

## ポリマー媒質中のイオンの協同的並進ダイナミクス

(名大院工) ○山口 毅、山田 幸弘、香田 忍

【はじめに】 ポリエチレンオキシドにリチウム塩を溶解させたポリマー電解液は、リチウムイオンの良伝導体であり、固体高分子型リチウムイオン二次電池の電解質として古くから研究されてきた。通常の低分子溶媒とは異なり、高分子溶媒は高分子特有の遅い緩和モードを有しており、学術的な観点からは、これらの遅いモードが溶存しているイオンの運動にどのような影響を与えているのかが興味深い。

本研究は、主に高分子の緩和を観測できる粘弾性測定と、イオンの運動を観測できる交流電気伝導度測定を、同一試料、同一周波数帯で行うことによって、高分子の緩和がイオンの易動度に与える影響を明らかにすることを目的とする。

【実験】 試料は、溶質として過塩素酸リチウム( $\text{LiClO}_4$ )、溶媒として tetraglyme (TEG、分子量 222)および polyethylene glycol dimethyl ether (PEO、重量平均分子量 500)を用い、濃度は 0.09、0.4、0.9M とした。全ての実験は  $25^\circ\text{C}$  で行った。

電気伝導度は周波数ごとに以下の 3 つの手法で測定した。200MHz~20GHz では、ベクトルネットワークアナライザ(HP8720D、Hewlett Packard)と誘電プローブ(HP85070B、Hewlett Packard)を用いたマイクロ波反射法により複素誘電スペクトルを決定し、交流電気伝導度に変換した。300kHz~200MHz では、ベクトルネットワークアナライザ(ZVL3/03、Rhode & Schwarz)と自作フラットプローブを用いたインピーダンス測定を行い、等価回路解析により交流電気伝導度を決定した。200Hz~5kHz において、伝導度セルと伝導度ブリッジを用いて伝導度を測定し、この値を直流伝導度と見なした。

高周波複素粘性係数は、水晶振動子を用いたインピーダンス法によって、5~205MHz の領域で測定した。定常粘度は、TEG 系はウベローデ粘度計、PEO 系は回転粘度計(VT550、HAAKE)で測定した。

【結果】 定常粘度と直流モル伝導度を濃度の関数として Fig.1 に示す。同一濃度で TEG 系と PEO 系を比較すると、モル伝導度の比は 3~4 であるのに対し、粘度の比は 8~14 であり、粘度とモル伝導度が反比例するという Walden 則が成立していない。TEG と PEO では局所的分子構造は同一であり、誘電率もほぼ同一であることから、イオン会合の程度も大きな相違はないと考えられ、Walden 則の破れをイオンの会合度に帰着させることはできない。従って、Walden 則の破れは、粘性を与える機構とイオンの伝導機構との間に差異があることを示唆している。

