

新規固体高分子電解質の高イオン濃度域におけるイオン伝導機構解明

名古屋大学 大学院工学研究科物質科学専攻*

土肥 侑也

1. はじめに

固体高分子電解質（SPE）は有機溶媒から成る液状電解質を固体状高分子に置換した物で、従来液状電解質に見られた引火性等の安全上の問題を解決し、高エネルギー密度の実現が可能である。現在まで SPE の研究例が多数あるが、未だ実用レベルの高いイオン伝導度（ $\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ）が実現されていない。SPE の従来研究の多くで汎用ポリエチレンオキシド（PEO）を用いられてきたが、イオン濃度を増加させた際に高分子が結晶化し、運動性（即ち、イオン移動度）が著しく低下する。これが SPE 系で高イオン伝導度が実現できない一番の要因である¹⁾。

近年ポリエチレンカーボネート（PEC）系 SPE では、高リチウム塩濃度下でも結晶化せず、高いイオン伝導度を示すことが知られる²⁾。私たちは、PEC 系 SPE が低イオン濃度で、イオン伝導度は高分子のセグメント運動と強く相関する実験結果を報告した³⁾。高イオン濃度 SPE 中の高分子のミクロスコピックな構造・運動とマクロスコピックなイオン伝導の関係性について十分な知見は無い。

本研究では、PEC 系 SPE のイオン伝導機構を、特に中性子散乱の高分子基礎物性に基づく測定と分子モデルによる解析法を駆使して、包括的理解を目指した。具体的には、小角中性子散乱（SANS）測定による SPE 中に高分子鎖の分子形態と、中性子スピンエコー（NSE）測定による SPE 中に高分子鎖の分子運動性の評価より、イオン伝導機構との関連性を議論した。

2. 試料調製

本研究では、自身の先行研究³⁾に倣い、PEC 系高分子を合成した。具体的には、図 1 に示す通り、軽水素化（*h*-）エチレンカーボネート（EC）モノマーを触媒存在下で加熱し、EC / EO ユニットが混在したランダム共重合体 *h*-P(EC/EO) が得られた。また SANS および NSE の中性子散乱実験で散乱コントラストを得るために、重水素化（*d*-）EC モノマーについても同様に重合を行い、*d*-(EC/EO) も調製した。表 1 に、*h*-および *d*-P(EC/EO) 試料の分子特性をまとめた。両試料は同程度の分子量、分子量分布、[EC]/[EO] 比を有していることが分かる。

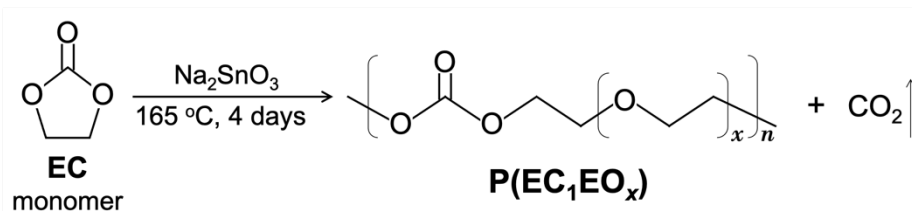


図 1. P(EC/EO)試料の合成スキーム

*2024.4 より山形大学大学院有機材料システム研究科有機材料システム専攻に所属

表 1. *h*-および *d*-P(EC/EO)試料の分子特性

Samples	$M_w / \text{g mol}^{-1}$ ^a	M_w/M_n ^a	[EC] / [EO] ^b
<i>h</i> -P(EC ₁ EO _{2.3})	15.0×10^3	1.44	1 / 2.3
<i>d</i> -P(EC ₁ EO _{1.8})	12.4×10^3	1.42	1 / 1.8

Estimated by (a) GPC-MALS and (b) ¹H- and ¹³C-NMR

SANS および NSE 測定には、*h*-P(EC/EO)と *d*-P(EC/EO)を混合したところに、種々重量混合比 w_{Li} でビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム LiTFSI を混合して用いた。

