

(農工大院 BASE) ○富永洋一, 小林香織, (小林理研) 児玉秀和, 古川猛夫

【緒言】ポリカーボネート型電解質は、塩濃度増加に伴うイオン伝導度の上昇やガラス転移温度の低下など、ポリエーテル型には見られない特異的な物性を示すことが分かっている[1]。著者らによる過去の研究では、ポリカーボネート型電解質の塩濃度の増加と共に高分子鎖のセグメント運動性が高くなることが広帯域誘電スペクトル測定(BDS)によって明らかになっている[2]。本研究は、様々なポリカーボネート型電解質の BDS 測定を行い、誘電緩和挙動に及ぼす高分子構造や可塑剤の影響を解析した。

【実験】様々な LiFSI 濃度のポリエチレンカーボネート(PEC)、ポリプロピレンカーボネート(PPC)、ポリトリメチレンカーボネート(PTMC)の電解質膜を溶媒キャスト法により作製した。また、同様の方法で PEC、LiPF₆とグリセロールまたはイオン液体(EMImTFSI)からなる三成分系電解質膜も作製した。この電解質の濃度は 8 mol% (mol% = $[\text{Li}^+]/[\text{モノマーユニット}] \times 100$)とし、グリセロールまたは EMImTFSI の重量は PEC 重量の 5 wt%分に相当する量を添加した。得られた電解質膜に対して、BDS、FT-IR、DSC 測定などを行った。

【結果・考察】BDS から得られた 50 °C における LiFSI 電解質のイオン伝導度 σ_{dc} および α 緩和の緩和周波数 f_a (セグメントの運動性に相当する指標)の塩濃度依存性を図 1 に示す。すべての系において、 f_a 値の上昇または低下に伴い σ_{dc} 値も上昇もしくは低下していることから、セグメントの運動性が向上することによりイオン伝導度が上昇していると考えられた。また、PEC 系および PPC 系では、塩濃度の増加とともに f_a 値と σ_{dc} 値の両方の値が上昇しているが、PTMC 系のみ 20 mol%で極小値を示す前者とは異なる塩濃度依存性が観測された。FT-IR 測定

から得られたピーク分離の結果より、PEC 系および PPC 系では Li⁺と相互作用するカルボニル基の増加に伴いセグメントの運動性が向上していることが分かった。それに対して、PTMC 系では Li⁺と相互作用するカルボニル基の増加に伴いセグメントの運動性が低下した。これらの結果から、PEC 系および PPC 系では Li⁺との架橋効果よりもアニオンの可塑化効果が大きいため、セグメントの運動性が向上していると推察された。一方、PTMC 系では前者に比べて強固な溶媒和構造が形成されるために、架橋効果が可塑化効果に比べて大きく、セグメント運動が低下していると推察された。BDS から得られる PEC/LiPF₆ 電解質の σ_{dc} および f_a の塩濃度依存性からは、可塑剤の添加によって f_a および σ_{dc} が上昇することから、これらの可塑剤は高分子鎖のセグメント運動性を高める効果があることが分かった。また、PEC 電解質に対する可塑化効果は EMImTFSI の方が大きいことも分かった。

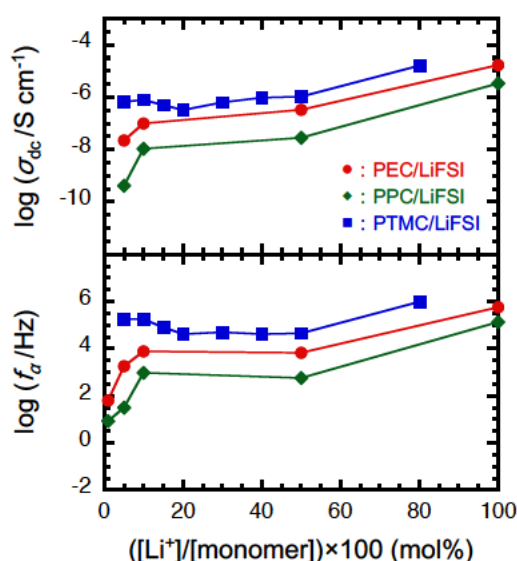


Fig. 1 Salt concentration dependence of σ_{dc} and f_a at 50 °C for LiFSI electrolytes.

【文献】 [1] Y. Tominaga, *Polym. J.*, **49**, 291 (2017), [2] J. Motomatsu *et al.*, *Polym. Adv. Technol.*, **28**, 362 (2017).

Dielectric relaxation behavior of Li-ion conductive polycarbonate electrolytes

Yoichi TOMINAGA¹, Kaori KOBAYASHI¹, Hidekazu KODAMA², Takeo FURUKAWA² (¹Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16 Naka-cho, Koganei-shi, Tokyo 184-8588, ²Kobayashi Institute of Physical Research, 3-20-41 Higashi-Motomachi, Kokubunji, Tokyo 185-0022), E-mail: ytominag@cc.tuat.ac.jp