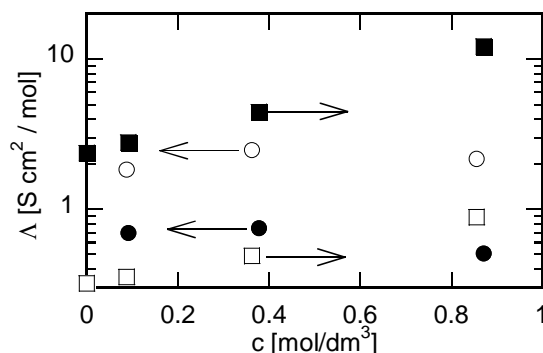


Fig.1 粘度とモル伝導度の濃度依存性。Filled:PEO 系、Open:TEG 系、丸：モル伝導度、四角：粘度

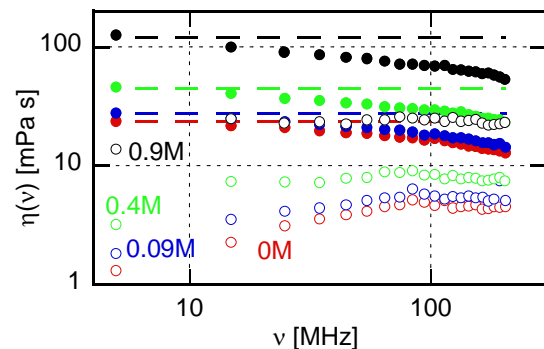


Fig.2 PEO 系の粘性緩和スペクトル。Filled:実部、Open:虚部、線：定常粘度

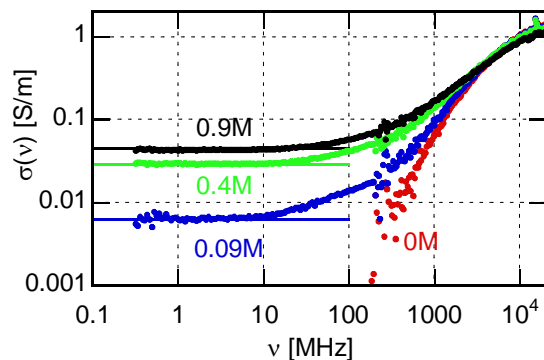


Fig.3 PEO 系の交流電気伝導度。実線：直流伝導度

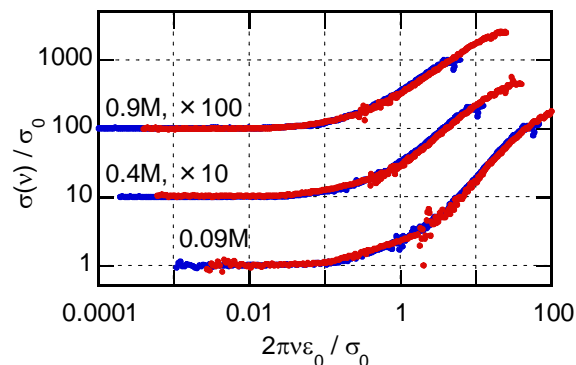


Fig.4 PEO 系(赤)と TEG 系(青)の規格化された交流電気伝導度の比較

PEO 系の粘性緩和スペクトルを Fig.2 に示す。純溶媒では 100MHz 近傍に緩和が見られ、分子鎖の全体的運動に帰属される。塩の添加と共に 10MHz 付近に新たな緩和が現れ、強度が増大している。これらの傾向は、既報の超音波緩和の結果[1]とも対応している。一方 TEG 系では、観測周波数域では緩和は観測されなかった。

PEO 系における交流電気伝導度の実部 $\sigma(\nu)$ を周波数の関数として Fig.3 に示す。低周波側では測定周波数域内で $\sigma(\nu)$ は直流伝導度 $\sigma_0$ に収束している。一方高周波側では、溶媒の局所運動由来の誘電緩和に起因する $\sigma(\nu)$ の増加が見られている。塩の添加によって粘性緩和が見られた 10MHz 近傍では、伝導度の緩和は全く見られておらず、10MHz の緩和過程はイオン伝導には全く寄与していないことが分かる。Fig.1 で見られるように、モル伝導度の濃度依存性は粘度のものよりも小さくなっているが、10MHz の緩和が粘度にのみ寄与することが、その理由に挙げられる。

一方 100MHz 近傍では、伝導度と粘度で共に緩和が観測されている。分子動力学シミュレーションにおいても、イオンの自己拡散係数がナノ秒の時間スケールで時間依存することが報告されており[2]、このことは、電気伝導度の 100MHz 近傍での周波数依存性に対応している。もし粘度と伝導度に見られる緩和が共通の起源によるものであれば、ポリマー電解液中のイオン伝導が溶媒分子鎖の全体的運動の影響を受けていることを意味する。しかし、両者の緩和周波数の塩の濃度依存性を比較すると、粘度では緩和周波数はほぼ変化しないのに対し、伝導度の緩和は濃度と共に速くなっている。我々のこれまでの研究により、低誘電率溶媒中ではイオンの協同運動によって伝導度に緩和が生じ、その緩和周波数が濃度と共に高くなることが分かっており[3]、我々は、PEO 系の伝導度で見られた緩和はイオンの協同運動によるもので、粘性緩和とは別起源であると考えている。

Fig.4 に、直流伝導度で規格化した伝導度分散を直流伝導度で規格化した周波数に対してプロットしたものを示す。同一濃度の TEG 系と PEO 系のスペクトルはほぼ一致している。スペクトルの高周波側の構造は溶媒の局所運動によるものであることから、TEG 系と PEO 系の直流伝導度の違いは局所運動の運動性の違いに起因することが分かる。また、PEO 系で 100MHz 付近に見られた緩和についても両溶媒で一致していることから、この緩和は高分子溶媒特有の緩和モードの影響を受けていないことが言える。

[1] S. Petrucci and E. M. Eyring, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 6043 (2002).

[2] D. Diddens, A. Heuer, and O. Borodin, *Macromolecules* **43**, 2028 (2010).

[3] T. Yamaguchi, T. Akatsuka, and S. Koda, *J. Chem. Phys.* **134**, 244506 (2011).