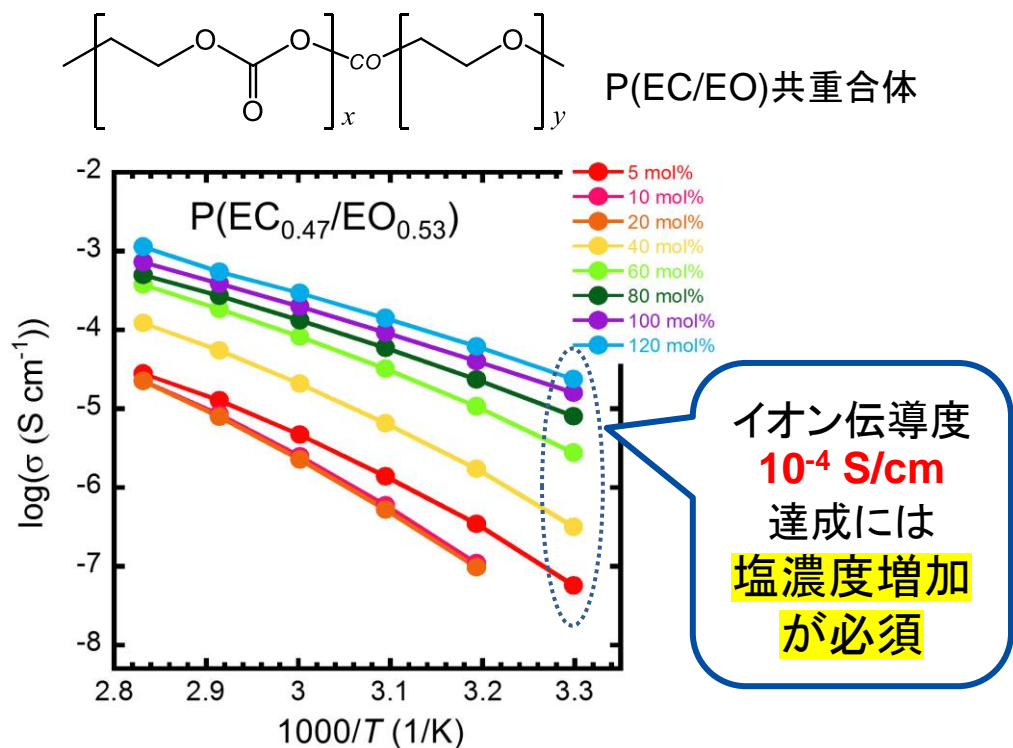
PTMC, Brandell *et al.*, 2014.



P<sub>12</sub>C, Mecerreyes *et al.*, 2017.

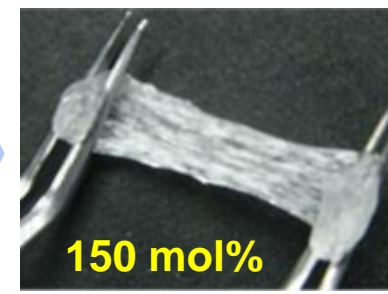
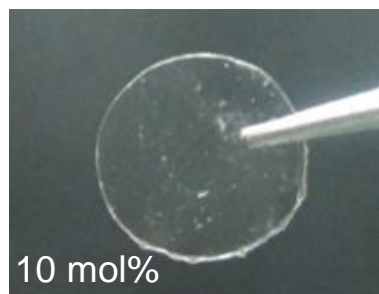
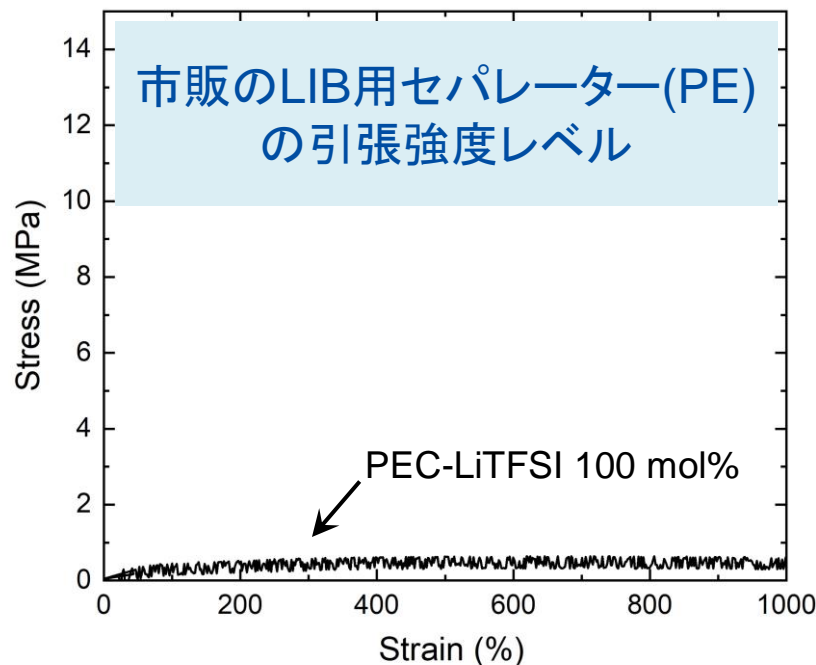
# 本技術シーズの課題 (基礎面)

