令和４年度 修士学位論文

# スクシノニトリルを添加した PEO/LiTFSI高分子電解質のイオン伝導機構

名古屋大学大学院 工学研究科 物質科学専攻
ナノ解析物質設計学講座
レオロジー物理工学研究グループ
282122123 白石 達也

# 要旨

固体高分子電解質 (SPE) 内部のリチウムイオンは，高分子の非晶部分の局所的な運動（セグメント運動）と，イオンに配位している官能基が入れ替わるイオンホッピングによって移動すると考えられている．SPE のイオン伝導については実験や計算など幅広い方面から研究されているが，研究手法によって諸拡散過程の評価に向き不向きがあるため，議論の対象が一部の拡散過程に絞られることが多い．SPE の分野では，添加物を加えたり高分子の分子構造を変たりしてイオン伝導度を向上させたという報告が数多く挙がっているが，その効果についての議論や主張にも研究手法由来の恣意性が残る．

本研究では，ポリエチレンオキシド (PEO)/リチウムビス (トリフルオロメタン) スルホンイミド (LiTFSI)/電解質や，そこに低分子を加えた PEO/LiTFSI/スクシノニトリル (SN) 電解質のイオン伝導機構を明確にすることを目的として，イオンの諸拡散過程とイオン伝導の関係を実験と計算の両側面から定量的に調べた．実験では SN の添加によって，PEO のセグメント運動が促進された．セグメント運動の平均緩和時間とイオン伝導度の関係を評価すると，両者の間に強い相関が見られたが，同時にその相関は SN の添加によって変化した．この結果は，いずれの組成でもイオン伝導度がセグメント運動の速さに強く依存することと，他の拡散過程が SN 添加の影響を受けてイオン伝導に寄与することを示唆している．シミュレーションでは，鎖内と鎖間のイオンホッピングを定量評価する手法を考案し，リチウムイオンの平均二乗変位との関係を調べた．短時間域のリチウムイオンの変位は第一溶媒和に相当するスケールの PEO 鎖の局所運動に従っていた．長時間域ではリチウムイオンの通常拡散が見られた．リチウムイオンの拡散挙動は，PEO/LiTFSI 電解質においては鎖間ホッピングが起こる平均時間幅と，PEO/LiTFSI/SN 電解質においては PEO 鎖の拡散の特徴時間と関係していた．また，セグメント緩和時間と鎖間ホッピングの時間幅，PEO 鎖の拡散係数の温度依存性（活性化エネルギー）はそれぞれ異なっていた．

以上の結果から，PEO/LiTFSI 電解質のイオン伝導度は，鎖間ホッピングや PEO 鎖の拡散によるリチウムイオン伝導と，セグメント運動によるアニオン伝導がそれぞれ異なる温度依存性を持ってイオン伝導度に寄与していると考えた．分子量 $M_{\mathrm{w}} = 8000$ の PEO/LiTFSI 電解質に SN を添加した時のイオン伝導度の向上については，セグメント緩和の加速に伴うアニオン伝導度の向上と，PEO の重心拡散の促進に伴うリチウムイオン伝導度の向上が寄与していると考えられる．

# 目次

**要旨** 2

**第 1 章 序論** 6
1.1 固体高分子電解質 . . . . . 6
1.2 PEO 系高分子電解質におけるイオン伝導 . . . . . 6
1.3 組成による PEO 系電解質のイオン伝導度の向上 . . . . . 8
1.4 イオン伝導についての解釈の違い . . . . . 8
1.4.1 イオン伝導についての実験側の主張 . . . . . 8
1.4.2 イオン伝導についての計算側の主張 . . . . . 9
1.4.3 アニオン拡散のイオン伝導度への寄与 . . . . . 9
1.5 本研究の目的 . . . . . 10

**第 2 章 PEO/LiTFSI/SN 電解質の調製，キャラクタリゼーション** 11
2.1 試料調製 . . . . . 11
2.2 示差走査熱量測定 . . . . . 12
2.2.1 測定方法 . . . . . 12
2.2.2 結果 . . . . . 12
2.3 密度測定 . . . . . 15
2.3.1 測定方法 . . . . . 15
2.3.2 結果 . . . . . 15

**第 3 章 電解質内の極性官能基とイオンの配位状態の評価 (赤外分光測定・ラマン分光測定)** 16
3.1 赤外分光測定 . . . . . 16
3.1.1 実験方法 . . . . . 16
3.1.2 シアノ基とリチウムイオンの配位状態の見積もり . . . . . 17
3.1.3 エーテル酸素の他分子やイオンとの分子間相互作用 . . . . . 19
3.2 ラマン分光測定 . . . . . 21
3.2.1 実験方法 . . . . . 21
3.2.2 LiTFSI の解離度の見積もり . . . . . 22

**第 4 章 電解質の局所ダイナミクスとイオン伝導度の評価（誘電緩和測定）** 25
4.1 有機ガラスの分子運動と誘電緩和 . . . . . 25

4.1.1 ガラス形成物質の局所ダイナミクス . . . 25
4.1.2 ガラス転移温度近傍での動的不均一性の変化 . . . 26
4.1.3 ガラス形成物質の局所ダイナミクスによる分子内双極子の配向 . . . 26
4.2 実験方法 . . . 27
4.3 結果・解析 . . . 28
4.3.1 セグメント緩和 ($\alpha$ 緩和) モード . . . 28
4.3.2 副緩和 ($\beta$ 緩和) モード . . . 32
4.3.3 イオン伝導度 . . . 35
4.4 PEO/SN のセグメント緩和とイオン伝導度の関係 . . . 36
4.5 考察 . . . 37

**第 5 章 原子スケールで見るリチウムイオンの拡散挙動（United Atom MD） 41**
5.1 ポテンシャルと電荷の設定 . . . 41
5.1.1 ポテンシャル設定 . . . 41
5.1.2 量子化学計算による電荷の見積もり . . . 43
5.2 シミュレーション条件 . . . 44
5.2.1 初期配置 . . . 44
5.2.2 平衡化 . . . 45
5.3 PEO/SN 電解質のキャラクタリゼーション . . . 46
5.3.1 United Atom 分子動力学計算におけるガラス転移温度 . . . 46
5.3.2 リチウムイオンの配位状態 . . . 48
5.3.3 リチウムイオンの溶媒和の外側の構造 . . . 49
5.4 PEO/SN 電解質の Li イオン伝導 . . . 51
5.4.1 リチウムイオンとエーテル酸素の平均二乗変位 . . . 51
5.4.2 鎖内ホッピングの定量化 . . . 53
5.4.3 鎖間ホッピングの定量化 . . . 57
5.4.4 誘電緩和関数による PEO のセグメント緩和の評価 . . . 60
5.5 各種緩和過程や拡散過程のつながり . . . 62
5.5.1 鎖間ホッピングが起こらない短時間域でのイオンの拡散 . . . 62
5.5.2 鎖間ホッピングが起こる長時間域でのイオンの拡散 . . . 66
5.6 考察 . . . 70
5.6.1 リチウムイオンの伝導を支配する拡散過程 . . . 70
5.6.2 ガラス転移温度 $T_{\mathrm{g}}$ 付近でのリチウムイオン伝導機構の予想 . . . 71
5.6.3 鎖間ホッピング時間の分布 . . . 72

**第 6 章 結言：PEO/LiTFSI/SN 電解質のイオン伝導機構 74**

**参考文献 76**

**付録 A 分光測定のスペクトル 79**
A.1 赤外スペクトル . . . 79

A.2 ラマンスペクトル . . . . . 81

**付録 B 誘電緩和測定のスペクトル** 83

**付録 C United Atom MD の LAMMPS インプットファイル** 87

**謝辞** 91

# 第 1 章

# 序論

## 1.1 固体高分子電解質

リチウムイオン電池をはじめとする蓄電池の活躍の場が年々広がっている．リチウムイオン電池の活用は，バッテリーの小型軽量化などの恩恵があるが，エネルギー密度が高いために火災等が起こるリスクも持ち合わせている．リチウムイオン電池の電解質には有機溶媒を用いた電解液がよく用いられるが，可燃性や流動性が高いため，火災の危険性をさらに引き上げている．このような問題を改善するために注目されているのが，有機溶媒を用いない固体高分子電解質 (SPE) である．固体高分子電解質は高分子メルトにリチウム塩を溶解した電解質であり，1970 年代に Wright や Armand ら [1, 2] によって提唱されてから，現在も活発に研究されている．

## 1.2 PEO 系高分子電解質におけるイオン伝導

固体高分子電解質の中でもポリエチレンオキシド（PEO）系電解質の研究は古くから盛んに行われている．PEO はモノマーユニット毎に一つの酸素原子（エーテル酸素）を持っており，リチウム塩をはじめとする金属塩を溶解する性質がある [1, 3]．溶解したリチウム塩はリチウムイオンとアニオンに別れて電解質内に存在しており，リチウムイオンは 5, 6 個程度のエーテル酸素と配位している [4, 5]．PEO 系電解質内部でのイオン伝導は，高分子の非晶部分で起こる局所的な熱運動と，リチウムイオンに配位した極性官能基の入れ替わりによって発現すると考えられており [5, 6]，高分子電解質の分野ではそれぞれセグメント運動，イオンホッピングと呼ばれている．また，PEO の分子量が小さい場合は鎖の拡散によるイオン伝導も起こると考えられている．図 1.1 と図 1.2 に PEO 鎖の運動とイオンホッピングによるイオン伝導のイメージを示した．セグメント運動を含む高分子の局所ダイナミクスについての詳細な議論は 4 章と 5 章で行う．PEO 鎖の拡散とイオンホッピングについての詳細な議論は 5 章で行う．

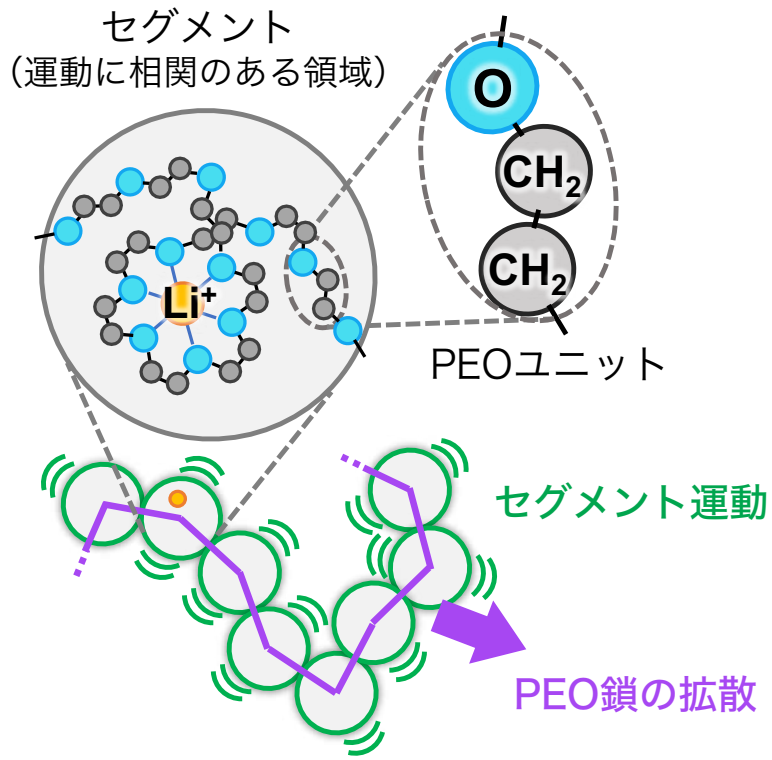



**図 1.1**　PEO 鎖の運動によるイオンの移動のイメージ．リチウムイオンは周囲の分子の局所ダイナミクスや鎖全体の拡散によって動くことができる．実際のセグメント運動は近くに位置するユニット同士の協同運動 [7, 8] だが，ここでは見やすさのために同じ鎖に属するユニット同士でセグメントを形成しているように描いた．

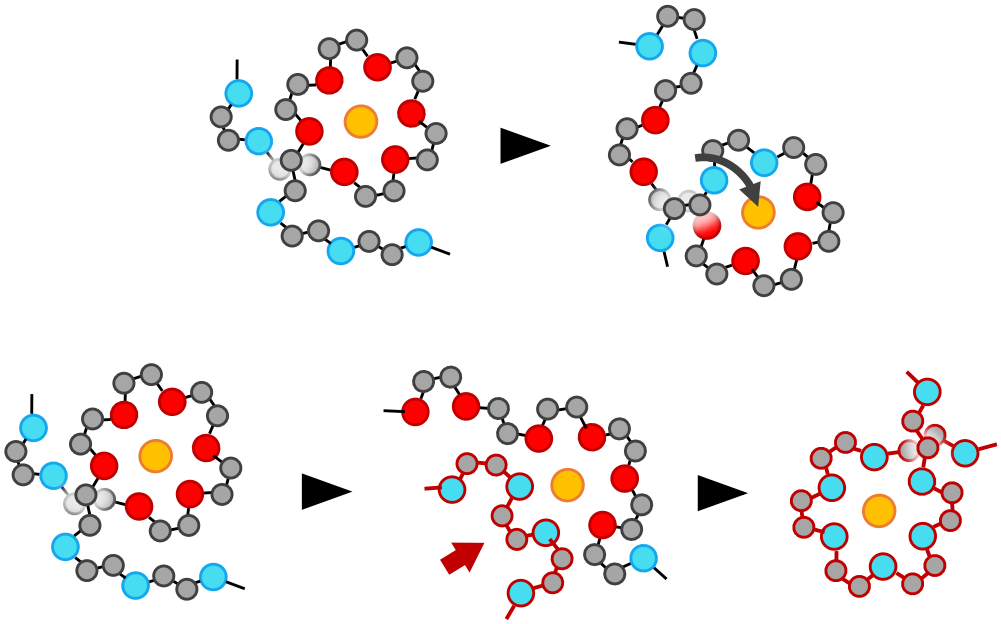


**図 1.2**　イオンホッピングの概略図．上側はイオンに配位しているエーテル酸素が隣へと入れ替わる鎖内ホッピング．下側はイオンに配位しているエーテル酸素が他の鎖のものへと入れ替わる鎖間ホッピング．始状態でリチウムイオンと配位しているエーテル酸素を赤色で塗りつぶした．

## 1.3 組成による PEO 系電解質のイオン伝導度の向上

電解質の性能の指標としてイオン伝導度と呼ばれるものがある．一般的なリチウムイオン電池の電解質として用いられるには，実用温度で $10^{-3}$ S/cm 程度のイオン伝導度が必要だが，PEO 系 SPE のイオン伝導度は室温で $10^{-5}$〜$10^{-7}$ S/cm 程度であり，必要とされる値よりもはるかに低い [9, 10]．この致命的な欠点を改善するために，低分子や無機フィラーなどの添加物を加えたり [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17]，高分子の分子構造を変えたり [18, 19, 20, 21] するなどの取り組みがされている．

電解質内でのカチオンとアニオンの拡散係数 (移動のしやすさを表す物理量) をそれぞれ $D_+$，$D_-$ とすると，イオン伝導度 $\sigma_{\mathrm{dc}}$ は理想的には次式によって求められる．

$$\sigma_{\mathrm{dc}} = \frac{F^2 c_+}{RT}(D_+ + D_-) \tag{1.1}$$

$F$ はファラデー定数，$c_+$ は溶解したカチオンの濃度 (mol/cm$^3$)，$R$ は気体定数，$T$ は温度である．この式は Nernst-Einstein の方程式 [22] をイオン伝導度の形に書き換えたものであり，金属塩が完全に溶解するような希薄溶液において成り立つ．

## 1.4 イオン伝導についての解釈の違い

SPE のイオン伝導は実験や分子シミュレーションなど様々な研究手法によって調べられているが，イオン伝導の基となるセグメント運動とイオンホッピングとでは発現する時間や空間のスケールが異なるために，イオン伝導の全てを一つの研究手法で明らかにするのは難しい．そのため，論文で繰り広げられる議論や最終的な主張は，その研究手法で見られるものに限られる．以下で実験と計算それぞれの側面から主張されていることと，アニオンの拡散の寄与を考慮した主張を紹介する．

### 1.4.1 イオン伝導についての実験側の主張

実験では，リチウムイオンとその周りに位置する原子の位置や各原子の変位を評価することができないため，時間的にも空間的にもより大きいスケールで起こっているセグメント運動が議論の中心となる．高分子を冷却していくと，熱運動している非晶部分の動きが極端に遅くなる．この現象はガラス転移と言われるものであり，この時の温度をガラス転移温度 $T_{\mathrm{g}}$ と呼ぶ．高分子のセグメント運動を緩和時間 $\tau_{\mathrm{seg}}$ で特徴付けると，$\tau_{\mathrm{seg}}$ は温度が $T_{\mathrm{g}}$ から高く離れているほど活発になり，Vogel-Fulcher-Tamman(VFT) 型 [23, 24, 25] と呼ばれる温度依存性を示す．高分子電解質のイオン伝導度の温度依存性を評価すると，セグメント緩和時間と同様に VFT 型の温度依存性を示すため，イオン伝導度とセグメント緩和には深い関係があると考えられている [10, 12, 26]．このように，実験の文献においては高分子の運動をガラス転移温度やセグメント緩和時間によって特徴付けて，イオン伝導度の挙動を定性的に説明することが多い．

高分子電解質に低分子を添加した研究を例に挙げる．Fan らは，柔軟性結晶のスクシノニトリル (SN) を PEO 系電解質に添加することでイオン伝導度が向上することを報告している [13, 14, 15]．この研究では，SN 添加時に PEO の結晶度の低下やガラス転移温度の低下が見られたために，非晶部分の割合の増加（セグメント運動は非晶部分の運動であり，結晶部分では発現しない）やセグメント運動の加速によってイオン伝導度が向上したと考えられている．（セグメント運動とは直接関係しないが，PEO への溶

解性が悪いリチウム塩を含む系では特に SN の影響が大きかったことから，リチウムイオンの解離度が大きくなることもイオン伝導度向上の要因として挙げられている．）Das らは PEO/$LiClO_4$ にポリエチレングリコール (PEG)，プロピレンカーボネート (PC)，エチレンカーボネート (EC)，ジメチルカーボネート (DMC) などの低分子を添加した系を実験で調べて，低分子の誘電率が大きい場合に高分子のセグメント運動が加速され，イオン伝導度が向上することを報告している [11]．また，PEO/$LiClO_4$ に PC を系統的に添加した系についてイオン伝導度やセグメント緩和時間，イオン間相互作用を評価して，セグメント緩和の速さやイオン凝集の程度がイオン伝導度と関係していると主張している [12]．

### 1.4.2 イオン伝導についての計算側の主張

高分子電解質中のイオンの動きをシミュレーションで扱う場合，解像度の高い分子モデルが必要となり，全原子分子動力学 (MD) シミュレーションや United Atom MD シミュレーションを用いることになる．これらのシミュレーションで評価できる時間スケール ($10^{-15}$〜$10^{-7}$ s 程度) は，実験で見られるような緩和挙動やイオン伝導の時間スケール ($10^{-6}$〜10 s 程度) よりも小さいため，シミュレーションでの高分子電解質の特性は配位構造や配位子の入れ替わり（イオンホッピング）に基づいて議論されることが多い．

Webb らは，リチウムイオンのホストとしてエーテル酸素以外の酸素原子（カルボニル酸素，エステル酸素）を PEO 鎖に導入した共重合体や単純な PEO を用いて United Atom シミュレーションを行った [5]．彼らは，イオンの平均二乗変位（MSD）から求めたイオン伝導度が単純な PEO をホストとした時に最も高いことと，実験でも同様の結果が見られたことを報告している．彼らはリチウムイオンの配位構造の時間変化の評価から，PEO がホストの場合に鎖内ホッピングが頻繁に起こることも確認しており，イオンホッピングの頻度がイオン伝導度に影響していると主張している．

### 1.4.3 アニオン拡散のイオン伝導度への寄与

文献において高分子電解質中のイオンの拡散が説明される時，リチウムイオンの拡散にのみ目を向けられ，アニオンの拡散が議論の対象に入っていないことが多い．また単に「イオン伝導」と呼んでいるために，著者がリチウムイオンの拡散とアニオンの拡散を区別しているのかわからないことも多い．その一方で，電解質中のアニオンの拡散とリチウムイオンの拡散の大小関係や比率を定量評価した先行研究もあるため，それらの結果を以下に紹介する．

Edman らは，分子量が $M_w = 5 \times 10^6$ g/mol の PEO からなる複数の塩濃度の PEO/LiTFSI 電解質に対して 85 ℃で NMR（核磁気共鳴）測定を行い，TFSI アニオンの拡散係数がリチウムイオンの拡散係数と比べて 5〜7 倍程度大きい値を示すことを報告している [27]．

Borodin らは，PEO/LiTFSI 電解質中でのリチウムイオンと TFSI アニオンの拡散係数を分子動力学計算から見積もって，TFSI アニオンの拡散係数がリチウムイオンの拡散係数の 4〜5 倍程度であることを報告している [6]．（PEO の分子量 $M_w = 2380$ g/mol，温度 333 K〜423 K）また，彼らは同論文で塩濃度の異なる PEO/LiTFSI のシステムでセグメント緩和時間（エーテル酸素の平均二乗変位が 50 $Å^2$ を超える時間を緩和時間と称しているため，厳密なセグメント緩和時間ではない）や，リチウムイオンとカチオンの拡散係数の塩濃度依存性を評価している．彼らは緩和時間や拡散係数が似たような塩濃度依存性を示したことを受けて，リチウムイオンと TFSI アニオンの拡散は PEO の局所的運動と強く結びついて

いると主張している．

Tao らは，PEO 系電解質のリチウムイオン輸率 $t^+ (= D_+/(D_+ + D_-))$，つまりシステム内のイオン伝導のうちのリチウムイオン伝導の割合を評価して，70 ℃での PEO/LiTFSI 電解質のリチウムイオン輸率を $t^+ = 0.05$ と見積もっている [28]．以上の結果を踏まえると，PEO 系電解質のイオン伝導度はアニオンの拡散の影響を強く受けていると考えられる．

## 1.5 本研究の目的

より良い固体高分子電解質を設計するためには，イオン伝導機構を正確に理解した上で，組成を工夫した時のイオン伝導度向上の要因を考える必要がある．本研究では，PEO/LiTFSI 電解質を対象として，実験側で注目されるセグメント運動と計算側で注目されるイオンホッピングの両方を考慮し，それらがイオン伝導とどのような関係を持っているか定量的に理解する．また，PEO/LiTFSI 電解質への SN の添加が各イオン伝導モードに与える影響を定量的に調べることで，イオン伝導度向上の要因を明らかにする．

# 第 2 章

# PEO/LiTFSI/SN 電解質の調製，キャラクタリゼーション

## 2.1 試料調製

分子量 $M_{\mathrm{w}} = 8,000$，分子量分布 $M_{\mathrm{w}}/M_{\mathrm{n}} = 1.03$（GPC 測定により確認）のポリエチレンオキシド (PEO) とスクシノニトリル (SN; 純度: $\geq 99.0\%$)，リチウムビス（トリフルオロメタン）スルホンイミド (LiTFSI; 純度: $\geq 99.0\%$) を試薬として準備した．いずれの試薬も Sigma Aldrich から入手した．試料調整の前に，PEO と LiTFSI をオーブンで真空乾燥した．PEO は室温で 24 時間乾燥させ，LiTFSI は 12 時間程度 100 ℃で乾燥させた後，真空のまま 12 時間かけて室温に戻した．

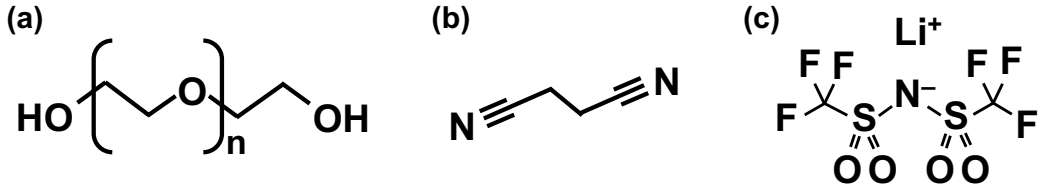



**図 2.1** 本実験で用いた試薬の分子構造 (a)PEO (b)SN (c)LiTFSI

実験で評価する試料は，２通りの塩濃度の PEO/LiTFSI 電解質（エーテル酸素とリチウム塩のモル比 [EO]/[Li]=6.5, 9.8）に対して SN を４通りの質量分率（0 wt%, 10 wt%, 20 wt%, 30 wt%）となるように添加した PEO/LiTFSI/SN 電解質である．各試薬の質量分率は表 2.1 にまとめた．大気中でスクリュー管に必要量の PEO と SN，撹拌子を入れた後に，Ar ガスを流したガス置換式のグローブボックスの中で必要量の LiTFSI を加えた．キャップとパラフィルムで密閉したスクリュー管をグローブボックスから取り出して，スターラ台で温度をかけながら 150 rpm で 24 時間撹拌した．撹拌温度は，SN の入っていない電解質（$w_{\mathrm{SN}} = 0.0$）は 70 ℃，SN の入っている電解質（$w_{\mathrm{SN}} \neq 0.0$）は 60 ℃で撹拌した．SN は揮発性を持っており，大気圧下で 80 ℃程度でアニールすると時間に伴って質量が減少することが Echeverri らによって報告されている [29] ため，SN の入った電解質の撹拌温度は低めに設定した．本研究の実験で評価した電解質試料は全て，ここで述べた手順で調製したものである．撹拌後の試料は全て無色透明で，数秒程傾けると流れる程度の粘度を持つ液体であった．

**表 2.1** 実験での試料の名称と各試薬の質量分率

| 試料の名称 | | PEO (wt%) | LiTFSI (wt%) | SN (wt%) |
|---|---|---|---|---|
| [EO]/[Li] = 6.5 | $w_{\mathrm{SN}} = 0.0$ | 0.50 | 0.50 | 0 |
| | $w_{\mathrm{SN}} = 0.1$ | 0.45 | 0.45 | 0.10 |
| | $w_{\mathrm{SN}} = 0.2$ | 0.40 | 0.40 | 0.20 |
| | $w_{\mathrm{SN}} = 0.3$ | 0.35 | 0.35 | 0.30 |
| [EO]/[Li] = 9.7 | $w_{\mathrm{SN}} = 0.0$ | 0.60 | 0.40 | 0 |
| | $w_{\mathrm{SN}} = 0.1$ | 0.54 | 0.36 | 0.10 |
| | $w_{\mathrm{SN}} = 0.2$ | 0.48 | 0.32 | 0.20 |
| | $w_{\mathrm{SN}} = 0.3$ | 0.42 | 0.28 | 0.30 |

## 2.2 示差走査熱量測定

示差走査熱量測定 (DSC 測定) を用いて，PEO/LiTFSI/SN 電解質のガラス転移温度 $T_g$ と結晶構造の有無を評価した．ガラス転移温度近傍では，後の章で扱う誘電緩和測定や線形粘弾性測定においてセグメント緩和が観測される．本研究では誘電緩和測定を用いて電解質の局所緩和を評価するため，測定温度域を見積もる目的でガラス転移温度を調べた．また，セグメント運動は高分子鎖の非晶部分で発現する運動であるため，電解質の組成や温度の条件によって相状態が変化するとイオン伝導機構についての定量的な議論が困難となる．本研究の PEO/LiTFSI/SN 電解質の組成は，Echeverri らが報告している室温以上での相図 [29] において液体状態となるように調製したが，冷却時に電解質が相変化を起こさないか確認した．

