高分子イオニクス材料の挑戦：イオン導電率の最高値は？

Challenge of Polymer Ionics Materials

高分子薄膜として成形可能で、かつイオン伝導性の高い高分子について、本稿ではお話ししよう。イオンによって電気が流れる物質は、硫酸や食塩の水溶液のように液体であるのが一般的である。ところが、最近 10 年位の間、イオン伝導性の高い高分子材料に多くの関心が集中している。時代的背景には、地球環境を改善するためのクリーンで高効率のエネルギー変換システムへの強い期待や、高度情報社会、福祉社会の到来による移動可能な屋外でのエネルギー源への強い要請がある。固体状態でイオン伝導性の高い物質は固体電解質と呼ばれ、従来は無機化合物の独壇場であったが、高分子固体電解質 (Solid Polymer Electrolyte)、さらに広くは、高分子イオニクス材料と呼ばれる高分子が開発され、この状況は現在急速に変化してきている。

多くの高分子固体電解質が高イオン伝導性を示すのは T_g 以上の温度域であり、そこでは高分子の力学的性質を決める緩和時間は、化学的架橋構造や、高分子鎖同士の絡み合いなどによる架橋効果に依存していて、イオン伝導に関与する局所的緩和時間とは基本的に独立している。これは、高分子化合物だけがもつ特徴であり、高分子化合物をイオン伝導材料に応用する最も重要な利点である。以下に高分子固体電解質のイオン導電率の最高値について、その研究の経緯に沿って紹介していこう。

1. Salt-in-Polymer 型電解質

高分子固体電解質に関する、現在の活発な研究の発端は、1975 年の Wright の報告¹⁾であった。彼は、ポリエチレンオキシド (PEO) と NaSCN などのアルカリ金属塩が結晶性の錯体を形成し、その室温での導電率が 10^{-8} – 10^{-7} Scm⁻¹ であることを報告した。この発表自体には、当時大した反響もなかったが、1979 年、Armand らは、PEO やポリプロピレンオキシド (PPO) とリチウム塩の複合体が、新しい固体電解質としてリチウム二次電池に応用可能であると指摘し²⁾、この分野はにわかに活気付いた。

研究初期では、PEO とアルカリ金属塩が形成する錯体構造とイオン伝導の相関が強調されていたが、イオン伝導は PEO 複合体中の無定形相が担うことが明らかにされ、結晶相は逆にイオン伝導を妨害することが示された。その後、短い PEO セグメントを高分子主鎖や側鎖に有する高分子を用いた、無定形で低い T_g をもつ高

分子固体電解質が数多く開発された。その代表例は、1984 年に Shriver らによって報告された、ポリフォスフェゼン (PMEEP, 1) であろう。PMEEP は種々の電解質と複

合体を形成し、PMEEP · AgSO₃CF₃ は、30℃ で 3×10^{-4} 、70℃ で 1×10^{-3} Scm⁻¹、PMEEP · LiSO₃CF₃ は、30℃ で 3×10^{-5} 、70℃ で 1×10^{-4} Scm⁻¹ の高イオン伝導性を示すことが報告された³⁾。

このようなポリエーテル系高分子を用いた固体電解質は、イオン伝導性高分子を溶媒とする電解質の固溶体 (Salt-in-Polymer 型電解質) とみなすことができる。ポリエーテルにおける高イオン伝導相の発見は、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イオン伝導性高分子の探索を促したが、ポリエーテルがより高い導電率を与えている。現在、ポリエーテル系の Salt-in-Polymer 型リチウムイオン伝導性電解質で、最も高い導電率を与えるのは、以下にその構造を示す、樹枝状の側鎖を有する架橋体 [P(EO/MEEGE), 2] に、LiN(SO₂CF₃)₂ を溶解して得られる高分子固体電解質であ

る⁴⁾。イオン導電率は、80℃ で 1×10^{-3} 、30℃ で 1×10^{-4} 、0℃ においても 1×10^{-5} Scm⁻¹ に達する。

Salt-in-Polymer 型電解質では、イオン伝導と高分子鎖の局所運動の協同性が広く認められている。そこで、到達可能な室温 (30℃) でのイオン導電率の上限を予想してみよう。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、 ν を単位時間あたりの歩数としたとき、拡散係数 (D) は、

$$D = (1/6)l^2\nu \quad (1)$$

となる。 ν が、高分子のセグメント運動の緩和時間を τ としたとき $\nu = \tau^{-1}$ で表され、かつ τ の温度変化が以下

渡辺 正義

横浜国立大学工学部物質工学科
助教授、工博

の WLF 式に従うとする、

$\log [\tau(T)/\tau(T_g)] = -17.4(T - T_g) / [51.6 + (T - T_g)]$ (2)
 T_g における $\tau = 10^2$ s, $30^\circ\text{C} = T_g + 80^\circ\text{C}$ とすると, $\tau = 2.5 \times 10^{-3}$ s となる。 l としては $1 - 10 \text{ \AA}$ 程度であろうが, ここでは $5 \text{ \AA}$ とすると $D = 1.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ を得る。 D とイオン導電率 (σ) の関係は, 以下の式で表されたとする。

$$\sigma = nq^2D/kT \quad (3)$$

ここで, n はキャリア密度, q はその電気量である, n の値を 10^{20} cm^{-3} としたとき, $\sigma = 1.0 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ となり, 現状での最高値と一致する。

