

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22750012

研究課題名（和文）

電氣的・力学的緩和法によるポリマー電解液の輸送物性の研究

研究課題名（英文）

Transport properties of polymeric electrolytes studied through electric and mechanical relaxations

研究代表者

山口 毅 (YAMAGUCHI TSUYOSHI)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：80345917

研究成果の概要（和文）：高分子純液体および有機高分子溶液を溶媒としたリチウム塩溶液について、粘性係数と電気伝導度の周波数依存性を同一周波数域で測定し、前者から得られる高分子の運動と、後者から得られるイオンの並進運動との間の結合を、実験的に検討した。両溶液共に、定常粘度を決定する高分子の運動モードが観測される周波数域において、対応するイオン伝導度の周波数依存性は確認されず、粘度と伝導度の機構の間にデカップリングが存在することが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：The measurements of frequency-dependent shear viscosity and electric conductivity were performed in the same frequency region on the solution of a lithium salt in a neat polymeric liquid and polymer solutions in an organic solvent, and the motions of polymers obtained from the former were compared with the translational motion of ions observed in the latter. The correspondence between the frequency dependence of the shear viscosity and electric conductivity was not observed in both solutions, which suggests the decoupling between the steady-state shear viscosity and DC ionic conductivity.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2010年度 | 2,600,000 | 780,000 | 3,380,000 |
| 2011年度 | 600,000 | 180,000 | 780,000 |
| 総計 | 3,200,000 | 960,000 | 4,160,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：高分子、電解質溶液、イオン伝導、レオロジー、誘電緩和

1. 研究開始当初の背景

ポリエチレンオキシド(PEO)を代表とするポリマー融体を溶媒とし、その中に電解質を溶解させた電解液であるポリマー電解液や、低分子有機溶媒の電解液に高分子を添加した電解液であるポリマーゲル電解液は、リチウムイオン二次電池の電解液として注目されており、溶液物性や液体構造に関して、これまでに数多くの研究が行われている。

低分子溶媒を用いた電解質溶液と比較し

た場合、ポリマー電解液やポリマーゲル電解液の特徴は、高分子鎖の運動に伴う遅い緩和モードが存在し、その緩和モードによって溶液の粘弾性が支配されていることにある。低分子溶媒中の電解質溶液の電気伝導度は通常、イオン会合と溶液の粘性の二つの因子で議論される。前者は電気伝導に寄与できる自由イオンの数を表し、後者は自由イオンの拡散運動に働く摩擦係数に関連付けられる。後者の粘性と摩擦係数との関係は、溶媒を連続

体として近似する Stokes-Einstein 理論に立脚しており、通常の低分子溶媒中の分子拡散に関しては、第一近似として有効であることが知られている。しかし、溶質イオンよりずっと大きな高分子の緩和が粘性を支配している場合、溶媒を連続媒体とした近似が成立することは期待できない。このような場合に、イオンに働く実効的な粘性がどのような分子間相互作用で決定されているかという問題は、学術的には、イオンの運動が高分子の運動とどのように結合しているかという問題と関連している。また、電池の液漏れ防止の観点から、高粘性かつ高電気伝導性の電解液が求められており、粘性と電気伝導性を決定する機構の関連を明らかにすることは、実用上でも重要である。

研究代表者である山口らは、本研究以前に、過塩素酸リチウム(LiClO₄)のプロピレンカーボネート(PC)溶液について、5~95MHzの領域で粘性係数の周波数依存性を測定し、誘電緩和測定から得られる同周波数域での電気伝導度分散との比較により、粘度と伝導度の塩濃度依存性についての検討を行っている。同様の手法をポリマー電解液に適用することによって、ポリマー電解液特有の上記の問題に対してアプローチできると考えたことが、本研究の発案に至った経緯である。

2. 研究の目的

ポリエチレングリコールジメチルエーテル(dmPEO)を溶媒としたポリマー電解液、および、PCとポリメタクリル酸メチル(PMMA)の混合液体を溶媒としたポリマーゲル電解液について、電気伝導度と粘性係数の周波数依存性を数百 MHz 以下の周波数領域で測定し、イオン伝導と粘性のそれぞれに寄与する緩和過程の決定と、両者の関係を明らかにすることが、本研究の当初の目的である。