### 2.2.1 測定方法

調製した試料約 10 mg を Ar ガスで満たしたグローブボックス内でアルミ製の容器（Tzero Pan）に入れ， アルミ製の蓋（Tzero Hermetic Lid）で密閉した． サンプルを入れたパンと何も入っていないパンの二つを準備して，Q20(TA Instruments) の試料室に入れた．測定中は試料室に窒素ガスを 50 ml/min で流した．液体窒素を用いたクエンチ方式で試料を −100 ℃ に急冷した後，温度を落ち着かせるために 5 分待機した．昇温は −100 ℃ から 70 ℃ まで 10 ℃/min で行い，その時の 2 つのパンの温度差を熱流（ヒートフロー）に換算した．

### 2.2.2 結果

[EO]/[Li]=6.5 と [EO]/[Li] = 9.8 の PEO/LiTFSI/SN 電解質を 10 ℃/min で測定した結果を図 2.2 に示した．また，同様の条件で PEO と SN を単体で測定した結果を図 2.3 に示した．加熱過程において，ガラス状態から液体状態への転移が起こったときにはサンプルの比熱が大きくなるため，DSC プロファイルが右下がりのショルダーとして描かれる．また，固体から液体もしくは液体から気体への相転移が起こったときには潜熱によって見かけの比熱が大きくなり，DSC プロファイルが下に凸のピークとして描

かれる．２つの塩濃度の電解質は共に，SN の質量分率が大きくなるほど低いガラス転移温度を示した．各試料のガラス転移温度は表 2.2 にまとめた．ただし，本実験ではヒートフローが吸熱側へ変化し始める温度をガラス転移温度としている．また，ほとんどの電解質の DSC プロファイルは結晶融解によるピークを示さなかったが，[EO]/[Li] = 6.5, $w_{\mathrm{SN}} = 0.0$ の電解質については，0 ℃付近に小さなピークが現れた．後の誘電緩和測定において 0 度付近で測定した時，熱平衡化の過程で結晶化が進行して物理量の温度依存性に影響を与える可能性がある．他のサンプルについては相変化は起こっておらず，他の実験での試料冷却時にもアモルファス状態の電解質として扱える．

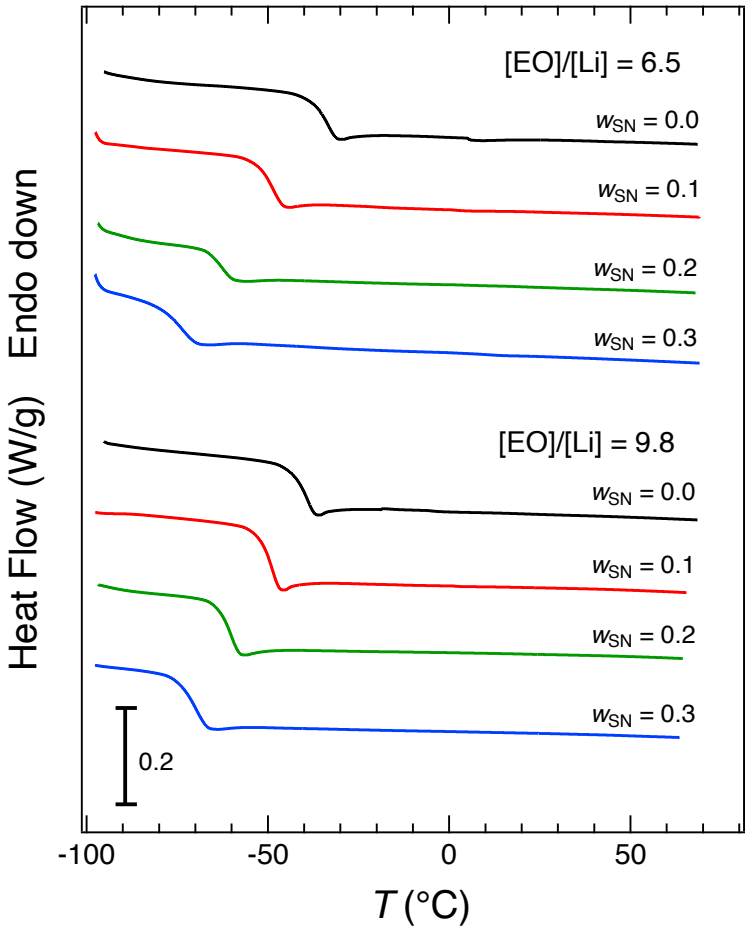



**図 2.2**　PEO/LiTFSI/SN 電解質をクエンチによって急冷し 10 ℃/min で昇温した時の DSC プロファイル．注釈の A はプロファイルの上下のシフト量である．

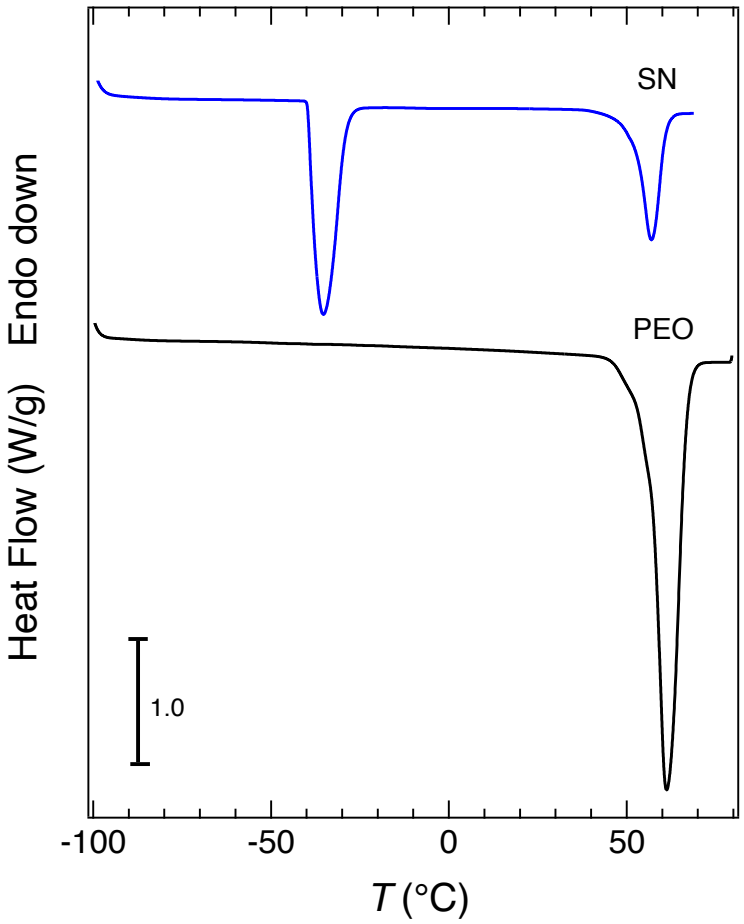



**図 2.3**　PEO 単体と SN 単体を液体状態からクエンチによって急冷し 10 ℃/min で昇温した時の DSC プロファイル．注釈の A はプロファイルの上下のシフト量である．

**表 2.2**　PEO/LiTFSI/SN 電解質のガラス転移温度

| 試料 | | $T_g$ (℃) |
|---|---|---|
| [EO]/[Li] = 6.5 | $w_{SN} = 0.0$ | −38.0 |
| | $w_{SN} = 0.1$ | −53.0 |
| | $w_{SN} = 0.2$ | −66.6 |
| | $w_{SN} = 0.3$ | −79.0 |
| [EO]/[Li] = 9.7 | $w_{SN} = 0.0$ | −44.2 |
| | $w_{SN} = 0.1$ | −49.9 |
| | $w_{SN} = 0.2$ | −59.6 |
| | $w_{SN} = 0.3$ | −70.8 |

## 2.3 密度測定

4 章の誘電緩和測定において，電解質のイオン伝導度 $\sigma_{dc}$ とイオン濃度 $c_{\mathrm{ion}}$ からモルイオン伝導度 $\Lambda(=\sigma_{\mathrm{dc}}/c_{\mathrm{ion}})$ を算出するため，各試料の密度を密度計で評価した．

### 2.3.1 測定方法

密度測定には Ultrapyc 5000 (Anton-Paar) を用いた．アルゴンガスで満たしたグローブボックスの中で，Ultrapyc 専用のサンプル容器 (Small; 容積 10 $\mathrm{cm}^3$) に試料を 1 g 程度入れて装置にセットした．装置の温度が 25 ℃で落ち着いたことを確認してから試料の体積を 5 回繰り返し測定し，平均体積と予め測っておいた質量から試料の密度 $\rho$ を算出した．

### 2.3.2 結果

各試料の密度を表 2.3 にまとめた．PEO/LiTFSI/SN 電解質では，LiTFSI の質量分率すなわち塩濃度が高いほど密度が大きくなった．各電解質のイオンのモル濃度 $c_{\mathrm{ion}}$ は，電解質の密度 $\rho$ と LiTFSI の質量分率 $w_{\mathrm{LiTFSI}}$，LiTFSI の分子量 (=287.12 g/mol) から以下のように求められる．

$$c_{\mathrm{ion}} = \frac{2\,\rho\,w_{\mathrm{LiTFSI}}}{287.12(\mathrm{g/mol})} \tag{2.1}$$

ここでの係数 2 は，1 つの LiTFSI が解離すると 2 つのイオン（リチウムイオンと TFSI アニオン）が生成することを反映している．各電解質のイオン濃度は表 2.3 にまとめた．

**表 2.3** PEO/LiTFSI/SN 電解質の密度とイオン濃度

| 試料 | | $\rho\,(\mathrm{g/cm^3})$ | $c_{\mathrm{ion}}\,(\mathrm{mol/cm^3})$ |
|---|---|---|---|
| [EO]/[Li] = 6.5 | $w_{\mathrm{SN}} = 0.0$ | 1.49(5) | $5.21 \times 10^{-3}$ |
| | $w_{\mathrm{SN}} = 0.1$ | 1.39(8) | $4.38 \times 10^{-3}$ |
| | $w_{\mathrm{SN}} = 0.2$ | 1.33(4) | $3.72 \times 10^{-3}$ |
| | $w_{\mathrm{SN}} = 0.3$ | 1.29(5) | $3.16 \times 10^{-3}$ |
| [EO]/[Li] = 9.7 | $w_{\mathrm{SN}} = 0.0$ | 1.37(6) | $3.83 \times 10^{-3}$ |
| | $w_{\mathrm{SN}} = 0.1$ | 1.32(4) | $3.32 \times 10^{-3}$ |
| | $w_{\mathrm{SN}} = 0.2$ | 1.29(6) | $2.89 \times 10^{-3}$ |
| | $w_{\mathrm{SN}} = 0.3$ | 1.25(0) | $2.44 \times 10^{-3}$ |

# 第 3 章

# 電解質内の極性官能基とイオンの配位状態の評価 (赤外分光測定・ラマン分光測定)

赤外分光とは，様々な波数の光が混ざった赤外レーザーをサンプルに照射し，その時の透過スペクトルや吸収スペクトルから，サンプル内に存在する共有結合の量などを評価する実験手法である [30]．ラマン分光測定とは，単波長の光をサンプルに照射し，ラマン散乱過程によって波数変化した散乱光を取り出して，波数の変化量からサンプル内の結合の量などを評価する実験手法である [30]．サンプル内の極性官能基やイオンが電気的な相互作用で配位等を起こしていると，分子の固有振動数（分子振動の励起エネルギー）が変化することがある．本研究の対象である PEO や SN，LiTFSI についても，エーテル基やシアノ基，TFSI アニオンの振動の励起エネルギーが配位状態によって変化することがわかっている [3, 29, 31, 32, 33]．これらの性質を活用して，PEO/SN/LiTFSI 電解質中でのエーテル酸素やシアノ基のリチウムイオンに対する配位状態，および LiTFSI の電解質中での解離度を評価する．

## 3.1 赤外分光測定

### 3.1.1 実験方法

赤外分光測定は，Thermo Scientific の Nicolet iS10 と Smart iTX を使用して，ATR 法で行った．ラバーヒータを使って 30 ℃で安定させた ZnSe クリスタルの上にサンプルを載せ，O リングのついたカバーで蓋をした状態で 5 分程度待機し，測定を行った．測定波数域は 680〜3700 $\mathrm{cm}^{-1}$，分解能は 1 $\mathrm{cm}^{-1}$ とした．ATR 法とは，赤外光を屈折率の高いクリスタルとサンプルの境界で全反射させる測定手法である．全反射時に赤外光がサンプル側に染み出し，その光路において分子振動の励起による光の吸収が起こる．この染み出した光はエバネッセント光（エバネッセント波）と呼ばれる．エバネッセント波のサンプルへの染み込み深さ $d$ は，赤外光の真空中での波長 $\lambda$，赤外光の入射角 $\theta$，クリスタルとサンプルの屈折率 $n_1, n_2$ によって以下の式で計算される [34]．

$$d_{\mathrm{e}} = \frac{\lambda/n_1}{2\pi\sqrt{\sin^2\theta - (n_1/n_2)^2}} \tag{3.1}$$

本実験の光学系は入射角が 45° であり，ZnSe クリスタルの屈折率は 2.43 である．サンプルの主な原料である PEO の屈折率は 1.4 程度であるため，(3.1) によって 650〜4000 $\mathrm{cm}^{-1}$ の赤外光の染み込み深さ $d_{\mathrm{e}}$ を計算すると図 3.1 のようになった．各波数の吸光度は光路長に依存しており，吸収スペクトルは染

み込み深さ $d_e$ の影響を受けているため，補正を行う必要がある．スペクトルの評価時には，装置専用の解析ソフト Omnic の ATR 補正機能によって $d_e$ の寄与を排除した．スペクトルのフィッティングは注目するバンドによるピークの裾野でベースラインを引いた後に， Gauss 関数と Lorentz 関数の畳み込みである Voigt 関数で行なった．

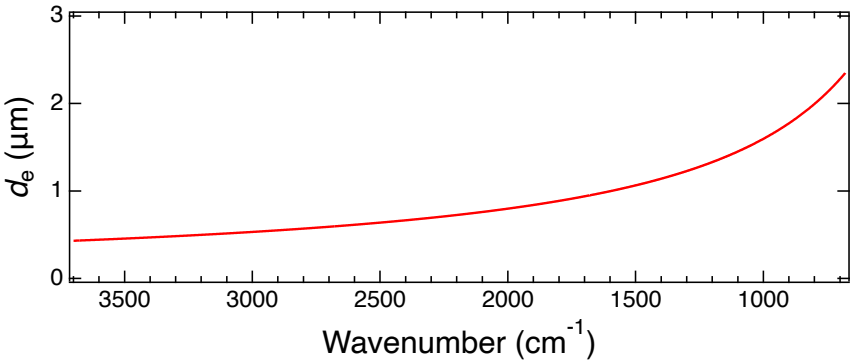



**図 3.1** 本実験の条件でエバネッセント光の染み込み深さを見積もった結果

### 3.1.2 シアノ基とリチウムイオンの配位状態の見積もり

測定波数域全域の赤外スペクトルは付録 A に示した．赤外スペクトルにおいて 2200 $\mathrm{cm}^{-1}$ 辺りに見られるのは，シアノ基の伸縮バンド $\nu(\mathrm{C} \equiv \mathrm{N})$ である [29, 35, 31]．シアノ基の伸縮バンドはリチウムイオンとの配位によって高波数側にショルダーや新しいピークを持つ性質がある [29, 31]．PEO/LiTFSI/SN 電解質について，該当する波数域のスペクトルを図 3.2 に示した．本実験のスペクトルではリチウムイオンに配位していないシアノ基の伸縮バンドと配位しているシアノ基の伸縮バンドがそれぞれ 2253 $\mathrm{cm}^{-1}$ と 2275 $\mathrm{cm}^{-1}$ あたりに現れた．以下の議論においてはそれぞれのシアノ基の状態を Free 状態，Bound 状態と呼び，対応する伸縮バンドを Free ピーク，Bound ピークと呼ぶ．

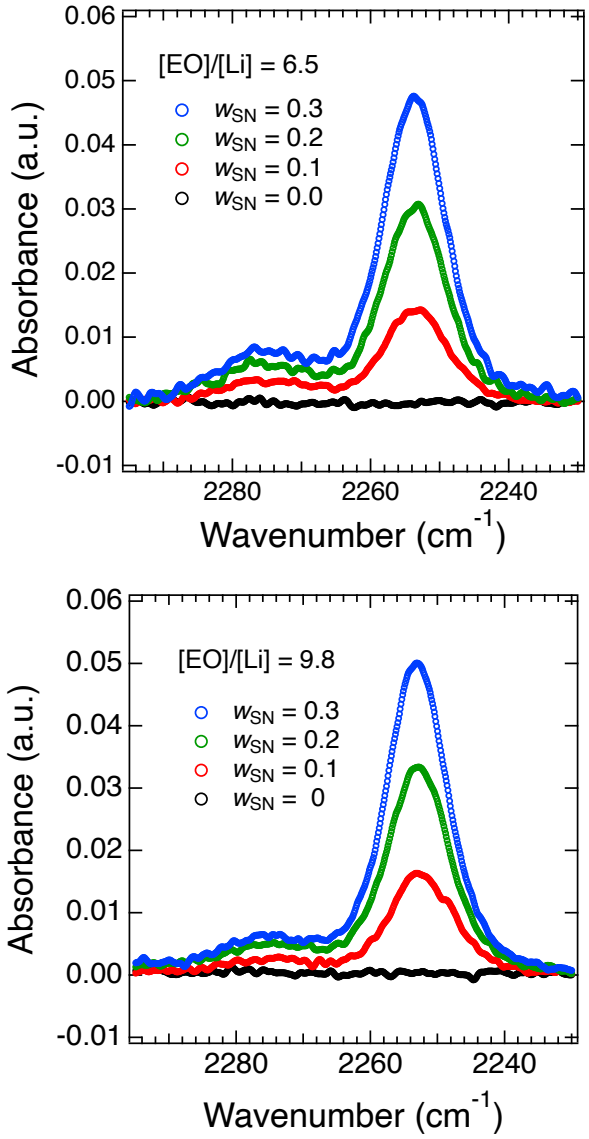



**図 3.2**　シアノ基の伸縮バンドの赤外スペクトル．2225 cm$^{-1}$ と 2295 cm$^{-1}$ でベースラインを引いて，スペクトルの高さを合わせている．

Free 状態のシアノ基と Bound 状態のシアノ基のモル吸光度（ある結合 1 mol 分の分子振動が励起される時に吸収される光の量）が等しいと仮定した上で，各状態のシアノ基のモル濃度 $c_{\mathrm{free}}, c_{\mathrm{bound}}$ を以下の式で求めた．

$$c_{\mathrm{free}} = \frac{2\,\rho\,w_{\mathrm{SN}}}{80.09(\mathrm{g/mol})}\frac{A_{\mathrm{free}}}{A_{\mathrm{free}}+A_{\mathrm{bound}}} \tag{3.2}$$

$$c_{\mathrm{bound}} = \frac{2\,\rho\,w_{\mathrm{SN}}}{80.09(\mathrm{g/mol})}\frac{A_{\mathrm{bound}}}{A_{\mathrm{free}}+A_{\mathrm{bound}}} \tag{3.3}$$

ここで，$\rho$ は電解質の密度，$w_{\mathrm{SN}}$ は SN の質量分率，80.09 は SN の分子量，$A_{\mathrm{free}}$ は Free ピークの面積，$A_{\mathrm{bound}}$ は Bound ピークの面積である．また，SN 分子がシアノ基を 2 つ持つことを考慮して係数 2 をかけている．つまりこの式では，全てのシアノ基のモル濃度とピークの面積比から各状態のシアノ基のモル濃度を計算している．次に，2 章で求めたイオンのモル濃度と Bound 状態のシアノ基のモル濃度から，

リチウムイオンに対してのシアノ基の平均配位数を次式によって見積もった．

$$N_{\mathrm{SN}} = \frac{c_{\mathrm{bound}}}{c_{\mathrm{ion}}/2} \tag{3.4}$$

ただし，イオンのモル濃度はカチオンとアニオンの濃度が足し合わされているため，$c_{\mathrm{ion}}/2$ をリチウムイオンのモル濃度とした．全ての組成に対してシアノ基の平均配位数を見積もった結果を図 3.3 に示した．いずれの塩濃度においても，SN の添加量が増えるに従って配位数が増加した．また，配位数は塩濃度にも依存しており，高塩濃度の PEO/LiTFSI 電解質に SN を添加すると，より多くのシアノ基がリチウムイオンに配位することが分かった．

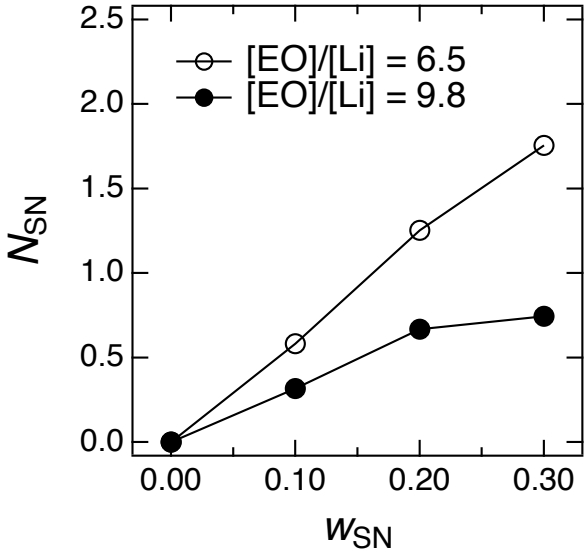



**図 3.3** リチウムイオンに対するシアノ基の平均配位数

**表 3.1** PEO/LiTFSI/SN 電解質における各状態のシアノ基のモル濃度とリチウムイオンに対するシアノ基の平均配位数

| 試料 | | $c_{\mathrm{free}}\,(\mathrm{mol/cm^3})$ | $c_{\mathrm{bound}}\,(\mathrm{mol/cm^3})$ | $N_{\mathrm{SN}}$ |
|---|---|---|---|---|
| [EO]/[Li] = 6.5 | $w_{\mathrm{SN}} = 0.1$ | $2.2(1) \times 10^{-3}$ | $1.2(8) \times 10^{-3}$ | 0.58(3) |
| | $w_{\mathrm{SN}} = 0.2$ | $4.3(3) \times 10^{-3}$ | $2.3(3) \times 10^{-3}$ | 1.2(5) |
| | $w_{\mathrm{SN}} = 0.3$ | $6.9(3) \times 10^{-3}$ | $2.7(7) \times 10^{-3}$ | 1.7(6) |
| [EO]/[Li] = 9.7 | $w_{\mathrm{SN}} = 0.1$ | $2.7(8) \times 10^{-3}$ | $5.2(6) \times 10^{-4}$ | 0.31(7) |
| | $w_{\mathrm{SN}} = 0.2$ | $5.5(1) \times 10^{-3}$ | $9.6(5) \times 10^{-4}$ | 0.66(8) |
| | $w_{\mathrm{SN}} = 0.3$ | $8.4(6) \times 10^{-3}$ | $9.0(7) \times 10^{-4}$ | 0.74(4) |

### 3.1.3 エーテル酸素の他分子やイオンとの分子間相互作用

赤外スペクトルでは PEO のエーテル基の非対称伸縮振動 $\nu_{\mathrm{a}}(\mathrm{COC})$ が $1106\,\mathrm{cm^{-1}}$ あたりに現れる [3, 36]．この振動バンドは金属塩が加えられた時に数十 $\mathrm{cm^{-1}}$ 程度低波数側にシフトすることが分かって

おり，このシフトはエーテル酸素の環境がカチオンとの配位によって変化するためと説明されている [3]. Bakker らは，様々なカチオンを含んだ PEO 系電解質について赤外分光測定を行い，いずれのカチオンを含む系においてもエーテル酸素の伸縮バンドが 1085 $\mathrm{cm}^{-1}$ あたりへシフトしたことを報告している [3].

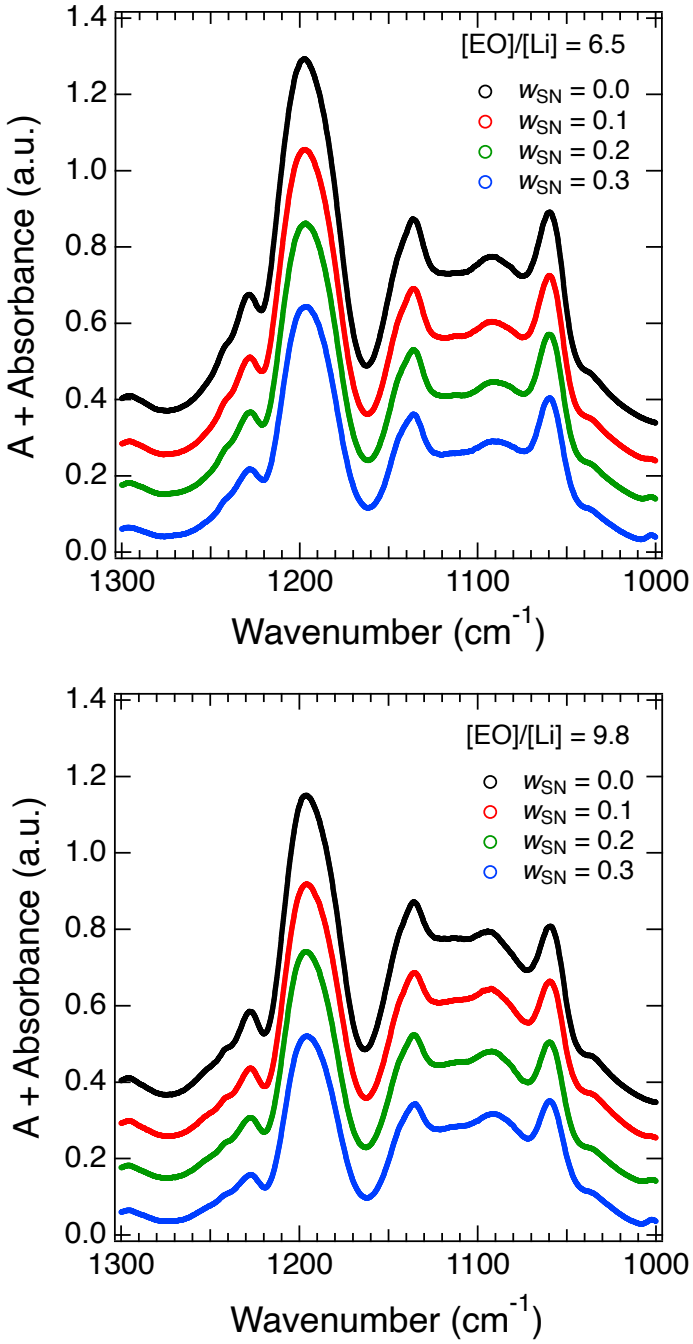



**図 3.4**　1000 $\mathrm{cm}^{-1}$ から 1300 $\mathrm{cm}^{-1}$ までの赤外スペクトル．スペクトルの見やすさのために，$w_{\mathrm{SN}} = 0.0$ を 0.3，$w_{\mathrm{SN}} = 0.1$ を 0.2，$w_{\mathrm{SN}} = 0.2$ を 0.1 だけ上側にシフトしている．

エーテル酸素の伸縮バンドが見られる波数域のスペクトルを図 3.4 に示した．この波数域では強度の大きいピークが複数見られ，先述のエーテル酸素の伸縮バンドはほとんど塗りつぶされてしまった．それぞれの帰属は先行研究で明らかとなっており，TFSI アニオンの分子振動によるものとされている [29, 37].

