

1. 氏名	土肥 侑也
2. 所属機関	名古屋大学大学院工学研究科
3. 研究題目	新規固体高分子電解質の調製とそのイオン伝導機構解明
4. 研究の目的:	<p>固体高分子電解質(SPE)は、従来の有機溶媒から成る液状電解質を固体状高分子に置換したもので、従来の液状電解液に見られた安全性や引火性、漏液性といった問題点を解決し、高いエネルギー密度のため軽量化や高性能化の実現が可能である。現在までに SPE に関する多くの研究が行われているが、未だ実用レベルの高い伝導度($\sim 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$)が実現されておらず、またその分子レベルでのイオン伝導機構も十分に理解されていない。その理由として、(i) 汎用なポリエチレンオキッド(PEO)を上回る高い伝導度を他の高分子種で実現できていないこと、(ii) SPE 系の複雑さ故に、基礎物性の観点からの測定や解析が容易でなく、イオン伝導機構の解明に至っていないこと、の2点が挙げられる。</p> <p>上記の問題点を解決するために申請者は本研究で、(i) PEO でない新規高分子種を用い、高いイオン伝導度を示す SPE を調製し、(ii) そのイオン伝導機構を高分子基礎物性の観点から分子論的に理解することを目指した。具体的には、液状電解液として広く用いられるエチレンカーボネート(EC)を高分子化したポリエチレンカーボネート(PEC)を合成し、新規 SPE 試料を調製した上で、粘弾性、誘電緩和、中性子散乱と行った SPE 中の高分子の構造と運動を分子レベルで理解するための各種測定と解析を行うことで、高いイオン伝導度を示すことが期待される新規 SPE のイオン伝導機構の解明を目指した。</p>
5. 研究の内容:	<p><手法></p> <p>本研究では、PEC 試料を合成し、リチウム塩とブレンドすることで新規 SPE 試料を調製した上で、そのイオン伝導機構と高分子の構造・運動の相関を粘弾性、誘電緩和、中性子散乱の各種物性測定を通じて分子論的に解明することを目指した。具体的には、(1) 試料調製、(2) 物性測定、(3) 解析の3段階で研究を進めた。</p> <p>(1) 試料調製: 従来法(Storey and Hoffman, <i>Macromolecules</i> 1992)に倣い、EC モノマーを重合し、分子量 1 万、$[\text{EC}]/[\text{EO}]$比が 1:2 程度の P(EC/EO)ランダム共重合体を合成した。中性子散乱測定用に重水素化(d-)EC モノマーも同様に重合し、分子量と組成が類似な d-P(EC/EO)試料も合成した。それらにリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)を種々の重量比(w_{Li})で混合し、SPE 試料を調製した。</p> <p>(2) 物性測定: (1)で調製した SPE 試料の粘弾性、誘電緩和、中性子散乱測定を行った。粘弾性・誘電緩和測定は所属研究室の装置を用いて行い、中性子散乱測定は大強度陽子加速器施設(J-PARC)にて行った。</p> <p>(3) 解析: (2)で得られた実験結果の各種解析を行い、SPE 中の高分子の構造や運動を特徴付ける物理量(例えば、回転半径 R_g や緩和時間 τ)を見積もることで、イオン伝導との相関を議論した。</p> <p><結果と考察></p> <p>誘電緩和測定から、SPE 中の P(EC/EO)鎖のセグメント(モノマー数個単位)の運動と、局所の運動(モノマー単位や側鎖等)の緩和時間(それぞれ τ_α と τ_β)を、また粘弾性測定から鎖全体のグローバルな運動の緩和時間(τ_1)を、様々な温度での測定から見積もった。温度の逆数 $1/T$ に対して、種々の緩和時間を対数でプロットした結果(アレニウスプロット)を図1に示す。図1より、リチウム塩添加に伴い、スケールの異なる運動の緩和時間</p>

(τ_1 , τ_α , τ_β)の温度依存性が、異なる尺度で変化していることが見て取れる。すなわち、リチウム塩の添加に伴い、P(EC/EO)鎖の局所運動は若干の加速する一方で、セグメントの運動性は著しく低下することが分かる。高分子全体の運動は、リチウム塩濃度の増加とともに若干遅延するものの、セグメント運動(τ_α)で見られたものと比べると、その程度は小さい。また誘電緩和測定から見積もったイオン伝導度と各種緩和時間を比較すると、セグメント運動との良い相関が見られた。これは従来の SPE 試料でも報告されている挙動とよく一致し、本研究の P(EC/EO)型 SPE においても、高分子鎖のセグメント運動がイオン伝導の主たる要因であることが示唆された。

また P(EC/EO)と d-P(EC/EO)試料を 10/90 の割合で混合したところにリチウム塩を種々の比で混合した試料の小角中性子散乱(SANS)測定から、SPE 試料中の P(EC/EO)鎖の形態を反映した散乱プロファイルを入手した。解析の一例として、P(EC/EO)鎖の回転半径 R_g を、リチウム塩対モノマーのモル比 r_s ($= [\text{Li}^+]/[\text{EC}+\text{EO}]$) に対してプロットした結果を図 2 に示す。図 2 より、SPE 中の P(EC/EO)鎖の R_g が、リチウム塩の添加に伴い、有意に減少していることが見て取れる。この結果より、SPE 中では P(EC/EO)鎖の形態がリチウム塩との相互作用を介して添加していることが示唆された。

