

アルカリ金属塩を含む高分子電解質における 高分子の電子状態の錯形成による変化

¹近大院 総合理工, ²近大 理工学部, ³神戸大 発達科学部

○上野 那美¹, 森澤 勇介^{1,2}, 佐藤 春実³, 若林 知成^{1,2}

Investigation of electronic states of polymer electrolyte composed with alkali metal salt and PEG

○Nami Ueno¹, Yusuke Morisawa^{1,2}, Harumi Sato³, Tomonori Wakabayashi^{1,2}

¹ Graduate School of Science and Engineering, Kindai University

² Faculty of Science and Engineering, Kindai University

³ Faculty of Human Development, Kobe University

【Abstract】

Polymer electrolytes (PEs) are composites polymer which have ionic conductivity. PEs are prepared by mixing Li salt and poly ethylene glycol (PEG) in this research. Because they have facinate natures. PEs are expected to use as electrolyte in Li batteries, solar cells and fuel cells. However, they show very low ionic conductivity in solid state without strict control of conditions such as combination of material, those concentrations. Many researches have been conducted to increase ionic conductivity.

In this research, our purpose is to make an indicator when we investigate to improve conductivity of PEs. And we find that changes in electronic states of base polymer during forming complex is the candidate. PEs have electronic transition in Far-UV region (140-200nm, FUV) and these transitions are difficult to observe in condensed phase. So we use attenuated total reflectance spectroscopy in FUV (ATR-FUV) to reveal origins of changes by forming complex.

【序】

近年、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。これらのことからアルカリ金属錯体の電氣的性質について注目が集まっている。一方で基本的な情報の1つである電子状態についてはこれまであまり研究されてきていない。これは多くのアルカリ金属錯体が単結合からなるため、測定が難しかったことが理由として挙げられる。

本研究ではアルカリ金属錯体の形成による電子状態の変化を母剤である高分子の

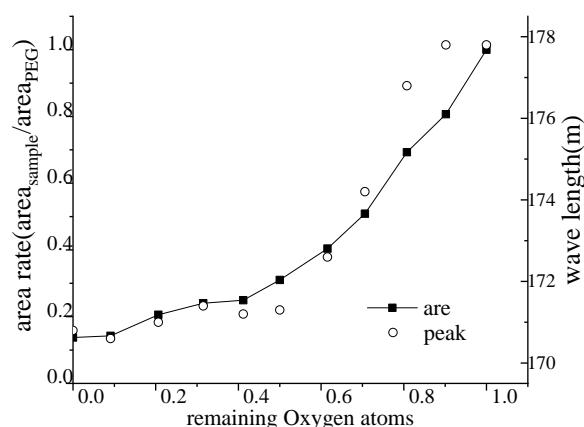


Fig. 1. Dependence with concentrations about area ratio (sample/pure PEG) and peak wavelength around 175nm transition band of PEs using LiTFSI.

変化として観測できるのではないかと考えた。このため Li 塩と Poly ethylene Glycol (PEG)を用いたコンポジットに注目し、これらのサンプルを ATR-FUV 法によって電子スペクトルを測定した。また実験結果と計算結果の比較から観測された電子状態の変化の要因を明らかにした。

【結果と考察】

サンプルとして PEG400 ならびに PEG2000 を母剤としたアルカリ金属塩とのコンポジットを調製した。PEG については、その電子遷移の分子量依存性から電子状態の帰属を明らかにしており、153nm に n(OH)-3s Rydberg(Ryd.) の、163nm,175nm に n(COC)-3p, 3s Ryd.への遷移が存在することがわかっている。さらに、PEG にアルカリ金属塩の濃度増加に伴い、混合による PEG の濃度変化以上に吸光強度が減少することを確認している。また同時に、PEG の 175nm 付近の吸収バンドが短波長シフトを起こす。Fig.1 は LiTFSI と PEG2000 の混合物を用いており、縦軸に面積比(サンプル/PEG)とピーク波長を、横軸に濃度をとっている。濃度としては LiTFSI 分子に対して PEG の繰り返しユニットの個数を用いている。

これらの実験結果を量子化学計算と比較することで考察を行った。計算には計算レベル cam-b3lyp/6-311++g(2d,p)の TD-DFT を、末端基の異なる 3 つの 2 分子間配位モデル(intercalation model; Int)を用いて行っている。計算結果を Fig.2 に示した。これらの結果から、Li 塩と PEG の混合物の基底状態が錯形成によって安定化し、吸収バンドが測定領域外へと大きく短波長シフトすることがわかった。また、実験において見られた短波長シフトは Li⁺イオンの配位により、PEG の電子雲が小さくなることに由来すると考えられる。

FUV スペクトルにおける短波長シフトのピークシフトを Fig.3 に示した。電子状態の変化について、これまで高分子の吸収に注目することで考察を行ってきたが、錯形成後のポリマーの電子状態を含め、様々な電子状態に関する情報が含まれると考えられる短波長側の吸収バンドは非常に込み合っており、他の測定方法と比較することは不可欠である。そこで短波長領域の FUV スペクトルにおける吸収バンドとアニオンとの相関や、低波数ラマンとの相関を考察することから、こういった遷移がこれらの変化と良い相関を示すのかということをも明らかにしたい。

【参考文献】

[1] N. Ueno, T. Wakabayashi, Y. Morisawa, *Spectrochimica Acta A*, **197**, 170-175, (2018)

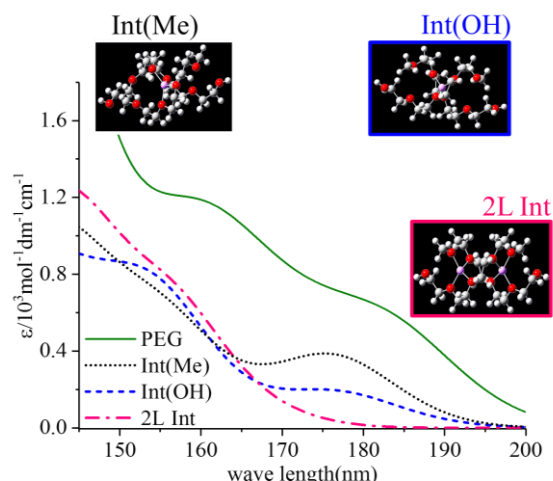


Fig. 2. Simulation spectra from calculation result using 3 types structure models difference between end groups by TD-DFT.

混合による PEG の濃度変化以上に吸光強度が減少することを確認している。また同時に、PEG の 175nm 付近の吸収バンドが短波長シフトを起こす。Fig.1 は LiTFSI と PEG2000 の混合物を用いており、縦

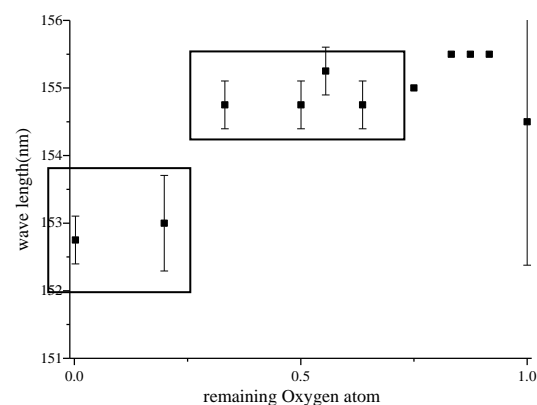


Fig. 3. Dependence with concentrations of Li⁺ about peak wave length around 145-160nm.