また，予備的に液体状態の PEO 単体と SN 単体，PEO と SN の混合物（質量分率 0.5:0.5）を測定すると，PEO/SN において 1080 $\mathrm{cm}^{-1}$ 辺りに新たなピークが現れた (図 3.5)．PEO や SN の振動バンドをまとめた文献 [35, 36] には，この波数のピークが帰属されている分子振動はないため，カチオンの配位と同様に SN 分子の影響で $\nu_{\mathrm{a}}$(COC) が低波数側にシフトしたと考えられる．以上より，エーテル酸素の伸縮バンドについてはフィッティングの精度が悪く，ピークシフトの帰属も曖昧であるため，エーテル酸素とリチウムイオンの配位状態については本実験では議論しないこととした．

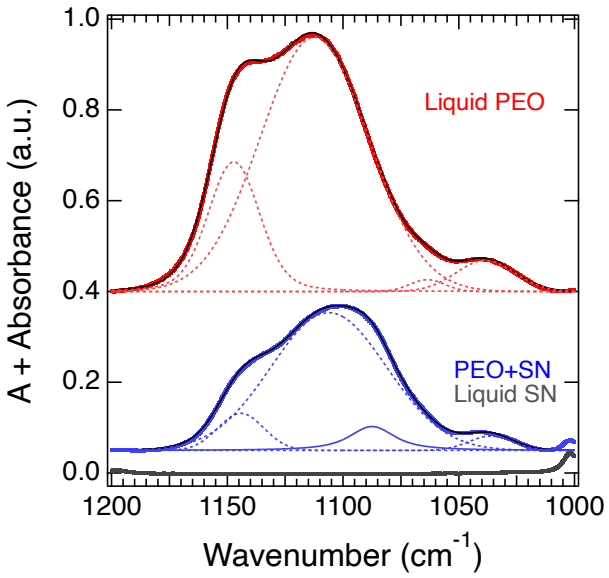



**図 3.5**　液体状態の PEO(赤色) と PEO/SN 混合物 (青色)，液体状態の SN(灰色) の赤外スペクトル．黒線はフィッティングの結果であり，色付きの線はフィッティング曲線を構成するピークである．文献 [35, 36] で帰属が分かっているピークは点線，混合物で新たに現れたピークは実線で示した．

## 3.2　ラマン分光測定

### 3.2.1　実験方法

サンプルは液状でかつ吸湿性を持つため，内径 4 mm，ガラスの厚み 0.5 mm の NMR チューブを加工して，試料を封入するための容器を作成した．調製後の試料を Ar ガスで満たしたグローブボックス内でチューブの中に充填し，両端にゴム栓をつけて密閉した．円筒状のサンプル容器を装置のステージ上で安定させるため，スライドガラスの上にキャピラリー 2 本を両面テープで固定し，その上に容器を載せられるようにした．(図 3.6)

ラマン分光測定には，Renishaw の inVia Reflex を使用した．試料に 532 nm の単波長レーザーを照射し，50 倍の対物レンズで取り入れた散乱光を Renishaw CCD カメラで検出した．グレーティングは 1800 l/mm であり，測定温度は室温（およそ 25 ℃）である．測定開始時には，サンプル容器の中心が測定位置となるようにステージの水平方向の位置を合わた後，レーザー照射時にサンプルの散乱光をできるだけ大きい輝度で捉えられるようにステージの高さを合わせた．測定時のレーザー光のパワーは 10% で，5 秒間のレーザー照射を 10 回行い，ラマンスペクトルを得た．スペクトルのフィッティングは，赤外ス

ペクトルの解析と同様に，注目するピークの裾野でベースラインを引いた後に Voigt 関数で行った．

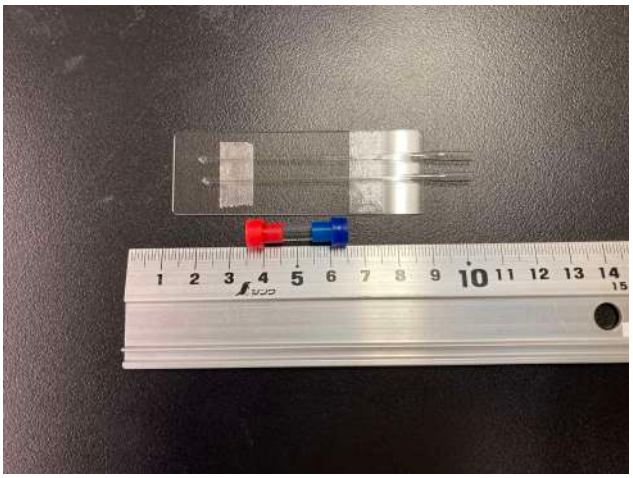


**図 3.6**　ラマン測定用治具　上：チューブの固定台　下：試料を詰めるためのガラスチューブ

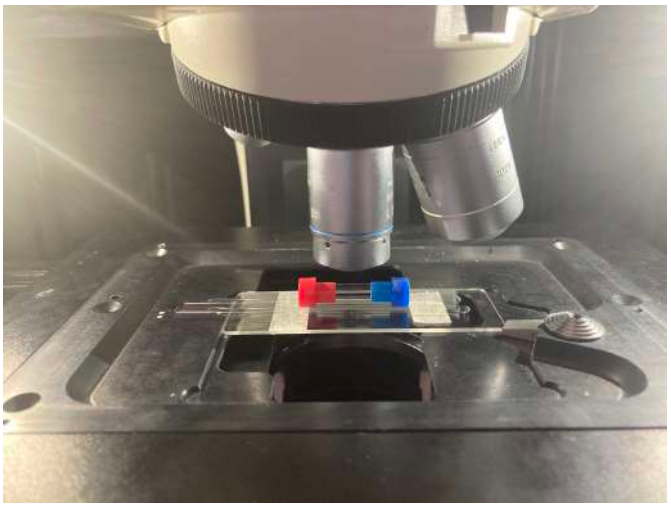


**図 3.7**　ラマン測定の様子　実際は手前の扉を閉めて高強度レーザーを照射する

### 3.2.2　LiTFSI の解離度の見積もり

赤外スペクトルと同様，測定は数域全域のスペクトルは付録 A に示した．LiTFSI の解離度はラマンスペクトルのうちの 740 $\mathrm{cm}^{-1}$〜750 $\mathrm{cm}^{-1}$ 辺りに現れるピークによって評価されることが多い．このピークは TFSI アニオンの $SCF_3$ 部分の折れ曲がり振動 ($\delta_s(CF_3)$) と SNS 部分の対象伸縮振動 ($\nu_s(SNS)$) のカップリングとして説明されている [32, 38]．解離状態にある TFSI アニオンの $\delta_s(CF_3)$-$\nu_s(SNS)$ のピークトップは 740 $\mathrm{cm}^{-1}$ であるが，リチウムイオンと 1 対 1 でくっついたイオンペアや複数のリチウムイオンと TFSI アニオンがくっついた凝集体を形成していると，数 $\mathrm{cm}^{-1}$ 分高波数側に別のピークが現れて，ピークトップがシフトする [32, 33]．以下の議論では，740 $\mathrm{cm}^{-1}$ のピークを Free ピーク，740 $\mathrm{cm}^{-1}$ のピークを Bound ピークと呼ぶ．

PEO/LiTFSI/SN 電解質のラマンスペクトルについて，$\delta_s(CF_3)$-$\nu_s(SNS)$ に対応する波数域をピックアップして図 3.8 と図 3.9 に示した．いずれの試料もピークトップの波数は 740 $cm^{-1}$〜741 $cm^{-1}$ であったが，裾の部分が若干非対称になっておいたため，Free ピークと Bound ピークの 2 つでフィットした．ピークの面積比から各状態の TFSI アニオンの割合を計算し，Free 状態の割合を LiTFSI の解離度 $d_{\mathrm{LiTFSI}}$ として扱った．($d_{\mathrm{LiTFSI}} = A_{\mathrm{free}}/(A_{\mathrm{free}} + A_{\mathrm{bound}})$) 全ての組成の PEO/LiTFSI/SN 電解質について，LiTFSI の解離度をまとめた結果を図 3.10 に示した．いずれの組成でも 9 割以上の塩が解離しており，イオン伝導度に関係するカチオンやアニオンの量は組成にほとんど依存しないことが確認された．

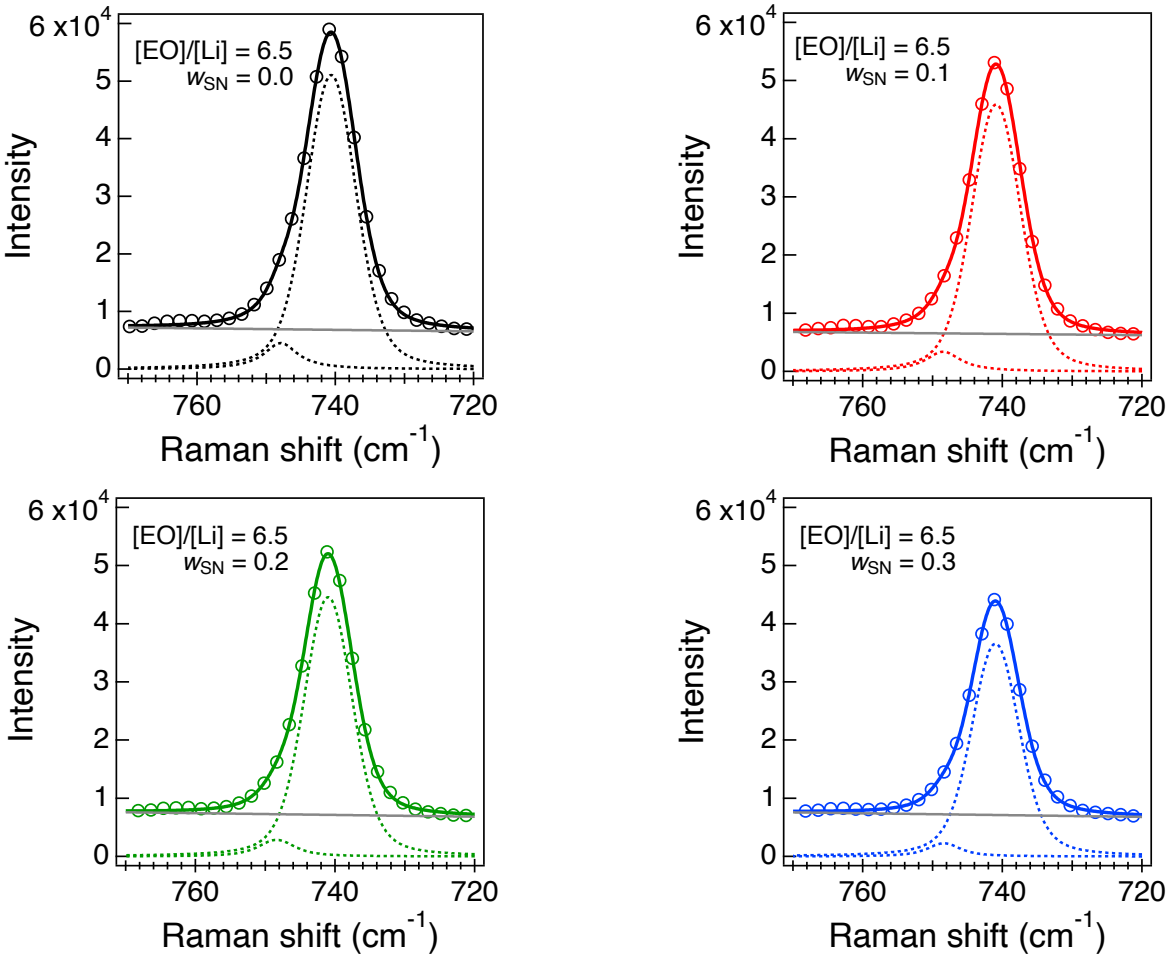



**図 3.8**　[EO]/[Li]=6.5 の PEO/LiTFSI/SN 電解質の 1000 $cm^{-1}$ から 1300 $cm^{-1}$ までのラマンスペクトル．図中の丸は実験データ，灰色の実線はバックグラウンド，点線は TFSI の振動によるピーク，色付きの実線はフィッティング結果を表している．

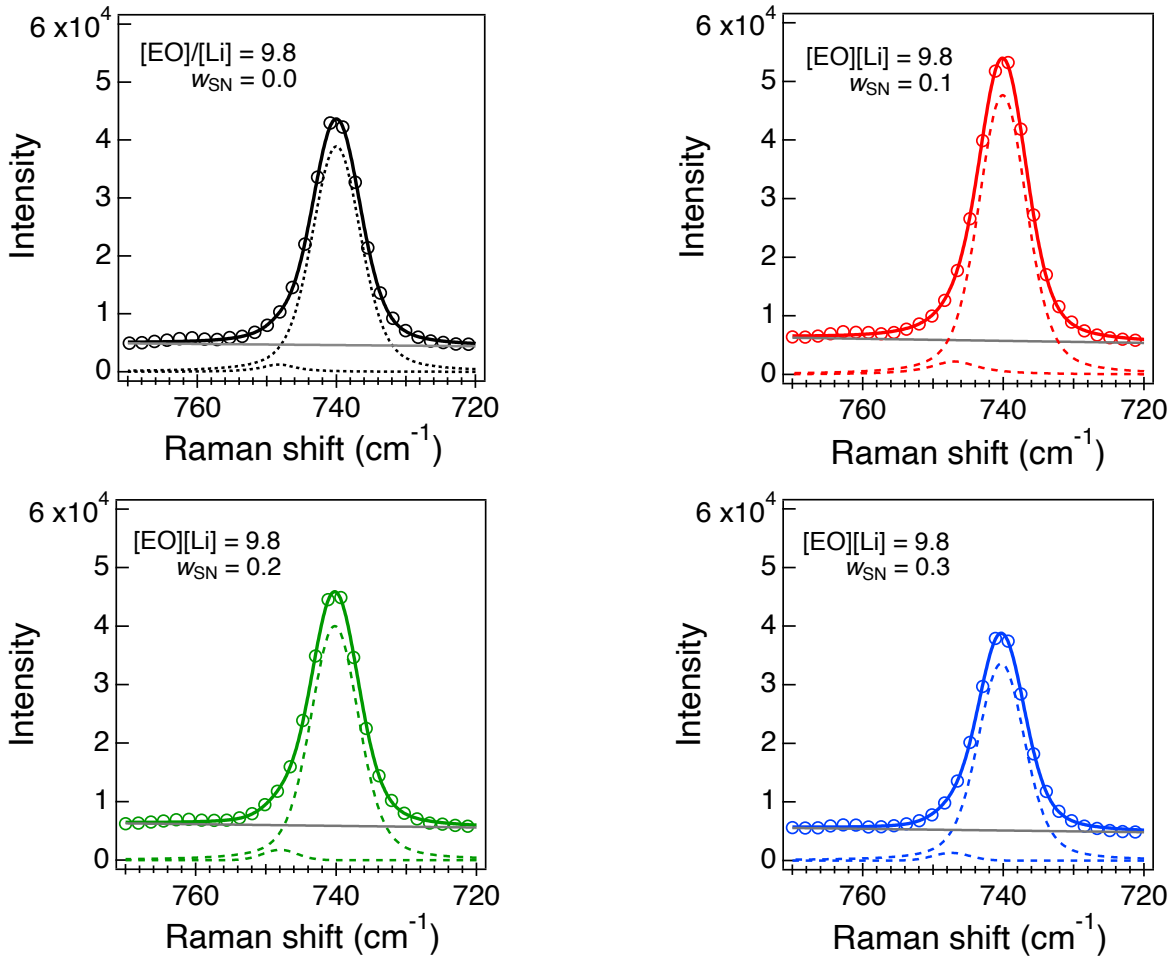



**図 3.9**　[EO]/[Li]=9.8 の PEO/LiTFSI/SN 電解質の 1000 cm$^{-1}$ から 1300 cm$^{-1}$ までのラマンスペクトル．図中の丸は実験データ，灰色の実線はバックグラウンド，点線は TFSI の振動によるピーク，色付きの実線はフィッティング結果を表している．

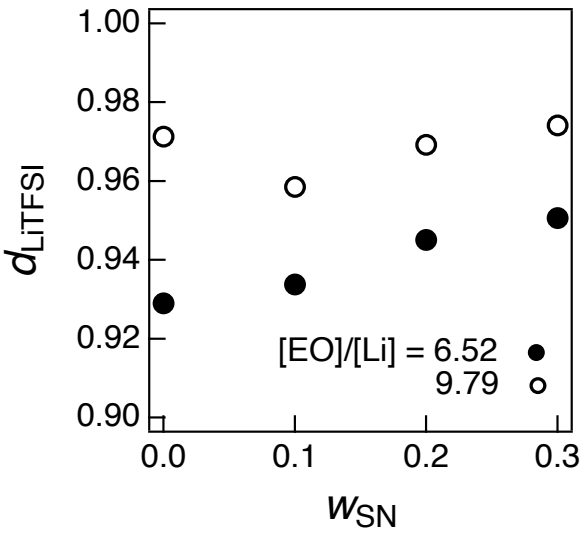



**図 3.10**　PEO/LiTFSI/SN 電解質においての LiTFSI の解離度

# 第 4 章

# 電解質の局所ダイナミクスとイオン伝導度の評価（誘電緩和測定）

## 4.1 有機ガラスの分子運動と誘電緩和

### 4.1.1 ガラス形成物質の局所ダイナミクス

高分子や低分子が液体状態から冷却されると，分子が規則的に並ぶことで結晶へと相転移したり，規則的な構造を作らないまま分子運動が凍結されたような状態（ガラス状態）に転移したりする．本研究で扱う PEO/LiTFSI/SN 電解質は，２章の DSC 測定から明確な結晶化を示さないことがわかっているため，ガラス形成物質として扱うことができる．

ガラス形成物質は高分子ユニットや低分子のスケールで様々な運動を起こしている．以下では高分子ユニットや低分子を「ユニット」と総称する．ユニットはシステムが持つ熱によって運動しているが，ユニットの運動は分子間力や高分子の連結性など様々な束縛を受けているため，システムの中には複数の運動モードが存在する．代表的な運動としてセグメント緩和（主緩和）と呼ばれる運動がある．隣接するユニット同士は分子間力や共有結合によって運動に相関を持っており，ユニット 10 個程度のスケールで協同運動している [7, 8]．つまり，この協同運動領域のスケールで繰り広げられる分子の熱運動がセグメント運動である．ガラス形成物質ではさらに小さいスケールの運動もいくつか起こっており，その中に Johari-Goldstein（JG）緩和 [39] と呼ばれるものがある．JG 緩和については，セグメントよりも小さいスケールでの高分子鎖のねじれや側鎖の回転など，高分子が持つ運動の自由度から様々な帰属が考えられている [40]．ここで挙げた緩和は，運動の遅いものから順に $\alpha$ 緩和，$\beta$ 緩和，... と名付けて扱われることが多いが，本論文ではのちに登場するパラメータとの混同を避けるために「セグメント緩和」「副緩和」と呼ぶ．ガラス形成物質の局所運動は他にも様々な緩和が報告されているが，本研究で扱う緩和は先述の二つの緩和であるため，ここでの説明は行わない．

緩和の速さはシステム全体で均一ではなく，相対的に緩和が速い領域や遅い領域が存在する．そのため，緩和の速さを特徴付ける量として緩和時間を定義すると，その緩和時間は分布を持っている．各種緩和過程の速さを評価する時には，緩和時間について統計平均をとった平均緩和時間がしばしば用いられる．

### 4.1.2　ガラス転移温度近傍での動的不均一性の変化

先述のように分子の運動性（緩和時間等）が均一でない性質を動的不均一性と呼ぶ．ガラス形成物質の温度をガラス転移温度 $T_g$ 付近まで下げると，分子が熱による運動性を失い，分子間力による運動相関が強くなって協同運動領域が急激に大きくなると考えられている [41]．この協同運動領域は不均一に広がるため，緩和の速いセグメントと緩和の遅いセグメントの間で，緩和時間のコントラストが大きくなる．したがって，緩和時間分布は $T_g$ 付近までの降温に伴って広くなる．この挙動はモードブロードニングと呼ばれる [41]．

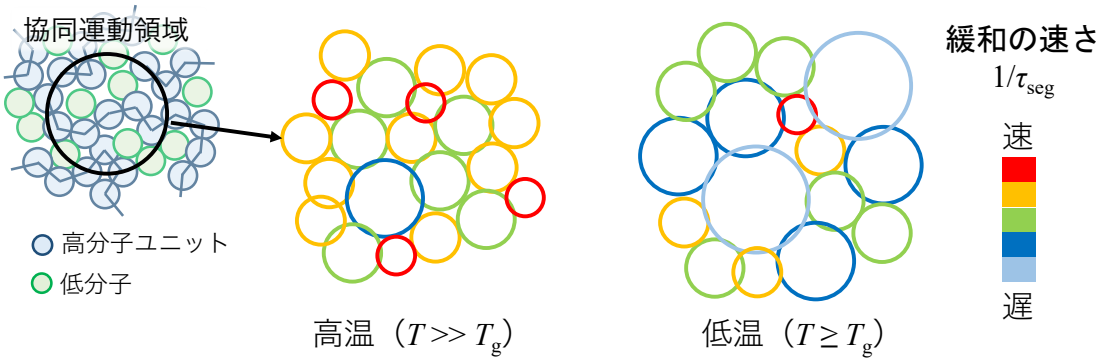



**図 4.1**　動的不均一性と $T_g$ 付近での緩和時間分布の広がりのイメージ．温度が下がると協同運動領域が広がり，色で示した緩和速度が全体的に遅くなる．

### 4.1.3　ガラス形成物質の局所ダイナミクスによる分子内双極子の配向

誘電緩和測定とは，上で述べたガラス形成物質の局所ダイナミクスを評価できる実験の 1 つである．サンプルに電場を印加すると，試料内の双極子は配向し，イオンは試料内を拡散して電極表面に分極する（図 4.2）[42]．この配向分極と電極分極によって電束密度 $D$ が発生する．大きさ $E_0$ の交流電場 $(E = E_0 \exp(i\omega t))$ を印加した時，試料内に発生する電束密度の位相は分子運動の緩和の速さ分（$i\omega\tau$）だけ遅れている $(D = D_0 \exp(i\omega(t+\tau)))$．この電場と電束密度の関係から，次式のように複素誘電率 $\varepsilon^*$ が定義される [43]．

$$\varepsilon^* = \frac{D}{E} = \frac{D_0}{E_0} \exp i\omega\tau = \frac{D_0}{E_0} \cos\omega\tau - i\frac{D_0}{E_0} \sin\omega\tau \tag{4.1}$$

複素誘電率の実部が動的誘電率 $\varepsilon'$，虚部が誘電損失 $\varepsilon''$ である．線形応答理論に基づいた正確な定義は，より専門的な文献 [8] で説明されているため，そちらを参考にされたい．

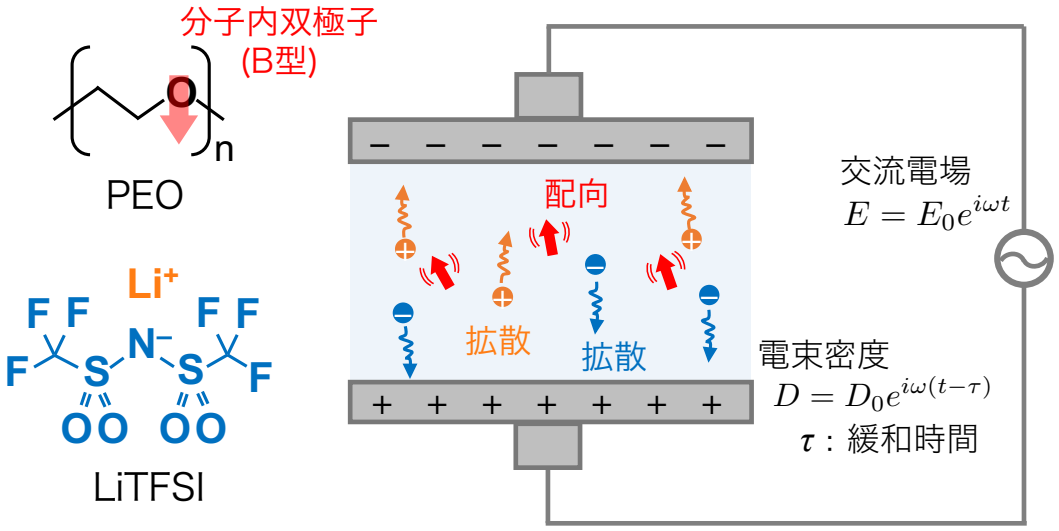



**図 4.2**　誘電緩和測定の概略図．サンプル内の赤矢印は分子内双極子，橙色と青色の丸はそれぞれ解離した Li イオンと TFSI アニオンを表している．実際の双極子やイオンはサンプル内を埋め尽くしている．

ここでの双極子の起源は，分子が電子密度の偏りによって持っている永久双極子（分子内双極子）である．PEO は主鎖のエーテル基 (–COC–) の極性が強く，モノマーユニット一つ一つが主鎖に対して垂直な双極子（B 型双極子）を持っているものとして扱える．また，SN は両端に極性の強いシアノ基 (–C ≡ N) を持っている．分子全体を 1 ユニットとして考えた時，トランス状態では両端の双極子が打ち消し合うような形になるが，ゴーシュ状態では双極子の打ち消し合いが起こらず，SN 分子一つ一つが双極子を持つものとして扱える．室温において大部分の SN はゴーシュ状態であることが Das らによって報告されている [44] ため，本実験の測定データには SN の双極子の配向も反映されているものと考えられる．

ガラス形成物質に交流電場を印加して分子内双極子が配向する時，この配向の速さはユニット同士の運動相関に支配されている．セグメント運動による双極子の配向については，ポリスチレン (PS) のセグメント緩和挙動を議論した Matsumiya らによって「分子内外で協同運動性を持った繰り返し単位の配向」と説明されている [7]．また，PEO の副緩和については「セグメント内部の鎖の局所的なねじれ」と考えられている [40, 45]．そのため，PEO/LiTFSI/SN 電解質を誘電緩和測定した時は，隣接する PEO ユニットと SN 分子の双極子の協同配向がセグメント緩和として見られ，連結した PEO ユニットの協同配向が副緩和として見られると考えることができる．

## 4.2　実験方法

誘電緩和測定は回転式レオメータ（DHR2, TA Instruments）と LCR メーター（IM3533, HIOKI）を誘電測定用アクセサリで接続して行った．試料は誘電測定用の直径 25 mm のステンレス製平板ジグに室温（約 20 ℃）の大気中で素早くセットし，液体窒素タンクからの冷窒素ガスによって冷却した．セグメント緩和を評価する時は $T_g + 20$ ℃ 付近まで冷却し，緩和が観測可能な温度域で 2 ℃ 毎に昇温しながら測定を行った．PEO の副緩和を評価する時は −100 ℃ 程度まで冷却し，緩和が観測可能な温度域で 4 ℃ ～10 ℃ 毎に測定した．いずれの測定でも目標温度に到達後，7 分程度の待機時間を設けた．セグメント

緩和測定時の極板間距離と電圧は，[EO]/[Li] = 6.5 については 1 mm，1 V，[EO]/[Li] = 9.8 については 0.5 mm，0.5 V である．また，副緩和測定時の極板間距離は 2 mm，電圧は 3 V である．いずれの測定でも周波数域は 0.2 Hz 〜 200 kHz に設定した．

