

Li-PEO高分子電解質における電子状態の分子量依存性

¹近大院総合理工

○上野那美¹, 若林知成¹, 森澤勇介¹

Changes in electronic states of Li-PEO polymer electrolytes with regarding to molecular weight of PEO

○Nami Ueno¹, Tomonari Wakabayashi², Yusuke Morisawa³

¹ Graduate School of Science and Engineering Research, Kindai University

【Abstract】

This study is reported about the changes in electronic states of Li-Poly ethylene oxide (PEO) complex as polymer electrolytes (PEs) between conformations of complexes, for example Crown Ether like and Intercalation. FUV spectra are observed by Attenuated total reflectance in Far Ultra-Violet region (ATR-FUV). ATR-FUV is very convenience method for observation about condensed phase in FUV region. The electronic states are assigned by comparing experimental spectra and calculation spectra. PEs is noticed as electrolyte in Li solid batteries. But they have difficult program, their ionic conductivity (σ) are low. In recentry studies, σ is achieved high values for practical uses in limited state. Our Study is proved basic information for electrochemical characteristics. Electronic state is important to reveal the behavior of Li ion at the polymer. Our purpose is explication for the mechanism of the high σ in PEs.

【序】

近年燃料自動車、スマートフォンのような携帯型電子端末の普及に伴いリチウム電池の需要が急増している。一方で発火による事故も相次ぎ、安全性の向上が求められることから完全固体電池に注目が集まっている。完全固体電池とは電解質として固体材料を用いる電池であり、その材料のひとつが高分子電解質(PEs)である。PEsは安全性が高く、成型の自由度の高さ、広範な温度領域での使用といった特性がある一方、電池の性能に重要な要因であるイオン電導度(σ)が低いという問題がある。これまでに行われた研究により、一部では高い σ の発現が可能となったが、そういった報告でも高 σ は濃度や温度管理について厳しい条件を必要とする。

リチウム電池において高分子電解質がより広く活用されるためには Li イオンの高分子内での挙動について詳細に解明することが必要であると考えられる。しかし、こういった電氣的状態の変化を伴う材料について、その基礎物性の一つである電子状態については研究が行われていない。このため本研究では Li 塩と Poly ethylene Oxide (PEO)を用いてコンポジットを形成しその電子状態を明らかにした。手法として、減衰全反射遠紫外分光法 (ATR-FUV 法) によって電子スペクトルを測定し、実験結果と計算結果の比較によって電子状態を明らかにした。さらにこれらの結果から高 σ を発現するメカニズムを考察を行った。

【方法 (実験・理論)】

サンプルとして、5種の Li 塩(LiClO₄, LiBF₄, LiTFSI など)と分子量 100-1,000,000 までの様々な分子量の PEO を用いてコンポジットを調整した。実験は濃度依存性や分子量依存性、ポリマー種のユニット構造による影響などについて観測を行った。これらのサンプルを ATR-FUV 法を用いて測定領域(140-300nm)において吸収スペクトルを

測定した。

この領域は遠紫外領域(FUV,140-200nm)を含むことから単結合性の許容電子遷移(σ 軌道、 n 軌道や π 軌道からの遷移)が観測されることが知られているが、既存の装置では凝縮相における観測が困難であった。ATR-FUV法を用いることで非常に簡便にかつ同一条件化での測定が可能となった。これはATR法を用いることで実行光路長が数10nmであること、装置と測定部が完全に分断された構造をしていることに由来する。PEOの電子状態についてはATR-FUV法を用いてすでに明らかにしており、153,163,175nm付近に吸収遷移が存在している。それらは153nmが末端OH基に局在する n 軌道由来の $n-3 p$ Rydberg(Ryd.)遷移、163,175nmがエーテル酸素の n 軌道由来の $n-3 p$ Ryd, $n-3 s$ Ryd.遷移であると帰属した。Li塩の添加による電子状態の変化がこれらの3つの遷移からなる、高分子の吸収スペクトルにおける変化として観測される。

