

解 説

高分子中のイオンダイナミクスと高分子固体電解質

渡邊正義

(平成8年10月28日受理)

Ion Dynamics in Polymers and Polymer Electrolytes

Masayoshi Watanabe

(Received October 28, 1996)

Polymer electrolytes are solid solutions of salts in the bulk polymers and are expected to be used as new solid electrolytes in many solid electrochemical devices. Especially, the application to high-energy-density and solid-state lithium secondary batteries has been a hot topic in the community of solid state ionics. In this review, the characteristics of ion conduction in polymers are summarized, with focusing on the dynamics of ion transport and dissociation processes. A future direction of the polymer electrolyte studies is discussed.

1. 高分子とイオン伝導性

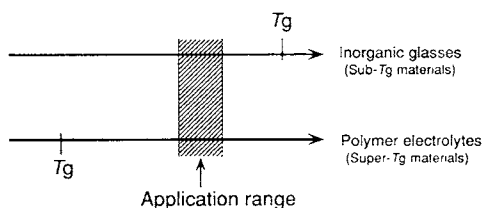
典型的な電子伝導体が金属のように多くの場合固体であるのに対し、イオン伝導体の典型例は電解質溶液や熔融塩のように通常液体である場合が多い。例えば、電解質溶液が高いイオン伝導性を示すのは、電解質が溶媒中で解離しキャリアイオンとなり、これが溶媒の低粘性のために比較的速く移動(移動度 $\approx 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)するからである。通常の結晶固体やガラスでは、固体電解質(Solid Electrolyte)と呼ばれる一群の物質以外、そのイオン伝導性は低い。

一方、高分子物質には、ガラス転移温度(T_g)以上の温度域で粘弾性体としての特徴を顕著に示す領域(ゴム領域)が存在する。無機ガラスやガラス状態の有機分子は T_g を過ぎると流動するが、高分子の場合、化学的な橋かけや結晶領域の存在など、化学的あるいは物理的な架橋構造が存在すれば T_g 以上の温度域でも流動しない固体、多くの場合弾

性体になる(Fig.1)。高分子鎖は、局所的には液体のように動きまわっているが、巨視的な運動(流動)は架橋構造によって凍結されている。すなわち微視的な粘性率は低いながら巨視的な粘性率が高い状態が実現されている。これまでに見出されたイオン伝導体高分子の多くは、電解質を溶解、解離する能力を持ったこの一種の流れない液体である。高分子中で解離生成したキャリアが高分子鎖の局所運動によって運ばれば高いイオン伝導性が予想される。さらに液体ではなく固体膜の形で得られるため、新しい固体電解質としての応用展開がなされてきている^{1,6}。特に、この高分子固体電解質を用いた大型リチウム二次電池の開発は、日米欧の国家プロジェクトとして進められている⁷。これからプロジェクトが目指しているのは、いずれも電気自動車用あるいは夜間電力蓄積用といった大型電池であり、21世紀には高分子固体電解質を用いた高性能大型電池が地球環境問題・エネルギー問題に少なからず貢献するのも夢ではない。

横浜国立大学工学部：〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台156

Faculty of Engineering, Yokohama National University, 156 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240, Japan

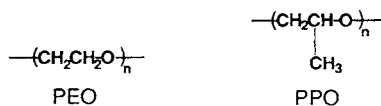
Sub- T_g materials & Super- T_g materialsWhy Super- T_g materials ?

Crosslinking Effect

1. Entanglement
2. Network structure
3. Existence of crystallites
4. Block of graft copolymerization with higher T_g or T_m segments

Fig. 1 Classes of amorphous fast ion conductors distinguished by relation of T_g to temperature range of application, and the reason why polymer electrolytes are super- T_g materials.

今日のこの分野の活発な研究は、ポリエチレンオキシド (PEO) とアルカリ金属塩の錯体が比較的高いイオン電導率を示すという報告に端を発している⁸⁾。本稿では、PEOのように電解質を溶解し、伝導させる高分子をイオン伝導性高分子、これに電解質を溶解した固溶体を高分子固体電解質 (Polymer Electrolyte) と呼ぶ。現在までのイオン伝導性高分子の研究も、PEOやポリプロピレンオキシド (PPO)、あるいはその誘導体に関するものが圧倒的に多い。



以前から水などの低分子化合物を吸着した、あるいはこれによって可塑化されたイオン性高分子が高いイオン伝導性を示すことは知られていたが、これらの高分子中では、イオン解離、移動といったイオン伝導性をもたらす直接の原因は低分子化合物に依存し、高分子自体は基本的にマトリックスとして働いているに過ぎなかった。一方、ここで述べるイオン伝導性高分子は、イオン伝導性をもたらす原因を高分子自身が担っている。現状では、高分子自身をバルクの溶媒とする固溶体中の高分子とイオン、イオンとイオンの相互作用、とりわけ錯体形成、高分子鎖の配位状態

を含めたイオンの溶存状態等に関して、多くのわからない点を残している。またイオン移動と高分子鎖の動的挙動の関連の問題は、高分子媒体中のイオン伝導機構と密接に関連している。

本稿では、上に述べた諸問題も含め、イオン伝導性高分子中におけるイオン移動・解離過程について述べる。特に、低分子化合物を溶媒とする通常の電解質溶液、および無機系のガラス状固体電解質との類似点および相違点を示すことによって、イオン伝導性高分子の特徴を明らかにする。

2. 高分子中のイオン移動過程

2.1 イオン移動の基本的関係式

無定形相がイオン伝導を担う高分子では、導電率の温度依存性は式 (1)

$$\log \frac{\sigma(T)}{\sigma(T_g)} = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (1)$$

あるいは、式 (2)

$$\sigma(T) = \frac{A}{T} \exp \left(\frac{-B}{T - T_0} \right) \quad (2)$$

に相関よく適合することが多い。ここで $\sigma(T)$ は温度 T におけるイオン導電率、 C_1 、 C_2 、 A 、 B は定数、 T_0 は理想的な T_g (自由体積または配位エントロピーが零になる温度) である。部分結晶性で見掛けの温度依存性が (1) あるいは (2) 式に従わない高分子においても伝導相の導電率は (1) あるいは (2) 式のように変化すると予想される。