高分子融体や高分子溶液の粘弾性は、さまざまな周波数の緩和過程を持ち、それぞれが高分子の異なる運動モードに起因することが知られている。例えば希薄高分子溶液の場合、ラウスモードと呼ばれる高分子全体の運動モードによる緩和や、セグメント運動と呼ばれる、分子量に依存しない局所的な運動モードが存在する。これらの運動モードがイオンの運動と結合している場合、電気伝導度の周波数依存性も、同様の周波数に緩和を持つことが期待され、逆に、電気伝導度分散を実験的に測定することによって、イオンの移動と高分子の運動との結合を実験的に明らかにすることが可能であると考えた。

電解質濃度と高分子の分子量、および、ポリマーゲル電解液では PMMA の濃度を変えた試料で緩和パラメータを決定し、測定されたそれぞれの緩和が、高分子の絡み合い、ラウスモード、セグメント運動、イオン間相互作用

用などの、分子レベルでのどのような過程に起因するかという、緩和の帰属を行い、電気伝導度分散と粘性緩和との比較から、イオン伝導と粘性に寄与する微視的過程の違いを検討し、それに基づいて、直流電気伝導度と定常粘性係数との関係を明らかにすることを具体的目的とした。

3. 研究の方法

(1) 粘性緩和測定

MHz 領域での粘性緩和測定は、横波水晶振動子を用いたインピーダンス法によって行った。先述のように、山口らは既に、インピーダンス法を用いて 5~95MHz での粘性緩和測定を行っているが、本研究の目的を達成するためには測定周波数域が狭く、また、測定精度も不十分であるため、測定周波数域の拡張と精度の向上のために測定装置の改良を行った。

大きな改良点は以下の二点である。まず、共振信号検出用の RF ブリッジを改良し、高周波域での感度を向上させた。この改良は、名古屋大学工学研究科技術部で行った。二番目の改良として、共振信号の検出に、本研究費で購入したベクトルネットワークアナライザ(VNA, ZVA3/03, Rohde Schwarz)を用いた。従来の装置では、トラッキングジェネレータ付のスペクトラムアナライザをスカラネットワークアナライザとして用いていたが、VNA の使用によって、共振周波数や線幅の決定に信号の位相情報を用いることができるようになり、これらのパラメータの精度を向上させることができた。

定常粘度の測定には、10mPas 以下の試料はウベローデ粘度計、それより高粘性の試料は共軸二重円筒型回転粘度計を用いた。

(2) 電気伝導度分散測定

交流電気伝導度の測定は、以下の三つの装置を周波数ごとに使い分けて行った。

200MHz~20GHz の測定は、VNA(Hewlett Packard, HP8720D)と誘電プローブ(Hewlett Packard, HP85070B)より構成される既存の誘電緩和測定装置を用い、マイクロ波反射法によって行った。

300kHz~200MHz の測定は、新規購入した VNA と自作の誘電プローブを用い、インピーダンス測定によって行った。プローブ内でのインピーダンス不整合を等価回路解析で校正することによって、200MHz までの測定を可能とした。

200Hz~5kHz での伝導度測定は、既存の伝導度セルと伝導度ブリッジを用いて行った。この周波数域で伝導度の周波数依存性がないことを確認した上で、5kHz での値を直流電気伝導度として用いた。

4. 研究成果

(1) LiClO₄/dmPEO 系

平均分子量 500 の dmPEO 及び分子量 222 の tetraglyme (TEG) を溶媒、LiClO₄ を溶質とした溶液について、25°C での測定を行った。LiClO₄ の濃度は 0.09, 0.4, 0.9 mol/dm³ とした。

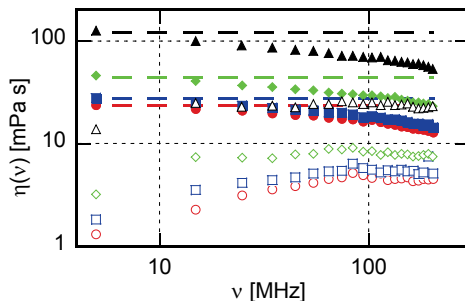


図 1 LiClO₄/dmPEO 系の粘性緩和スペクトル。塩濃度は 0 (赤)、0.09 (青)、0.4 (緑)、0.9 mol/dm³ (黒) である。塗り潰し、白抜き記号はそれぞれ実部、虚部に対応し、破線は定常粘度を示す。

