

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月3日現在

機関番号：12604

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23740234

研究課題名（和文）放射性トレーサー法とナノ空間解析による固体高分子電解質中の電解質塩ナノ偏析の研究

研究課題名（英文）Study of salt-nanoprecipitation in solid-polymer electrolyte by means of tracer diffusion and nanospace analysis

研究代表者

佐藤 公法（SATO KIMINORI）

東京学芸大学・教育学部・准教授

研究者番号：00401448

研究成果の概要（和文）：

固体高分子電解質中の電解質塩ナノ偏析現象を、インピーダンス測定、トレーサー拡散実験、ポジトロニウム（Ps）寿命計測、陽電子寿命-運動量相関（AMOC）計測により調べた。インピーダンス測定、拡散実験、Ps寿命測定により、ナノ偏析現象の開始が有意に検出された。AMOC計測によりナノ空間近傍元素分析を行ったところ、ナノ偏析現象よりも遙かに早い段階で変化することがわかった。このことは、ナノ偏析の前駆現象であることを示唆している。

研究成果の概要（英文）：

The phenomenon of salt-nanoprecipitation was studied for solid-polymer electrolyte by impedance measurements, diffusion experiments, positronium (Ps) lifetime spectroscopy, and positron-age-momentum-correlation (AMOC) spectroscopy. The impedance measurements, diffusion experiments, and Ps lifetime spectroscopy significantly detected the onset of salt-nanoprecipitation. AMOC spectroscopy revealed that the elemental environment around the open nanospaces began to vary earlier than the onset of salt-nanoprecipitation detected by the impedance measurements, diffusion experiments, and Ps lifetime spectroscopy. This implies the pre-transition phenomenon of the salt-nanoprecipitation.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：高分子電解質，ナノ空間，陽電子，ポジトロニウム

## 1. 研究開始当初の背景

固体高分子電解質は、電気化学的安定性が高い、安全性が高い、安価である、大気汚染物質の排出がない、そして燃料電池として高効率な発電が可能であるといった理由から、

次世代エネルギー源の本命として期待されている。これまで高いイオン伝導特性を引き出すために、ホスト高分子中に電解質塩を高濃度に溶媒化することが最重要課題とされてきた。しかし最近の研究から、電解質塩を

高濃度に導入しても、イオン伝導に関与しないナノ偏析に発展し、イオン伝導度が向上しないことがわかってきた。ナノ偏析は最適なイオン伝導特性を引き出すために解明すべき現象であるが、実践的な材料開発の観点から好ましくない現象であることから、産学官いずれにおいても詳細な研究が行われていないのが現状である。そのため、相転移、機械的強度劣化などマクロな現象として頻繁に発生するにも関わらず、その生成メカニズムについては解明されていない。

当グループでは、これまでに、高分子電解質中のナノ偏析現象について次のことを見出している。1. ナノ偏析は温度に依存して可逆に発生する。2. ナノ偏析はカチオン（陽イオン）とアニオン（陰イオン）が結合した中性イオン対生成が出发点になり発展する。3. 従来材料に相反して、ナノ偏析の消滅とともにエンタルピー緩和による緻密化が起こる。これらのことは、ナノ偏析が発生する温度領域で中性イオン対生成とその凝集機構を調べることで、加えてナノ空間を分析することが、ナノ偏析現象の解明に結びつくことを示している。しかしながら、中性イオン対生成は伝導度測定から推測されるだけで、熱膨張計測や示差走査熱量測定（DSC）といった肝心の熱分析データに表れてくることはない。そのため、中性イオン対生成について、信頼性の高い議論はこれまでなされてきていない。さらに、実験データに基づいたナノ空間の議論も一切なされていない。