## 4.3 結果・解析

### 4.3.1 セグメント緩和 ($\alpha$ 緩和) モード

[EO]/[Li] = 9.8, $w_{\mathrm{SN}} = 0.0, 0.3$ の電解質について，室温からセグメント緩和が見える下限温度までの誘電緩和スペクトルを図 4.3，図 4.4 に示した．他の 6 つのサンプルのスペクトルについては付録に示した．この温度領域のスペクトルは主に 2 つの要素からなっている．$\varepsilon'$ のスペクトルには，低周波側にイオンの電極分極による傾き $-2$ の直線 (電極分極モード [45]) があり，高周波側にセグメント緩和によるショルダーが見られている．$\varepsilon''$ のスペクトルには，低周波側にイオン伝導による傾き $-1$ の直線 (直流伝導モード [45]) があり，高周波側にセグメント緩和によるピークがある．

誘電緩和スペクトルから構造緩和を評価する時は，$\varepsilon''$ のモデル関数によるフィッティングがよく行われる．しかし，電解質のようなイオン濃厚系では構造緩和のピークが直流伝導モードで隠れてしまっているため，$\varepsilon''$ をそのまま傾き $-1$ の直線とモデル関数でフィットするとフィッティングの精度が著しく悪くなり，求めた緩和時間などは恣意性を持ってしまう．そのため，高分子電解質の分野の誘電緩和スペクトルの解析では，以下に示す $\varepsilon_{\mathrm{der}}$ がよく用いられる [9, 45, 46].

$$\varepsilon_{\mathrm{der}} = -\frac{\pi}{2}\frac{\partial \varepsilon'}{\partial \ln \omega} \tag{4.2}$$

[EO]/[Li] = 9.8, $w_{\mathrm{SN}} = 0.0, 0.3$ の電解質の $\varepsilon_{\mathrm{der}}$ を図 4.5 に示した．スペクトルの微分であるため，値の小さい領域は精度が悪くなっているが，$\varepsilon''$ を直接フィッティングする場合よりも解析の恣意性を抑制できる．全ての組成，温度条件での $\varepsilon_{\mathrm{der}}$ は誘電緩和スペクトルと共に付録に示した．本研究のスペクトルの解析では，モデル関数の実部 $\varepsilon'_{\mathrm{model}}$ に対して同様の計算を行って求めた $\varepsilon_{\mathrm{der,model}}$ を用いてフィッティングを行った．

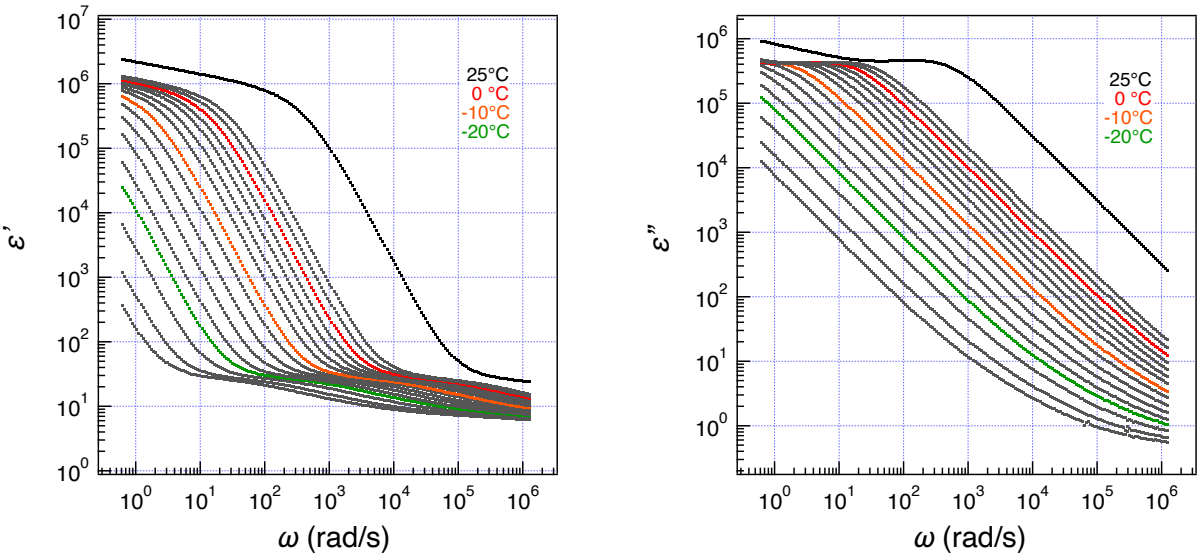



**図 4.3** [EO]/[Li] = 9.8, $w_{SN}$ = 0.0 の誘電率スペクトル（左）と誘電損失スペクトル（右）．−26 ℃〜4 ℃でのスペクトル (2 ℃刻み) と，25 ℃でのスペクトルを並べた．

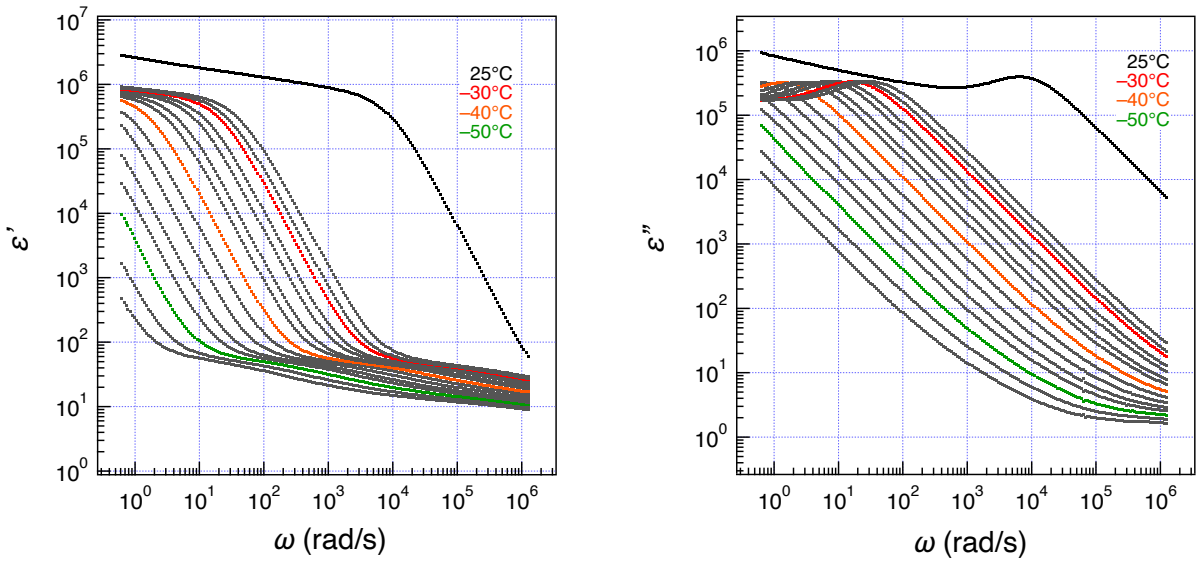



**図 4.4** [EO]/[Li] = 9.8, $w_{SN}$ = 0.3 の誘電率スペクトル（左）と誘電損失スペクトル（右）．−54 ℃〜−26 ℃でのスペクトル (2 ℃刻み) と，25 ℃でのスペクトルを並べた．

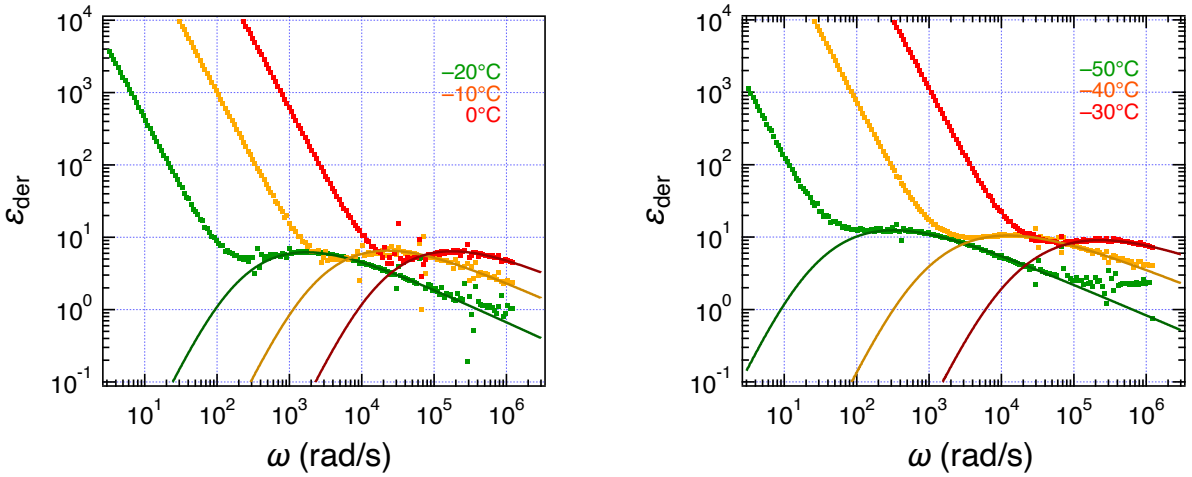



**図 4.5**　誘電率 $\varepsilon'$ の周波数微分によって求めた $\varepsilon_{\mathrm{der}}$．ドットは実験値であり，曲線は KWW 関数から求めた $\varepsilon_{\mathrm{der,KWW}}$ によるフィッティングの結果である．左が [EO]/[Li] = 9.8, $w_{\mathrm{SN}} = 0.0$．右が [EO]/[Li] = 9.8, $w_{\mathrm{SN}} = 0.3$.

ガラス形成物質のスペクトルのフィッティングする時には，モデル関数として Kohlausch-Williams-Watts(KWW) 関数 [47, 48] がよく用いられる．

$$\Phi^{\circ}(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_{\mathrm{KWW}}}\right)^{\beta}\right] \tag{4.3}$$

ここで，$\tau_{\mathrm{KWW}}$ は KWW 関数の特徴時間，$\beta$ は緩和の分布の広さに対応するフィッティングパラメータである．この $\Phi^{\circ}(t)$ は規格化誘電緩和関数と呼ばれるものであり，分子内双極子の自己相関や他己相関が時間経過に伴って減衰することを記述したものである．系全体で構造緩和の緩和時間 $\tau$ が一様であり分布を持たない場合，$\Phi^{\circ}$ は単純な exp 型で減衰し，$\Phi^{\circ}(t) = \exp\left[-(t/\tau)\right]$ と書ける．しかし，先述の通り現実系の緩和時間は分布を持っているため，緩和関数の形は単純な exp 型よりも時間の方向に広がっている．KWW 関数はこの緩和時間分布の広がりを指数 $\beta$ $(0 \leq \beta \leq 1)$ によって再現している [8, 41]．（規格化誘電緩和関数については実際に 5 章のシミュレーションで双極子モーメントの相関から評価している．）$\Phi^{\circ}(t)$ に対して次式のフーリエ変換を行うと，KWW 関数の周波数スペクトル $\varepsilon'(\omega), \varepsilon''(\omega)$ が得られる．

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_0 - \omega\Delta\varepsilon \int_0^{\infty} \Phi^{\circ}(t) \sin\omega t \, dt \tag{4.4}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \omega\Delta\varepsilon \int_0^{\infty} \Phi^{\circ}(t) \cos\omega t \, dt \tag{4.5}$$

ここで，$\varepsilon_0$ は静的誘電率，$\Delta\varepsilon$ は緩和強度である．全ての組成，温度条件でのセグメント緩和に対して KWW 関数のフーリエ変換の実部の周波数微分 $\varepsilon_{\mathrm{der,KWW}}$ でフィッティングを行い，以下に示す式 [49] によってセグメント緩和の二次平均緩和時間 $\tau_{\mathrm{seg,w}}$ を求めた．

$$\tau_{\mathrm{seg,w}} = \frac{\Gamma(2/\beta)}{\Gamma(1/\beta)}\tau_{\mathrm{KWW}} \tag{4.6}$$

以上の方法で求めた緩和時間の温度依存性 (Arrhenius プロット) を図 4.6 にまとめた．PEO/LiTFSI/SN 電解質のガラス転移温度は SN の添加によって数十℃下がったが，それに対応するようにセグメント緩和時間の Arrhenius プロットも低温側へシフトしているように見える．また，セグメント緩和時間

の温度依存性は Arrhenius 型ではなく，グラフ中で曲線を描くようにプロットされている．この挙動はガラス形成物質のセグメント緩和において一般的に見られる挙動であり，Vogel-Fulcher-Tamman(VFT) の式 [23, 24, 25] によって再現できることが経験的にわかっている．

$$\tau_{\mathrm{seg}} = \tau_0 \exp\left(\frac{B_\tau}{T - T_{0,\tau}}\right) \tag{4.7}$$

ここで，$\tau_0$ は高温極限での緩和時間に相当するフィッティングパラメータ，$B_\tau$ は高温極限での緩和の活性化エネルギーと関係するフィッティングパラメータ，$T_{0,\tau}$ は Vogel 温度と呼ばれるものである．

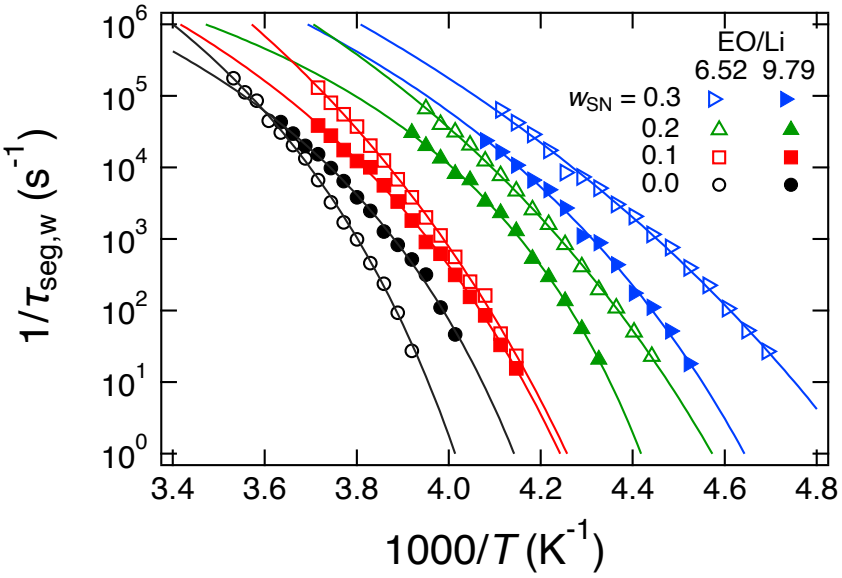
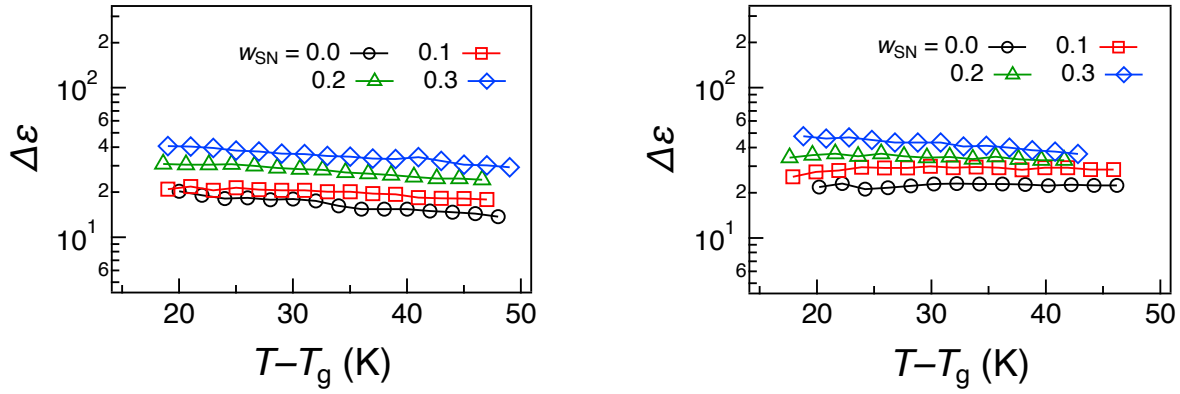
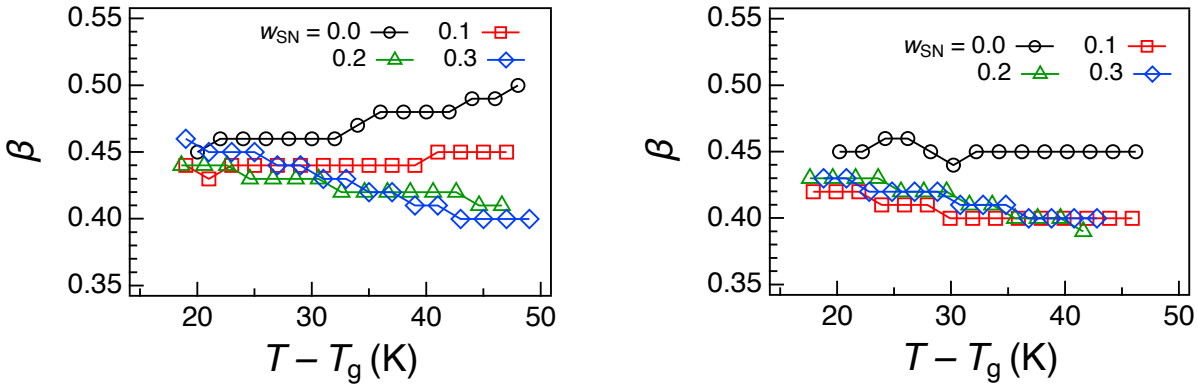



**図 4.6**　セグメント緩和時間の Arrehnius プロット．曲線は VFT の式によるフィッティングの結果である．




**(a)** [EO]/[Li] = 6.5　　**(b)** [EO]/[Li] = 9,8

**図 4.7**　セグメント緩和の緩和強度 $\Delta\varepsilon$ の温度依存性．



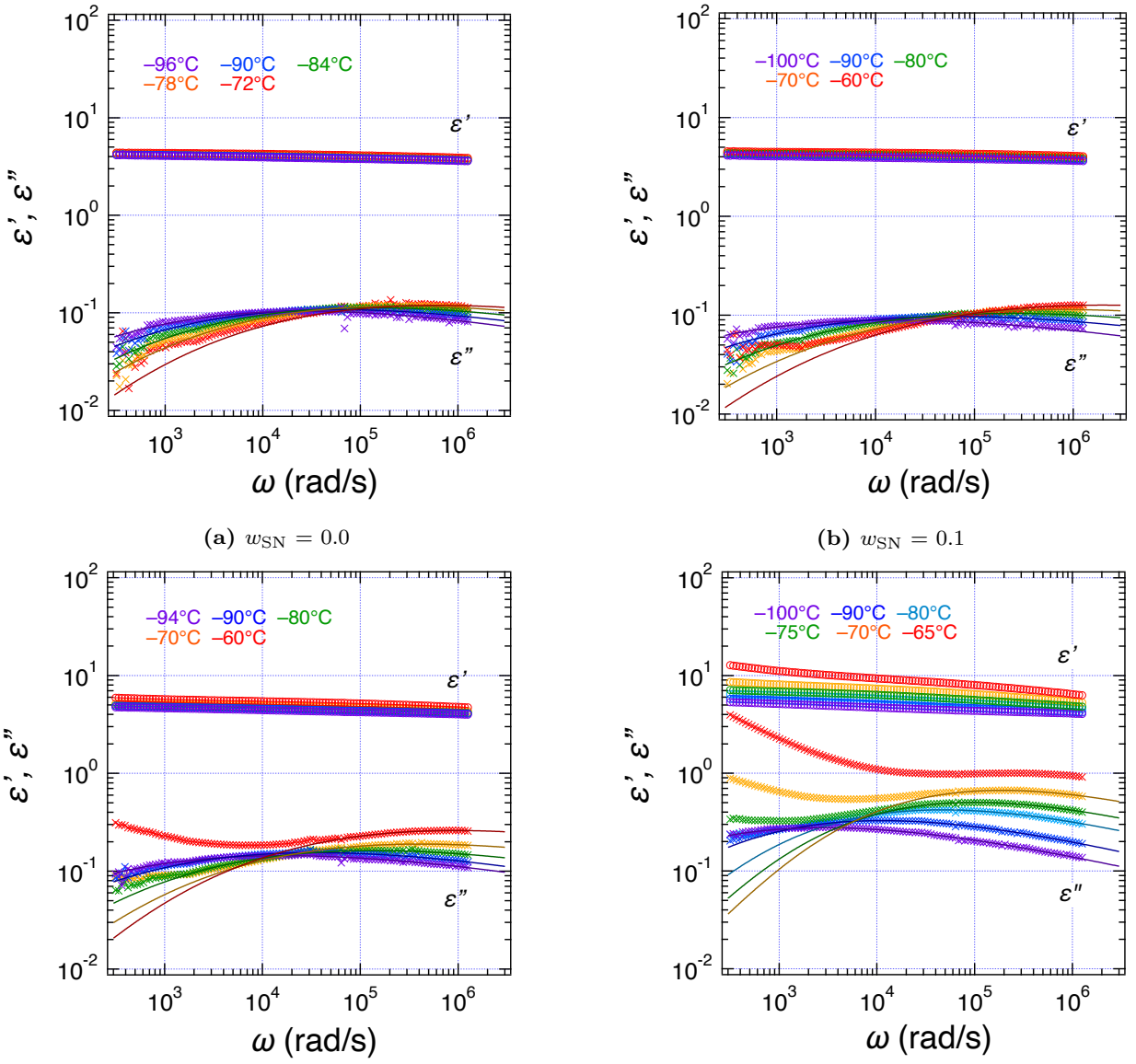

**(a)** [EO]/[Li] = 6.5　　**(b)** [EO]/[Li] = 9.8

**図 4.8**　セグメント緩和の KWW 指数 $\beta$ の温度依存性.

各条件でのセグメント緩和の緩和強度 $\Delta\varepsilon$ と緩和時間分布の広さ $\beta$ をそれぞれ図 4.7 と図 4.8 に示した．緩和強度 $\Delta\varepsilon$ については，SN の質量分率が大きいほど値が大きくなった．セグメント運動の基となる協同運動性が PEO 鎖のモノマーユニット間だけでなく近くの SN 分子にも働いていることや，SN 分子も分子内双極子を持つことを反映していると考えられる．緩和時間分布は組成によって異なる温度依存性を示した．

### 4.3.2　副緩和 ($\beta$ 緩和) モード

PEO を含むシステムを −100 ℃ 程度まで冷却すると，温度依存性が弱く分布の広い緩和が ms や $\mu$s の領域で見られることがわかっている [45, 50]．本実験で [EO]/[Li] = 9.8 の電解質を同程度の温度領域まで冷却すると，図 4.9 のような分布の広い緩和を含むスペクトルが得られた．温度を上げると温度依存性の強いセグメント緩和が加速してくるため，高温測定時には低周波側が大きな値を取っている．他の緩和モードと強く干渉していない条件のスペクトルを (4.14) の KWW 関数のフーリエ変換の虚部でフィットした．




**(a)** $w_{\mathrm{SN}} = 0.0$　**(b)** $w_{\mathrm{SN}} = 0.1$

**(c)** $w_{\mathrm{SN}} = 0.2$　**(d)** $w_{\mathrm{SN}} = 0.3$

**図 4.9**　副緩和が見える温度域での [EO]/[Li] = 9.8 の誘電スペクトル．$\varepsilon''$ には KWW 関数によるフィッティングの結果を重ねねた．

フィッティングで求めた KWW 指数 $\beta$ と緩和強度 $\Delta\varepsilon$ を図 4.10 にまとめた．KWW 指数 $\beta$ に注目すると，$w_{\mathrm{SN}} = 0.0$〜0.2 については測定温度域全てで $\beta = 0.2$ 程度であったが，$w_{\mathrm{SN}} = 0.3$ については −70〜 − 100 ℃の温度変化の間に $\beta$ が 0.30 から 0.25 まで変化した．また，緩和強度 $\Delta\varepsilon$ に注目すると，同じく $w_{\mathrm{SN}} = 0.3$ のフィッティングにおいて極端な温度依存性が見られた．これらの挙動については，電解質のガラス転移温度 $T_{\mathrm{g}}$ による影響が考えられる．$w_{\mathrm{SN}} = 0.3$ では特に $T_{\mathrm{g}}$ が低く，セグメント緩和が低い温度で見られるため，副緩和を測定する温度領域でのスペクトルにセグメント緩和モードの高周波側が影響している可能性がある．従って，$w_{\mathrm{SN}} = 0.3$ の $\tau_{\mathrm{seg,w}}$ は，セグメント緩和モードの影響を受けているということに注意した上で評価しなければならない．

各条件での副緩和時間 $\tau_{\mathrm{sub,w}}$ の Arrhenius プロットを図 4.11 に示した．副緩和時間は Arrenius 型の

温度依存性を見せたため，次に示す Arrenius の式で活性化エネルギーを見積もった．

$$\tau_{\mathrm{sub,w}} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \tag{4.8}$$

ここで，$E_\mathrm{a}$ はフィッティングを行った緩和の活性化エネルギー，$R$ は気体定数である．各組成の副緩和のフィッティング結果を表 4.1 にまとめた．$w_\mathrm{SN} = 0.0$〜$0.2$ の結果に注目すると，PEO/LiTFSI/SN 電解質の副緩和の活性化エネルギーは，SN の質量分率に従って数 kJ/mol だけ変化することがわかる．$w_\mathrm{SN} = 0.3$ は他の電解質よりも極端に大きい活性化エネルギーを示しているが，上での議論からセグメント緩和モードの影響と考えるのが妥当である．

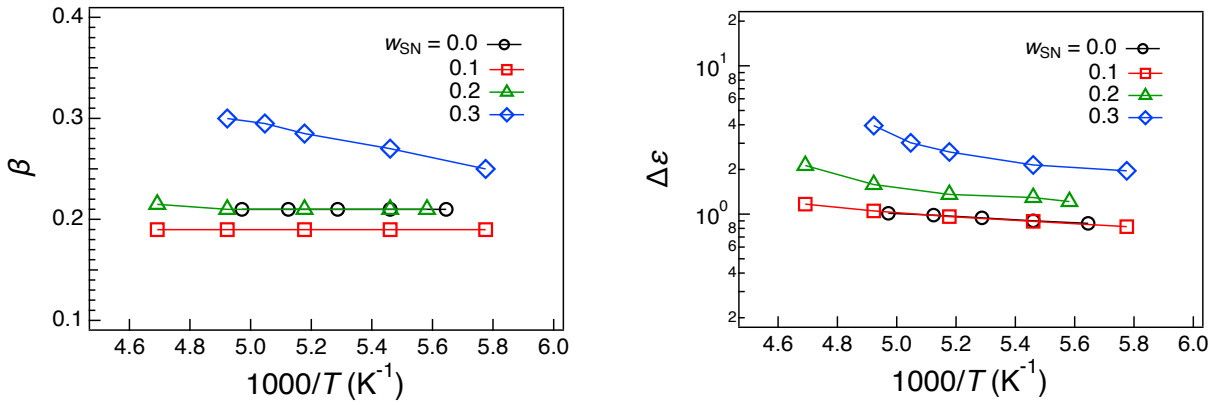



**図 4.10**　フィッティングパラメータの温度依存性．左側は緩和時間分布と関係する KWW 指数 $\beta$，右側は緩和強度 $\Delta\varepsilon$ である．

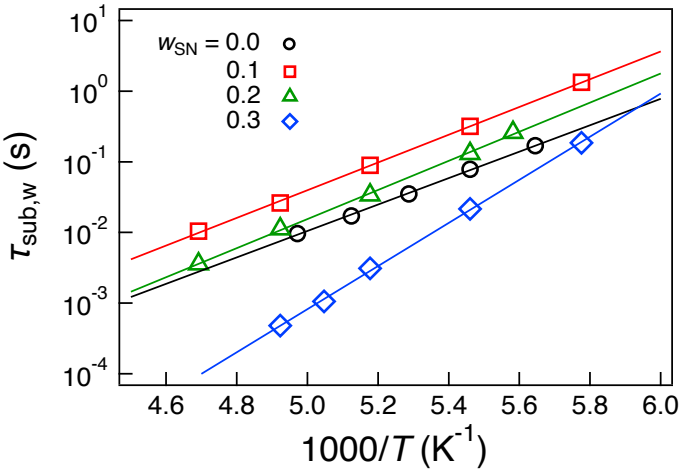



**図 4.11**　副緩和時間の Arrehnius プロット．直線は Arrhenius の式によるフィッティングの結果である．

**表 4.1** 副緩和時間の Arrhenius フィッティングの結果

| $w_{\mathrm{SN}}$ | $\ln[\tau_0\ (\mathrm{s})]$ | $E_{\mathrm{a}}\ (\mathrm{kJ/mol})$ |
|---|---|---|
| 0.0 | −26.(0) | 35.(8) |
| 0.1 | −25.(8) | 37.(5) |
| 0.2 | −27.(8) | 39.(4) |
| 0.3 | −42.(2) | 58.(4) |