図 1 に dmPEO 溶媒系での粘性緩和スペクトル $\eta(\nu)$ を示す。低分子溶媒を用いた電解質溶液と同様に、塩濃度の増加と共に定常粘度が増加している。また、全ての濃度において、100MHz 近傍に緩和が見られており、その緩和強度は塩濃度と共に増加している。さらに、塩添加により、10MHz 近傍に新たな緩和が出現し、その強度は濃度と共に増加している。5MHz での $\eta(\nu)$ が定常粘度とほぼ一致していること、および、緩和強度が大きいことから、本測定で観測された緩和が定常粘度を支配する過程であることが分かる。TEG 溶媒系では、全ての塩濃度において、200MHz 以下の周波数域では $\eta(\nu)$ に周波数依存性は見られなかった。100MHz の緩和過程に関しては、純溶媒でも見られること、低分子液体である TEG では見られなかったこと、および、純 dmPEO の粘度を支配する過程であることから、この過程を溶媒分子の全体的運動である Rouse-Zimm モードに帰属した。

図 2 に同一溶液の交流電気伝導度を示す。測定下限周波数の 300kHz での値は直流伝導度と良好に一致しており、300kHz より遅いダイナミクスはイオン伝導には関与していないことが分かる。純溶媒にも見られる GHz 領域の過程は、溶媒の誘電緩和に起因するものであり、溶媒のセグメント運動を反映している。これら直流電気伝導度と溶媒の誘電緩和の寄与に加えて、塩添加系では 100MHz 近傍に新たな緩和が見られる。既報の分子動力学シミュレーションにおいては、類似の系において、ナノ秒の時間スケールで、イオンの自己拡散係数に時間依存性が見られていることから、本研究で観測された、100MHz 近傍で

の交流電気伝導度の周波数依存性を、イオンの並進易動度の緩和に帰属した。

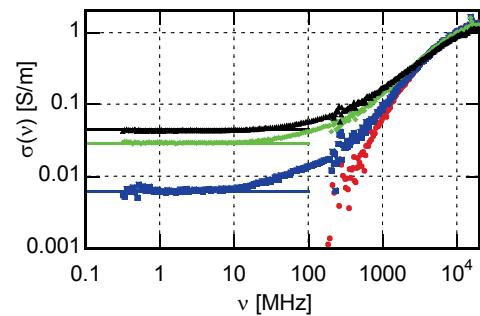


図 2 LiClO₄/dmPEO 系の交流電気伝導度の実部。塩濃度は 0 (赤)、0.09 (青)、0.4 (緑)、0.9 mol/dm³ (黒) であり、横線は直流電気伝導度を示す。

交流電気伝導度と粘性緩和に共通して 100MHz 近傍に緩和が観測されていることから、粘性に影響を与えている溶媒の Rouse-Zimm モードが、イオンの並進運動と結合していることが考えられる。しかし、粘性緩和の緩和周波数は濃度あまり依存していないが、交流伝導度の緩和は濃度増加と共に速くなっている。さらに、粘性緩和が観測されなかった TEG 溶媒系でも、交流伝導度には周波数依存性が観測された。これらの実験結果は、dmPEO 系の 100MHz 近傍の伝導度分散が溶媒の Rouse-Zimm モードに起因しているという帰属とは反している。

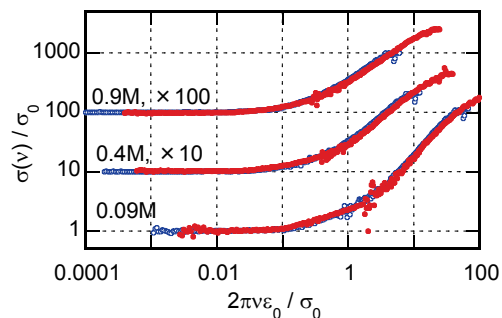


図 3 規格化された交流電気伝導度スペクトルを規格化された周波数に対して図示。赤、青はそれぞれ dmPEO 溶媒系、TEG 溶媒系の結果を示す。

両溶媒系共に、モル伝導度は 0.09mol/dm³ から 0.4mol/dm³ にかけて、濃度の増加関数である。このようにモル伝導度が塩濃度と共に増加する現象は、低誘電率溶媒中では一般的に見られる。山口らは、ブラウン動力学シミュレーションと理論計算によって、モル伝導度の濃度増加に伴う上昇が、イオンの集団運動の緩和が濃度と共に速くなることに起因することをこれまでの研究で示している。さ

