

1B10

ポリエチレングリコール酸素原子へのカチオン配位による電子状態の変化

(近大院総合理工) ○上野那美, 若林知成, 森澤勇介

Variation in electronic states of poly (ethylen glycol) by an interaction from cation on oxygen atoms.

(Kindai Univ, Graduatedschool of Science and Engineering)

○Nami Ueno, Tomonari Wakabayashi, Yusuke Morisawa

【序文】近年、Li-ion 電池や Na-ion 電池への注目が増しており、それに伴い高安定性や高伝導性といった高機能化が求められている。そのためこれらの分野では盛んに物性研究が行われており、安定性の面ではポリマー電解質が注目されている。ポリマー電解質では主に良溶解性を示すポリエーテル類、特にポリエチレンオキサイド(PEO, またはポリエチレングリコール PEG) が用いられてきた。PEO は Li^+ と錯体を形成することが知られており、これまでも伝導性の向上や錯体の構造について研究が行われてきた。IR 測定や DSC 測定により伝導性についての研究が広く行われ、PEO-Li 塩が固化することで著しくイオン電導度を下げるといことが知られている。解決策として低分子量の可朔剤を用いることや PEO-Li 塩の組成を変えることが行われている。一方、これらの物性の基礎となる電子状態については研究が行われてきていない。これは PEO が単結合で構成される高分子であるため、その電子遷移は遠紫外領域 (FUV, 140-200nm) に存在し、許容電子遷移のフルスケールのスペクトルをとることが難しいからである。我々は減衰全反射遠紫外分光法 (ATR-FUV 法) を用いることでこの領域に見られる凝縮相の許容電子遷移を簡便に測定することを可能とした。これまでに PEG (PEO の低分子量グレード) の電子状態について量子化学計算との比較による帰属を報告している。PEG は酸素分子の n 軌道から Rydberg 軌道 (Ryd 軌道) への遷移が観測され、それぞれ 152nm が $n(\text{OH})-3s\text{Ryd}$ 遷移, 162nm が $n(\text{CH}_2\text{OCH}_2)-3s\text{Ryd}$ 遷移, 173nm が $n(\text{CH}_2\text{OCH}_2)-3p\text{Ryd}$ 遷移であると帰属した。また、 $n(\text{CH}_2\text{OCH}_2)-3p\text{Ryd}$ 遷移 (173nm) が PEG の構造に対して敏感に変化することも量子化学計算により明らかとなった。つまり、PEG はヘリックス構造 (O-C, C-C, C-O に対して trans-gauche-trans) をとることで 173nm の遷移強度が all-trans 構造をとるより大きくなることがわかった。本発表では液体の PEG-Li 塩の電子状態について ATR-FUV 法を用いて測定し、これまでの研究結果と比較して錯体形成によって電子遷移がどのような影響を受けるか報告する。また実験結果と量子化学計算を比較し、帰属を完成する。これらの結果と IR 測定の結果から錯体の構造について検討する。

【実験】本研究では高分子として PEG400 (Mw=400, 液体) を、Li 塩として LiNO_3 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 の 4 種類を用いた。試料は PEG と Li 塩を混合し、90°C で加熱しながら 2 時間攪拌し、溶解させた。試料は [酸素:Li] 比 = [PEG の酸素原子 (繰り返し単位基準)] / [Li 塩] で計算し、 LiNO_3 と LiBF_4 は [酸素:Li] 比 = 10, 15, 20, 25 で、 LiClO_4 と LiCF_3SO_3 は [酸素:Li] 比 = 10 で調整した。これらのサンプルを ATR-FUV, ATR-IR で観測した。ATR-FUV では、KV-2000 (光源; D2 ランプ, 検出器; フォトマル, 光路長; 波長相当) を用いて測定波長 140-300nm で測定し、乾燥した IRE の反射強度 I_0 と試料に接触させた時の反射強度を I_s として、 $\text{ATR-abs} = -\log(I_s/I_0)$ によりスペクトルを得た。解析を行った。同一の試料を用いて IR 測定を $4000-500\text{cm}^{-1}$ の範囲で行った。IR 測定の結果からどのような相互作用変化を受けているのか考察し、電子状態変化の要因を推測した。また、これらの結果を量子化学計算と比較し、検討した。ここで量子化学計算は時間依存型密度汎用関数 (TD-DFT) を用い、関数には CAM-B3LYP, 基底関数には 6-311++g(2d,p) で実行した。

【結果と考察】 Fig1 の結果から PEG に電解質を溶解させることで FUV 領域にみられる PEG のスペクトルが大きく変化することが分かった。PEG では 162nm 帯が最大の ATR-abs を示した。Li 塩溶媒では 152nm が最大吸光度となり、162nm,173nm が大きく減少するという傾向がすべての溶液で観測された。一方この吸収バンド強度の絶対値は Li 塩によって異なった。またこの領域では LiNO_3 のみがアニオンの吸収 (200nm, $\pi-\pi^*$) が確認できた。電子スペクトルが大きく変わったことは PEG-Li 錯体の形成によるものと考えられる。