### 4.3.3 イオン伝導度

イオン伝導度 $\sigma_{\mathrm{dc}}$ は，誘電損失スペクトルの直流伝導モードの領域を以下の式でフィッティングして求めた．

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma_{\mathrm{dc}}}{\omega\varepsilon_v} \tag{4.9}$$

ここで，$\varepsilon_v$ は真空誘電率である．

得られたイオン伝導度の温度依存性を Arrhenius プロットで評価すると図 4.12 のようになった．セグメント緩和時間を評価した図 4.6 と同様に，SN の添加によってプロットが低温側にシフトし，いずれの組成でも Arrhenius プロット上で曲線を描くような温度依存性が見られた．これらの温度依存性を，$\sigma$ に対する VFT の式でフィッティングした結果を表 4.2 にまとめた．

$$\sigma_{\mathrm{dc}} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{B_\sigma}{T - T_{0,\sigma}}\right) \tag{4.10}$$

ここで，$\sigma_0$ は高温極限でのイオン伝導度に相当するフィッティングパラメータ，$B_\sigma$ は高温極限でのイオン伝導の活性化エネルギーと関係するフィッティングパラメータ，$T_{0,\sigma}$ は Vogel 温度である．

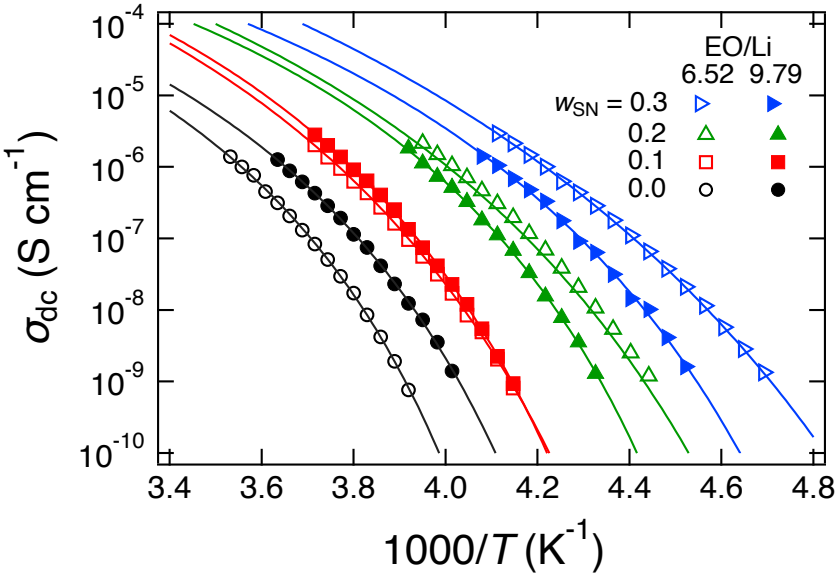



**図 4.12** イオン伝導度の Arrehnius プロット．曲線は VFT の式によるフィッティングの結果である．

**表 4.2**　セグメント緩和時間とイオン伝導度の VFT フィッティングの結果

| [EO]/[Li] | $w_{\mathrm{SN}}$ | $\ln[\tau_0\ (\mathrm{s})]$ | $B_\tau$ (K) | $T_{0,\tau}$ (K) | $\ln[\sigma_0\ (\mathrm{S/cm})]$ | $B_\sigma$ (K) | $T_{0,\sigma}$ (K) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6.5 | 0 | −28.(0) | $9.3(1)\times10^2$ | 212.(4) | 0.38(3) | $7.6(8)\times10^2$ | 213.(7) |
| | 0.1 | −33.(1) | $1.6(3)\times10^3$ | 181.(3) | 3.2(5) | $1.0(4)\times10^3$ | 192.(4) |
| | 0.2 | −30.(6) | $1.4(4)\times10^3$ | 167.(0) | 3.0(5) | $1.0(2)\times10^3$ | 176.(9) |
| | 0.3 | −31.(4) | $1.7(6)\times10^3$ | 143.(8) | 4.7(5) | $1.2(8)\times10^3$ | 156.(2) |
| 9.8 | 0 | −24.(2) | $7.3(0)\times10^2$ | 207.(4) | 0.86(5) | $8.2(3)\times10^2$ | 204.(5) |
| | 0.1 | −27.(2) | $1.0(5)\times10^3$ | 192.(5) | 2.4(6) | $8.8(2)\times10^2$ | 198.(2) |
| | 0.2 | −22.(7) | $5.4(0)\times10^2$ | 199.(4) | 1.1(3) | $7.3(1)\times10^2$ | 192.(3) |
| | 0.3 | −27.(0) | $1.0(0)\times10^3$ | 174.(1) | 1.8(8) | $8.5(1)\times10^2$ | 177.(2) |

## 4.4　PEO/SN のセグメント緩和とイオン伝導度の関係

1 章で述べたように，実験の先行研究ではイオン伝導度とセグメント緩和時間がよく紐づけられており，本研究の誘電緩和測定においても両者は良く似た温度依存性を示した．ここでは，両者の関係を Walden plot によって詳細に調べる．

イオン伝導度の派生形であるモル伝導度 $\Lambda(=\sigma/c_{\mathrm{ion}})$ と電解液の粘度 $\eta$ は，次式のように反比例の関係を持つことが Walden によって報告されている [51].

$$\Lambda\eta = \mathrm{Const.} \tag{4.11}$$

この経験的な法則は Walden rule と呼ばれており，縦軸をモル伝導度 $\Lambda$，横軸を粘度の逆数 (流動度)$1/\eta$ として両者の相関を見る Walden plot は電解質分野の解析で用いられることがある [9, 52, 53, 54]. Walden rule については，イオンの拡散を流体中の粒子の拡散として取り扱い，イオン伝導度の式 ($\sigma_{\mathrm{dc}} = qn\mu$) と Einstein の関係式 ($D = \mu k_B T/q$)，Stokes-Einstein の式 ($D = k_B T/6\pi a\eta$) を組み合わせて説明されることもある [9]．ここで，$q$ はイオンの電荷，$n$ はイオンの数密度，$\mu$ はイオン移動度，$D$ はイオンの解散係数，$a$ はイオン半径である．

Walden rule に登場する粘度 $\eta$ は，イオンの拡散に寄与する原子スケールの粘度であることに注意が必要である．低分子からなる電解液を測定して得た粘度はミクロな粘度として扱えるが，高分子系を測って得た粘度は高分子同士の絡み合い等が寄与したマクロな粘度であり，イオンの拡散に関わる粘度ではない．また，高分子系でミクロスケールの粘度を実験的に求めるのは容易ではない．そのため，高分子電解質系を Walden plot で解析する時には，粘度の代わりにセグメント運動の緩和時間 $\tau_{\mathrm{seg}}$ が用いられ，以下のように書かれる [9, 52].

$$\Lambda\tau_{\mathrm{seg}} = \mathrm{Const.} \tag{4.12}$$

(4.11) や (4.12) は，「イオンの拡散を支配するのが周囲分子の熱運動による粘性摩擦のみ」という前提の上で成り立つ．しかし，実際の電解質はアニオンやカチオンを多く含んでおり，イオンの拡散には電気的な相互作用（イオン間摩擦）も寄与する．イオン間摩擦の寄与の程度は温度によって変わり，粘度の低い高温領域において特に寄与する．そのため，実在系の Walden plot は (4.11) や (4.12) の理想的な挙動

からずれて，次式のような関係を見せることが多い [53].

$$\Lambda\tau_{\mathrm{seg}}^{\alpha} = \mathrm{Const.} \tag{4.13}$$

この関係式は fractional Walden rule と呼ばれており [53, 54]，ここで導入された冪指数 $\alpha$ は 1 以下の値をとる．

本実験で評価した PEO/LiTFSI/SN 電解質についての Walden plot を図 4.13 に示した．本実験において相対的に塩濃度の高い [EO]/[Li]=6.5 の電解質については，SN が入っていない時や添加量が少ない時に，$\Lambda$ のセグメント緩和時間依存性が弱くなった．一方で，相対的に塩濃度の低い [EO]/[Li] = 9.8 の電解質については，いずれの組成でもほとんど理想的な Walden rule に従った挙動が見られた．

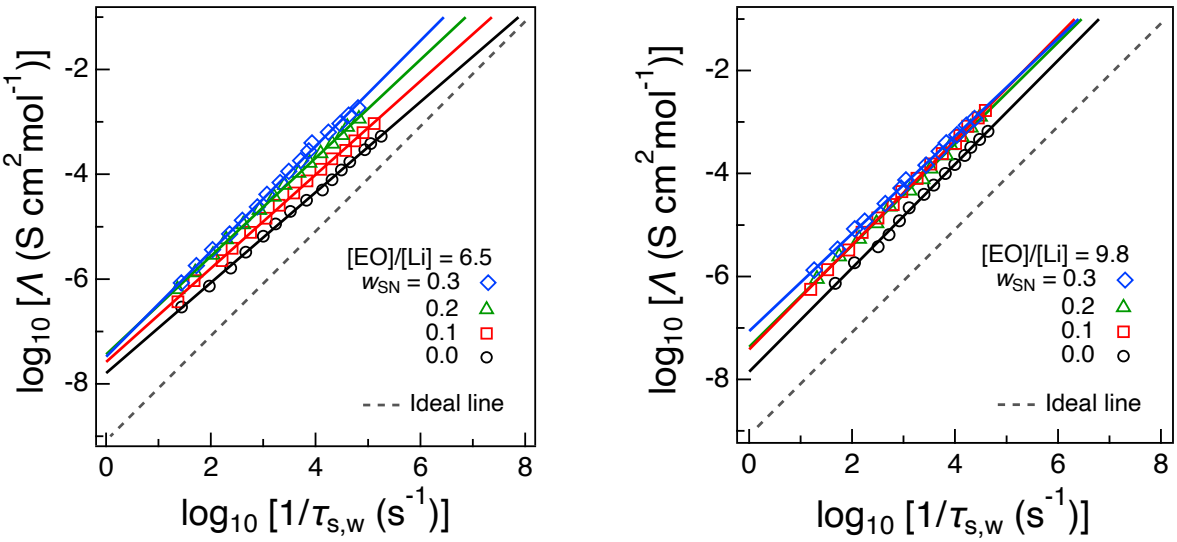



**図 4.13** [EO]/[Li] = 6.5（左）と [EO]/[Li] = 9.8（右）の Walden plot．色付きの直線は fractional Walden rule に従って直線フィットしたものである．点線は純粋な Walden rule が成り立っている場合の理想線．

## 4.5 考察

まず，[EO][Li] = 6.5 の PEO/LiTFSI/SN 電解質について，モルイオン伝導度 $\Lambda$ のセグメント緩和時間依存性が組成によって異なる理由を，2 章と 3 章の結果も交えて考察する．イオン濃厚系におけるイオン間摩擦が高温側のイオン伝導度を下げるという考え方 [53] や，本実験で高塩濃度の電解質に限って $\Lambda$ と $1/\tau_{\mathrm{seg,w}}$ の関係が単純な Walden 型よりも弱くなったことを踏まえると，イオン間摩擦の強さが塩濃度や SN の添加量によって変わった可能性がある．つまり，塩濃度の高い PEO/LiTFSI 電解質に SN を添加したことで，電解質内のイオンの凝集の抑制および伝導キャリアの増加に繋がり，高温側でのイオン伝導度が向上した可能性がある．しかし，3 章のラマン分光測定による電解質内のイオン間相互作用の評価では，いずれの組成でも 9 割以上の LiTFSI が解離しており，解離度の SN 添加量依存性も顕著には見られなかった．従って，本実験で扱った試料の場合は Walden Plot の挙動変化がイオン間摩擦の強さの変化によるものではないと考えられる．

ここまで評価してきた中で，$\Lambda$ と $1/\tau_{\mathrm{seg,w}}$ の関係性と同様に組成に依存したのは，セグメント緩和時間の分布の温度依存性である．粘弾性緩和などのレオロジー特性の評価では二次平均緩和時間 $\tau_{\mathrm{w}}$ を用いる

のが一般的であるため，本測定でもセグメント緩和時間の代表値として $\tau_{\mathrm{seg,w}}$ を用いた．しかし，$\tau_{\mathrm{seg,w}}$ の値が同じであっても分布 (KWW 指数 $\beta$ の値) が異なる場合は，セグメント緩和モードの中で相対的に速い緩和モードの数が異なっている．例として，$\beta = 0.40, 0.45, 0.50$ の緩和モードを仮定して，周波数を二次平均緩和時間 $\tau_{\mathrm{w}}$ で規格化し，比較した結果を図 4.14 に示した．

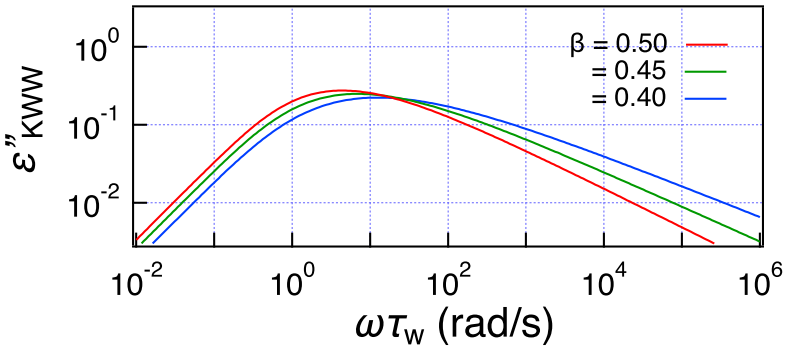



**図 4.14**　$\beta = 0.40, 0.45, 0.50$ としたときの KWW 関数による誘電損失スペクトル．

電場環境下でイオンが拡散する時，理想的には周囲分子の熱運動による粘性摩擦がイオン伝導度を支配している．高分子電解質の動的不均一性を考慮すると，イオンが受ける粘性摩擦は領域によって異なっており，協同運動領域毎に Walden rule（$\Lambda_{\mathrm{seg}} \sim 1/\tau_{\mathrm{seg}}$）が成り立っていると考えられる．ここで，セグメントスケールの局所的なモル伝導度を $\Lambda_{\mathrm{seg}}$ とした．この時，システム全体のモル伝導度は次式のように書ける．

$$\Lambda = \langle \Lambda_{\mathrm{seg}} \rangle \sim \langle 1/\tau_{\mathrm{seg}} \rangle \tag{4.14}$$

つまり，高分子電解質の Walden rule において使用されるべき物理量，すなわち Walden plot の横軸は，遅い緩和の影響を強く受けている二次平均緩和時間の逆数 $1/\tau_{\mathrm{seg,w}}$ ではなく，緩和時間の逆数の統計平均をとった平均緩和速度 $\langle 1/\tau_{\mathrm{seg}} \rangle$ であると考えられる．また，$1/\tau_{\mathrm{seg,w}}$ と $\langle 1/\tau_{\mathrm{seg}} \rangle$ の比 $\left( \frac{\langle 1/\tau_{\mathrm{seg}} \rangle}{1/\tau_{\mathrm{seg,w}}} \right)$ は，緩和時間分布が広いほど大きくなると考えられる．しかしながら，KWW 関数の誘電損失のカーブが高周波側に強いテイルを引いていることから明らかなように，この関数の緩和時間の逆数平均 $\langle 1/\tau_{\mathrm{seg}} \rangle$ は発散する．KWW 関数の誘電損失スペクトルの高周波側にカットオフ周波数を設けると解決するが，物理的に妥当なカットオフ時間が不明であるため，本研究ではこれ以上の解析を行うことができなかった．

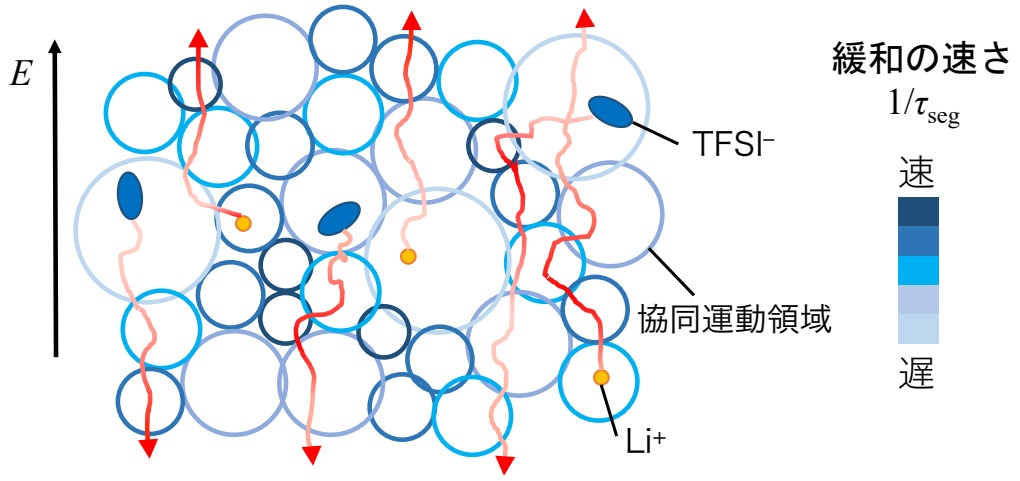



**図 4.15** 緩和時間が不均一なシステムにおけるイオンの拡散のイメージ．青色の濃淡でそれぞれの協同運動領域の緩和速度を表現し，赤色の濃淡でイオンの拡散の速さを表現した．

以上より，$\langle 1/\tau_{seg} \rangle$ が物理的に正しいカットオフ周波数を用いて定義できた時，Walden plot を縦軸 $\Lambda$，横軸 $\langle 1/\tau_{seg} \rangle$ として新たに作成すると，両者の間には図 4.13 とは異なる依存性が現れると考えられる．本実験で見られた緩和時間分布の三種類の温度依存性について，Walden plot のデータ点 $(1/\tau_{seg,w})$ に分布のイメージを付け足したものを図 4.16 に示した．分布が低温側で広がった [EO]/[Li] = 6.5, $w_{SN}$ = 0.0 では $\Lambda$ とセグメント緩和の特徴時間の依存性が Walden 型に近づき，分布の温度依存性が見られなかった [EO]/[Li] = 6.5, $w_{SN}$ = 0.1 と [EO]/[Li] = 9.8, $w_{SN}$ = 0.0 では両者の依存性は元と変わらず，分布が高温側で広がった [EO]/[Li] = 6.5, $w_{SN}$ = 0.2, 0.3 と [EO]/[Li] = 9.8, $w_{SN}$ = 0.1, 0.2, 0.3 では両者の依存性が Walden 型から離れると考えられる．

図 4.13 において $\Lambda$ と $\tau_{seg,w}$ の関係が似ていた [EO]/[Li] = 9.8 の PEO/LiTFSI/SN 電解質については，ガラス転移温度 $T_g$ の変化に伴ってセグメント緩和時間 $\tau_{seg,w}$ が数桁変化しても，Walden Plot において同じセグメント緩和時間での $\Lambda$ の差が 1 桁以内に収まっていることから，イオン伝導度は PEO と SN のセグメント緩和と強く結びついていると考えられる．しかし，厳密には $\Lambda$ の値は SN の添加量に伴って単調増加しているため，セグメント緩和時間だけではなく，SN の添加による他の効果もイオン伝導度に影響を与えていると考えられる．他の効果については 6 章にてシミュレーションの結果を踏まえて考察する．

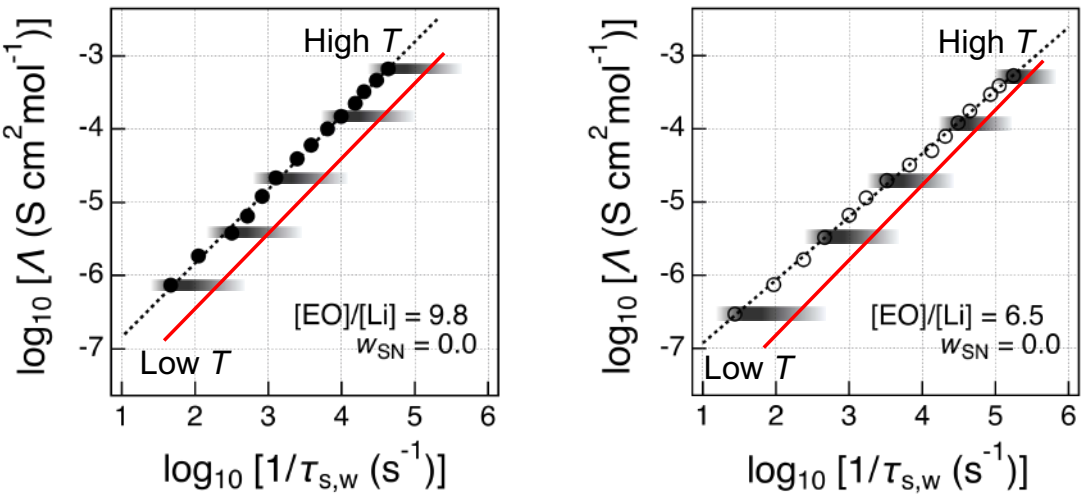



**図 4.16**　[EO]/[Li] = 9.8, $w_{SN} = 0.0$ と [EO]/[Li] = 6.5, $w_{SN} = 0.0$ の Walden plot に緩和時間分布のイメージを重ねた図．データ点は二次平均緩和時間，点線は図 4.13 でのフィッティングであり，各温度での分布の広がりをグラデーションで表現した．赤線は $\langle 1/\tau_{seg} \rangle$ が定義できたときに想定される挙動．

# 第 5 章

# 原子スケールで見るリチウムイオンの拡散挙動（United Atom MD）

誘電緩和測定によって PEO セグメントやイオンのダイナミクスを評価することができたが，より時間的にも空間的にも小さいスケールで起こるイオンホッピングを実験から評価することは容易ではない．本章では United Atom MD シミュレーションを活用して，PEO 系電解質におけるイオンホッピングを定量化し，イオンの拡散現象を原子スケールで評価した結果を示す．

## 5.1 ポテンシャルと電荷の設定

### 5.1.1 ポテンシャル設定

本研究では，イオンホッピングすなわちリチウムイオンの配位状態の変化を調べるため，官能基の情報が潰れない程度に粗視化を行うか，全ての原子を計算対象とする全原子モデルを扱う必要がある．本シミュレーションでは，PEO と SN に含まれるメチレン（$-CH_2$）やメチル（$-CH_3$）を図 5.1 のように一つの粒子として扱う United Atom モデルを用いてシミュレーションを行った．

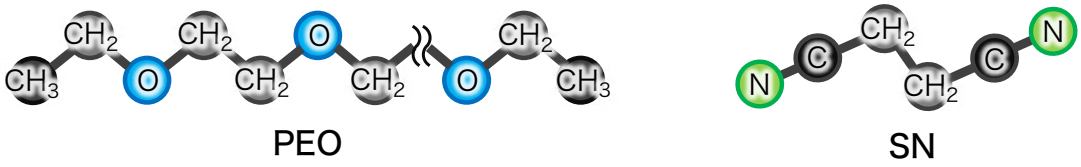



**図 5.1** United Atom モデルで表した PEO と SN

分子内ポテンシャルには，調和型の結合ポテンシャルと変角ポテンシャル，cosine 級数型のねじれポテンシャルを導入した．

$$V_{\mathrm{bond}} = \frac{1}{2} k_{\mathrm{b}} (r - r_0)^2 \tag{5.1}$$

$$V_{\mathrm{angle}} = \frac{1}{2} k_{\mathrm{a}} (\theta - \theta_0)^2 \tag{5.2}$$

$$V_{\mathrm{torsion}} = c_0 + c_1[1 + \cos(\varphi)] + c_2[1 - \cos(2\varphi)] + c_3[1 + \cos(3\varphi)] \tag{5.3}$$

ここで，$k_\mathrm{b}$，$k_\mathrm{a}$，$c_0$，$c_1$，$c_2$，$c_3$ は各ポテンシャルの強さを決定する定数，$r_0$ と $\theta_0$ はそれぞれ結合の自然長と自然角を決定する定数であり，これらの値は結合の種類毎に設定される．また，$r$ は結合の長さ，$\theta$ は隣り合った結合間の角度，$\varphi$ は隣り合った四つの原子が一つの面上に並んだ時を $\varphi = 0$ とした時のねじれ角である．

**表 5.1**　分子内ポテンシャルのパラメータ

| bond | $k_\mathrm{b}$ (kcal/mol) | $r_0$ (Å) | |
|---|---|---|---|
| $CH_3$ - $CH_2$ | 300.9 | 1.540 | |
| $CH_2$ - O | 308.6 | 1.410 | |
| $CH_2$ - $CH_2$ | 300.9 | 1.540 | |
| N ≡ C | 954.6 | 1.157 | |
| C - $CH_2$ | 371.6 | 1.540 | |
| angle | $k_\mathrm{a}$ (kcal/mol) | $\theta_0$ (deg.) | |
| $CH_3$ - $CH_2$ - O | 49.9781 | 112.0 | |
| $CH_2$ - O - $CH_2$ | 60.0134 | 112.0 | |
| O - $CH_2$ - $CH_2$ | 49.9781 | 112.0 | |
| N ≡ C - $CH_2$ | 57.9995 | 180.0 | |
| C - $CH_2$ - $CH_2$ | 62.1000 | 114.0 | |
| torsion | $c_1$ (kcal/mol) | $c_2$ (kcal/mol) | $c_3$ (kcal/mol) |
| $CH_3$ - $CH_2$ - O - $CH_2$ | 1.44142 | -0.32540 | 1.10926 |
| $CH_2$ - $CH_2$ - O - $CH_2$ | 1.44142 | -0.32540 | 1.10926 |
| O - $CH_2$ - $CH_2$ - O | 0.00000 | -0.50002 | 2.00006 |
| C - $CH_2$ - $CH_2$ - C | 0.66577 | -0.13551 | 1.57251 |

分子間ポテンシャルについては，van der Waals 相互作用と斥力相互作用を Lennard-Jones ポテンシャルで表し，静電相互作用を Coulomb ポテンシャルで表した．

$$V_\mathrm{LJ} = 4\epsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] \tag{5.4}$$

$$V_\mathrm{C} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q_i q_j}{r_{ij}} \tag{5.5}$$