3. SANS による SPE 中の高分子鎖の分子形態評価 ⁴⁾

図 2 に、異なる w_{Li} の P(EC/EO)/LiTFSI ブレンドの SANS プロファイルを示す。横軸が散乱ベクトル q を表し、SPE 中の P(EC/EO)鎖の観測スケールの違いに応じた分子形態を反映した結果が得られている。具体的には、いずれの w_{Li} の試料でも低 q 側で $I(q)$ の傾きが弱く、高 q 側で $I(q)$ が急激に減少、また w_{Li} が増加するほど (即ち散乱体の高分子の割合が低下するほど) 観測した全 q 域の $I(q)$ が低下した。図 2 のデータから、特に低 q データを用い、Guinier 近似により SPE 中の P(EC/EO)鎖の回転半径 R_g を見積もった。

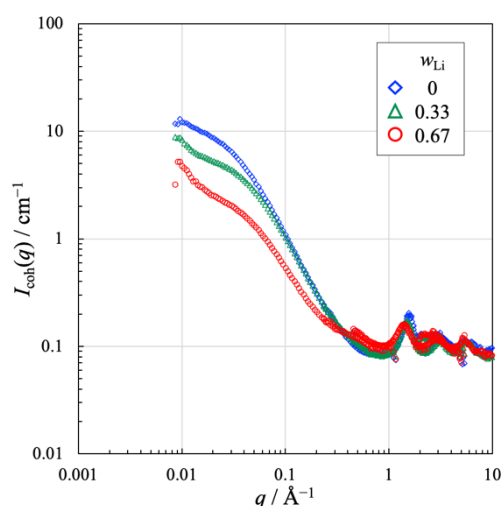


図 2. w_{Li} の異なる P(EC/EO)/LiTFSI ブレンドの SANS プロファイル

図 3 に、横軸が[リチウムイオン]/[モノマー]モル比 r_s 、縦軸が $r_s = 0$ の時の値で規格化した R_g をプロットした結果を示す。比較として、本研究ならびに先行研究 ⁵⁾で調査された従来 PEO/LiTFSI ブレンドの結果も示す。図 3 より、本研究の P(EC/EO)/LiTFSI は、定性的には PEO/LiTFSI と同様に、 w_{Li} の増加に伴い、まず R_g が減少し、その後には再増加した。この結果は、比較的低い w_{Li} ではリチウムイオンが高分子鎖と相互作用を介して配位し、分子の広がりを小さくするのに対し、 w_{Li} がある値を超えると過剰リチウムイオンが分子鎖に配位仕切れず

に溶媒的に振る舞い、分子鎖を広げたと考えることで説明できる。また本研究の P(EC/EO)型 SPE では、 R_g の極小値が低く、より高 r_s 側にシフトしたことが分かる。私たちの先行研究³⁾より、P(EC/EO)/LiTFSI では、従来 PEO/LiTFSI よりも高分子鎖が乱れた状態で配位することが分かっている。上記の傾向も、先行研究の分子描像と関連づけることで、よく理解できた。

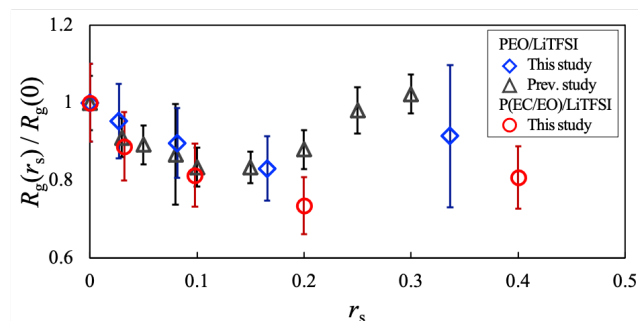


図 3. P(EC/EO)/LiTFSI ならびに PEO/LiTFSI ブレンドの R_g の w_{Li} 依存性

4. NSE による SPE 中の高分子鎖の運動性評価

図 4 に、NSE 測定より得られた w_{Li} の異なる P(EC/EO)/LiTFSI の中間散乱関数 $S(q,t)/S(q,0)$ の観測時間依存性を示す。このデータは、SPE 中の高分子鎖のグローバル運動を観察した結果と対応し、 w_{Li} 増加に伴い $S(q,t)/S(q,0)$ の緩和も遅延し、運動性の低下が確認される。この傾向は私たちの先行研究³⁾でも観察できている。