(1)、(2) 式は、本来過冷却状態のガラス形成液体の粘性率 (η)、あるいは緩和時間 (τ) の変化を示す経験式である、それぞれ Williams-Landel-Ferry (WLF) 式 [(3) 式]、Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) 式 [(4) 式] の類似式である。

$$\log \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = \log \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (3)$$

$$\eta(T)^{-1} = \tau(T)^{-1} = \frac{A}{T} \exp \left(\frac{-B}{T - T_0} \right) \quad (4)$$

式 (3)、(4) は、高分子を含む多くのガラス形成液体の粘性率の変化に対し広く成立し、特に (3) 式はユニバーサル値として知られる $C_1 = 17.4$ 、 $C_2 = 51.6$ を用いると高分子の化学構造によらずに成立する経験式である。

イオン導電率の温度依存性が (1) あるいは (2) 式に従

うとは何を意味するのであろうか。物質の導電率 (σ) は、

$$\sigma = \Sigma nq\mu \quad (5)$$

で表される。ここで n は単位体積あたりのキャリアイオン数、 q はキャリアの持つ電荷、 μ はその移動度である。 μ とイオンの拡散係数 (D) は以下のNernst-Einstein 式で関係づけられる。

$$\mu = Dq / kT \quad (6)$$

また、 D と η の間は、以下のStokes-Einstein 式で関係づけられている。

$$D\eta = kT / 6\pi r \quad (7)$$

r はStokes 半径と呼ばれるキャリアの流体力学的半径である。(6)、(7) 式より得られる (8) 式は、Walden 則と呼ばれる。

$$\mu\eta = q / 6\pi r = \text{const.} \quad (8)$$

以上のような関係を眺めながら、高分子固体電解質の導電率の温度依存性が (1) または (2) 式で表されるという事実を考えてみると、以下のことが明らかになる。第一に、導電率の温度変化はおもにイオン性キャリアの μ の変化に依っていること、第二に、この μ の変化は (3)、(4) 式で表されるような、 η や τ の変化に依存していることである。

2.2 高分子中のイオン移動の実際

PEO や PPO といったイオン伝導性高分子の室温付近の主鎖の局所運動 (α 緩和) の緩和時間は、 $10^{-9} \sim 10^{-8}$ s 程度であり、その温度依存性はWLF 式 [(3) 式] で表される。またこの局所運動はいくつかの繰り返し単位の共同的な運動である。これら高分子中のイオン移動はこのような動的な媒体の中で起きている。ここで、マトリックスの誘電緩和時間とイオン導電率は、 T_g を基準温度に用いると同じような割合で変化することが見い出されている^{9,10}。また PEO 架橋体に種々の電解質を溶解させた複合体のイオン導電率は一定温度では最大二桁異なるが、Fig.2 のように WLF プロットで表すと、電解質種によらずその変化は一本のマスターカーブではほぼ表すことができる¹¹⁾。このマスターカーブは $C_1=9.6$ 、 $C_2=45.6$ とする (1) 式で表され、無定形高分子の緩和時間に対するユニバーサル値と類似した値となる。

これらの事実は、高分子鎖の緩和現象とイオン移動が共同的に、あるいは類似した時間尺で起きていることを示す。自由体積理論を適用すれば、イオンが移動するのに必要な最小の自由体積とセグメント運動に対するそれがほぼ等しいことになるし、また配位エントロピー理論を適用すれば、イオン移動はコンフォメーションの再配位と同じ確率で起

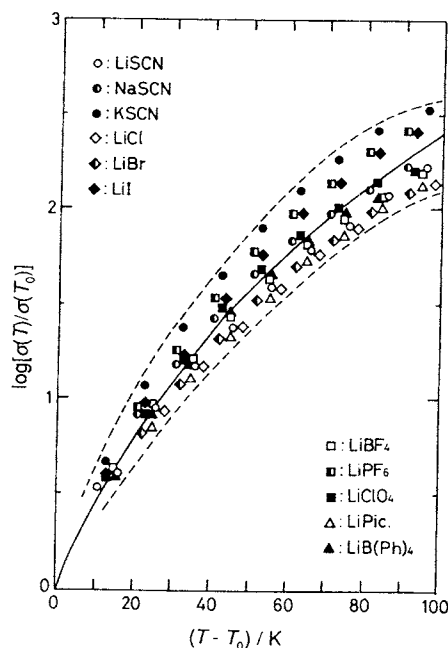


Fig. 2 WLF plots for ionic conductivity for cross-linked PEO polymer electrolytes containing various salts ($T_0 = T_g + 50^\circ\text{C}$).

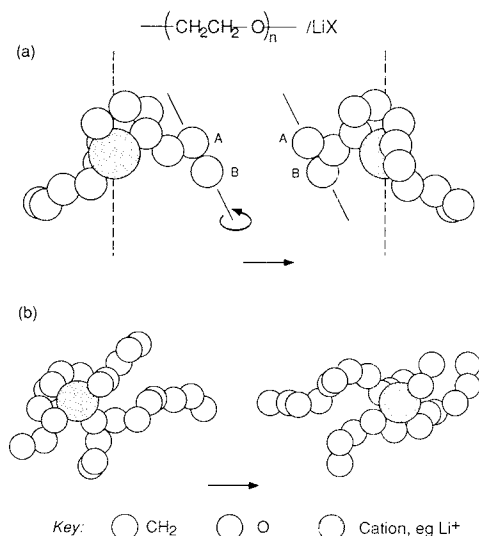


Fig. 3 Schematic illustration of cation transport in PEO: (a), Cooperative motion of local motion of polymer segment and ion transport (The cation transport is brought by the rotation of C-O bond AB.); (b), Coordination exchange processes between two polymer segments.