ここで，$r_{ij}$ は粒子間距離，$\sigma_{ij}$ は 2 粒子間に斥力が働く距離，$\epsilon_{ij}$ は 2 粒子間の LJ ポテンシャルの大きさを決定する定数である．また，$\varepsilon_0$ は真空誘電率，$q_i$ は粒子 $i$ の電荷である．$\sigma_{ij}$ と $\epsilon_{ij}$ については以下のように決定した．

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \tag{5.6}$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \tag{5.7}$$

シミュレーションにおいては粒子種毎に $\sigma_i$ や $\epsilon_i$ の値が決められており，分子間力を計算するペアによって $\sigma_{ij}$ と $\epsilon_{ij}$ の値，すなわちポテンシャルの形が変わる．

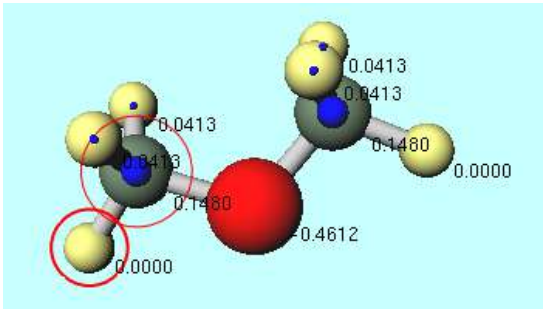
**表 5.2** 各粒子の分子間相互作用パラメータと質量

| 粒子種 | $\epsilon$ (kcal/mol) | $\sigma$ (Å) | $m$ (g/mol) |
|---|---|---|---|
| $CH_3$ | 0.194746 | 3.75 | 15.035 |
| $CH_2$ | 0.091411 | 3.95 | 14.027 |
| C | 0.119232 | 3.55 | 12.011 |
| O | 0.109296 | 2.80 | 15.999 |
| N | 0.119232 | 2.95 | 14.007 |
| $Li^+$ | 0.400000 | 1.40 | 6.941 |

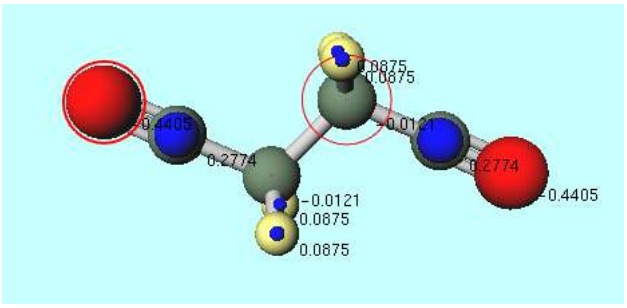
分子内ポテンシャルと LJ ポテンシャルの定数については Tra-PPE-UA 力場 [55, 56] で示された値を使用して，表 5.1 と表 5.6 の通りに設定した．結合ポテンシャルの係数 $k_\mathrm{b}$ については全原子モデルの GAFF（General Amber Force Field）[57] のパラメータを使用した．リチウムイオンの分子間相互作用パラメータについては，先行研究 [5, 58] において PEO の Tra-PPE-UA モデルと共に用いられている値を参考にした．Coulomb ポテンシャルの電荷については後に示す量子化学計算で見積もった値を使用した．また，分子間力のカットオフ長は 14 Å として，長距離力の計算については PPPM(particle-particle particle-mesh) 法を用いた．

### 5.1.2 量子化学計算による電荷の見積もり

量子化学計算についてはシミュレーションソフトウェアの Winmostar を用いて GAMESS(2019-R1-Patch-1-mkl) で行った．エトキシ基を両末端にもつ PEO の 10 量体と，SN の全原子モデルを作成し，Hartree Fock 近似の 6-31G*基底関数によって RESP 電荷を計算した．ここで，PEO については実際の分子量で量子化学計算を行うと計算が重すぎるため，分子のサイズを小さくしている．また，末端近くのユニットは同じ原子種でも異なる電荷が出力されるため，10 量体のうちの真ん中 2 ユニット分の電荷を参考にした．PEO のモノマーユニットと SN 分子の計算結果を図 5.2 に示した．計算した電荷の値を United Atom モデルに適用する時は，メチレンやメチル部分の電荷を炭素原子や水素原子の電荷の和とした．United Atom モデルの各粒子の電荷を表 5.3 にまとめた．リチウムイオンは電荷 1 (e) の粒子として扱った．




**(a)** PEO のモノマーユニットの電荷




**(b)** SN 分子の電荷

**図 5.2**　全原子モデルの電荷の計算結果．各原子に赤と青のマーカーがついており，それぞれ負の電荷と正の電荷を意味している．マーカーの大きさは電荷の絶対値の大きさを表している．(a) については，計算後に電気的に中性となるように $10^{-4}$ e のオーダーで電荷を微調整した．両末端の水素原子は重合時に消えるため，電荷を与えていない．

**表 5.3**　各粒子の電荷

| 原子種 | 粒子種 | $q$ (e) |
|---|---|---|
| PEO | $CH_3$ | 0.0000 |
| | $CH_2$ | 0.2306 |
| | O | -0.4612 |
| SN | $CH_2$ | 0.1631 |
| | C | 0.2774 |
| | N | -0.4405 |

## 5.2　シミュレーション条件

### 5.2.1　初期配置

Winmostar のポリマーセルビルダの機能を活用して，重合度 182 の PEO と SN を一辺 35 Å の立方体内部に表 5.4 に示した分子数で配置した．ただし，Winmostar は United Atom モデルには対応していないため，PEO と SN の United Atom モデルは一度 $CH_2$ と $CH_3$ を共有結合 2 本で安定となる原子に置き換えてモデリングし，シミュレーションボックスに配置した．（原子が異なると配置時に結合長などが変わってしまうが，後に適切なポテンシャルに書き換えた上でエネルギーの極小化や長時間の平衡化を行うため，ここでの分子形態の履歴はなくなる．）表 5.4 に示したエーテル酸素とシアノ基のモル比 [CN]/[EO] は，実験で扱った [EO]/[Li] = 9.8 の PEO/SN/LiTFSI 電解質のモル比と対応している．

**表 5.4** システムに含まれる分子の数とエーテル酸素とシアノ基のモル比

| PEO の分子数 | SN の分子数 | [CN]/[EO] |
|---|---|---|
| 3 | 0 | 0.00 |
| 2 | 37 | 0.20 |
| 2 | 83 | 0.46 |
| 2 | 143 | 0.79 |

### 5.2.2 平衡化

実際の高分子は図 5.3 のような糸まり状の分子形態をとるが，先述の方法で配列した PEO は，ほぼ全ての結合がトランス状態であるために鎖全体で見ると伸びきっている．このままシミュレーションを行うと現実的な SPE の挙動とは乖離してしまうため，PEO の形態を緩和させる．

平衡化が達成されたか確認する指標として，次式で示す慣性半径の二乗平均 $S^2$ を用いた．

$$S^2 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{G})^2 \tag{5.8}$$

ここで，$N$ は PEO の重合度，$\boldsymbol{r}_i$ はユニットの座標，$\boldsymbol{G}$ は PEO の重心座標である．今回はエーテル酸素の座標をユニットの座標とした．$S^2$ は重心とユニット間の距離の二乗平均であり，高分子の広がりの度合いを表している．PEO の $S^2$ が時間に伴って変化しなくなったことを確認して，システムの平衡化を終了した．

本研究の全ての分子動力学計算には LAMMPS (23Jun2022) を使用した．平衡化やシミュレーションを実行するための LAMMPS のインプットファイルは付録にまとめた．システムの温度と圧力を制御するために，熱浴には Nose-Hoover chain を，圧浴には Parrinello-Rahman を用いた．[CN]/[EO] = 0.00 については圧力 1 atm，温度 1000 K でタイムステップ 1 fs，50,000,000 ステップ (50 ns) の NPT アンサンブルによって高分子形態を平衡化した．SN 分子が入ったシステム ([CN]/[EO] = 0.20, 0.46, 0.79) については温度を 750 K とし，他の条件は [CN]/[EO] = 0.00 と同様にして平衡化した．(1000 K で計算を行うと一部の SN 分子が蒸発してガス状態になってしまったため，SN の入ったシステムについては温度上限を 750 K とした．) PEO の形態を平衡化した後に，段階的に温度を下げて 50 ns の平衡化を繰り返し，シミュレーションを行う温度まで降温した．平衡化中の高分子の慣性半径の変化を図 5.4 に示した．PEO の慣性半径は，1000 K の計算で 5 ns 程度経つと，1000 $\text{Å}^2$ 弱の値をとって落ち着いた．目的の温度で平衡化が完了した PEO/SN のシステムに，リチウムイオンを一つランダムに挿入し，追加で 10 ns の平衡化を行った．

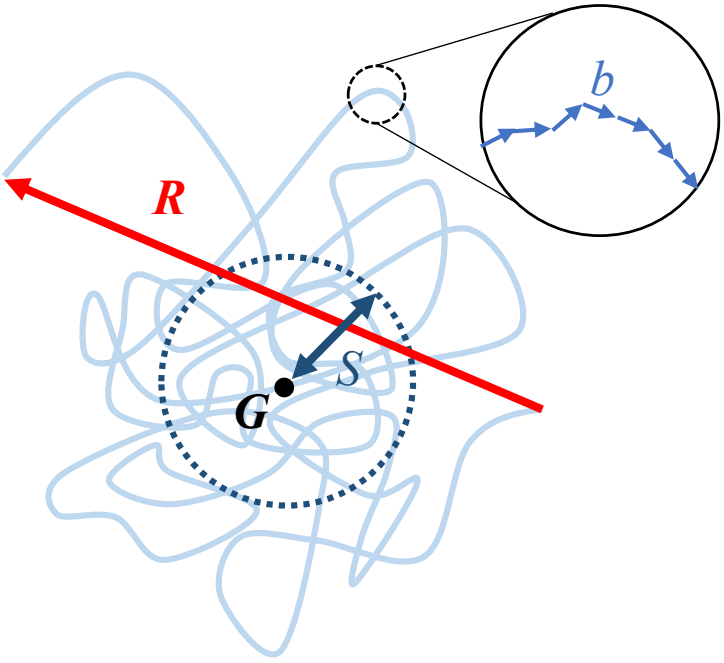



**図 5.3**　平衡状態にある高分子形態のイメージ．鎖を表現するためのセグメントや末端間ベクトル $\boldsymbol{R}$，慣性半径 $S$ についても合わせて示した．$\boldsymbol{G}$ は高分子の重心座標である．

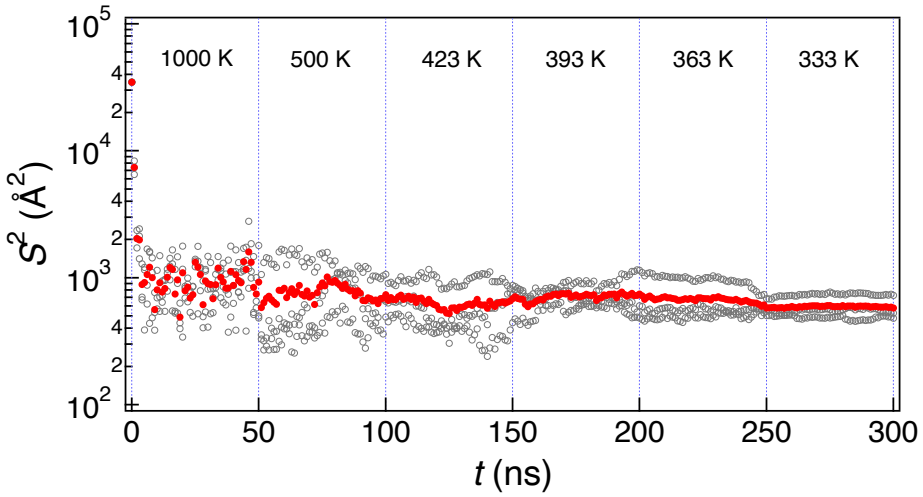



**図 5.4**　平衡化時の PEO の慣性半径の二乗平均の時間変化．1ns 毎に慣性半径を計算してプロットしている．1000 K, 500 K, 423 K, 393 K, 363 K, 333 K と温度を下げており，各温度で 50 ns の計算を行っている．

## 5.3　PEO/SN 電解質のキャラクタリゼーション

### 5.3.1　United Atom 分子動力学計算におけるガラス転移温度

まず，各組成のガラス転移温度 $T_g$ を見積もる．高分子系の MD シミュレーションにおける $T_g$ は，システムの比容積の温度依存性を評価することで得られる [59] ため，平衡化が完了したシステムを 450 K から 90 K まで 30 K 毎に圧力 1 atm の NPT 計算を行った．各温度で 5 ns の計算を行い，最後の 1 ns

間のシステムの密度から平均密度を計算した．各組成で 5 つのシステムを作成して同様の計算を行い，それらの平均から比容積を計算した．

各組成の比容積を図 5.5 に示した．それぞれ高温側と低温側の比容積は温度に比例しており，その間で比容積の温度依存性が変化している．高温側と低温側でプロットが直線状に並んでいる範囲を直線フィットして，2 本の直線の交点を $T_g$ とした．直線フィットを行った温度範囲と見積もったガラス転移温度を表 5.5 にまとめた．2 章の DSC 測定で評価したガラス転移温度と同様に，SN が多く含まれるほどシステムの $T_g$ は低くなっている．また，ここで見積もった $T_g$ は DSC 測定で得た $T_g$ よりも高い値をとっているが，これは MD シミュレーションの温度変化が実験の温度変化に比べてはるかに速いことに由来している．降温速度が速い時に $T_g$ が高くなるのはガラス形成物質の一般的な性質である [59]．

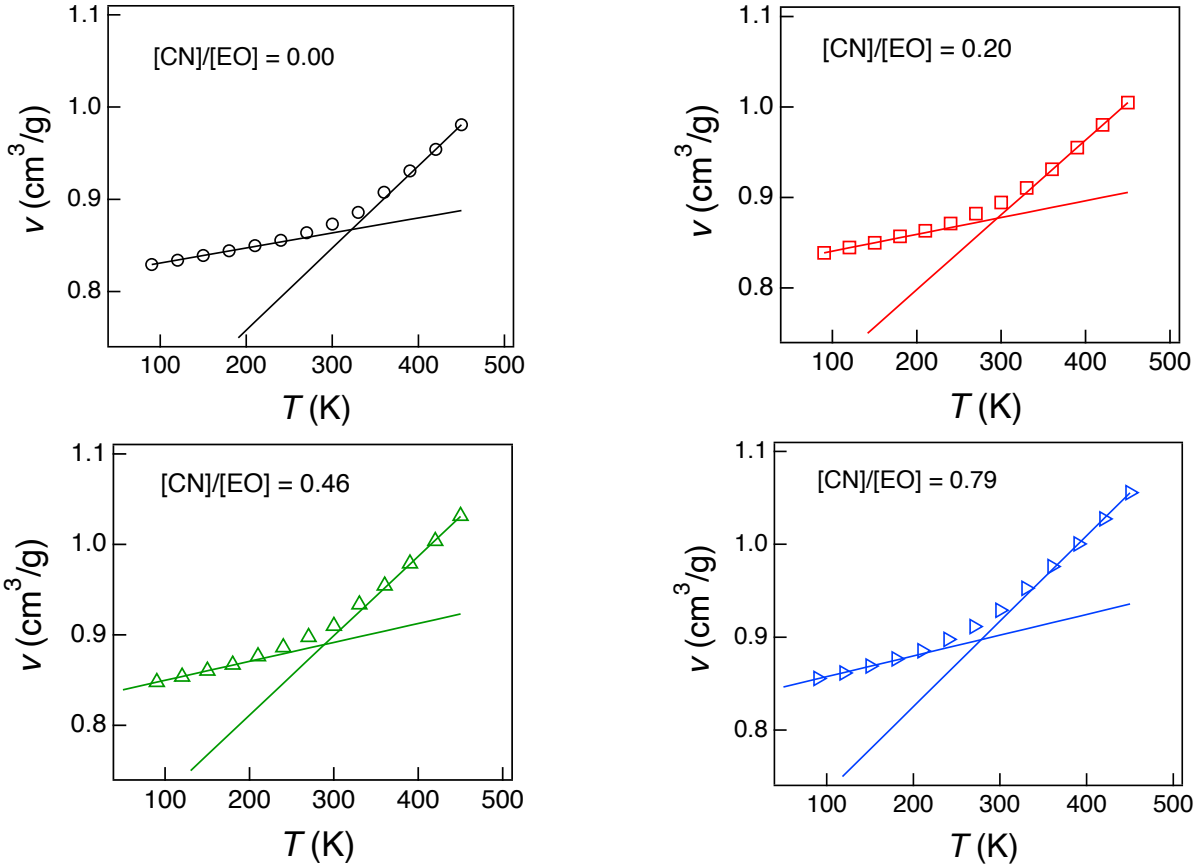



**図 5.5**　PEO/SN/Li イオン系の比容積の温度依存性．プロットは各温度での平均比容積，直線は高温側と低温側の比容積の直線フィッティングの結果を示している．

**表 5.5**　直線フィッティングを行った温度範囲と二直線の交点から見積もったガラス転移温度

| [CN]/[EO] | 低温側の温度範囲 (K) | 高温側の温度範囲 (K) | $T_g$ (K) |
|---|---|---|---|
| 0.00 | 90 - 150 | 420 - 450 | 322.(2) |
| 0.20 | 90 - 150 | 390 - 450 | 295.(3) |
| 0.46 | 90 - 150 | 390 - 450 | 288.(9) |
| 0.79 | 90 - 150 | 390 - 450 | 278.(2) |

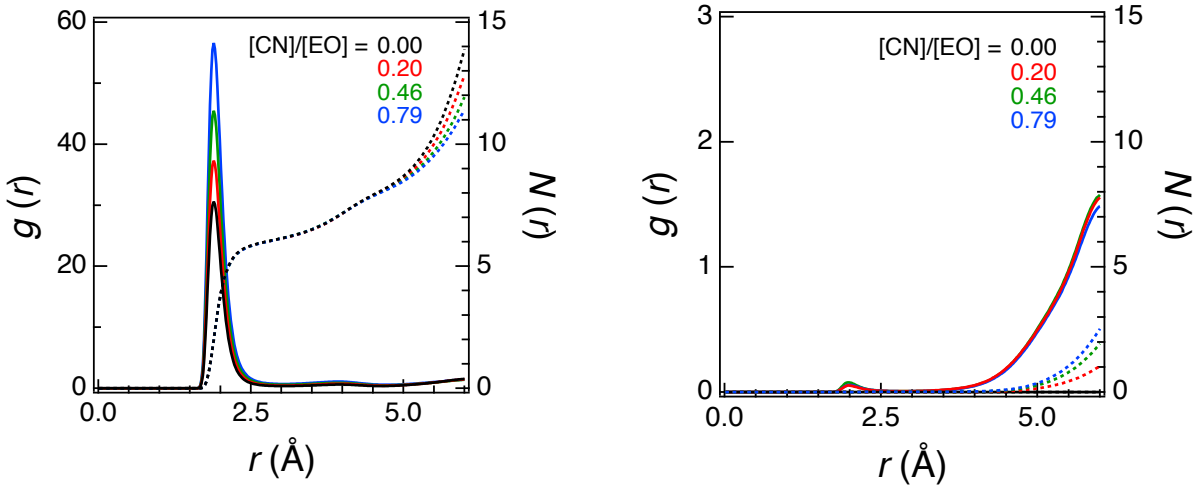
### 5.3.2　リチウムイオンの配位状態

平衡化したシステムに対してシミュレーション温度 500K，圧力 1 atm で 10 ns の NPT 計算を行い，その時の粒子配置からリチウムイオンとエーテル基の酸素原子，リチウムイオンとシアノ基の窒素原子について，以下の式から動径分布関数 $g$ と積算配位数 $N$ を計算した．

$$g(r) = \frac{1}{\rho} \frac{\langle n(r) \rangle}{4\pi r^2 dr} \tag{5.9}$$

$$N(r) = \int_0^r \langle n(r') \rangle \, dr' \tag{5.10}$$

ここで，$\langle n(r) \rangle$ は $r$〜$r + dr$ の距離に位置する計算対象の粒子数，$\rho$ は計算対象の粒子の平均密度である．




**(a)** リチウムイオンとエーテル酸素間

**(b)** リチウムイオンとシアノ基の窒素原子間

**図 5.6**　リチウムイオンと配位子の間の動径分布関数（実線）と積算配位数（点線）

リチウムイオンと酸素原子間の $g$ と $N$ を図 5.6a に示した．ここから，リチウムイオンとエーテル酸素が配位している時のイオンと原子間の距離はおよそ 1.9 Å であり，第一溶媒和層に存在するエーテル酸素の数，すなわちエーテル酸素の配位数は 6 であることが分かる．また，システム内に SN が存在する場合でも，イオンと第一溶媒和層の距離やエーテル酸素の配位数は変化しなかった．次に，リチウムイオンと窒素原子間の $g$ と $N$ を図 5.6b に示した．こちらについては，先述の第一溶媒和層の位置にピークがほとんど立っていないため，本シミュレーションのシステムにおいてはシアノ基よりもエーテル酸素が優先的にリチウムイオンと配位していることが分かる．

2 章の赤外分光測定からは 1,2 個程度のシアノ基がリチウムイオンと配位していることを示唆する結果が得られていたため，この結果は実験と矛盾している．この矛盾は，システムのイオン濃度の差によるものと考えられる．United Atom MD ではシステム一つに含まれるリチウムイオンが 1 つだけであるため，エーテル酸素とリチウムイオンのモル比は [EO]/[Li] = 546, 364 となっており，実験系とは一桁程度の差がある．本来であれば塩濃度も統一してシミュレーションするべきだが，TFSI アニオンについては適切な力場パラメータがなく，United Atom MD に導入することができないため，システム全体の電荷の偏りを最小限に抑えるためにイオン濃度を小さく設定した．

### 5.3.3 リチウムイオンの溶媒和の外側の構造

温度 500 K の [CN]/[EO]=0.00, 0.79 について，より広い領域のリチウムイオンとエーテル酸素間の動径分布関数 $g$ と積算配位数 $N$ を図 5.7 に示した．$g$ に注目すると，2 Å 付近の第一溶媒和層のピークに加えて 4 Å と 6 Å 付近に小さいピークが見られている．この時の $N$ は，2 Å で $N = 6$ となった後，4 Å で $N = 8$ になっており，リチウムイオンから 4 Å に位置するエーテル酸素が 2 つであることを示唆している．したがって，$g$ の 4 Å のピークはリチウムイオンに配位している 6 つのエーテル酸素の両隣のエーテル酸素であると考えられ，$r \geq 6$ Å の $g$ や $N$ は溶媒和の外側に位置するエーテル酸素の存在確率を反映していると考えられる．図 5.8 はこの状況を図で表現したものである．$r \geq 6$ Å の $N$ に注目すると，[CN]/[EO]=0.79 の時の方が小さい値を取っており，溶媒和の外側のエーテル酸素の密度が SN の添加によって小さくなっていることがわかる．

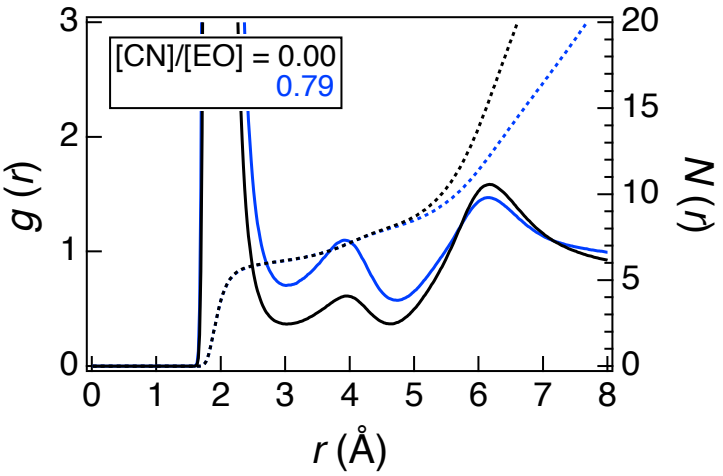



**図 5.7** [CN]/[EO]=0.00, 0.79 でのリチウムイオンとエーテル酸素の間の動径分布関数（実線）と積算配位数（点線）

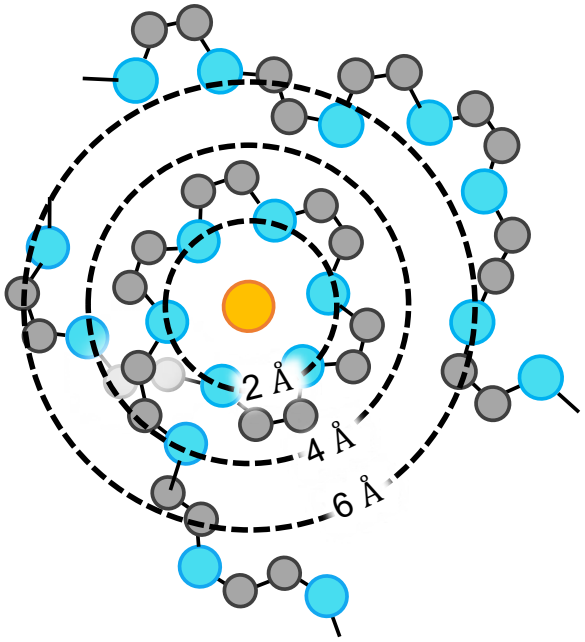



**図 5.8**　リチウムイオンの溶媒和とその周りの構造の模式図．黄色はリチウムイオン，水色はエーテル酸素，灰色は炭化水素基 ($CH_2$) を表している．

また，同じ条件でのリチウムイオンとシアノ基の窒素原子間の動径分布関数 $g$ と積算配位数 $N$(図 5.9) を見ると，エーテル酸素の密度の低下が見られた $r \geq 6$ Å に窒素原子が位置していることがわかる．したがって，SN 添加時にはリチウムイオンの第一溶媒和層の周りに SN が存在することで，他の PEO 鎖が溶媒和に接近しづらくなっていると考えられる．

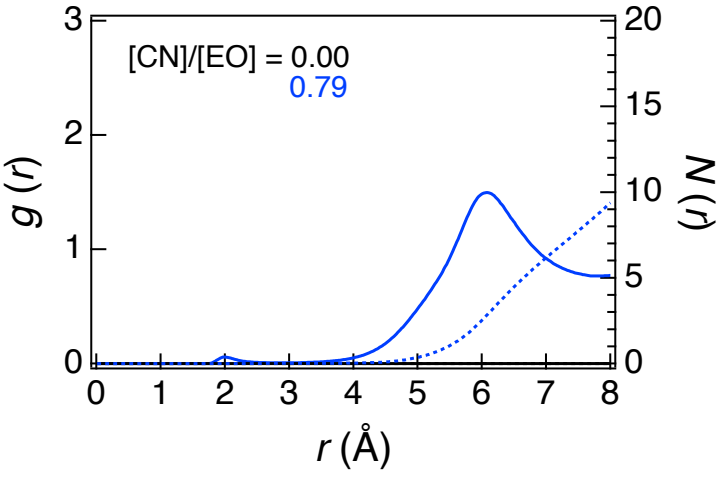



**図 5.9**　[CN]/[EO]=0.00, 0.79 でのリチウムイオンとシアノ基の窒素原子の間の動径分布関数（実線）と積算配位数（点線）

## 5.4 PEO/SN 電解質の Li イオン伝導

### 5.4.1 リチウムイオンとエーテル酸素の平均二乗変位

シミュレーションを行う温度 (1000 K, 600 K, 500 K, 423 K, 393 K, 363 K, 333 K) でそれぞれ平衡化して，圧力 1 atm の NPT 計算のシミュレーションを 200 ns 間行った．各組成・温度条件のシステムを 10 個ずつ用意することで，物理量計算時の平均数を増やした．