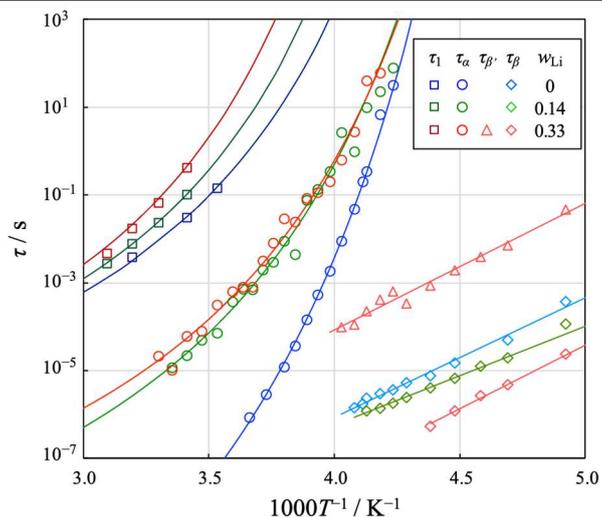


図 1. P(EC/EO)/LiTFSI 試料における τ_1 , τ_α , τ_β のアレニウスプロット

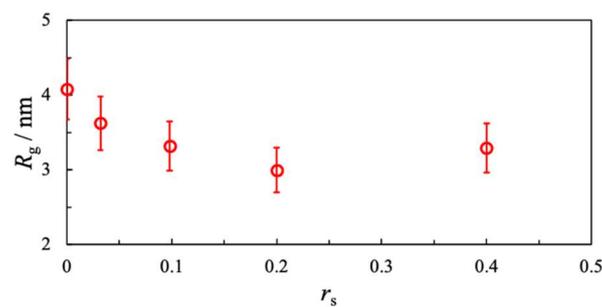


図 2. P(EC/EO)/LiTFSI 試料中の P(EC/EO)鎖の R_g のリチウム塩濃度依存性

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

本研究を通じて、新規高分子種である P(EC/EO)を用いた SPE の基礎物性測定を行い、SPE 中の P(EC/EO)鎖の構造と運動を評価することで、イオン伝導性との関係性を議論した。具体的には、局所、セグメント、グローバルといったサイズ・時間スケールの異なる各種運動が、リチウム塩の添加に伴い異なる挙動を示し、特にセグメントスケールの運動が著しく遅延を受けることを明らかにした。またイオン伝導度とセグメント運動とが良好な相関を示し、従来の SPE と類似の機構でイオン伝導が生じていることが示唆された。

今後の課題として、今回の研究では、P(EC/EO)試料中の EC/EO 比を1種類のみ検討したが、この比を変化させることで、SPE としての振る舞いに変化することが期待される。そのため、EC/EO 比を変化させた P(EC/EO)試料を調製し、本研究と同様に種々の基礎物性測定を行うことで、本分野における更なる知見を蓄積していきたいと考える。

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

基礎研究の蓄積が未だ十分でない SPE の研究分野において、粘弾性、誘電緩和、中性子散乱といった物性測定手法を用いて、新規 P(EC/EO)型 SPE 中の高分子の構造と運動、またそれらのイオン伝導性との関係性を明らかにした点において、本研究成果の学術的価値がある。

7.2_社会的価値:

本研究結果が、直接的に材料開発や性能向上に役立つ訳では無いが、SPE に用いる高分子の化学構造とその性質との関連性を理解することによって、将来的な新規 SPE 材料の開発や性能向上のための指針を示すことができたと考えられ、そこに社会的価値がある。

7.3_研究成果:

<学術論文>

該当無し(査読付き国際原著論文1報を投稿済審査中、2報を現在執筆中)

1. Y. Doi, J. Allgaier, R. Zorn, S. Foerster, T. Egami, M. Ohl, "Relaxation dynamics and ion conduction of poly(ethylene carbonate/ethylene oxide) copolymer-based electrolytes", *Macromolecules*, under review.
2. Y. Doi, J. Allgaier, R. Zorn, S. Foerster, T. Uneyama, Y. Masubuchi, O. Czakkel, M. Ohl, "Correlation of the polymer dynamics and ion conduction of poly(ethylene carbonate/ethylene oxide) copolymer-based electrolytes studied by neutron spin echo", in preparation.
3. Y. Doi, J. Allgaier, R. Zorn, S. Foerster, T. Uneyama, Y. Masubuchi, S. Takata, H. Iwase, M. Ohl, "Structure of poly(ethylene carbonate/ethylene oxide) copolymer-based electrolytes studied by SANS", in preparation.

<学会発表>

4. 土肥侑也、「高分子基礎物性の観点から見た新規固体高分子電解質」、第 70 回高分子学会年次大会、1D05ILY、オンライン、2021/5/26(若手招待講演)
5. 土肥侑也、J. Allgaier, R. Zorn, S. Foerster, T. Uneyama, Y. Masubuchi, O. Czakkel, M. Ohl、「中性子スピ
ンエコー法によるポリエチレンカーボネート系固体高分子電解質中の高分子ダイナミクスとイオン伝導の相
関評価」、第 69 回レオロジー討論会、1A04、オンライン、2021/10/21
6. 土肥侑也、「中性子散乱測定による新規固体高分子電解質の構造とダイナミクスの評価」、東大物性研短
期研究会、Day2:SANS-U ユーザー講演 2、オンライン、2022/4/19(依頼講演)