## ① イオン伝導度 $10^{-4}$ S/cmの壁



イオン伝導度の向上を狙うと力学的強度が低下する、トレードオフの関係

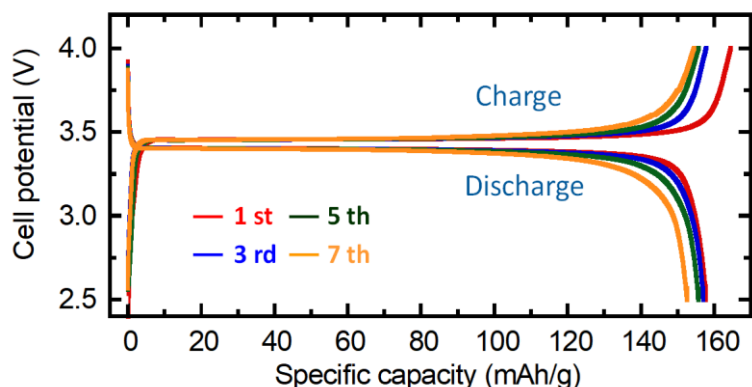
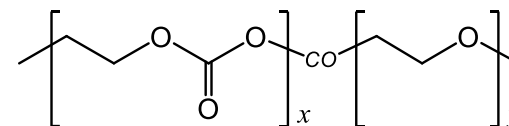
## ② 力学的強度の低下 (トレードオフ)