各条件でのリチウムイオンの平均二乗変位 (Li-ion MSD) の計算結果を組成毎にまとめて図 5.10 に示した．色づけされた線のうち，薄い線は各システムで MSD を計算した結果であり，濃い線はそれらの平均を計算したものである．

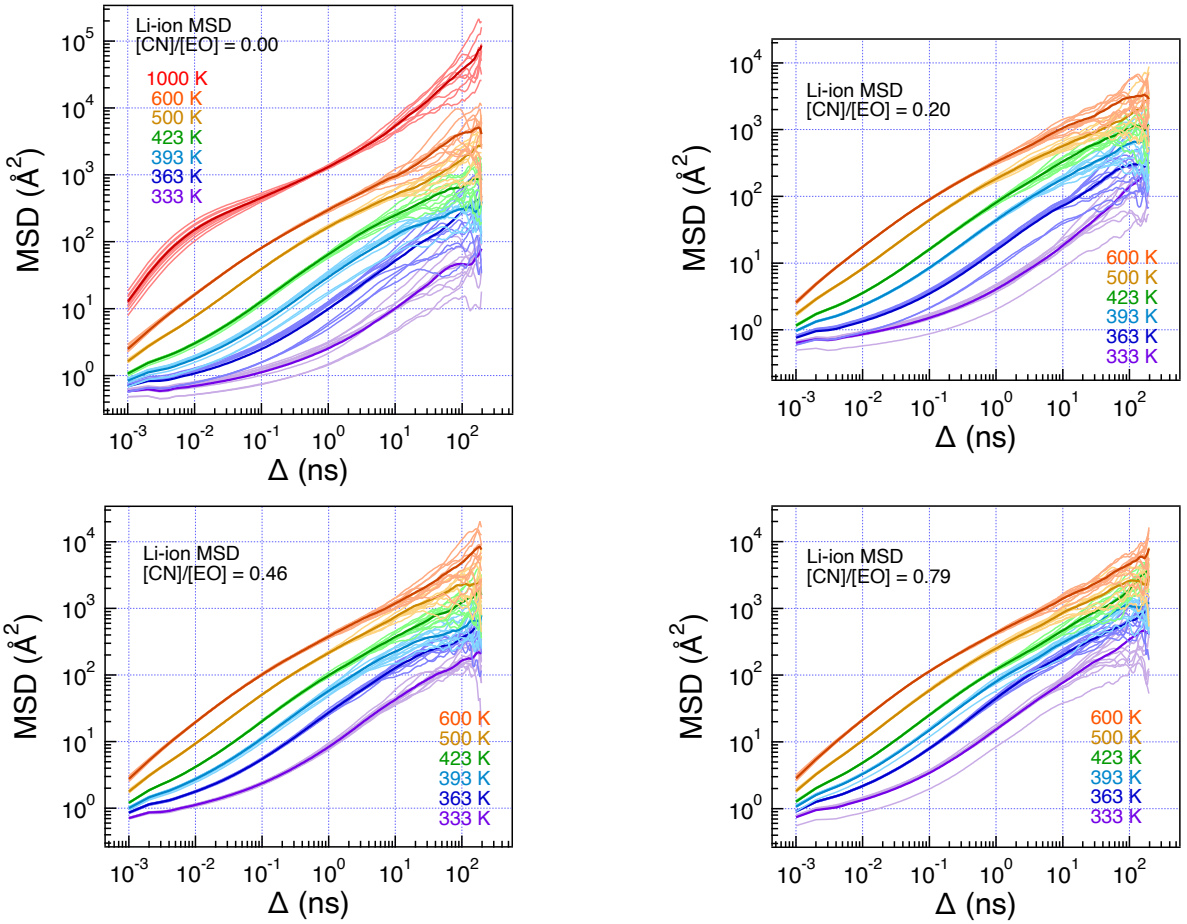



**図 5.10** リチウムイオンの平均二乗変位 (Li-ion MSD)．温度毎に色分けしており，薄い線は計算した全てのシステムの解析結果，濃い線は条件毎に平均を計算した結果である．

PEO 鎖の任意サイズのセグメントの座標を複数のエーテル酸素の重心座標で特徴付けて，PEO のセグメントの MSD(Segment MSD) を 500 K のシミュレーションについて計算すると図 5.11 のようになった．また，エーテル酸素一つ一つの MSD を評価したもの (1 O/seg.) を全ての温度条件について計算したものを並べると図 5.12 のようになった．

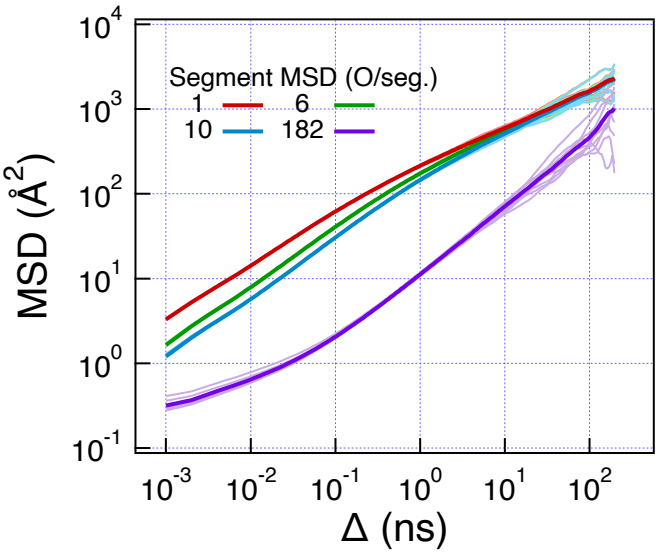



**図 5.11** [CN]/[EO]=0.00 温度 500 K の Segment MSD．セグメントとみなしたユニット数毎に色分けしており，薄い線は計算した全てのシステムの解析結果，濃い線は条件毎に平均を計算した結果である．PEO の重合度が 182 であるため，182 O/seg. は PEO の重心 (C.M.) の MSD に相当する．

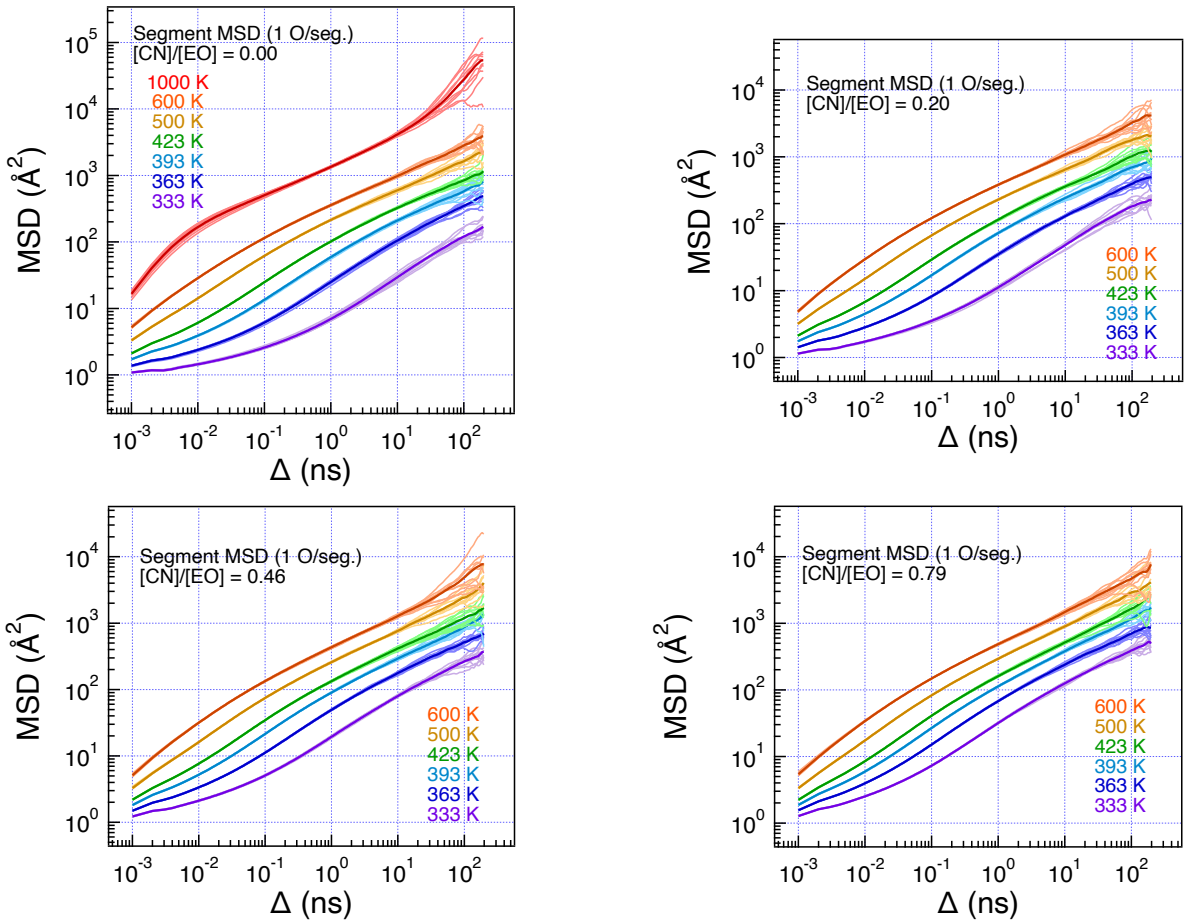



**図 5.12** エーテル酸素の平均二乗変位 (Segment MSD (1 O/seg.))．温度毎に色分けしており，薄い線は計算した全てのシステムの解析結果，濃い線は条件毎に平均を計算した結果である．

Li-ion MSD も Segment MSD も，温度が高いほど変位は大きくなっており，[EO]/[Li] = 0.00 については 1000 K 程度まで温度を上げると，MSD が時間の 1 乗に比例する通常拡散が 200 ns 以内に現れることがわかった．

### 5.4.2 鎖内ホッピングの定量化

#### PEO 鎖に沿ったリチウムイオンの一次元変位

[CN]/[EO]=0.00 について 423 K で 200 ns のシミュレーションを行い，リチウムイオンに配位しているエーテル酸素を 1 ps 毎に評価した結果を図 5.13 に示した．縦軸の Ether Index はエーテル酸素一つ一つに割り振った番号であり，鎖の端のエーテル酸素から順番に 1, 2,... と番号をつけている．システムに含まれる PEO 分子はエーテル酸素を 182 個含んでいるため，0 から 182 までの Index が一つの PEO 鎖に含まれるエーテル酸素であり，183 からは別の PEO 鎖に含まれているエーテル酸素につけた Index である．図 5.6 の RDF において，エーテル酸素の配位による第一ピークと第二ピークの間の谷がおおよそ 3 Å であるため，リチウムイオンとエーテル酸素の配位を見分ける閾値は 3 Å とした．図 5.13 では各時間で連続した番号がプロットされていることから，リチウムイオンは一本の PEO 鎖に包まれるような配位構造をとることが分かる．また，リチウムイオンに配位しているエーテル酸素が隣に入れ替わる現象（鎖内ホッピング）も時間の経過に伴って起こることが確認できた．

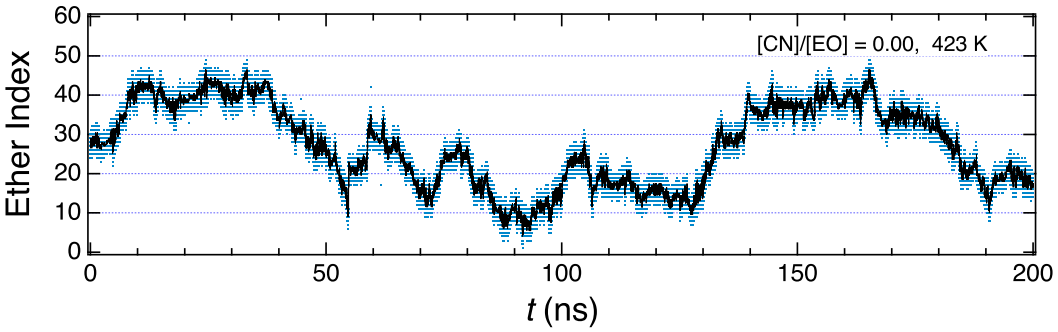



**図 5.13** [CN]/[EO] = 0.00, 423 K でのリチウムイオンの配位状態の時間変化．各時間において配位しているエーテル酸素の番号 (Ether Index) をドットで示した．黒線は溶媒和を形成しているエーテル酸素の番号の中央値 $x$ であり，PEO 鎖中でのイオンの位置を示すものである．

鎖内ホッピングを定量化するために，PEO 鎖内でのリチウムイオンの変位を評価した．各時間の Ether Index のうち，プロットが連続した部分の中央値 $x$ を計算して，その中央値の時間に伴う変化から一次元の平均二乗変位 (Intrachain MSD (1D)) を評価した．なお，図 5.14 のようにリチウムイオンが一時的に 2 本の PEO 鎖と配位したシステムについては，Ether Index の中央値を定義できないため，Intrachain MSD の評価から除外した．各条件について一次元の Intrachain MSD を評価した結果を図 5.15 にまとめた．Intrachain MSD (1D) の単位はリチウムイオンが移動したモノマー数の二乗（m.u.$^2$）である．Intrachain MSD はいずれの組成でも高温にするほど大きくなり，長時間側では時間の 1 乗に比例した通常拡散の領域が現れた．

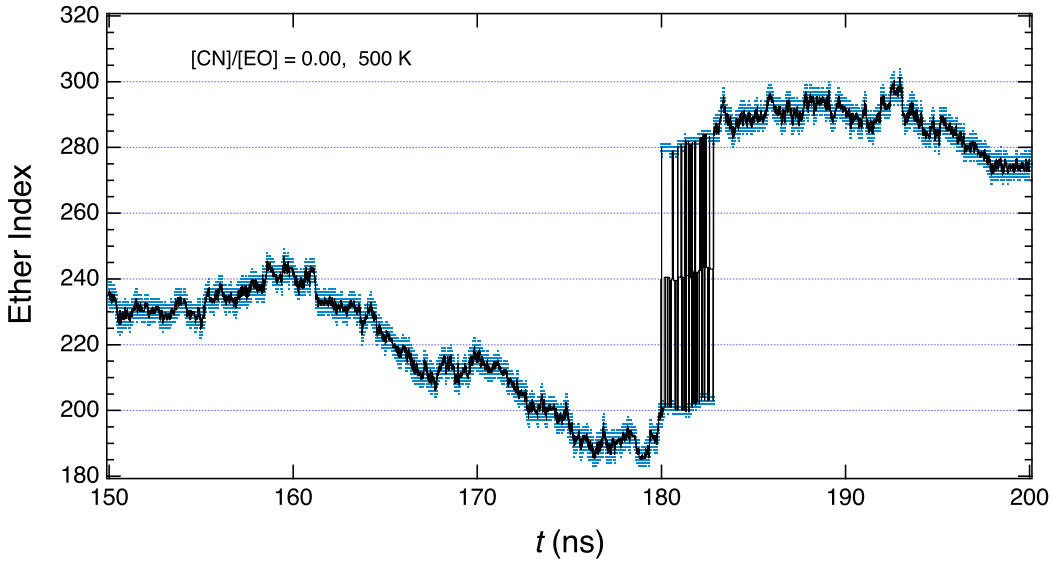



**図 5.14** リチウムイオンが 2 本の PEO と配位する例．鎖間ホッピングが起こる時には一時的に 2 本の鎖と配位した状態をとる．黒線は Intrachain MSD の計算に用いる中央値 $x$ だが，この場合は MSD を定義することができない．

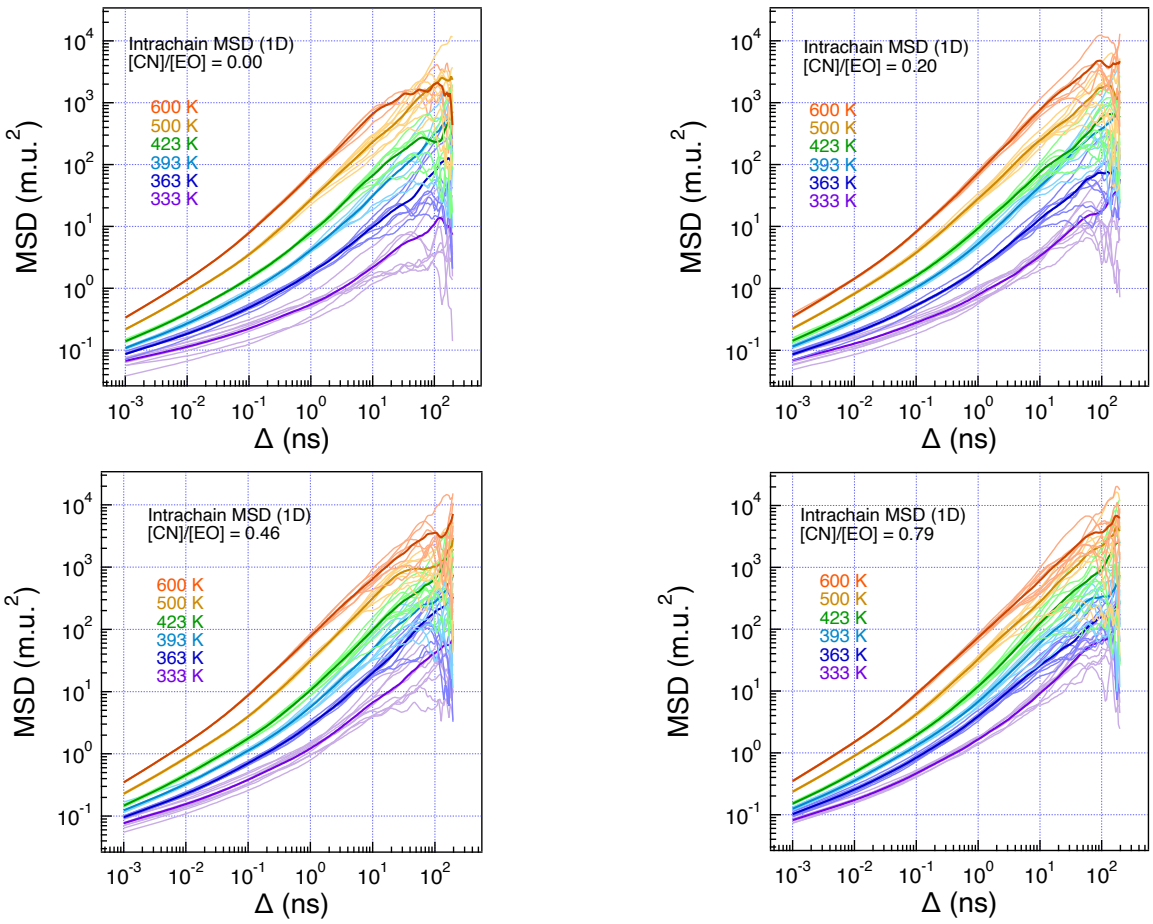



**図 5.15** リチウムイオンの高分子鎖に沿った平均二乗変位 (Intrachain MSD (1D))．温度毎に色分けしており，薄い線は計算した全てのシステムの解析結果，濃い線は条件毎に平均を計算した結果である．

#### PEO 鎖に沿った一次元変位の三次元への変換

前項で評価した Intrachain MSD は PEO 鎖に沿った一次元の MSD であるため，リチウムイオンの拡散にどの程度寄与しているかは分からない．ここでは PEO 鎖の形態を考慮して，鎖内ホッピングに由来したリチウムイオンの三次元の変位を見積もる．

平衡化の項で説明したように，平衡状態の高分子の形態は糸まり状であり，その形態に対しては複数の数式的な表現（モデル鎖）が考えられている．代表的なものとしては，Gauss 鎖と呼ばれるモデル鎖がある．図 5.3 に示したように，高分子を大きさ $b$ のセグメント $N$ 個が連結したモデルによって表現し，各セグメントは任意の方向を等確率で取れるとする．この鎖の一部を切り出した時，その部分に含まれるセグメント数 $N$ と平均二乗末端間距離 $\left\langle R^2 \right\rangle$ は次式で結ばれる [8].

$$\left\langle R^2 \right\rangle = Nb^2 \tag{5.11}$$

上式は高分子内部のセグメント同士の排除体積や溶媒の効果を無視した理想的なモデルで成り立つ式であるため，実際の高分子に適用するときは関係式を次のように一般化する．

$$\left\langle R^2 \right\rangle = N^{2\nu} b^2 \tag{5.12}$$

ここで，$\nu$ は高分子の特性に依存するフィッティングパラメータであり，$\nu = 0.5$ とすると Gauss 鎖と同じ関数形になる．また，実在鎖 (Flory 鎖) の $\nu$ は少し大きい値をとって $\nu = 0.588$ となる [60]．以上の関係式は部分鎖のセグメント数が十分に大きい時に成立する．本シミュレーションでの PEO のユニット数 $N$ とそのユニット分離れたエーテル酸素間の距離 $R$ の関係を図 5.16 に示した．グラフ中の直線は上述の式によるフィッティングである．いずれの組成でも，$N^2 < 25$（モノマー数が 5 より小さい領域）では主鎖の結合角の制限によってエーテル酸素間の距離が直線的な挙動から外れている．$N^2 \geq 25$ の領域ではプロットが直線的に並んでいるため，この領域に対して (5.12) を適用した．なお，ユニット数の大きい範囲については平均数不足の影響を受ける可能性があるため，末端間の $N^2 = 182^2 = 33124$ よりも一桁小さいところまでの範囲 ($25 \leq N^2 \leq 3249$) に対してフィッティングを行った．

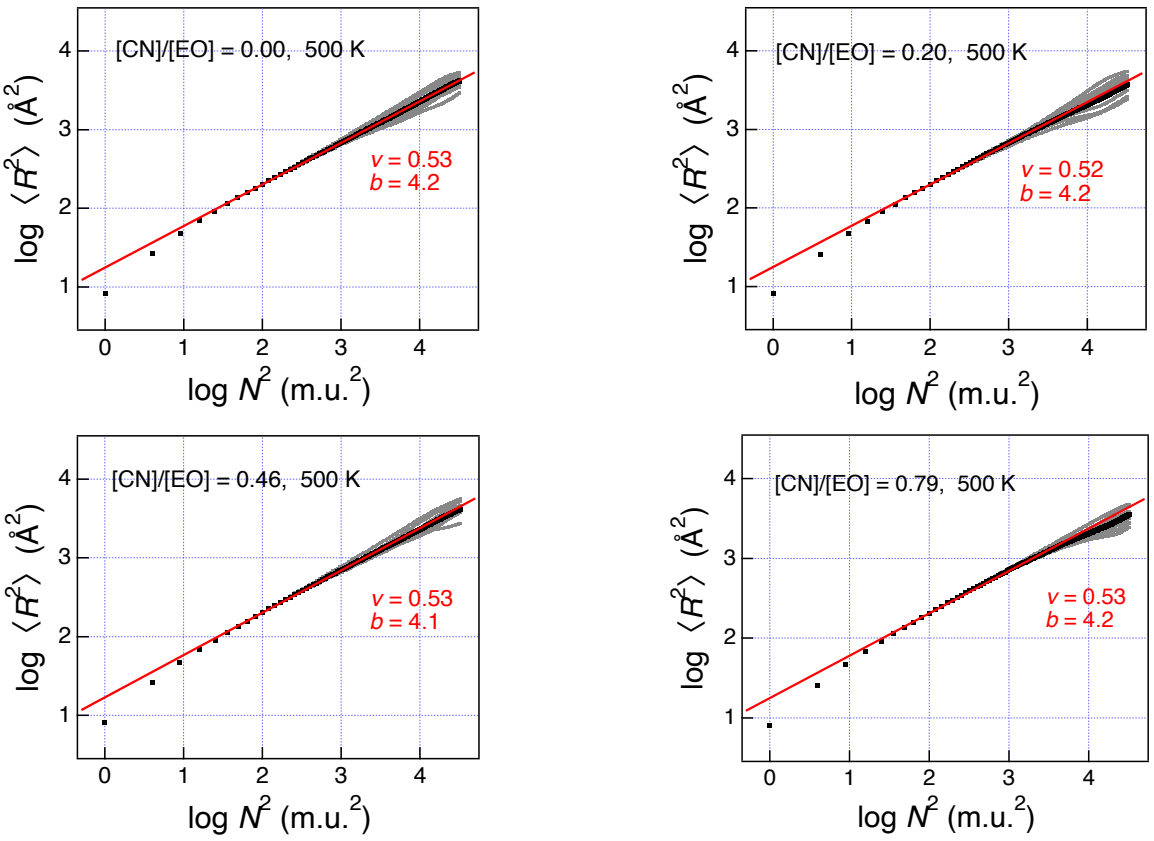



**図 5.16**　シミュレーション時の PEO のユニット数とユニット間距離の関係．各システムで計算したものを灰色のドット，全てのシステムの平均を黒色のドッドで示している．赤色の実線は (5.12) のフィッティングを実行した結果である．

フィッティングによって求めた関係式のユニット数の二乗 $N^2$ に一次元の Intrachain MSD の値を代入し，鎖内ホッピングによるリチウムイオンの正味の変位 (Intrachain MSD(3D)) を求めた結果を図 5.17 に示した．ただし，ユニット数の小さい領域については (5.12) を適用できないため，正味の変位への変換は IMSD $\geq$ 25 m.u.$^2$ の領域に限定して行った．$\Delta \leq 10$ ns の領域は値が十分に安定しており，いずれの組成でも時間の 1/2 乗に比例している．また，Intrachain MSD(3D) の大きさは組成にほとんど依存しておらず，鎖内ホッピングは SN 添加の影響を受けていないと考えられる．

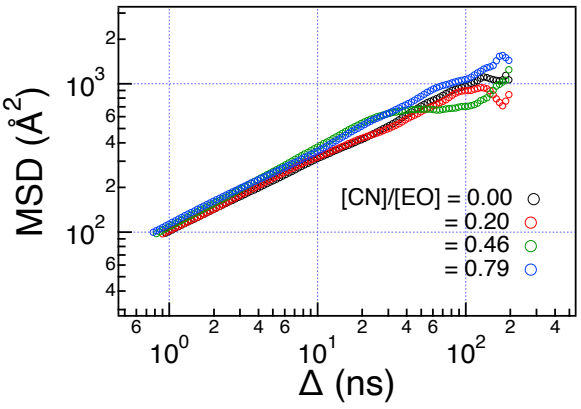



**図 5.17**　温度 500 K での Intrachain MSD(3D).

### 5.4.3 鎖間ホッピングの定量化

**鎖間ホッピングが起こった時の** Ether Index

[CN]/[EO] = 0.00 について 1000 K で 200 ns のシミュレーションを行った時の Ether Index を図 5.18 に示した．このシステムにはエーテル酸素を 182 個もつ PEO が 3 つ入っているため，1〜182，183〜364，365〜546 がそれぞれ連結しているエーテル酸素の Index である．シミュレーション温度を $T_g$ よりも十分に高く設定すると，第一溶媒和を形成しているエーテル酸素の Index が時間の経過に伴って離れた値へと不連続的に変化する様子が見られた．この挙動は，リチウムイオンが元の溶媒和を形成するモノマーユニットとは直接連結していないモノマーユニットのエーテル酸素と配位して，新たな溶媒和構造を作ったことを意味している．