次に LiBF_4 , LiNO_3 に関して ATR-FUV スペクトルの濃度依存性を測定した。Fig2, Fig3 に示したように、全ての溶液において添加量の増加に対して ATR-FUV スペクトルの強度が減少した。また、173nm 付近のピークが短波長にシフトするということが観測された。 LiNO_3 で変化の大きい [酸素:Li] 比 10, 15 での変化を調べるために、[酸素:Li] 比を 1 間隔で測定を行った結果を Fig2 に示した。このスペクトルから [酸素:Li] 比 13 と 14 の間で PEG の強度が急激に減少し、アニオンの強度が増加することが観測された。これらの結果からこの濃度で PEG- LiNO_3 錯体で何らかの変化が起きていると考えられる。電子状態の変化から濃度依存性に不連続点があるということが今回はじめてわかった。この原因の候補としてはイオン形態の変化、例えばコンタクトイオンペアと溶媒和イオンの間の転移やそもそも LiNO_3 の電離度が変化するという 2 つの可能性を考えている。

ここで錯体の構造がどのように変化しているのかを確かめるために IR 測定を行った。Fig3 に示すように濃度、アニオン種の種類に対して振動構造の変化が観測された。この範囲では PEG の構造 (trance, gauche) に対して敏感な遷移である。このことから Li 塩の添加により溶液中で主な構造である all-trance 構造からヘリックス構造へと変化していることが分かる。

またこれらの結果と量子科学計算の結果を比較し、実験値より良い一致が見られるものを求めた。

発表では Li 塩-PEG 溶液に用いる PEG を様々な分子量 (重合度の異なる PEG) で調整した試料について、電子状態の分子量依存性も併せて報告を行う。

【参考文献】

1. L.R.A.K. Bandara, M.A.K.L. Dissanayake, B.-E. Mellander, *Electrochimica Acta*, 1998, **43**, 1447-1451
2. J. Wang, H. Zhang, H. Zheng, X. Xuan, *Chemical Physics*, 2006, **325**, 538-544
3. 上野那美, 森澤勇介, 日本化学会第 96 春季年会, 2016

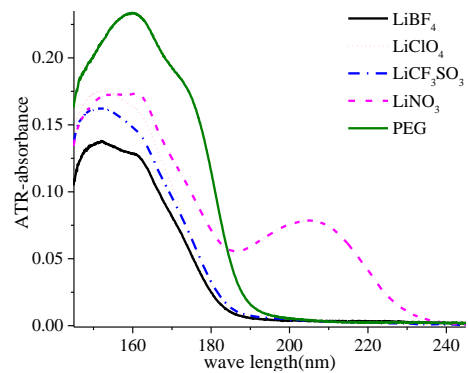


Fig1. PEG-ATR-absorbance
(LiNO_3 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3)

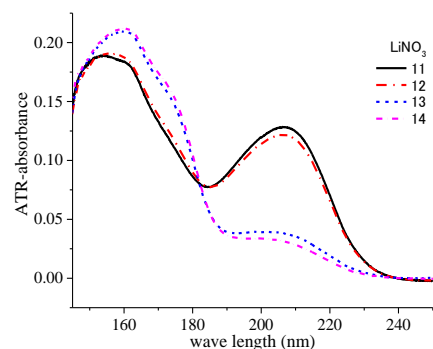


Fig2. LiNO_3 -PEG 溶液における
ATR-FUV スペクトル

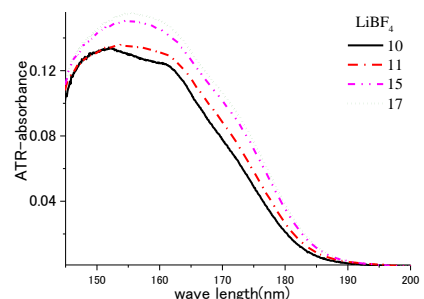


Fig3. LiBF_4 -PEG 溶液の
ATR-FUV スペクトル

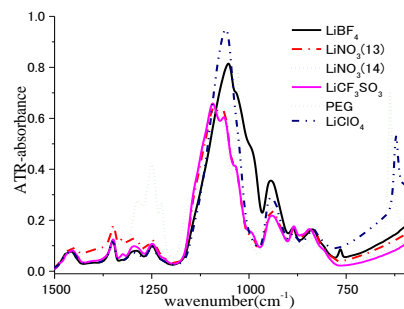


Fig4. Li-PEG の赤外振動
(指紋領域)