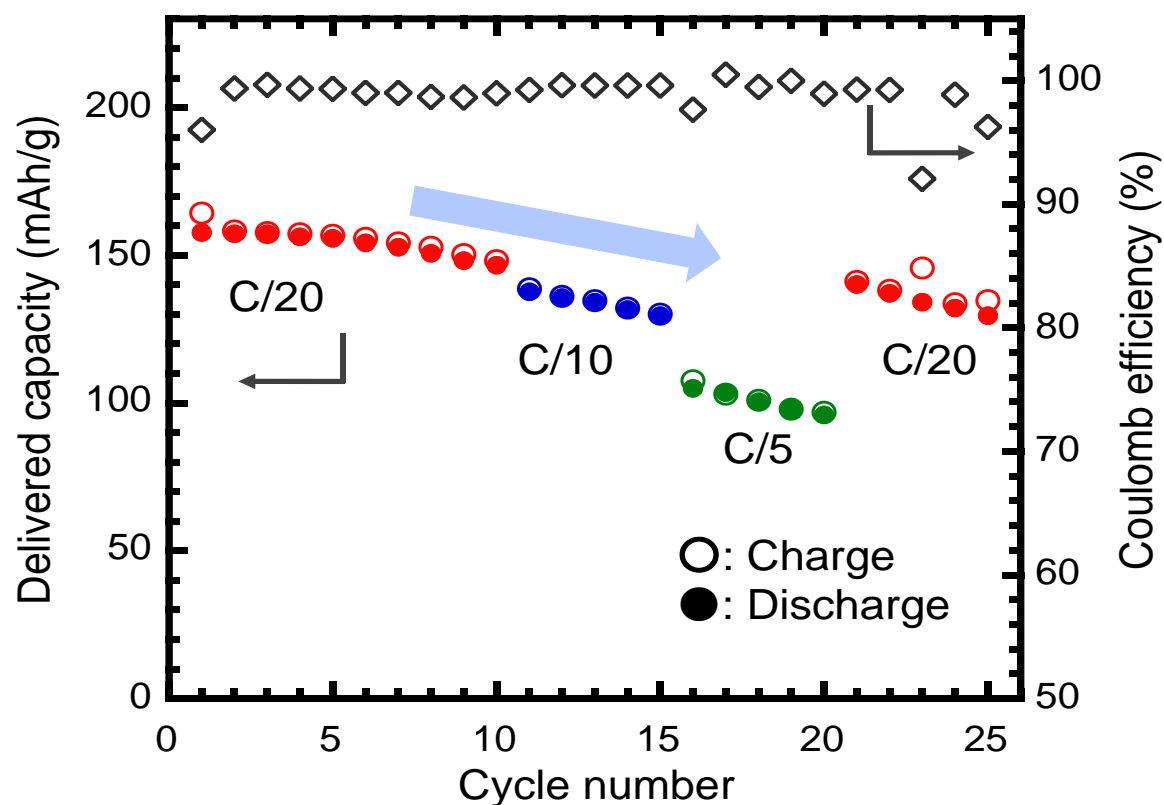
より柔軟に( $T_g$ 低下)

# 本技術シーズの課題 (実用面)

## ③ 電池特性 (特に充放電サイクル性)



SPE: **P(EC<sub>0.47</sub>/EO<sub>0.53</sub>)-LiFSI (120 mol%)**  
 Cathode: LiFePO<sub>4</sub>/AB/PVdF = 88/6/6 (wt%)  
 Anode: Li metal  
 C-rate: C/20, C/10, C/5  
 Temp.: **40 °C**  
 Voltage: 2.5 – 4.0 V

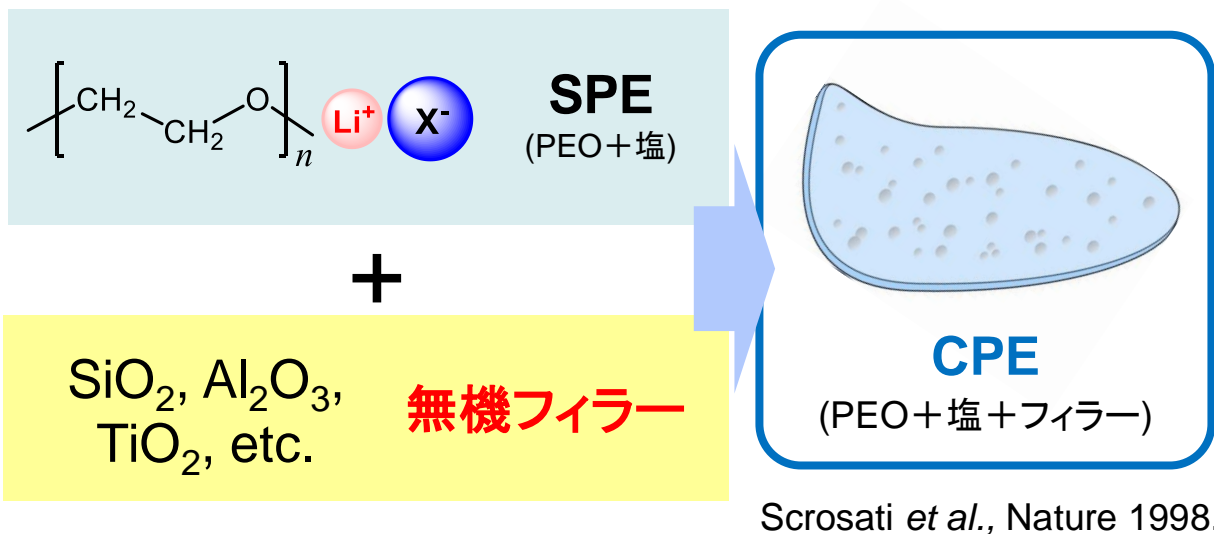


*Electrochim. Acta* 2019.