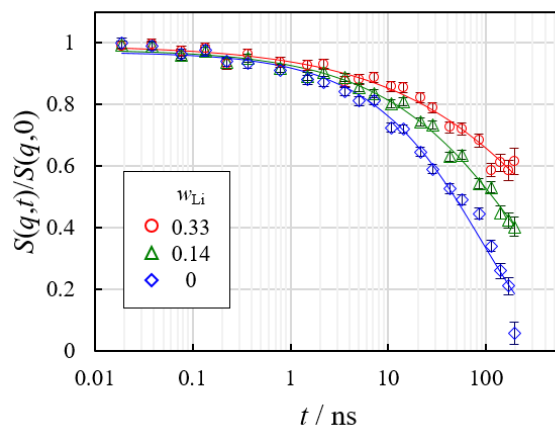


図 5. 異なる w_{Li} の P(EC/EO)/LiTFSI ブレンドにおける $S(q,t)/S(q,0)$

詳細は割愛するが、図 4 のデータから、非絡み合い高分子鎖の運動を想定した Rouse モデルによる解析を行い、モデルが想定する分子内摩擦係数 ζ がリチウムイオンとモノマーのモル比 r_s に対してどのような依存性を示すかを図 5 a に示した。さらに、図 5 b ではイオン伝導度 σ が ζ の逆数と r_s に比例すると仮定することで、 σ の r_s 依存性の記述を試みた。なお先行研究⁵⁾において、従来 PEO/LiTFSI 系では、上記の仮定によって σ の r_s 依存性がよく説明されることが報告されている。本研究の P(EC/EO)/LiTFSI 系では、前係数をどのように調整しても、観測し

た全 r_s 域の σ データを上記の仮定の下では適切に記述することができなかった。この結果は、PEO 型 SPE のイオン伝導が、基本的に PEO 鎖に強く配位したリチウムイオンの伝導（即ち、PEO 鎖自体の運動）のみで説明付けられるのに対し、本研究の P(EC/EO)型 SPE では、特に高 w_{Li} 側において、高分子鎖に配位したリチウムイオンの伝導以外の効果も考慮する必要があることを示唆する。即ち、先述の SANS 測定の結果や先行研究³⁾も踏まえ、P(EC/EO)/LiTFSI 系が乱れた配位構造を取ることで、対応する PEO 系よりも多くの自由な（高分子鎖に配位しない）リチウムイオンが存在し、それらが単独で運動することで図 5b の予測（曲線）よりも高い σ を示すことが可能性として考えられる。以上の結果は、新規 P(EC/EO)型 SPE が従来の PEO 型 SPE とは、特に高 w_{Li} 側で異なる分子論的起源のイオン伝導性を示し、より優れた電解質材料としての実用可能性を提示した。