ることを示す。この共同性は、イオンと高分子鎖の間の強い相互作用が原因と考えられている。イオンは高分子鎖によって強く溶媒和され、この溶媒和された状態を保ちながら高分子鎖の局所運動によって移動する。従って高分子中を移動しているイオンの大きさは、裸のイオン半径に相当するというより局所運動のセグメントの大きさに相当する。PEO中でのイオン移動の模式図をFig. 3 (a) に示す⁴⁾。またイオンが長距離を移動するためには、高分子鎖との間の溶媒和、脱溶媒和過程が必要である。ポリエーテル中のカチオンの移動を考えるなら、Fig. 3 (b) に示す様に最小限の結合の消長によってイオン移動が起きていると考えられている⁴⁾。以上のようなイオン移動と高分子鎖の局所運動の共同性は、イオン移動の速度が T_g を一つの指標にして表されることを示す。

3. 高分子中のイオン移動の特徴

3.1 デカップリングインデックス

以上述べたような高分子中のイオン移動の特徴は、他の系と比較することによってより明確になる。ここでは、通常の電解質溶液および無機ガラス系の固体電解質と比較する。これら異なる材料間の伝導挙動の違いは、導電率と粘性率のデカップリングインデックス R を導入することにより説明できる¹²⁾。

$$R = \tau_i / \tau_o \quad (9)$$

ここで τ_s は粘性（構造）の緩和時間、 τ_o は伝導の緩和時

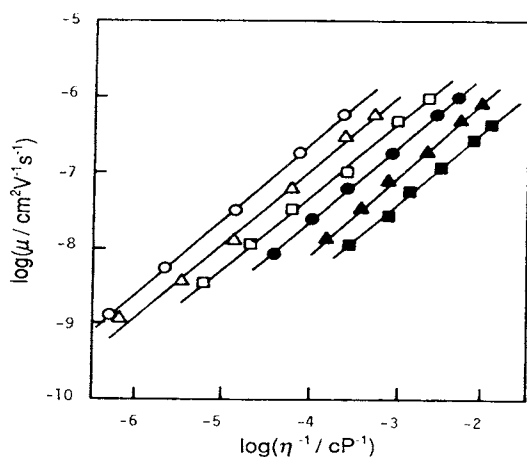


Fig. 4 Relation between equivalent conductance (μ) and reciprocal of solution viscosity (η) for PPO 2000 solutions of LiClO_4 at various temperatures. $[\text{LiClO}_4]/[\text{PO unit}]$: ■, 0.01; ▲, 0.02; ●, 0.04; □, 0.06; △, 0.08; ○, 0.10.

間である。

イオン伝導性高分子の導電性が、(3)あるいは(4)式で表されるような粘性率の変化と直接相関した(1)または(2)式で表されるということは、基本的にはWalden則に従っていることを意味($R \leq 1$)し、また次に述べるイオン伝導ガラスとの比較からも、低分子の電解質溶液と類似していることを示す。しかし、高分子の巨視的な粘性率(η)は、高分子の分子量、電解質の濃度、そして温度によって大きく変化する。高分子の分子運動が階層的であることを考慮すると、どのような分子運動(微視的な η)がイオン移動に影響しているかを考えねばならない。イオン移動を支配しているのは、 T_g の変化で示されるような微視的な η の変化である。この巨視的な η と微視的な η の区別を必要とするところが電解質溶液との大きな違いである。

3.2 低分子から高分子へ

Fig. 4およびFig. 5に高分子系における η とイオン伝導の関係を理解するのに好都合な結果を示す。Fig. 4は、分子量2000のPPO(液状オリゴマー)に LiClO_4 を溶解して得た種々の濃度の粘性液体の、温度を変化させたときの巨視的な η と当量導電率(μ , イオン移動度と考えて良い)の関係である¹³⁾。Fig. 4の結果は、(8)式で表されるWalden則がこの系で成り立っていることを示す。しかしこのときのWalden定数は、 LiClO_4 濃度の増大とともに増大している。低分子の溶媒中では、電解質に溶媒が溶媒和すること

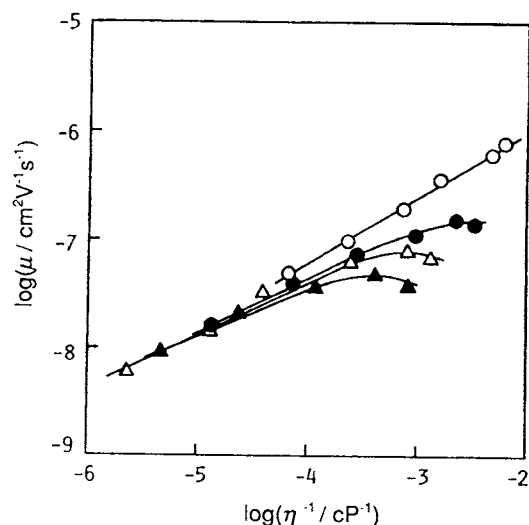


Fig. 5 Relation between equivalent conductance (μ) and reciprocal of solution viscosity (η) at 25 °C for PPO solutions of LiClO_4 at various salt concentrations. Molecular weight of PPO: ○, 400; ●, 1000; △, 2000; ▲, 3000.