らに、この集団運動の緩和が 100MHz 領域での電気伝導度分散として実験的に観測されることも示している。本研究で dmPEO 系の交流伝導度に観測された緩和が、低誘電率溶媒系に共通して見られるイオンの集団運動による緩和であると考え、緩和が塩濃度と共に速くなることや、TEG 系でも緩和が見られることを説明できる。

図 3 に両溶媒中での規格化した交流伝導度の比較を示す。ここで σ_0 は直流伝導度である。周波数軸を直流伝導度で規格化すると、両溶媒中の電気伝導度分散はほぼ一致する。このことは、両溶媒中での電気伝導の違いが、単一の時間スケールの違いのみで説明されることを示している。特に、dmPEO 系でのみ見られる溶媒の Rouse-Zimm モードの影響は、電気伝導度分散には見られない。また、GHz 領域にある溶媒のセグメント運動も同一の周波数換算でスケールされている。このことから、両溶媒での時間スケールの違いは、セグメントモードの運動性に起因していることが推測される。

以上より、PEO 系ポリマー電解液中のイオンの並進運動は、溶媒の Rouse-Zimm モードよりむしろセグメントモードの影響を強く受けていることが示唆された。このことから、高イオン導電性のポリマー電解液の分子設計に当っては、セグメント運動の運動性を重視すべきであると考えられる。また、本研究での定常粘度と直流伝導度のデカップリングは、前者が溶媒の Rouse-Zimm モード、後者がセグメントモードと、異なるモードに支配されているためであることが示唆されたが、この結果は、一般的な溶媒中での粘度と溶質分子の易動度との関係を理解する上でも、学術的に興味深い。

(2) LiClO₄+PMMA+PC 系

1mol/dm³ の LiClO₄/PC 溶液に、異なる濃度で PMMA (重量平均分子量 75,000) を溶解させた溶液について、25°C で同様の測定を行った。

図 4 に粘性緩和スペクトルを示す。PMMA の溶解に伴い、定常粘度は二桁以上増大するが、MHz 領域での粘度上昇は 4~5 倍程度である。PMMA 添加系での溶液の粘度は、MHz 以下の周波数域に存在する PMMA の Rouse-Zimm モードや絡み合いなどに起因しており、これらのダイナミクスが遅いことが、少量の高分子の添加によって溶液の粘度が大きく変化することの原因となっている。10MHz 近傍での粘度の周波数依存性は、MHz 以下での大きな緩和の裾に対応していると考えられる。また、PMMA 無添加系では 200MHz まで粘度の周波数依存性が見られないが、PMMA 添加系では、高周波数側に緩和の裾が現れ、その緩和周波数が PMMA 濃度と共に低下しているように見える。

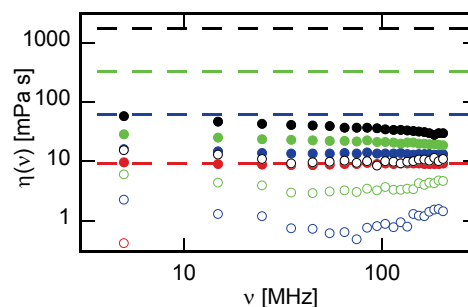


図 4 LiClO₄+PC+PMMA 系の粘性緩和スペクトル。PMMA の重量分率は、0 (赤)、5 (青)、10 (緑)、15wt% (黒) である。塗り潰し、白抜き、破線はそれぞれ、実部、虚部、定常粘度を示す。