## 2. 研究の目的

本研究では、中性イオン対生成、ナノ偏析現象をカチオン、アニオンの挙動に掘り下げる。トレーサー拡散実験、交流インピーダンス測定、そしてポジトロニウム分光を用いたナノ空間計測を組み合わせ、中性イオン対生成、電解質塩ナノ偏析を議論する。トレーサー拡散実験と交流インピーダンス測定を組み合わせることにより、ナノ偏析現象の開始を検出する。加えて、ポジトロニウム分光を用いてナノ空間を分析する。オルト-ポジトロニウム寿命測定法によりナノ空間サイズを、陽電子寿命-運動量相関計測（AMOC）によりナノ空間近傍元素を分析する。トレーサー拡散実験、交流インピーダンス測定、そしてポジトロニウム分光を用いたナノ空間解析データを基に、中性イオン対生成の挙動、さらにはナノ偏析生成と成長メカニズムを理解することが目的である。

## 3. 研究の方法

固体高分子電解質中において、どのようにしてカチオンとアニオンが結合して中性イオン対が生成し、ナノ偏析に発展していくのかを解明することが本研究の目的である。ホ

スト高分子としてポリエチレンオキサライド（PEO）高分子をホスト高分子、リチウムビス（トリフルオロメタン）スルホニルイミド（LiTFSI）をリチウム塩とした固体高分子電解質を作製する。さらに、イオン液体を用いた固体高分子電解質についても焦点を当てるため、PEO高分子をホスト高分子、triflateと1-ethyl-3-methyl imazoliumをアニオンとカチオンの組み合わせとした試料も作製する。トレーサー拡散実験と交流インピーダンス測定を組み合わせることにより、電解質塩ナノ偏析現象が開始する温度を調べる。ポジトロニウム寿命計測によりナノ空間サイズの変化を、陽電子寿命-運動量相関計測（AMOC）によりナノ空間近傍元素を変化を調べる。トレーサー拡散実験、交流インピーダンス測定、そしてポジトロニウム分光を用いたナノ空間解析データを基に、中性イオン対生成の挙動、さらにはナノ偏析生成と成長メカニズムを議論する。

## 4. 研究成果

ポリエチレンオキサライド（PEO）高分子をホスト高分子、リチウムビス（トリフルオロメタン）スルホニルイミド（LiTFSI）をリチウム塩とした固体高分子電解質において、PEO系高分子の割合  $x$  を 20 から 1000 まで変化させ、リチウム塩濃度の異なる複合体（PEO $_x$ -mLi）を作製した。図1に、PEO $_x$ -mLiについて得られた示差走査熱量（DSC）測定のデータを示す。PEO系高分子の割合  $x$  が低くなるにつれて、つまり電解質塩の割合が高くなるにつれて、PEO融解ピークが低温側にシフトしている様子がわかる。これはリチウム塩濃度が高くなるにつれ、PEOが融解しやすくなっていることを示している。リチウム塩が、高分子主鎖（チェーン）の間に入り込むことにより、チェーンの相互作用が弱くなり融解しやすくなっていると考えられる。

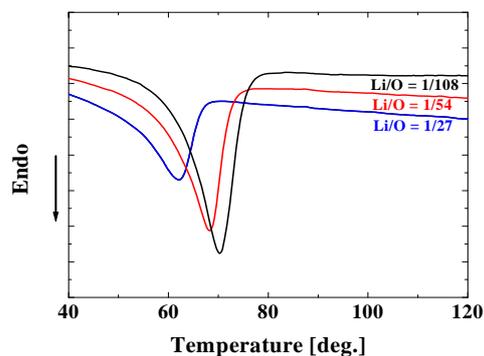


図1. PEO $_x$ -mLiについて得られたDSC曲線。

DSCで示されたように、高分子主鎖が作る隙間に電解質塩が入り込むのであれば、その効果がポジトロニウム寿命計測によって検

出されることが期待できる。そのため、PEOx-mLi についてポジトロニウム寿命計測を遂行した。図 2 に、PEOx-mLi について得られたポジトロニウム寿命スペクトルを示す。リチウム塩濃度が高くなっても、寿命スペクトルに有意な変化はなく、導入していない PEO と変わらないことがわかる。DSC データと一致しない結果については現在も検討中であるが、試料作成のプロセスに問題があると考えている。