によりイオン解離が起きる。低分子溶媒中のイオンの Stokes 半径はイオンの裸の半径より大きく、これは溶媒和した溶媒をイオンが引き連れて動くためと考えられている。PPO のような液状オリゴマーは、低分子溶媒と巨視的に流動のないイオン電導性高分子の中間的な性質を示すと考えられる。すなわち、 LiClO_4 濃度が低く η が小さいときには、イオン移動に PPO 鎖の巨視的移動を伴うため Stokes 半径が大きい、あるいは巨視的な η とイオンが見ている微視的な η が一致しているために、Walden 定数が小さい。一方、 LiClO_4 濃度が高くなり η が大きくなると、イオン移動に PPO 鎖の巨視的移動を伴わなくなる、あるいは巨視的な η に比べイオンが見ている微視的な η が小さくなるために Walden 定数が増大するものと考えられている。

また Fig. 5 は、種々の分子量の PPO オリゴマー中の Li-

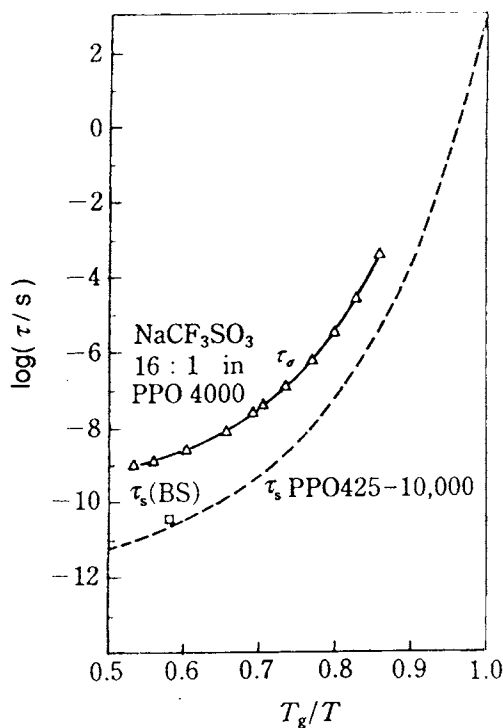


Fig. 6 Temperature dependences of relaxation times for ion-conducting polymer (PPO): ----, molecular-weight-independent (mol.wt. = 425-10⁴) structural relaxation time (τ_s) determined by light scattering experiment for pure PPO; $\square$, structural relaxation time [$\tau_s(\text{BS})$] determined by Brillouin scattering for $\text{P}(\text{PO})_{16}\text{-NaCF}_3\text{SO}_3$; $\triangle$, conductivity relaxation time (τ_σ) for $\text{P}(\text{PO})_{16}\text{-NaCF}_3\text{SO}_3$.

ClO_4 濃度を増大させたときの μ と η の関係を示している¹³⁾。 μ と η の関係は低分子溶媒の場合とは異なり、(8) 式には従わない。しかも、 μ と $1/\eta$ の間の関係の傾きは、PPO 分子量の増大とともに小さくなり、高分子性が増大する程、巨視的な η が μ に影響を与えなくなっていることがわかる。さらに、この PPO を架橋すると巨視的な η は著しく増大し、架橋体は固体 (弾性体) として振る舞う高分子固体電解質となるが、そのイオン導電率はほとんど変化しないことがわかっている。

3.3 高分子とガラスの比較

Fig. 6 は、PPO オリゴマーに電解質を溶解した溶液のと τ_s および τ_σ の関係を示している¹⁴⁾。ここで τ_s は、PPO の分子量によって変化しない光散乱やブリルアン散乱で求められた微小領域の緩和時間である。ここで電解質が NaCF_3SO_3 の場合には $R = 2 \times 10^{-2}$ である。高分子中のイオン移動には高分子鎖の局所運動が必ず必要であるにも拘わらずこの結果が得られたのは、局所運動が必ずしもイオン移動を伴わないためと解釈されている。例えば、イオン対形成の立場から説明すると、高分子鎖の局所運動が結合イオン対の移動を伴うとすれば、真の電荷の移動を伴わないため電気的な緩和は起きない。すなわちイオン対の存在は $R < 1$ にすると説明されている。

Fig. 7 に典型的超イオン伝導ガラスである AgCl-AgI-CsCl の τ_s と τ_σ を示す¹⁴⁾。このガラスの T_g は -21°C であ

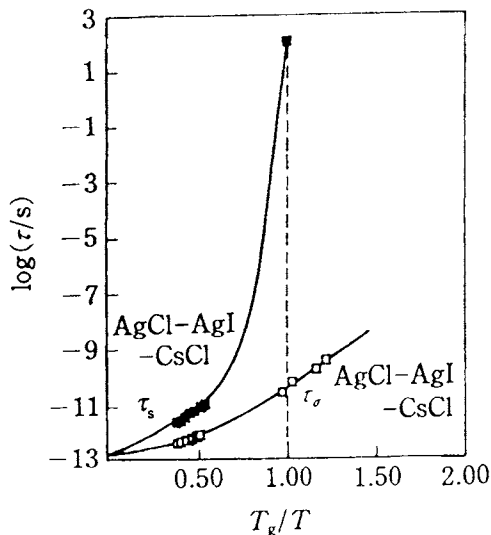


Fig. 7 Temperature dependences of relaxation times for ion-conducting glass (AgCl-AgI-CsCl): $\blacksquare$, structural relaxation time (τ_s); $\square$, conductivity relaxation time (τ_σ).

り、 $T_g + 150^\circ\text{C}$ の導電率は 0.4 S cm^{-1} と非常に高い。また $T_g + 150^\circ\text{C}$ から T_g までの τ_σ の変化は2~3桁であるのに対し、 τ_σ は15桁も変化する。伝導過程と系の粘度は非常に高温域以外はカップルしていない非Walden型 ($R \gg 1$) であり、イオンの動きは T_g を決めているマトリックスの動きとは独立している。ただし、イオン伝導性ガラスでは η は巨視的にも微視的にも同一なので、固体電解質として用いることができるのは T_g 以下の温度域だけである。

イオン伝導性高分子は、イオン移動と微視的な η はカップルしているが、材料の力学的物性を決めている巨視的な η とはデカップルしている系ということができる。

4. 高分子中のイオン解離過程

4.1 キャリヤー生成の支配因子

イオン伝導は、キャリヤーの移動度だけでなく、その数、すなわちイオン解離過程にも影響される。イオン伝導性高分子の導電率を移動度とキャリヤー数に正確に分離することは難しく、また導電率の温度変化や圧力変化は主に移動度変化に起因しているため、これまでの多くの研究は、導電率の変化をイオン移動度の変化ととらえる立場から進められてきた。しかし、イオン伝導性高分子中の電解質濃度は非常に高く（通常 $10^{-1} \sim 5\text{ M}$ ）、濃厚溶液から熔融塩に近い状態であり、かつ溶媒となる高分子の極性がそう高くないことを考えると、イオン会合の進行が当然予想される。有機溶媒中のイオン会合の研究は、溶媒の誘電率が低いほど、また電解質の濃度が高いほど、より高次の会合が支配的になることを示している。イオン伝導性高分子中でイオン会合が進行しているような状況では、系中のキャリヤー数は、電解質の濃度、種類、高分子構造に大きく影響される。