初期の放電容量・サイクル性良好、しかしサイクル数増加とともに容量低下

# 本技術シーズの課題に対する対策

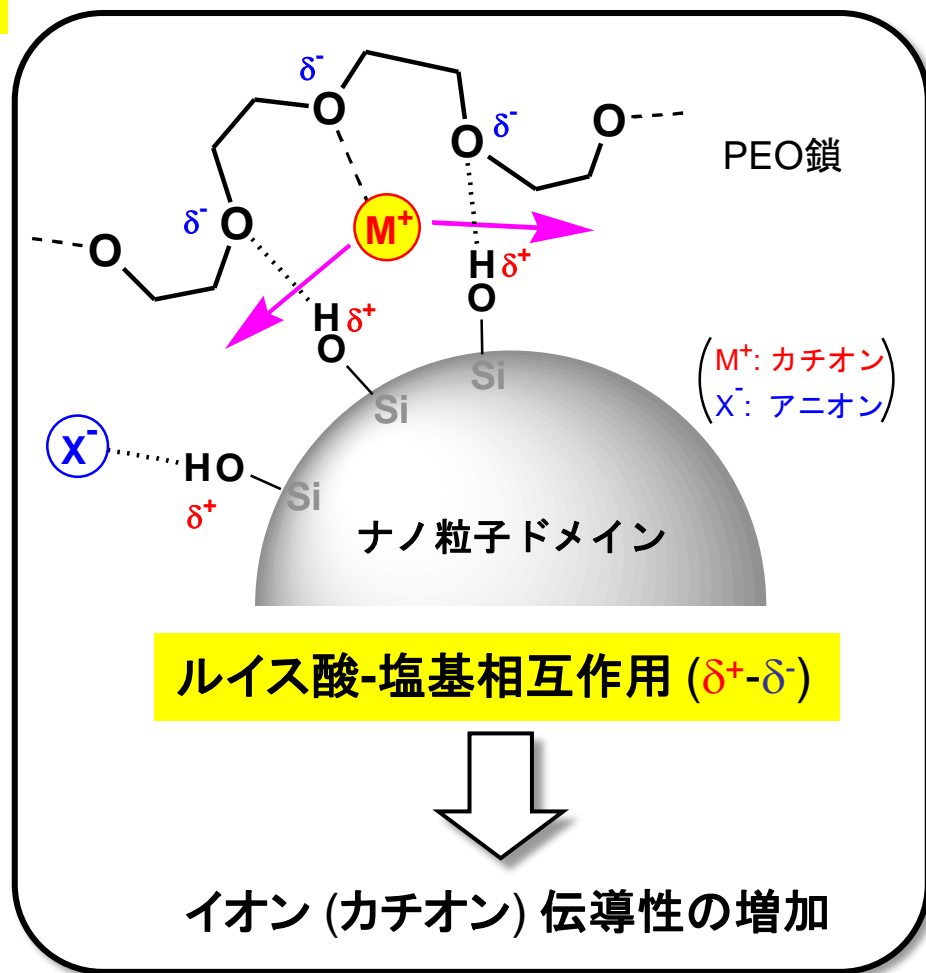
## 第三成分(無機フィラー)の添加(CPE)



複合化  
(CPE)の  
利点

- イオン伝導度の増加
- カチオン(Li<sup>+</sup>)輸率の大幅な増加
- 材料の力学的特性の改善
- 高分子の(再)結晶化抑制
- 電池の界面の安定性の向上