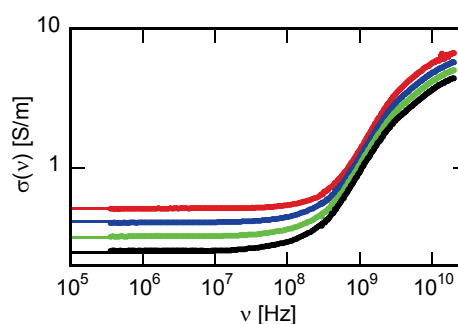


図 5 LiClO₄+PC+PMMA 系の交流電気伝導度実部。PMMA の重量分率は、0 (赤)、5 (青)、10 (緑)、15wt% (黒) である。低周波域の横線は、直流伝導度を示す。

図 5 に交流電気伝導度の周波数依存性を示す。直流伝導度の変化は 2~3 倍程度であり、定常粘度の変化よりはるかに小さい。図 4 の粘性緩和とは異なり、電気伝導度は 10MHz で既に低周波極限に収束している。このことは、粘度の増加を決定している MHz 以下の高分子の遅いダイナミクスが、イオン伝導に全く影響を与えていないということを明瞭に示しており、イオンは高分子とは無相関に高分子の隙間を伝導するという描像を支持している。

MHz 領域で比較すると、PMMA 添加による粘度の上昇と伝導度の低下は共に数倍程度であり、おおむね対応している。また、両者共に 100MHz 近傍に緩和が見られ、その緩和周波数は濃度と共に減少している。この 100MHz 付近での緩和の緩和周波数の低下が、それぞれの MHz 領域での値の変化の原因となっていることが考えられるが、それぞれの緩和の起源や、両者の緩和の対応に関しては、更なる検討が必要である。特に、実用上は、高分子添加による直流電気伝導度の低下が小さいほうが望ましく、そのような材料設計を分子論的基礎に立つて行うためには 100MHz 領域

での伝導度の緩和の解明が必要である。

(3) イオン液体系

イオンのみから構成され、室温付近で液体であるイオン液体は、電気化学デバイスの電解液として近年注目を集めている。電解液としての実用にあたっては、通常の有機電解液と同様に、高分子の溶解によって固定化することが望ましい。本研究の手法は、イオン液体+高分子系の輸送物性にも原理的には適用可能であるが、低分子溶媒を用いた有機電解液とは異なり、イオン液体は、純液体の状態であっても、100MHz 領域に緩和を有するため、イオン液体+高分子系の輸送物性を本手法で解明するためにはまず、純イオン液体の緩和現象を検討する必要がある。そこで本研究では、純イオン液体およびイオン液体+水混合系について、その粘性緩和の検討を行った。

①純イオン液体

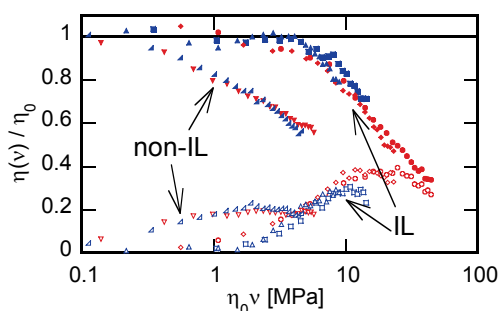


図6 側鎖にアルキル鎖 (赤) およびオキシエチレン鎖 (青) を持つイオン液体 (IL) と非イオン液体 (赤: スクアラン、青: dmPEO) の粘性緩和スペクトル

側鎖にアルキル鎖およびオキシエチレン鎖を有する、アンモニウム系およびホスホニウム系イオン液体の粘性緩和スペクトルを測定し、鎖状飽和炭化水素であるスクアランおよびオキシエチレン基のみからなる dmPEO の緩和スペクトルとの比較を行った。図6に示すとおり、定常粘度で規格化した周波数に対して規格化した粘性緩和スペクトルをプロットすると、イオン液体 (IL) および非イオン液体 (non-IL) 同士は同一のマスターカーブに帰着し、それぞれの間での定常粘度の違いは、緩和時間の違いに帰着されることが分かった。また、イオン液体は、規格化した緩和周波数が非イオン液体よりも大きく、このことは、イオン液体の高い定常粘度が、強いクーロン相互作用に起因する、大きな高周波ずり弾性率に由来していることが明らかとなった。本研究の詳細は論文①で発表済みである。イオン液体の粘性が大きな理由についてはこれまで多くの議論がなされてきたが、本研究はその解答を与えるものとなっている。