4.2 電解質の影響

イオン伝導性高分子の一定温度の導電率は、Fig. 8にその例を示すように、電解質濃度に対して極大を示す。この現象は、電解質濃度の増大に伴うキャリヤー濃度の増大と、 T_g の上昇による移動度の低下という相反する効果によって説明されてきた。すなわち (2) 式中の T_0 を高分子自身の T_0 とし、これを複合体とすると T_0 が電解質濃度 C に対し単調に増加するとすれば、

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left[\frac{-B}{T - (T_0 + \epsilon C)}\right] \quad (10)$$

となる。Fig. 9にPEO架橋体の、Fig. 10にPPO架橋体の種々の $T - T_g \cong T - (T_0 + \epsilon C)$ におけるイオン導電率を、電解質濃度に対して示す。イオン移動度が (1) あるいは (2) 式に従って変化すると仮定すると、同一 $T - T_g$ は等移動度点になり、導電率の変化はキャリヤー数の濃度変化すなわち

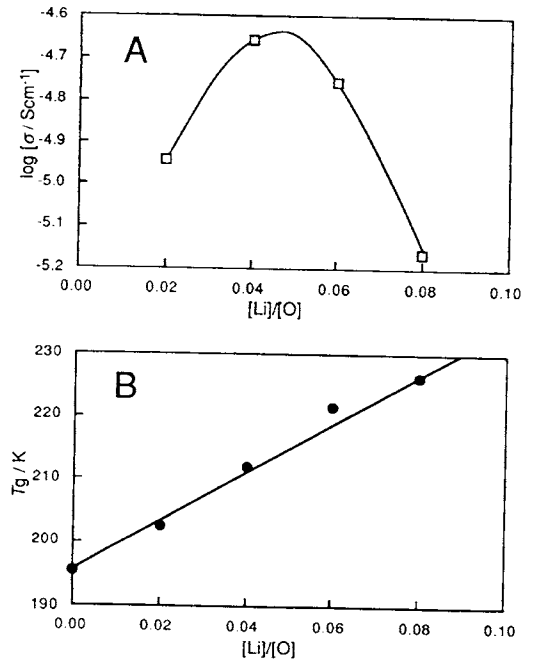


Fig. 8 Ionic conductivity at 30°C (A) and T_g (B) for cross-linked PMEEGE polymer electrolytes containing LiTFSI as a function of the salt concentration.

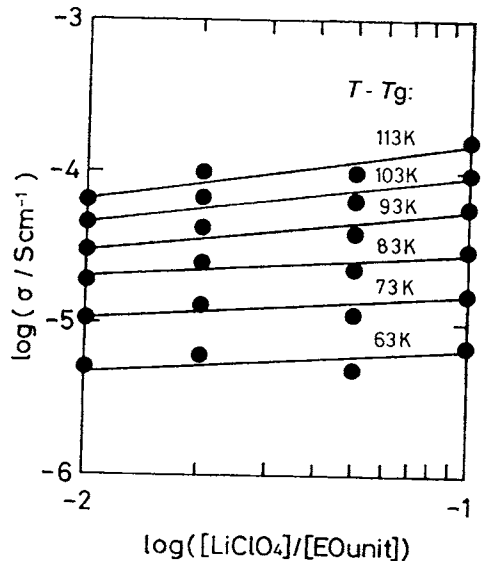


Fig. 9 Ionic conductivity of cross-linked PEO polymer electrolytes at iso-free-volume states as a function of salt concentration.

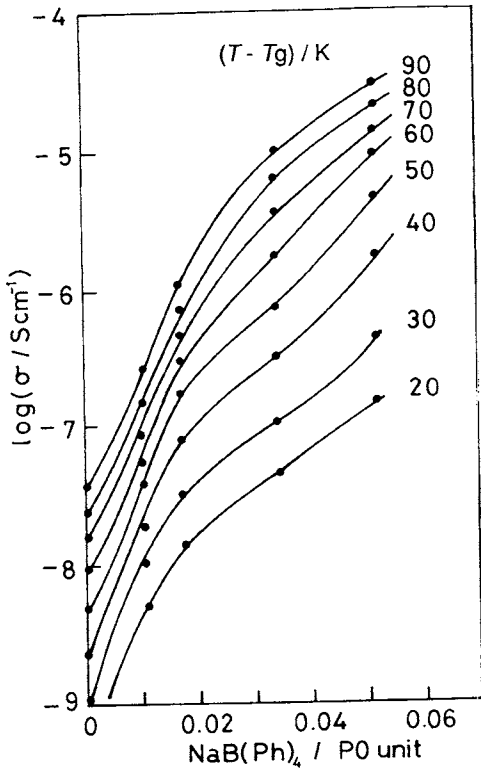
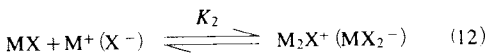


Fig.10 Ionic conductivity of cross-linked PPO polymer electrolytes as *iso*-free-volume states as a function of salt concentration.

