

高分子電解質中で電離したハロゲン化物イオンのCT遷移の研究

¹近大院 総合理工, ²近大 理工学部,
○森澤 勇介^{1,2}, 上野 那美¹, 若林 知成^{1,2}

Investigation of CT transitions of halide anions dissociated in polymer electrolyte

○Yusuke Morisawa^{1,2}, Nami Ueno¹, Tomonori Wakabayashi^{1,2}
¹ Graduate School of Science and Engineering, Kindai University
² Faculty of Science and Engineering, Kindai University

【Abstract】

Changes in electronic states of CT transitions from halide anions in alkali salt to polymers were studied. Composites polymer electrolyte with Li salt are noticed as polymer electrolytes (PEs) for Li Batteries. PEs using PVDF are known as PEs with high ionic conductivity. Electronic structure is basic information to investigate the electronic properties of materials. However, electronic states of each component in PEs still have not been clear. Changes in electronic states in the condensed phase should be studied to develop the electronic properties of PEs. As to halide anions, dependences on concentrations in aqueous solutions have already been investigated up to 2.0M using attenuated total reflectance spectroscopy in the FUV region (ATR-FUV). Excitation energies of CT transitions were changed with base polymers since the CT states were affected by electronic states of base polymers. In this study, we found the excitation energies of CT transition of PVDF and PEG are lower than those in the aqueous solutions.

【序】

近年 Li 電池や太陽光電池についての需要が高まっており、それらの性能向上につながる材料として高分子電解質について注目が集まっている。Poly(vinylidene difluoride) (PVDF) を母剤とする高分子電解質は主に Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(LiTFSI)等の Li 塩との混合物として調製され、固体状態でも比較的高いイオン伝導性を示す。高分子電解質においてイオン伝導性の向上が1つの目標である一方、その基本的情報の1つである電子状態はこれまであまり研究がされてきていない。これは高分子電解質の電子遷移が FUV 領域に現れ、その吸収強度が大きいことから、従来法で測定が困難であったことが理由である。本研究では減衰全反射遠紫外分光法(ATR-FUV)を用いることで、高分子電荷質の FUV スペクトルを系統的に測定した。PVDF は ATR-FUV の測定領域である 140-300nm において透明であることから、この領域に吸収を持つ NO₃⁻やハロゲンのようなアニオン種を用いて研究を行うことができると考えた。本研究では高分子として PEG、PVDF ならびに PE を用いた。PEG に関しては既に電子状態について帰属を行っており¹⁾、140-180nm に OH 基ならびに COC 基に由来する吸収バンド(OH: 153nm, COC: 163, 175nm)を持つ、アルカリ金属塩を良く溶かす液状の高分子である。一方 PVDF は測定領域に吸収を持たない高分子である。PE は 140nm 付近にアルカンの σ - 3p Rydberg 遷移に相当する吸収が観測される²⁾。

ハロゲンイオンに由来する CT 遷移は遠紫外 - 紫外領域(140-300nm)に吸収帯を持

ち、これまでに ATR-FUV を用いてハロゲン水溶液の濃度依存性について³⁾や温度依存性について研究が行われてきた。この研究との比較し、アニオンの CT 遷移が高分子電解質内でどのような電子状態の変化を示すかを考察した。

【方法 (実験・理論)】

実験には Li^+ , Na^+ をカチオンとし、ハロゲン化物イオン (Cl^- , I^- , Br^-)、硝酸イオン (NO_3^-) ならびに Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (TFSI) をアニオンとする塩を用いた。PEG (平均分子量 400, 液体試料)、PVDF (平均分子量 71,000, 固体試料) ならびに low density PE (密度 0.92, 固体試料) を母剤とした電解質コンポジットと水溶液を測定した。水溶液と PEG に関しては電解質と 60°C で混合して調製した。PVDF は溶媒としてアセトン、Formamide (FA) および DMF を用いて電解質の混合溶液を調製し、溶媒を 100°C 、0.1 気圧の条件において真空乾燥機中で除去して一様な固体電解質を得た。PE は 160°C で混練り機を用いて混合し PVDF と同条件で乾燥した。これらのサンプルを ATR-FUV を用いて 140-300nm の吸収スペクトルを測定した。

作成した試料においてアルカリハロゲンは PVDF に均一に分散し溶解状態にあるが、PE には不溶であり塩は粒状に分散し電離していないと考えられる。また、水溶液についても同一電解質：溶媒分子比の濃度における CT 遷移を観測した。様々な溶媒における ATR-スペクトルを比較することにより、高分子中に電離した、または電離していないハロゲンの CT 遷移について吸収波長や吸収強度からハロゲン周辺の環境について考察した。

【結果・考察】

Fig. 1 には LiBr を用いたサンプルについての ATR-FUV 測定の結果を示した。水溶液および PEG 溶液のスペクトルには 154.5nm-180nm 付近に n 軌道から Rydberg 軌道への遷移が見られる。長波長側 (170-200 nm) に見られるのが Br^- イオンに由来する CT 遷移の吸収バンドである。

このバンドの吸収ピークについて table.1 にまとめた。PE においてもわずかに CT 遷移の吸収バンドが存在するが、これは大気中の排除しきれない水分子の影響ではないかと考えられる。本研究において注目している、ハロゲンイオンの CT 遷移が観測されると予測できる水、PEG、PVDF とアルカリハロゲンとの混合物において CT 遷移の吸収ピークが異なっており、水溶液がもっとも短波長側に、PVDF がもっとも長波長側に表れることがわかった。また、各混合物間のピークシフトの大きさはハロゲンの種類によって異なることがわかった。発表ではナトリウム塩についての結果と併せて考察を行う。

【参考文献】

- [1] Ueno N., Wakabayashi T., Morisawa Y., *Spectrochimica Acta A*, **2018**, 197, 170-175.
 [2] Morisawa Y., Tachibana S., Ehara M., Ozaki Y., *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 11957-11964.
 [3] Ikehata A., Goto T., Morisawa Y., *Applied Spectroscopy*, **2017**, 71, 1530 – 1536.

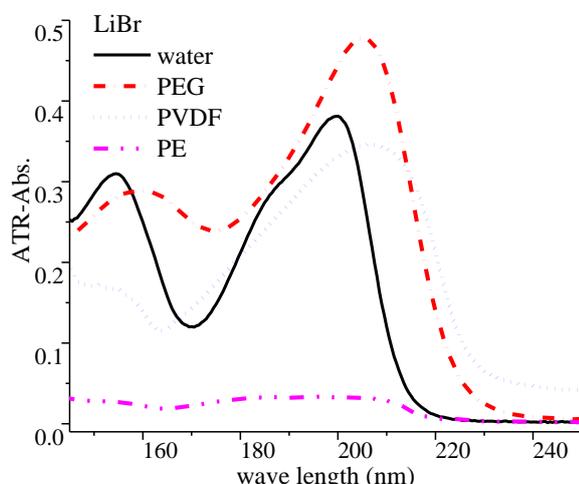


Fig. 2. ATR-FUV spectra of LiBr in 145-230 nm. CTTS band of Br^- were seen around 200 nm

table. 1. Peak wave length (nm) of CTTS band of LiCl, LiBr and LiNO_3 .

	LiCl	LiBr	LiNO_3
Water	176.0	202.5	211.5
PEG	179.0	209.0	213.0
PVDF	179.5	216.5	×
PE	178.5	212	×