②イオン液体+水混合系

イミダゾリウム系イオン液体と水の混合液体の粘性緩和スペクトルを、水の濃度を変化させて測定した。

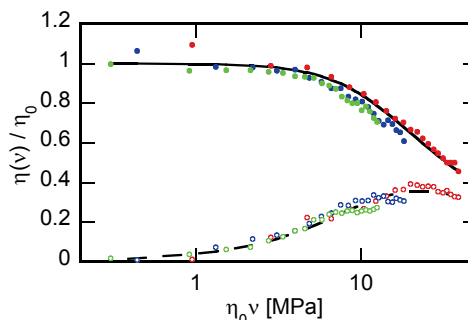


図7 [hmim][BF₄]+水混合系の粘性緩和スペクトル。水のマール率は0 (赤)、0.168 (青)、0.281 (緑) である。

図7に、1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([hmim][BF₄]) と水の混合系の粘性緩和スペクトルを、定常粘度で規格化した周波数に対してプロットした結果を示す。異なる水濃度でのスペクトルは、一本のマスターカーブに帰着し、水添加による定常粘度の減少は、緩和時間の減少に起因していることが明らかとなった。1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF₄]) と水の混合系でも同様の結果が得られた。本研究の詳細は論文②として発表済みである。

(2)の有機電解液+高分子系において、高分子による100MHz領域で粘度が上昇する機構の候補として、高分子による溶媒の構造緩和時間の変化が考えられるが、純溶媒の緩和時間が測定できないため、その機構の検証には至らなかった。純溶媒の緩和を測定可能なイオン液体+高分子系で実験を行い、水混合系と同様の解析を行うことによって、高分子による100MHz領域での粘度変化の機構に関する知見が得られることが期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① Tsuyoshi Yamaguchi, Ken-ichi Mikawa and Shinobu Koda, "Shear relaxation of water-ionic liquid mixtures", Bulletin of the Chemical Society of Japan, 査読有, in press (2012). doi:10.1246/bcsj.20120031
- ② Tsuyoshi Yamaguchi, Ken-ichi Mikawa, Shinobu Koda, Hiroki Fukazawa and Hideaki Shirota, "Shear relaxation of ammonium- and phosphonium-based ionic

liquids with oxyethylene chain”,
Chemical Physics Letters, 査読有,
vol521, p69-73 (2012).
doi:10.1016/j.cplett.2011.11.053

〔学会発表〕(計7件)

- ① 松井 亮、山口 毅、香田 忍、「緩和測定法によるポリマーゲル電解液の電気伝導度及び粘性に関する研究」、第34回溶液化学シンポジウム、2011年11月15日、名古屋大学(愛知県)
- ② 三河 健一、山口 毅、香田 忍、「粘性緩和法によるイミダゾリウム系イオン液体-水混合系の粘度に関する研究」、第42回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2011年11月6日、信州大学(長野県)
- ③ 松井 亮、山口 毅、香田 忍、「緩和測定法による高分子ゲル電解液の電気伝導度と粘性の研究」、第42回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2011年11月6日、信州大学(長野県)
- ④ 三河 健一、山口 毅、香田 忍、深澤 宏紀、城田 秀明、「粘性緩和法による側鎖にエーテル基を含むアンモニウムおよびホスホニウム系イオン液体の研究」、第5回分子科学討論会、2011年9月22日、札幌コンベンションセンター(北海道)
- ⑤ 山口 毅、山田 幸弘、香田 忍、「ポリマー媒質中のイオンの協同的並進ダイナミクス」、第5回分子科学討論会、2011年9月22日、札幌コンベンションセンター(北海道)
- ⑥ 山口 毅、山田 幸弘、香田 忍、「ポリエチレンオキシド系リチウムイオン電解液の伝導度分散と粘性緩和」、電気化学会第78回大会、2011年3月29日、要旨集
- ⑦ 山田 幸弘、山口 毅、香田 忍、「ポリエチレンオキシド系ポリマー電解液の輸送物性に関する研究」、第33回溶液化学シンポジウム、2010年11月16日、京都大学(京都市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 毅 (YAMAGUCHI TSUYOSHI)
名古屋大学・工学研究科・助教
研究者番号：80345917

(2) 研究分担者なし

(3) 連携研究者なし