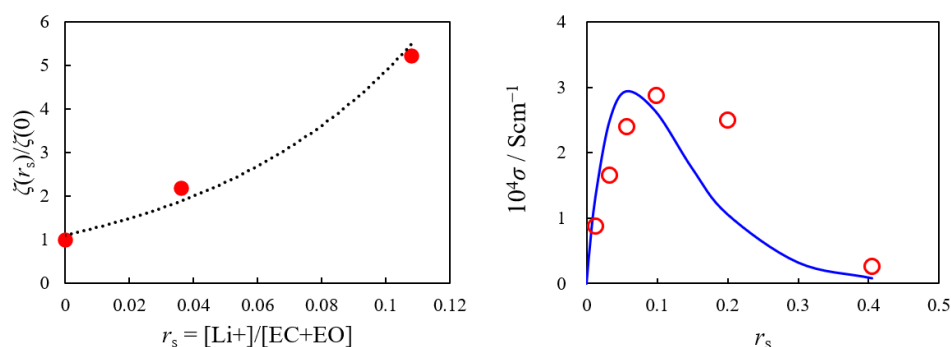


図 5. P(EC/EO)/LiTFSI ブレンドにおける(a)高分子鎖の摩擦係数 ζ と(b)イオン伝導度 σ の r_s 依存性

5. まとめ

本研究では、P(EC/EO)型 SPE の SANS 測定と NSE 測定を行い、SPE 中の P(EC/EO)鎖の分子形態と運動性を評価することで、イオン伝導性との関係性の理解を目指した。SANS 測定では、リチウムイオン濃度の増加に伴い、P(EC/EO)鎖の回転半径 R_g の低下と再増加が確認された。またその時の最下点が従来 PEO 型 SPE より高い[リチウムイオン]/[モノマー]比で観察された。この結果は、P(EC/EO)型 SPE では PEO 型 SPE よりもリチウムイオンに対して高分子鎖が乱れた配位構造を取るという考え³⁾を補強するものである。NSE 測定では、リチウムイオン濃度の増加に伴い、SPE 中の P(EC/EO)鎖のグローバル運動に起因する緩和の遅延が確認された。非絡み合い鎖の運動を想定した Rouse モデルにより解析することで、分子内の摩擦定数を算出し、そこからイオン伝導度との関係性を議論した。その結果、従来 PEO 型 SPE では分子摩擦定数とイオン伝導度の良い相関が見られたのに対し、本研究の P(EC/EO)型 SPE では分子摩擦定数のみで伝導度の記述ができなかった。この結果も、上述の乱れた局所配位構造に起因すると考えられ、特に高いリチウムイオン濃度領域において、高分子鎖に配位して伝導されるイオンの他に、単独で比較的自由に運動できるイオンの伝導も考慮する必要があることが示唆された。以上の結果は、未だ理解が不十分な SPE のイオン伝導機構に関して、新規のモデル高分子試料を用いたことで、初めて分かった知見と言え、学術面のみならず実用面にも有用である。

今後は、例えば EC/EO 比を系統的に変化させた試料を調製するなど、今後益々の調査が必要であると考えられ、本分野の更なる発展にも貢献し得る。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) M. Armand, “The history of Solid Polymer Electrolytes”, *Solid State Ion.* 1994, 309-319.
- 2) Y. Tominaga, “Ion-conductive polymer electrolytes based on poly(ethylene carbonate) and its derivatives”, *Polym. J.* 2017, 49, 291-299.
- 3) Y. Doi, J. Allgaier, R. Zorn, S. Förster, T. Egami, M. Ohl, “Relaxation Dynamics and Ion. Conduction of Poly(Ethylene Carbonate/Ethylene Oxide) Copolymer-Based Electrolytes”, *J. Phys. Chem. C* 2022, 126, 20284-20292.
- 4) Y. Doi, J. Allgaier, S. Förster, S. Takata, M. Ohl, “Chain Dimensions of Poly(ethylene carbonate/ethylene oxide) Copolymer with Salt Addition Studied by SANS”, *Colloid Polym. Sci.*, 2024, in press. [Invited special Issue article on “Synthesis and Characterization of Functional Nanoscale Materials”] DOI: 10.1007/s00396-024-05279-2
- 5) W. S. Loo, K. I. Mongcopa, D. A. Gribble, A. A. Faraone, N. P. Balsara, Investigating the effect of added salt on the chain dimensions of poly(ethylene oxide) through small-angle neutron scattering. *Macromolecules* 2019, 52, 8724-8732