(10) 式の A を反映する値になる。Fig. 9中の導電率の濃度に対する傾きは1よりかなり小さい¹¹⁾。一方、PPO 架橋体 (Fig. 10) では1より大きな傾きになっている¹⁾。

高分子中の電解質に以下の平衡を考え、



この中でキャリアーとして働き得る、イオンとして存在する電解質の割合を α_i 、三重イオンとして存在する電解質の割合を α_t とする。もしイオン対の形成がほとんどなければ ($\alpha_i \approx 1$)、(10) 式中の A は、

$$A \propto C \quad (13)$$

となる。またイオン対形成が支配的 ($\alpha_i \ll 1$) であれば、

$$\alpha_i = (K_1 C)^{-1/2} \quad (14)$$

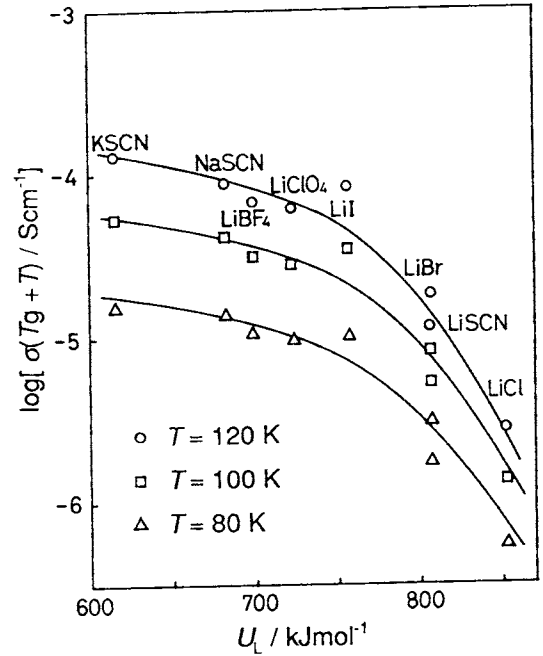


Fig.11 Ionic conductivity of cross-linked PEO polymer electrolytes at *iso*-free-volume states as a function of lattice energies of the doped salts.

となるから

$$A \propto C \alpha_i \propto K_1^{-1/2} C^{1/2} \quad (15)$$

となる。さらに三重イオン形成も生じる場合には ($\alpha_i, \alpha_t \ll 1$)、

$$\alpha_i = K_1^{-1/2} K_2 C^{3/2} \quad (16)$$

となるから

$$A \propto C (\alpha_i + \alpha_t) \propto K_1^{-1/2} C^{1/2} + K_1^{-1/2} K_2 C^{3/2} \quad (17)$$

となる。イオン会合が生じる場合のキャリアー濃度の変化は、このように複雑になる。Fig. 9およびFig. 10の傾きが、それぞれ1より小さいおよび大きいのは、PEO 架橋体ではイオン対形成の進行を、PPO 架橋体では、三重イオン等、より高次のイオン会合の進行を示すものと考えられる。

高分子中のイオン解離過程は、電解質濃度のみならず電解質の種類によっても影響される。高分子中の電解質にイオン会合が生じるような状況では、その平衡も当然、電解質の格子エネルギーに影響される。PEO 架橋体中に種々の電解質を溶解した複合体の等自由体積点での導電率 (Fig. 11) は、格子エネルギーの増大に伴い減少する¹¹⁾。格子エネルギーが616 kJ mol⁻¹のKSCNと853 kJ mol⁻¹のLiClでは二桁近い差になる。これは格子エネルギーの増大と

もにキャリア濃度が減少するためと考えられている。

4.3 高分子構造の影響

高分子構造のキャリアー生成に与える影響も顕著である。PEOやPPOおよびその誘導体のように高いイオン導電率を示す高分子中への電解質の溶解度は、 $M^+ : O$ が1:4程度に達する。高分子中でイオンが溶媒和され、キャリアーとして働くためには、1つのイオンに対して複数の極性基の溶媒和が必要であることを考えると、高濃度のポリエーテル中ではすべての酸素原子がイオンに配位していることになり、これらの高分子中では基本的に分子内溶媒和が支配的と考えられる。この分子内溶媒和を可能にするためには、高分子中の極性基の間隔や、コンホメーションの安定性が重要になる。

これまでのイオン伝導性高分子に関する精力的な研究は、ポリエーテル以外にも、ポリエステル、ポリイミン、ポリスルフィドといった新しい高分子の探索を催した^{1,2}。しかし、より高い導電率を与えるのは、PEOやPPOといったポリエーテル類である。また一連のポリアルキレンオキサイドの中で、酸素原子間のメチレン基の数が2のPEOだけが飛び抜けて高い導電率を示すこともキャリアー生成に対するコンホメーションの重要性を示している。LiClO₄を溶解したPEOおよびPPO架橋体のイオン導電率は、同一架橋点間分子量で比較すると、PEO複合体で5~10倍高い値となることが見い出された¹⁵⁾。いずれの複合体も完全に無定形でかつ両者のガラス転移温度に差がないことから、導電率の差が、コンホメーションの違いで説明されている。すなわち-OCO-結合のゴーシュ構造がPEOでより安定なため、隣接極性基間の共同的な配位が可能となり、キャリアー生成が促進されると考えられている。

5. 今後の展開

これまで述べてきたように、高分子固体電解質では、イオン移動と高分子鎖の局所運動の共同性が広く認められている。そこで室温(30℃)でのイオン導電率の値を予想してみよう。無定形高分子中のイオンの三次元拡散が酔歩モデルで表されるとすると、 l を一步の長さ、 v を単位時間あたりの歩数としたとき、拡散係数(D)は、

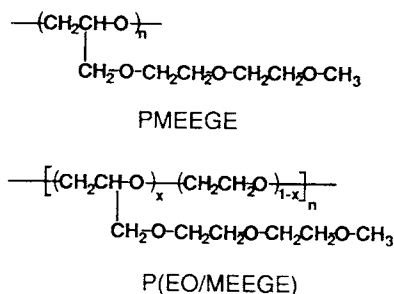
$$D = (1/6)vl^2 \quad (18)$$

となる。 v が、高分子のセグメント運動の緩和時間を τ としたとき $v = \tau^{-1}$ で表され、かつ τ の温度変化が(3)式のWLF式に従うとする。 T_g における $\tau = 10^3$ s、 $30^\circ\text{C} = T_g + 80^\circ\text{C}$ とすると、 $\tau = 2.5 \times 10^{-8}$ sとなる。 l としては1~10 Å程度であろうが、ここでは5 Åとすると $D = 1.7 \times 10^{-8}$ cm² s⁻¹を得る。 D とイオン導電率(σ)の関係は、以下の式で表されるとする。

$$\sigma = nq^2D/kT \quad (19)$$

n の値を1 mol l⁻¹に導入された電解質の10%がキャリアーイオンとして働く、すなわち 10^{20} cm⁻³としたとき、 $\sigma = 1.0 \times 10^{-5}$ S cm⁻¹となる。この値は、現在までに得られている導電率が比較的高い高分子固体電解質のイオン伝導性に一致する。