## イオン(Li<sup>+</sup>)伝導度向上のメカニズム

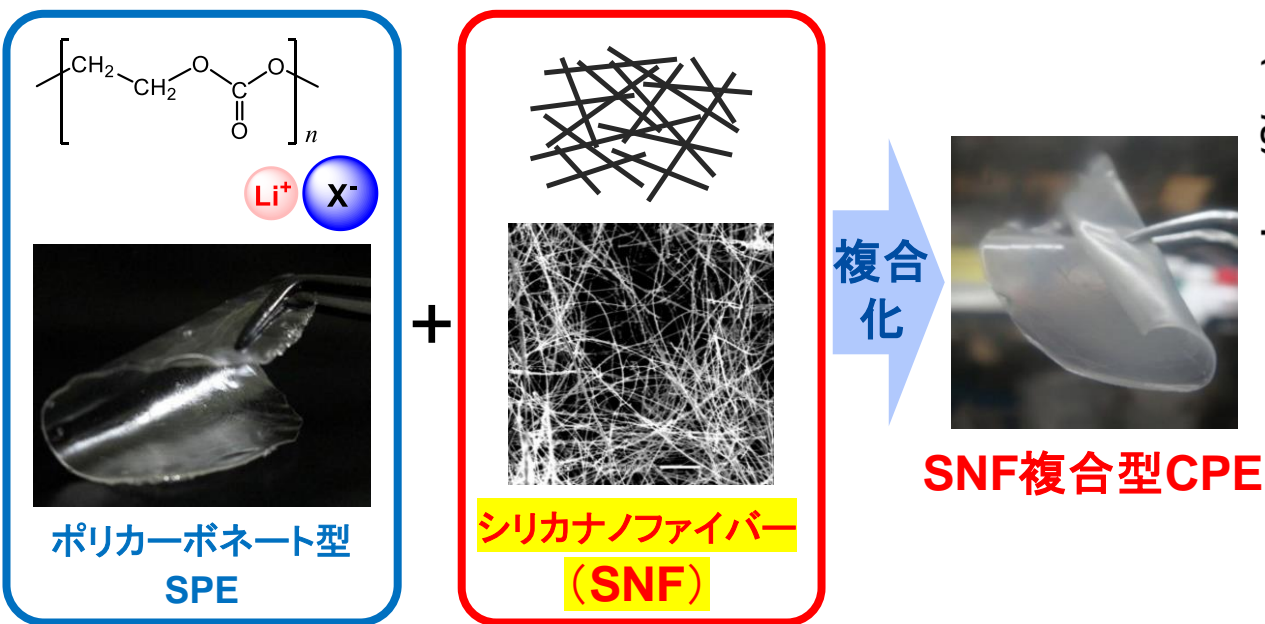


富永洋一ら、材料の科学と工学 (総説), 42, 315 (2005).

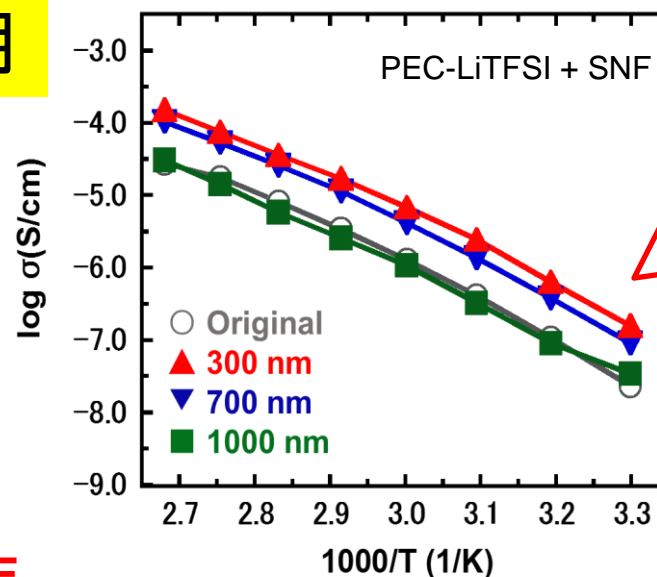
# 本技術シーズの課題に対する対策

Polym. Adv. Tech. 2018.