今後より高いイオン導電率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 (2) 式に従わないより速い分子運動とイオン移動が共役できるような高分子や, 解離度の高い電解質の設計が必要であろう。事実, 最高の導電率を与える 2 は, 自由末端の多い樹枝状の側鎖をもち, $\sigma(T_g)$ が従来の Salt-in-Polymer 型電解質と比べ高い点, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ という解離度の高い電解質を用いている点など, 高いイオン伝導性発現を裏付ける特徴を有している。今後の研究で, 室温での導電率が 10^{-3} Scm^{-1} にせまる高分子固体電解質が実現されると予想する。

2. Polymer-in-Salt 型電解質

最近, Polymer-in-Salt という新しい高分子固体電解質の概念が提出されている^{5,6}。Salt-in-Polymer 型電解質中のイオン移動は, 高分子の分子運動と共役して起きる。またキャリアイオンの生成は, 高分子鎖とイオンの相互作用によって生起するために高分子中の電解質濃度を上げると高分子の T_g も上がり, イオン移動度は低下する。すなわちキャリア密度の増大とその移動度の増大はお互いに相反するという問題を抱えている。Polymer-in-Salt の考え方は, イオン導電性はイオン性液体を用いる事によって電解質自身に持たせ, これと相溶する高分子によって力学的な特性を担わせようとするものである。すなわち, 高キャリア密度と高移動度を両立するための模索である。

Angell らは, PPO 中にある種のリチウム塩あるいはリチウム塩混合物を溶解した系の T_g は, 電解質組成の増大とともに上昇するが, その後極大点を示し再び減少する事を見だし, これを Salt-in-Polymer から Poly-

mer-in-Salt への変化と考えた。ガラス形成するリチウム塩混合物には, T_g が室温以下になる系も存在し, この過冷却イオン性液体中に PPO を溶解すると, ゴム状の固体電解質となり, イオン導電率の値も 30°C で 10^{-4} Scm^{-1} 以上になると報告している⁵⁾

一方, ある種のオニウム塩が塩化アルミニウムと形成する室温熔融塩を高分子に相溶させる試みもなされている。その結果, ポリピリジニウム, ピリジニウム, 塩化アルミニウムは, 均一な複合体を形成すること, そしてその複合体は 30°C において 10^{-3} Scm^{-1} という高いイオン導電率を示すことが見いだされた⁶⁾。

また, 山本らは, LiBF_4 を高濃度に溶解したポリビニルアルコールが, 20°C において 10^{-4} Scm^{-1} 以上の高いイオン導電率を示すことを報告した⁷⁾。複合体中にキャスト溶媒である DMSO の僅かな残存が確認されているが, T_g 以下の温度でのこの高いイオン伝導性は興味深い。

以上, 紙面の関係で低分子溶媒によって可塑化された高分子固体電解質や, 電解質溶液によって膨潤したゲル電解質の紹介ができなかったが, これらは工学的には重要な材料である。たとえば水に膨潤したフッ素系イオン交換膜 (3) は, 室温で $10^{-2} - 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ のプロトン伝導

フッ素系イオン交換膜 (3)

性を示し, 燃料電池用固体電解質として応用が計られている。また, 材料として高分子固体電解質を用いる場合, 高いイオン伝導性は, 必要特性の一つに過ぎず, 電気化学的に安定な電位窓の広さ, イオン輸率などが併せて重要であることを最後に付け加えたい。

文 献

- 1) P. V. Wright: *Br. Polym. J.*, **7**, 319 (1975)
- 2) M. B. Armand, J. M. Chabagno, M. J. Duclot: in "Fast Ion Transport in Solids", edited by Vashishta et al., Elsevier, 1979, p. 131
- 3) P. M. Blonski, D. F. Shriver: *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6854 (1984)
- 4) 西本 淳, 古屋紀幸, 渡辺正義: 電気化学協会第 62 会大会要旨集, 3J12, 1995
- 5) C. A. Angell, C. Liu, E. Sanchez: *Nature*, **362**, 137 (1993)
- 6) M. Watanabe, S. Yamada, K. Sanui, N. Ogata: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 929
- 7) T. Yamamoto, M. Inami, T. Kanbara: *Chem. Mater.*, **6**, 44 (1994)

高分子キネシックス