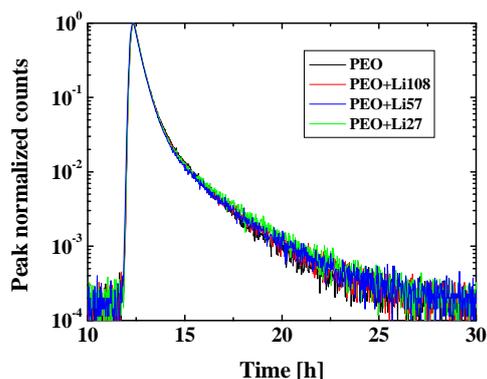


図 2. PEOx-mLi について得られたポジトロニウム寿命スペクトル。

次に、イオン液体を用いた固体高分子電解質に焦点を当てるため、PEO 高分子をホスト高分子、triflate と 1-ethyl-3-methyl imazodinium をアニオンとカチオンの組み合わせとした試料 (PEO-EMImTf) を作成した。インピーダンス測定、拡散実験の温度依存データにより、およそ 160 度でナノ偏析現象が開始することが分かった。カチオンとアニオンが結合し、中性イオン対が生成し、さらに成長した段階であるナノ偏析が、160 度で検出されることが推測できる。

図 3 に、ポジトロニウム寿命計測の結果を示す。オルト-ポジトロニウム寿命とその相対強度の温度依存性を、それぞれ上と下に示している。室温でのオルト-ポジトロニウム寿命は 1.8 ns 程度であり、Tao-Eldruo モデルにより見積もられるナノ空間サイズは、およそ 2.7Å に相当する。オルト-ポジトロニウム寿命は、温度の上昇とともに上昇し始めた。オルト-ポジトロニウム寿命の増大は、ナノ空間サイズが増大していることを示している。温度上昇とともに、固体高分子電解質中のナノ空間サイズが増大することを示している。70 度前後で、わずかに不連続的な上昇を示した。これは、ここで用いている PEO の融解に相当する。PEO の融解によって引き起こされたナノ空間サイズのわずかな増大が、オルト-ポジトロニウム分光によって敏感に検出されている様子がわかる。PEO 融解後も、オルト-ポジトロニウム寿命は上昇を続

け、160 度を越えると急激に減少を始めた。この温度は、インピーダンス測定、拡散実験により検出されたナノ偏析現象開始温度ときれいに一致する。オルト-ポジトロニウム寿命計測によっても、同様のナノ偏析現象が検出されていることが推測される。興味深いことに、オルト-ポジトロニウム寿命温度依存性と類似した傾向が相対強度でも得られた。160 度を超えてオルト-ポジトロニウム寿命、相対強度がともに減少することは、ナノ空間のサイズと量がともに減少することを意味している。これらのことは、カチオンとアニオンが結合した中性イオン対、さらにはそのナノ偏析が、ナノ空間に局在していることを示唆している。