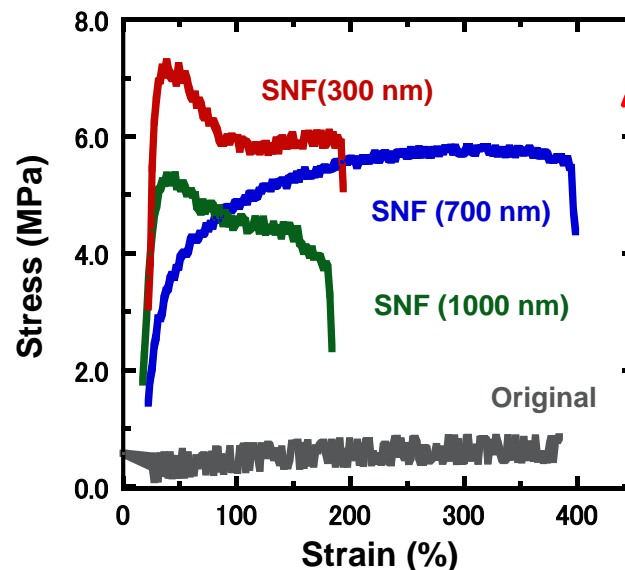
## ファイバー状無機フィラー(SNF)の利用



- 従来の無機フィラー添加系と同様の効果が期待
- ナノファイバーの高アスペクト比による効果増大 (力学的強度のさらなる改善が期待)
- ナノファイバーの表面修飾による今後の期待



300 nm径の SNF添加によって、イオン伝導度が改善



SNFの添加によって、弾性率や最大応力が大幅に向上



# 本研究の今後の方向性

- ナノファイバー(SNF)を中心にCPEの物性・電池評価を行い、高分子の構造、塩種・濃度、CPE作製プロセス、SNF充填量および分散性による違いを検討する。
- 第四成分の添加によるイオン伝導度のさらなる改善をねらう。
- 今後2,3年で、コインセルでの電池評価からラミネート型電池への試作および評価に展開していく(A-STEP産学共同育成型で実施予定)。最終的には、しなやかLi電池の実用化を目指す。

# 本技術シーズの想定される用途

- SPEやCPEの高安全性や柔軟性・成型加工性を活かし、ウェアラブルヘルスケアデバイスなど**人の体にフィットするウェアラブルエレクトロニクス用蓄電池**
- 電気自動車の補助用蓄電池（隙間に埋め込むなど）
- 無機系の全固体電池の電極と電解質の間を取り持ち、界面を改善するサポート電解質膜
- 易成型加工性を活かした超薄型バイポーラ電池
- フレキシブル太陽電池と組み合わせる蓄電池

# 企業ご担当の皆様へのお願い

- 研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)にて実施しており、この枠組みの中で一緒に進めて頂ける企業様を希望。その中で、SNF型CPEの特徴を活かした電池開発およびデバイス応用を目指したい。
- 本研究のSNF以外に、特徴のあるナノファイバーやフィルター、エポキシモノマーに関する技術を有する企業様とのマッチングも希望。
- 今後はA-STEP 本格型など、実用化を見据えた大型の受託研究への申請も視野に入れている。

# 本技術に関する知的財産権

- ・ 発明の名称 : 高分子固体電解質、高分子固体電解質の製造方法、リチウムイオン二次電池
  - ・ 出願番号 : 出願済み、未公開
  - ・ 出願人 : 東京農工大学
  - ・ 発明者 : 富永 洋一
- 
- ・ 発明の名称 : 固体高分子電解質及び固体高分子電解質フィルム
  - ・ 特許番号 : 特許第5610468号
  - ・ 出願人 : 東京農工大学
  - ・ 発明者 : 富永 洋一

# お問い合わせ先

東京農工大学  
先端産学連携研究推進センター

Tel 042-388-7550

Fax 042-388-7553

e-mail [suishin@ml.tuat.ac.jp](mailto:suishin@ml.tuat.ac.jp)



MORE  
SENSE

Tokyo University of  
Agriculture and Technology

