イオン伝導性高分子における分岐効果

*西本 淳

横浜国立大学工学部
Atsushi NISHIMOTO

● 渡辺正義

横浜国立大学工学部
Masayoshi WATANABE

新しい固体電解質として期待されるイオン伝導性高分子として、さまざまな化学構造を有する高分子が研究されてきた。高分子が高いイオン伝導性を示すには、ドーピングされた電解質、特にアルカリ金属塩が高分子鎖中の配位子(極性基)との相互作用によって解離し、生成したキャリアイオンが高分子鎖の局所的な分子運動によって高速に移動する必要がある、オキシエチレン構造を有するポリエチレンオキシドあるいはその誘導体がこれら条件を満足している¹⁾。

イオン伝導性高分子においてより高い導電率を達成するためには、キャリアイオン数あるいはその移動度を増大させる必要がある。キャリアイオン数に関しては、上記ポリエーテル系高分子中でも電解質塩の構造の最適化により高解離度が達成され、その飛躍的増大は困難である。またイオン移動度に関しても、もしイオン移動と高分子鎖のセグメント運動が共同的かつ Williams-Landel-Ferry (WLF) の時間-温度換算則に従って変化すれば、これを増大させるには T_g を低下させるしか方法はなくなるが、化学構造との兼ね合いで限度がある。われわれはこれまでに、高イオン移動度の実現による高導電性高分子固体電解質を開発するために、主鎖分子運動より速かつ温度依存性の小さな側鎖の分子運動とイオン移動の共役の可能性を、図1に示すような多分岐型で自由末端側鎖を多数もつようなポリエーテル系高分子を用いて検討してきた^{1)~3)}。

1, 2 は主鎖のみならず側鎖にもオキシエチレン構造を有し、分子量が 10^6 に達する多分岐高分子であり、電解質塩を溶解させた溶媒を用いたキャスト法によって製膜可能である。リチウム塩をドーピングした1のイオン導電率は自由末端側鎖成分の増加に伴い増大、20~30 mol% 付近で極大値を示し、30℃で $3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 、60℃で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ にも達した。しかし、 T_g は一般的なポリエーテル系高分子に比べ特に低い値ではなく、自由末端側鎖導入がイオン高速移動に寄与した結果と考えられた³⁾。

3, 4 は、分子量が数百から数千程度の室温で粘性液体のマクロマーであるために電解質塩が直接溶解し、これをキャスト後光重合あるいは熱重合することによって架橋反応させ固体電解質とすることができる。得られる架橋体はマクロマー構造を反映した自由末端鎖を多数有する樹枝状側鎖を有すると考えられる。リチウム塩存在下で3のマクロマーを架橋させて得られた高分子固体電解質の一定温度におけるイオン導電率は、マクロマーの分子量、すなわち架橋体中の樹枝状側鎖の長さに対して極大が現れるという興味深い結果を示した。しかし固体電解質の T_g はマクロマーの分子量にかかわらず一定であり、 T_g と相関しない高分子側鎖の局所的なダイナミクスが高速イオン輸送に影響している結果と考えられた。3のイオン導電率の温度依存性を WLF 式に適合させたときの基準温度 ($T_g + 50 \text{ K}$) における導電率が、分岐構造をもたないポリエーテルと比較して非常に高いことも大きな特徴である。

以上述べたようなポリエーテル系高分子はリチウムの還元電位まで安定で電位窓も広く、非常に有望な固体電解質材料である。本稿で示した多分岐型高分子を用いた高速イオン移動という概念は、イオン導電率向上のための方法として有効と考えられる。

文 献

- 1) 渡辺正義: 熱測定, 24, 12 (1997)
- 2) M. Watanabe: *Polym. Prepr., Jpn.*, 47, 84 (1998)
- 3) A. Nishimoto, M. Watanabe, Y. Ikeda, S. Kohjiya: *Electrochim. Acta*, 43, 1177 (1998)

(*横浜国立大学大学院工学研究科博士課程在学。専門=高分子化学, 電気化学)

(横浜国立大学工学部物質工学科・教授, 工博。専門=電気化学的手法を用いた高分子化学の展開)