量子化学計算はLi-PEO錯体の構造として一般的に知られているCrown Ether like構造(CElike)と2分子間配位構造(Int)をモデルとして計算レベルcam-b3lyp/6-311++g(2d,p)によってTD-DFT計算を行った。得られた計算結果と実験結果を比較することで電子遷移の帰属を行い、電子状態を明らかにした。

【結果・考察】

Li-PEOの錯体はアニオン種に関係なく、Li塩の添加によりPEOのスペクトル強度を大きく減少させることがわかった。さらにFig1に示したように、低分子量領域(液体領域)では純粋なPEOに見られた175nm付近の遷移が短波長へと4nm近くシフトすることがわかった。一方で高分子量領域(固体領域)ではこのシフトは低分子量のものに比べて小さく、シフト量は2nm程度であった。

次にFig2より、低分子量領域では高濃度領域($R < 15$)でシフト量が大きく変化することが観測された。ここで R はサンプル中のLiイオン数とエーテル酸素数の比を表す。Fig3には2つの構造モデルにおける量子化学計算の結果を示した。実験値の高濃度領域がCElikeに、低濃度領域がIntにそれぞれ良く一致していることが明らかになった。つまり高濃度(CElike)は長波長側に吸収がなく短波長へとシフトしており、低濃度(Int)は長波長側に吸収を保っている。

よってFUV領域の電子スペクトルの観測により、錯体の結合状態による電子状態の変化を観測しえたと考えられる。一方、実用領域である高分子領域において大きなシフト量の変化が無い要因についても考察を行った。

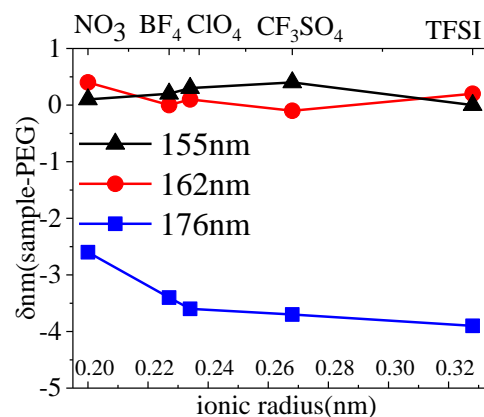


Fig. 1. Difference peak wave length (δ) between composites and pure PEG from ATR-FUV spectra.

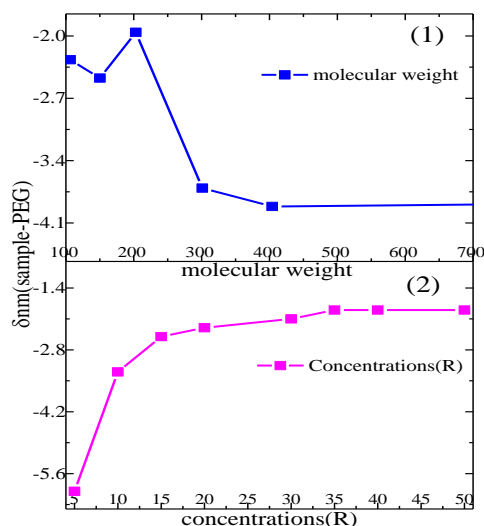


Fig. 2. δ at about 175nm, (1) is dependence of molecular weight of PEG. (2) is dependence of concentrations.

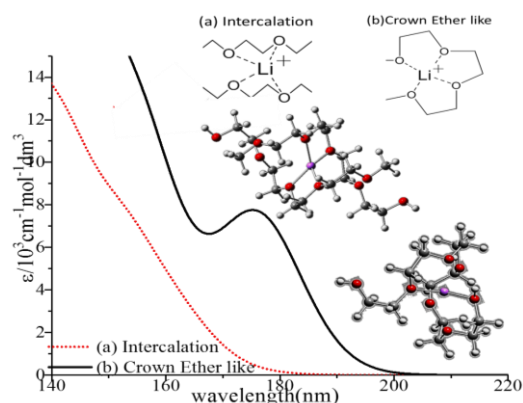


Fig. 3. Results of quantum calculations about Li/PEG composites with LiNO₃ for (a) intercalation coordination and (b) crown ether like coordination