それでは、今後、より高い導電率を実現するためには、どのような手段があるのであろうか。最近筆者らは、高分子における分子運動の階層性に着目し、主鎖分子運動より緩和時間の速い側鎖の分子運動との共役によるイオンの高速移動の可能性を検討してきている^{16, 22)}。2-(2-メトキシエトキシエチル)グルシジルエーテルの開環重合体(PMEEGE)およびエチレンオキシドとの共重合体[P(EO/MEEGE)]は、主鎖がオキシエチレン構造を有するだけでなく、側鎖にも同一骨格を有する短いエーテル鎖を持つ高分子である。

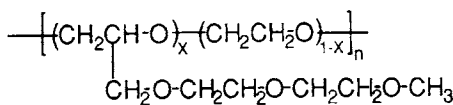


また、最近開発されたLi(CF₃SO₂)₃N [リチウムビス(トリフルオロメチルスルフォニル)イミド、LiTFSI]は、強力な電子求引基であるCF₃SO₂-基2つがイミドアニオンの負電荷を非局在化させ、イオン伝導性高分子中での解離度が高いと考えられている。さらにポリエーテル系イオン伝導性高分子中に溶解させたときの T_g の上昇の度合いが小さいため、リチウム塩としては、一般に最も高い導電率を与える^{23, 28)}。このP(EO/MEEGE)とLiTFSIからなる高分子固体電解質はTable 1に示すように、30℃で 10^{-4} S cm⁻¹とこれまで検討されたポリエーテル系高分子固体電解質のなかでは最も高いイオン導電率を示すことを見いだした^{21, 22)}。しかし、 T_g はTable 1に示すように一般のポリエーテル系高分子固体電解質と比べて特に低い値ではない。

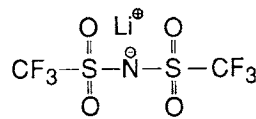
この系の高導電率発現に今後の研究の方向が隠されていると考えている。もしイオン移動と高分子鎖のセグメント運動が共同的でかつ(3)式に従って変化すれば、イオン移動度を増大させるには T_g を低下させるしか方法はないが、これには化学構造との兼ね合いで限度がある。より高いイオン移動度を示す高分子固体電解質を開発するためには、側鎖緩和など(3)式に従わないより速い分子運動とイ

Table 1 Ionic conductivity of P(EO/MEEGE) complexed with LiClO₄ or LiTFSI.

Polymer	Molecular weight	X	[Li]/[O]	Salt	T _g / °C	Ionic Conductivity(S/cm)	
						at 80°C	at 30°C
P(EO/MEEGE)-5	> 4.0x10 ⁶	0.05	0.06	LiClO ₄	-42	3.3x10 ⁻⁴	2.5x10 ⁻⁵
				LiTFSI	-47	5.1x10 ⁻⁴	5.8x10 ⁻⁵
				LiClO ₄	-31	2.9x10 ⁻⁴	1.9x10 ⁻⁵
				LiTFSI	-43	5.6x10 ⁻⁴	5.3x10 ⁻⁵
P(EO/MEEGE)-9	1.5x10 ⁶	0.09	0.06	LiClO ₄	-34	7.5x10 ⁻⁴	5.9x10 ⁻⁵
				LiTFSI	-46	1.0x10 ⁻³	9.2x10 ⁻⁵
				LiClO ₄	-23	7.5x10 ⁻⁴	2.4x10 ⁻⁵
				LiTFSI	-40	1.4x10 ⁻³	1.3x10 ⁻⁴



P(EO/MEEGE)



LiTFSI

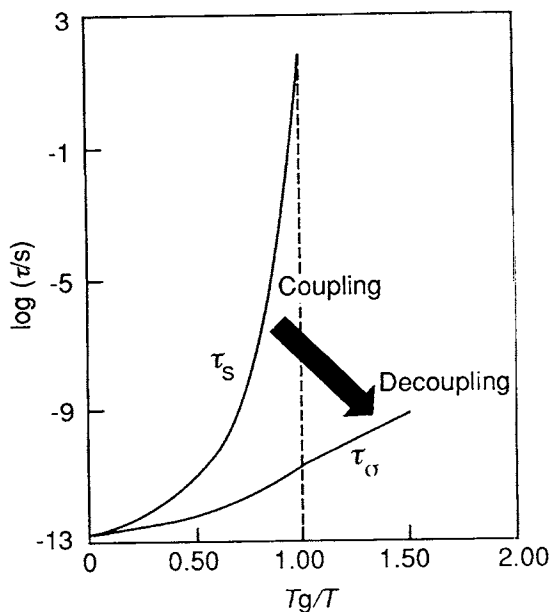


Fig.12 Enhancement of ionic conductivity by decoupling of conductivity relaxation time (τ_σ) from structural relaxation time (τ_s) under the influence of fast relaxation of highly mobile side chains.