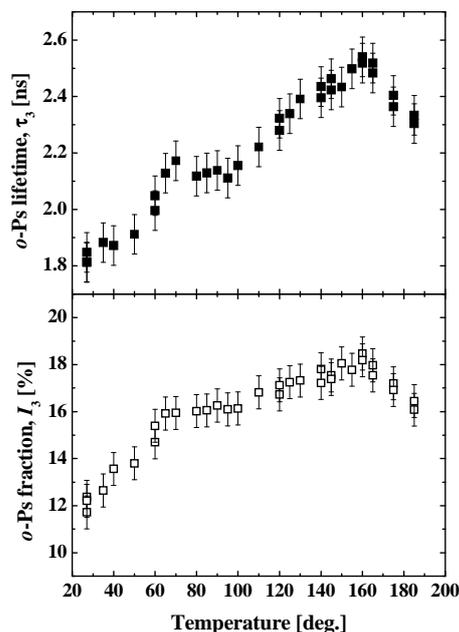


図 3. PEO-EMImTf について得られたオルト-ポジトロニウム寿命 ( $\tau_3$ ) とその相対強度 ( $I_3$ ) の温度依存性。

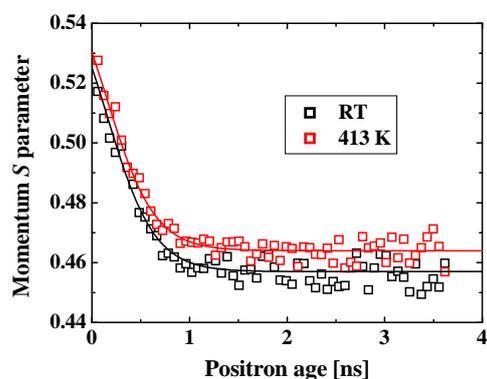


図 4. PEO-EMImTf について得られた運動量パラメータ ( $S$  parameter) の positron age 依存性。

図 4 に AMOC 計測によるナノ空間近傍元素分析の結果を示す。オルト-ポジトロニウムピックオフ消滅が支配的な positron age 領域の運動量パラメータ ( $S$  parameter) に着目すると、160 度よりも遙かに低い温度で上昇していることがわかる。これは、ナノ空間近傍でオルト-ポジトロニウムがピックオフする元素が有意に異なることを示しており、近傍元素が有意に変化していることを意味する。ナノ偏析現象の前駆現象であることが示唆される。

#### 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 12 件)

- ① Evidence for Enhanced Matrix Diffusion in Geological Environment, Kiminori Sato, Koichiro Fujimoto, Masataka Nakata, and Naotatsu Shikazono, *J. of Phys. Soc. Jpn.* 82, 0149011-0149014 (2013). 査読有
- ② Hydration-induced local molecular structures in nano-layered clay particles, K. Sato and K. Numata, *J. Nano- and Electronic Phys.* 5, 010021-010023 (2013). 査読有
- ③ Rheological Mechanism of Long-Term Self-Assembly in Saponite Nanoparticles, K. Sato, K. Fujimoto, K. Kawamura, W. Dai, M. Hunger, *J. Phys. Chem. C* 116, 22954-22959 (2012). 査読有
- ④ Element-specific study of local segmental dynamics of polyethylene terephthalate upon physical aging, K. Sato and W. Sprenkel, *J. Chem. Phys.* 137, 1049061-1049067 (2012). 査読有
- ⑤ Transient structural evolution upon thermal dehydration in layered-hectorite nanoparticles, K. Sato, K. Numata, and K. Fujimoto, *International J. of Nanoscience* 11, 12400331-12400334 (2012). 査読有
- ⑥ Indication of cesium adsorption into angstrom-scale open spaces in saponite clay mineral, K. Numata, K. Sato, and K. Fujimoto, *International J. of Nanoscience* 11, 12400341-12400344 (2012). 査読有
- ⑦ Influence of a magnetic field applied during the quenching process on the spin density and nanoscale structure of an amorphous Fe-B ribbon, J. Bonastre, J.J. Suñol, P. Bruna, K. Sato, J.D. Santos, and B. Hernando, *Materials Letters* 87, 131-134 (2012). 査読有
- ⑧ Densification dynamics of Gadolinium-doped Ceria upon sintering, Kiminori Sato, *Jpn. J. of Appl. Phys.* 51, 0773011-0773014 (2012). 査読有

- ⑨ Origin of Organism-Dependent Biogenic Silica Quartz Formation, K. Sato, *J. of Phys. Chem. B* 115, 14874-14877 (2011). 査読有
- ⑩ Diffusion-Reaction of Water Molecules in Angstrom Pores as Basic Mechanism of Biogenic Quartz Formation, K. Sato, K. Fujimoto, M. Nakata, and T. Hatta, *J. of Phys. Chem. C* 115, 18131-18135 (2011). 査読有
- ⑪ Vacancies and atomic processes in intermetallics - from crystals to quasicrystals and bulk metallic glasses, Hans-Eckhardt Schaefer, Falko Baier, Markus A. Müller, Klaus J. Reichle, Klaus Reimann, Andrey Rempel, Kiminori Sato, Feng Ye, Xiangyi Zhang, and Wolfgang Sprenkel, *physica status solidi B* 1-10 (2011). 査読有
- ⑫ Macroscopic and Microscopic Investigation of Densification Behavior for Gadolinium-doped Ceria upon Sintering, Tomomi Kosaka and Kiminori Sato, *Mater. Sci. Eng.* 18, 0920141- 0920143 (2011). 査読有

[学会発表] (計 8 件)

- ① 沼田和臣, 佐藤公法, 稲村直晃, 藤本光一郎, 層状粘土鉱物粒子の自己集積化現象の研究, 日本物理学会, 2013 年 3 月 27 日, 広島大学.
- ② Kiminori Sato, Hydration-induced self-organization of nano-layered inorganic particles, 12th Moroccan Meeting on Solid State Chemistry, 基調講演, 2012 年 11 月 21 日, Casablanca, Morocco.
- ③ K. Sato, K. Fujimoto, K. Kawamura, and M. Hunger, Study of Self-Assembly in Inorganic Layered Nanoparticles for Environmental Applications, The International Conference on Energy and Environment-Related Nanotechnology, 招待講演, 2012 年 10 月 22 日, 北京, 中国.
- ④ K. Sato, K. Numata, K. Fujimoto, K. Kawamura, and M. Hunger, Long-term self-assembly of smectite nanoparticles, 1st China-Japan Joint Workshop on Positron Science, 招待講演, 2012 年 10 月 17 日, 武漢, 中国.
- ⑤ Kiminori Sato, Local molecular structures induced by water adsorption/desorption in smectite minerals, 2nd International Conference Nanomaterials: Application and Properties 2012, 招待講演, 2012 年 9 月 18 日, Alushta, Ukraine.
- ⑥ ポジトロニウムを用いた無機層状化合物スメクタイトの自己組織化の研究, 佐藤公法, 藤本光一郎, 河村雄行, 第 49 回アイソトープ・放射線研究発表会, 2012 年 7 月 10 日, 東京大学.
- ⑦ K. Sato, Migration of Water molecules in

Geological Environment, International Conference on Water, Energy, and Environment 2011, 基調講演, 2011年11月15日, Sharjah, UAE.

- ⑧ K. Sato and K. Fujimoto, Kinetic Studies of Hydration-dehydration in Nano-Scale Spaces for Smectite Clay Minerals, 10th International Congress for Applied Mineralogy, 2011年8月2日, Trondheim, Norway.

[図書] (計1件)

- ① Quasicrystals: Types, Systems, and Techniques, eds. B.E. Puckermann, 分担執筆 pp. 77-105 "Chapter 3. Vacancies in Quasicrystals", Nova Science Publishers, Inc., New York, 2011, ISBN: 978-1-61761-230-5.

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

名称: ステンレス鋼の製造方法  
発明者: 佐藤公法  
権利者: 国立大学法人東京学芸大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2012-225346  
出願年月日: 2012年10月10日  
国内外の別: 国内

名称: 金属微粒子をガラス材料に分散させる方法  
発明者: 大島永康, 佐藤公法  
権利者: 独立行政法人産業技術総合研究所  
種類: 特許  
番号: 特願 2011-128756  
出願年月日: 2011年6月9日  
国内外の別: 国内

○取得状況 (計1件)

名称: 陽電子画像の感度を向上させる方法及び装置  
発明者: 佐藤公法, 小林慶規  
権利者: 独立行政法人産業技術総合研究所  
種類: 特許  
番号: 特許 4997603号  
取得年月日: 2012年5月25日  
国内外の別: 国内

[その他]

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

佐藤 公法 (SATO KIMINORI)  
東京学芸大学・教育学部・准教授  
研究者番号: 00401448