オン移動が共役できるような高分子や、より解離度の高い電解質の設計が必要であろう。最高の導電率を与えるP(EO/MEEGE)は、自由度の高い多くの自由末端側鎖を持ち、 σ (T_g)が従来の高分子固体電解質と比べ高いという特徴を示す²⁰⁾。これは、Fig.12に示すように、イオン移動が側鎖緩和の寄与を受け高速化し、微視的構造緩和時間からのデカップルが進行した結果と考えている。またキャリアイオンの濃度に関しては、LiTFSIという解離度の高い電解質を用いている点など、高イオン伝導率発現を裏付ける特徴を有している。事実、高誘電率非プロトン性有機溶媒中ではLiTFSIが完全解離することが報告されている²⁹⁻³¹⁾。もし高分子中で完全解離するとすればキャリア密度として10²¹ cm⁻³までの上昇が期待できる。今後の研究で、室温での導電率が10⁻³ S cm⁻¹にせまる高分子固体電解質が実現されると期待している。

文 献

- 1) J. R. MacCallum and C.A.Vincent (ed.), "Polymer Electrolyte Reviews 1 & 2", Elsevier, London, 1987 & 1989.
- 2) 渡辺正義, 緒方直哉, "導電性高分子", 講談社, 1990, 第4章.
- 3) B. Scrosati (ed.), "Application of Electroactive Polymers", Chapman & Hall, London, 1993.
- 4) 渡辺正義, 高分子 **42**, 702 (1993); 44, 313 (1995).
- 5) 渡辺正義, 電気化学 **62**, 304 (1994).

- 6) 渡辺正義, 化学工業 **46**, 25 (1995).
- 7) 石川力雄, 高分子 **44**, 78 (1995).
- 8) P. V. Wright, *Br. Polym. J.* **7**, 319 (1975).
- 9) 渡辺正義, 鈴木晶子, 讃井浩平, 緒方直哉, 日本化学会誌 **1986**, 428.
- 10) M. Watanabe, A. Suzuki, T. Santo, K. Sanui and N. Ogata, *Macromolecules* **19**, 1921 (1986).
- 11) M. Watanabe, M. Itoh, K. Sanui and N. Ogata, *Macromolecules* **20**, 569 (1987).
- 12) C. A. Angell, *Solid State Ionics* **9 & 10**, 3 (1983); **18 & 19**, 72 (1986).
- 13) M. Watanabe, J. Ikeda and I. Shinohara, *Polym. J.* **15**, 65 (1983); **15**, 175 (1983).
- 14) L. M. Torell and C. A. Angell, *Br. Polym. J.* **20**, 173 (1988).
- 15) M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui and N. Ogata, *Solid State Ionics* **18 & 19**, 338 (1986).
- 16) M. Watanabe, S. Aoki, K. Sanui and N. Ogata, *Polym. Adv. Tech.* **4**, 179 (1993).
- 17) K. Motogami, M. Kono, S. Mori, M. Watanabe and N. Ogata, *Electrochim. Acta* **37**, 1725 (1992).
- 18) M. Kono, K. Furuta, S. Mori, M. Watanabe, and N. Ogata, *Polym. Adv. Tech.* **4**, 85 (1993).
- 19) M. Watanabe and A. Nishimoto, *Solid State Ionics* **79**, 306 (1995).
- 20) M. Watanabe, A. Nishimoto and N. Furuya, *Polym. Prepr. Jpn.* **44**, 1824 (1995).
- 21) M. Watanabe, A. Nishimoto and K. Agehara, "Extended Abstracts of 8th International Meeting on Lithium Batteries", Nagoya, 1996, p.282.
- 22) A. Nishimoto and M. Watanabe, *Polym. Prepr. Jpn.* **45**, 2024 (1996); A. Nishimoto, M. Watanabe, Y. Ikeda and S. Kohjiya, *Electrochim. Acta*, submitted.
- 23) M. Armand, W. Gorecki and R. Andréani, "Second International Symposium on Polymer Electrolytes", B. Scrosati, (ed.), Elsevier, London, 1990, p.91.
- 24) L. A. Dominey, V. R. Koch and T. J. Blakley, *Electrochim. Acta* **37**, 1551 (1992).
- 25) A. Vallée, S. Besner and J. Prud'homme, *Electrochim. Acta* **37**, 1579 (1992).
- 26) S. Sylla, J.-Y. Sanchez and M. Armand, *Electrochim. Acta* **37**, 1699 (1992).
- 27) F. Alloin, J.-Y. Sanchez and M. Armand, *Solid State Ionics* **60**, 3 (1993).
- 28) D. Benrabah, D. Baril, J.-Y. Sanchez, M. Armand and G. G. Gard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 355 (1993).
- 29) A. Webber, *J. Electrochem. Soc.* **138**, 2586 (1991).
- 30) M. Salomon, *J. Solution Chem.* **22**, 715 (1993).
- 31) M. Ue, *Denki Kagaku* **62**, 620 (1993).

要 旨

高分子固体電解質は高分子を溶媒にした電解質の固溶体であり、多くの固体電気化学デバイスの新しい固体電解質としての応用が期待されている。特に、その高エネルギー密度固体リチウム二次電池への応用は、固体イオニクスの分野における最もホットなトピックスの一つである。この解説では、高分子バルク中でのイオン伝導の特徴を、イオン移動および解離過程のダイナミクスに焦点をあてながら明らかにする。さらに、高分子固体電解質の今後の研究方向について議論する。



SSI-11 Honolulu-97

11th International Conference on Solid State Ionics

Honolulu, Hawaii, USA. November 16-21, 1997

SSI Conference Office, c/o Prof. B. E. Liebert
11th International Conference on Solid State Ionics
University of Hawaii, 2540 Dole Street, Rm.302
Honolulu, Hawaii 96822, USA.
Tel.: +1-808-956-6332 Fax.: +1-808-956-2373
E-mail: liebert@wiliki.eng.hawaii.edu

27th International Vacuum Microbalance Techniques Conference - IVMTC27

Lublin, POLAND July 16-18, 1997

Chairman of the 27th IVMT Conference
Dr. hab. Piotr Staszczuk,
Prof. in the Department of Physical Chemistry,
Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska Univ.,
M. Curie-Skłodowska Sq. 3, 20-031 Lublin, POLAND
Tel.: +48-81-53-75-646 or +48-81-53-75-784
E-mail: piotr@hermes.umcs.lublin.pl
rdobrow@hermes.umcs.lublin.pl
Fax.: +48-81-53-33-348