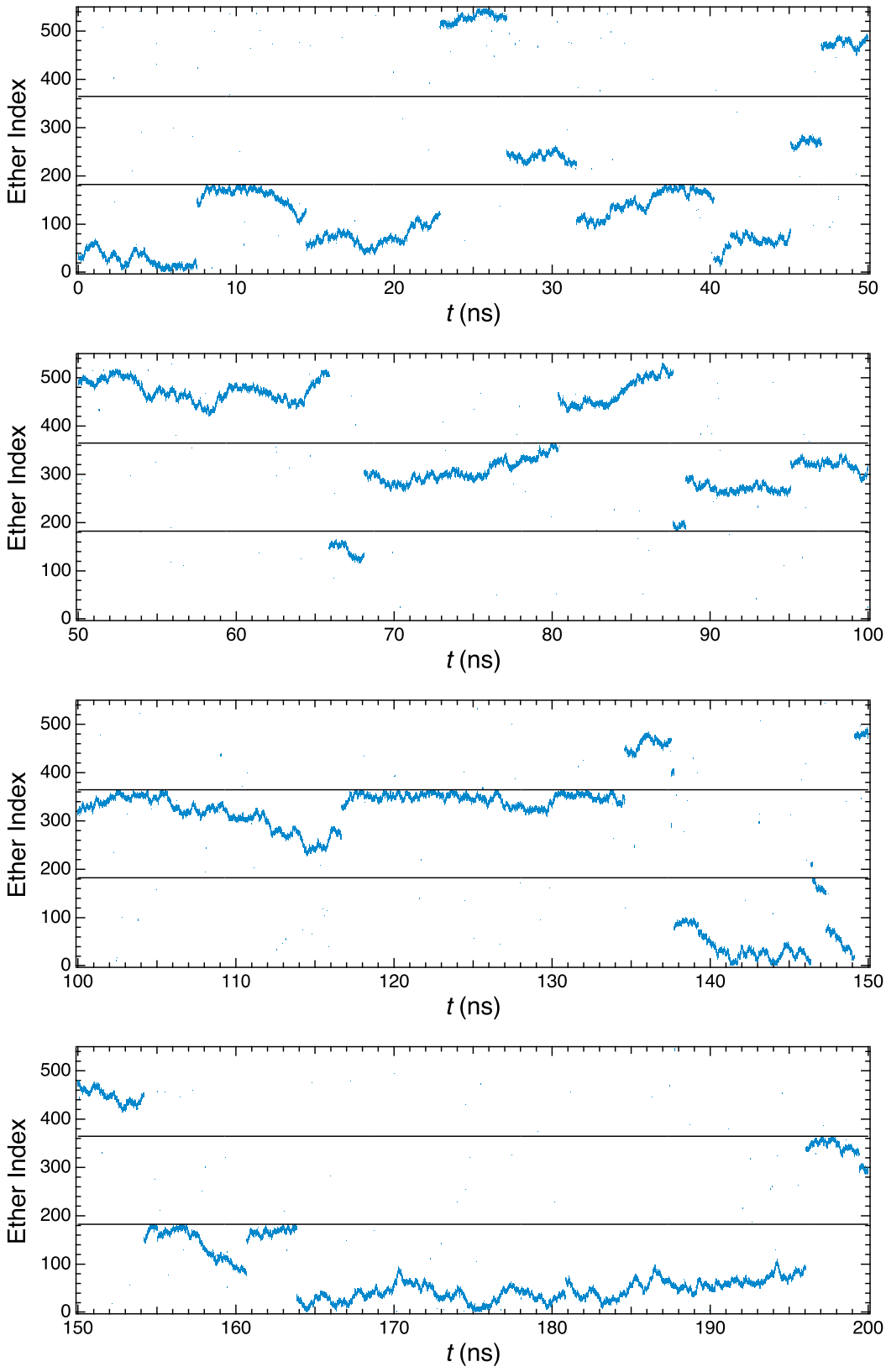



**図 5.18**　[CN]/[EO] = 0.00, 1000 K での Ether Index．見やすさのために時間域を四つに分けて示した．それぞれの PEO の Index 帯を黒の直線で分けた．

**鎖間ホッピングの頻度**

配位しているエーテル酸素の Index が他の鎖の Index 帯に移った時 (配位しているエーテル酸素の Index が鎖の境界 182-183 と 364-365 の間を跨いだ時) と，同じ Index 帯でも別の仮想ボックスに重心を持った鎖（原子 ID では同じ鎖だが，周期境界をまたいできているために実質的には他の鎖）に移った時を鎖間ホッピングとみなし，任意のシミュレーション時間内で起こる鎖間ホッピングの回数を目視で数えて，ホッピングが起こる平均時間幅を計算した．以下ではこの平均時間幅を鎖間ホッピング時間 $\tau_{\mathrm{inter}}$ と呼ぶ．

[EO]/[Li] = 0.00 を 1000K で計算した場合，200 ns × 10 システムで合計 2000 ns の観測を行った時，鎖間ホッピングは 270 回起こった．したがって鎖間ホッピング時間は $\tau_{\mathrm{inter}} = 2000/270 \approx 7.4$ (ns) である．同様の手法で $\tau_{\mathrm{inter}}$ を評価した結果を表 5.6 と図 5.19 に示した．SN の有無による $\tau_{\mathrm{inter}}$ の変化を見ると，SN が添加された [CN]/[EO]=0.79 の方が鎖間ホッピングは起こりづらくなっている．これについては，システムに SN 分子が入ったことで PEO の濃度が低くなり，リチウムイオンのの溶媒和に他の PEO 鎖が干渉しづらくなったためと考えられる．また，$\tau_{\mathrm{inter}}$ の温度依存性は SN の有無に関わらずほとんど同じであるように見える．[CN]/[EO]=0.00 の $\tau_{\mathrm{inter}}$ について Arrhenius の式によるフィッティングを行うと，活性化エネルギーは 50 kJ/mol であった．[CN]/[EO]=0.79 については広い温度域での評価ができておらず，各温度条件での鎖間ホッピングの回数も不十分であるため，フィッティングは行わなかった．

**表 5.6** 各条件での観測時間とその間に見られた鎖間ホッピングの回数，および鎖間ホッピング時間

| [CN]/[EO] | 温度 $T$ (K) | 観測時間 (ns) | 鎖間ホッピングの回数 | 鎖間ホッピング時間 $\tau_{\mathrm{inter}}$ (ns) |
|---|---|---|---|---|
| 0.00 | 1000 | 2,000 | 270 | 7.4 |
| 0.00 | 750 | 5,000 | 82 | 61 |
| 0.00 | 600 | 12,000 | 30 | $4.0 \times 10^2$ |
| 0.79 | 700 | 6,000 | 16 | $3.8 \times 10^2$ |
| 0.79 | 600 | 6,000 | 4 | $1.5 \times 10^3$ |

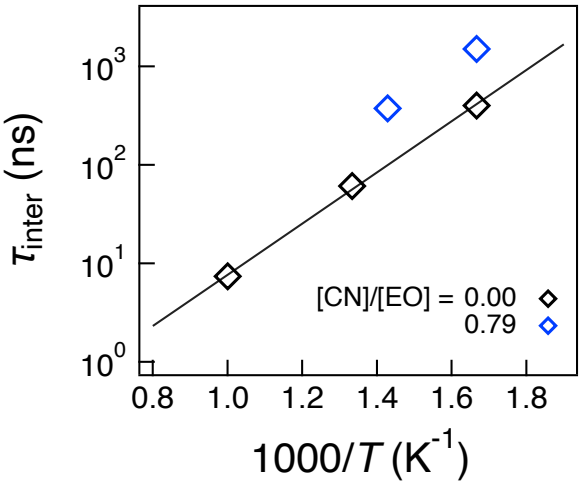



**図 5.19**　[CN]/[EO]=0.00, 0.79 の鎖間ホッピング時間 $\tau_{\mathrm{inter}}$ の温度依存性．直線は Arrhenius の式によるフィッティング．

### 5.4.4　誘電緩和関数による PEO のセグメント緩和の評価

ここでは，PEO が持つ双極子モーメントの相関からシステムの局所運動の緩和時間を評価する．PEO が持つ B 型双極子の方向は，時間が経つとシステムの局所運動によって維持されなくなる．また前の章でも述べたように，近くに存在している双極子同士は分子間力や鎖の連結性によって協同運動しているが，これらの双極子ベクトルの相関も十分に時間が経てば消える．以上のように B 型双極子ベクトルの相関が時間経過に伴って減衰していくことを数式で表現すると，次に示す規格化誘電緩和関数 $\Phi^{\circ}(t)$ で書き表される [8].

$$\Phi^{\circ}(t) = \frac{\displaystyle\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=i}^{N}\langle \boldsymbol{\mu}_{\mathrm{B},i}(t)\cdot\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{B},j}(0)\rangle}{\displaystyle\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=i}^{N}\langle \boldsymbol{\mu}_{\mathrm{B},i}(0)\cdot\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{B},j}(0)\rangle} \tag{5.13}$$

ここで，$N$ はシステムに存在する B 型双極子の総数，$\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{B},i}(t)$ は時刻 $t$ での $i$ 番目の B 型双極子のベクトルである．相関をとる双極子ベクトルの大きさ $\mu_{\mathrm{B},i}$ が全て等しい場合，規格化誘電緩和関数は双極子の方向ベクトル $\boldsymbol{n}_i(t)$ から次のように計算できる．

$$\Phi^{\circ}(t) = \frac{\displaystyle\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=i}^{N}\langle \boldsymbol{n}_{\mathrm{B},i}(t)\cdot\boldsymbol{n}_{\mathrm{B},j}(0)\rangle}{\displaystyle\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=i}^{N}\langle \boldsymbol{n}_{\mathrm{B},i}(0)\cdot\boldsymbol{n}_{\mathrm{B},j}(0)\rangle} \tag{5.14}$$

本シミュレーションの解析では行わないが，全ての双極子の相関から得た $\Phi^{\circ}(t)$ をフーリエ変換すると，誘電緩和測定で評価したような $\varepsilon'(\omega), \varepsilon''(\omega)$ のスペクトルを求めることもできる [41].

目標温度で平衡化したリチウムイオンを含まない [CN]/[EO]=0.00 のシステムに，10 通りの初速をランダムに与えて圧力 1 atm の NPT 計算を行った．出力した粒子の座標から B 型双極子モーメントの

方向ベクトルを計算して，全ての方向ベクトルの相関から規格化誘電緩和関数 $\Phi^\circ$ を計算した．図 5.20 に示したのは，複数温度の温度で $\Phi^\circ$ を計算し並べたものである．各緩和関数に対して KWW 関数 ($\Phi^\circ(t) = \exp\left[-(t/\tau_{\mathrm{KWW}})^{\beta}\right]$) によるフィッティングを行い，二次平均のセグメント緩和時間 $\tau_{\mathrm{seg,w}}$ と KWW 指数 $\beta$ を求めた結果を図 5.21 に示した．

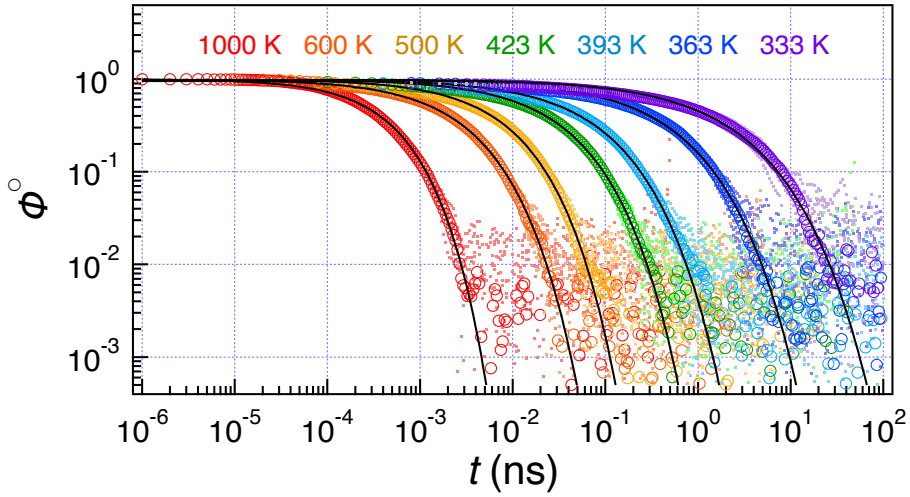



**図 5.20**　全ての双極子モーメントの方向相関から計算した規格化誘電緩和関数．ドットは 10 個のシステムそれぞれの計算結果，○はそれらの平均値である．黒色の曲線は KWW 関数によるフィッティングである．

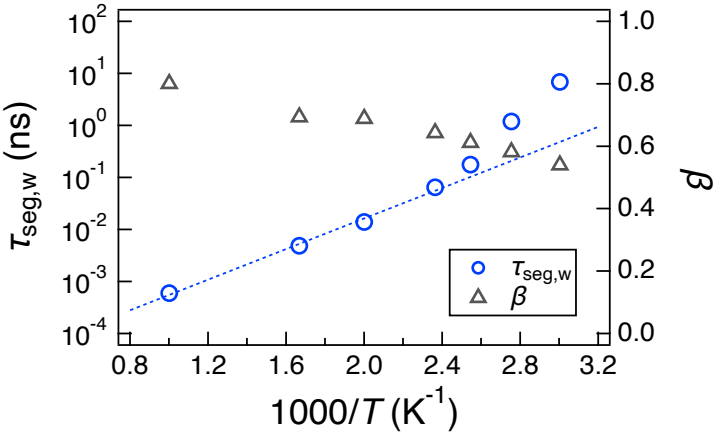



**図 5.21**　セグメント緩和時間 $\tau_{\mathrm{seg,w}}$ と KWW 指数の温度依存性．直線は $T \geq 423$ K の温度領域の $\tau_{\mathrm{seg,w}}$ に対しての Arrhenius フィッティング．

セグメント緩和時間は，高温側では Arrhenius 的な温度依存性を示した．また，低温側では温度が下がるほど温度依存性が強くなり，4 章の誘電緩和測定で評価したセグメント緩和時間と同様に VFT 型の温度依存性を示した．また，温度が下がるほど $\beta$ の値が小さくなっており，緩和時間分布が広がるモードブロードニングが見られた．1000 K〜423 K での二次平均緩和時間緩和時間 $\tau_{\mathrm{tau,w}}$ を Arrhenius の式でフィットすると，セグメント緩和の活性化エネルギーは 28 kJ/mol であった．

## 5.5　各種緩和過程や拡散過程のつながり

ここまで，リチウムイオンの拡散とその起源となり得る PEO の一部や全体の拡散（セグメント運動・重心拡散），PEO 鎖上のイオンの拡散（鎖内ホッピング）をそれぞれ Li-ion MSD，Segment MSD，Intrahcain MSD として定量化した．また，鎖の間を飛び移ることによるイオンの拡散（鎖間ホッピング）を鎖間ホッピング時間として定量化した．加えて，PEO が持つ双極子モーメントの方向相関を評価することで，PEO の局所運動を緩和時間で特徴付けた．ここでは，各種拡散過程によるイオンの変位量や特徴時間の関係，各過程の活性化エネルギーの関係を評価する．

### 5.5.1　鎖間ホッピングが起こらない短時間域でのイオンの拡散

温度 600 K 以下でシミュレーションを行った場合，200 ns 以内に鎖間ホッピングはほとんど起こらなかったため，この時間域でのリチウムイオンの拡散は，PEO 鎖の局所的な運動と鎖全体の拡散，鎖内ホッピングによって起こったと考えられる．ここでは，鎖間ホッピングが起こらない条件でイオンの拡散に強く寄与している拡散過程を明らかにする．

#### MSD の比較

500 K，200 ns のシミュレーションから求めた Li-ion MSD，Segment MSD，Intrahcain MSD (3D) を図 5.22 に示した．図中に追加で示した灰色の実線は，Intrachain MSD (3D) と Segment MSD (182 O/seg.) を足し合わせたものである．PEO 系電解質のシミュレーションを行っている先行研究では，イオン伝導がイオンホッピングと高分子の重心拡散によって行われる前提で議論を進めている．仮にこの説明が短時間域においても成り立つとすると，Li-ion MSD は Intrachain (3D) + Segment (182 O/seg.) と重なる．しかし，Li-ion MSD は Intrachain (3D) + Segment (182 O/seg.) とは重ならず，6 O/seg. の MSD とよく重なった．このセグメントを形成するユニット数は，図 5.6 から得たイオンに配位しているエーテル酸素の数に相当している．つまり，鎖間ホッピングが起こるまでのイオンの拡散は，第一溶媒和程度の規模の PEO の部分鎖の運動に依存しており，鎖内ホッピングや PEO 鎖全体の変位の寄与は比較的小さいと考えられる．

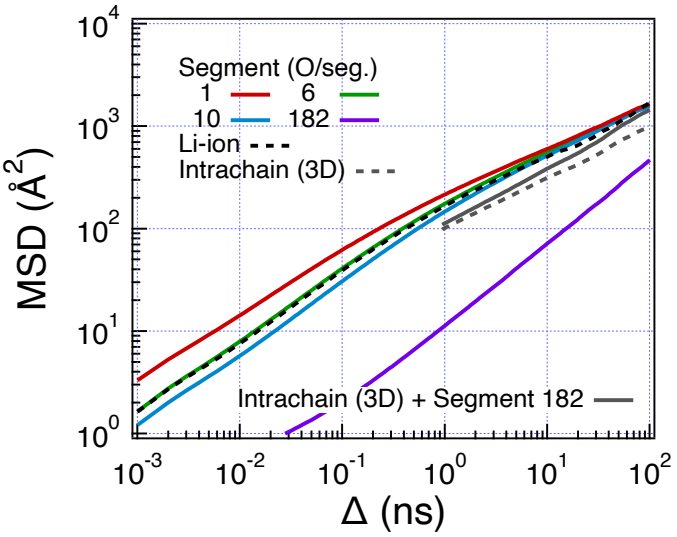



**図 5.22**　[CN]/[EO] = 0.00 の各種 MSD の比較.

### 活性化エネルギーの比較

鎖間ホッピングが起こらない条件での各拡散過程の活性化エネルギーを，MSD の温度依存性から評価する．本シミュレーションの解析で求めた MSD を横方向に適度にシフトすると異なる温度のプロットが重なり，時間温度換算則が成立していることがわかった．基準温度 $T_r$ を 423 K として各種 MSD を重ね合わせた結果を図 5.23〜図 5.25 にまとめた．ただし，長時間側の MSD は平均数の不足によって値がぶれているため，重ね合わせに用いるデータの時間幅は，Li-ion MSD と Intrachain MSD については $0.01 \leq \Delta \leq 20$ ns，Segment MSD については $0.01 \leq \Delta \leq 50$ ns とした．また，MSD を重ね合わせるために必要となったシフトファクター $a_{\mathrm{T}}$ を図 5.26 に並べた．

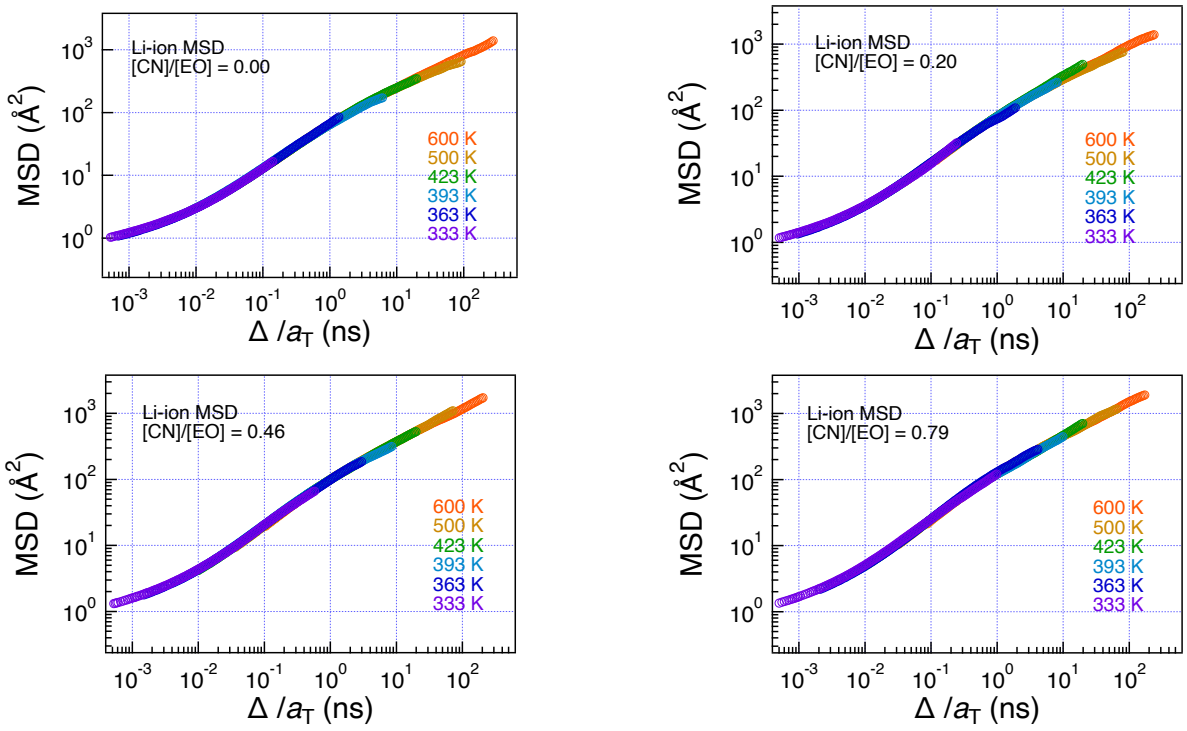



**図 5.23**　Li-ion MSD を時間温度換算則によって重ね合わせた結果（マスターカーブ）

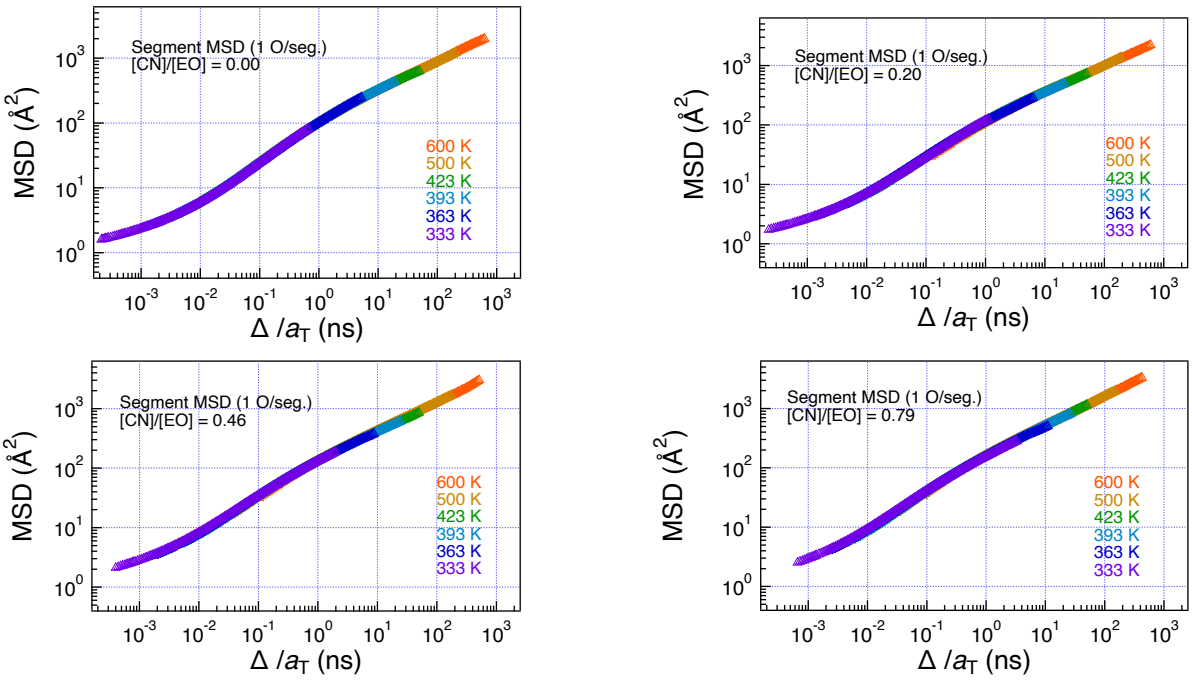



**図 5.24**　Segment MSD（1 O/seg.）のマスターカーブ

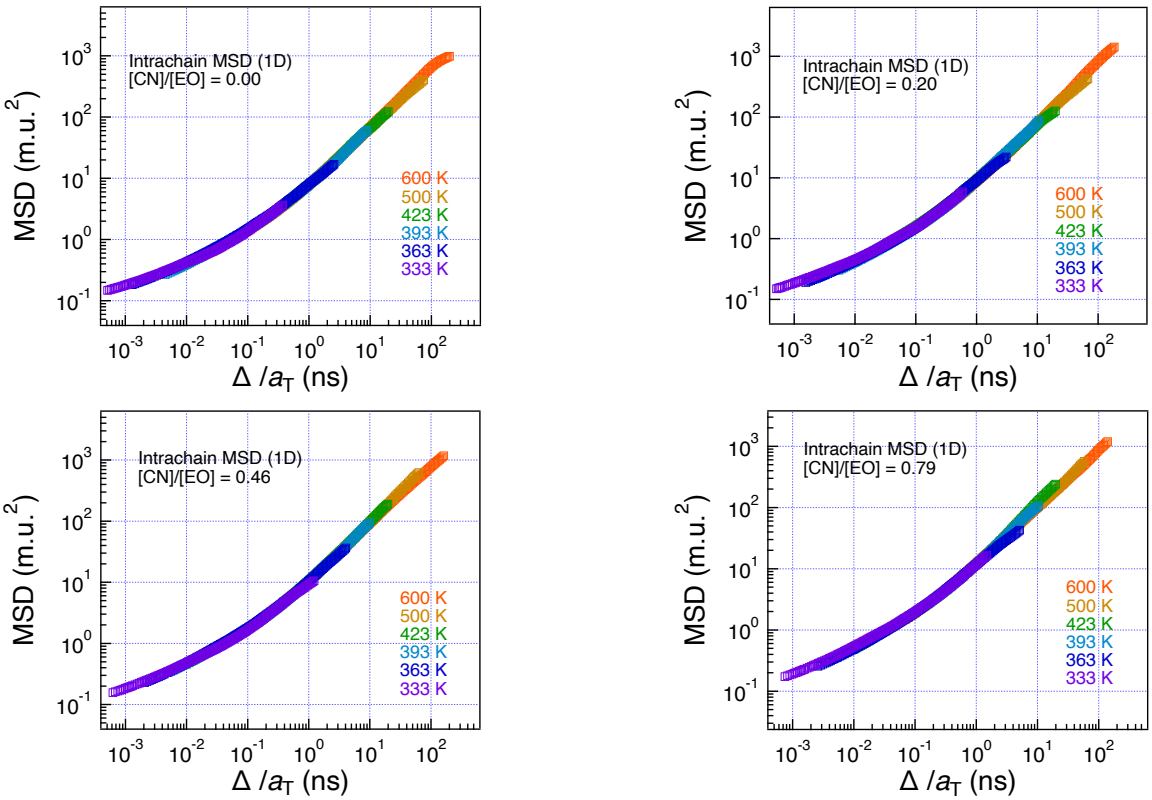
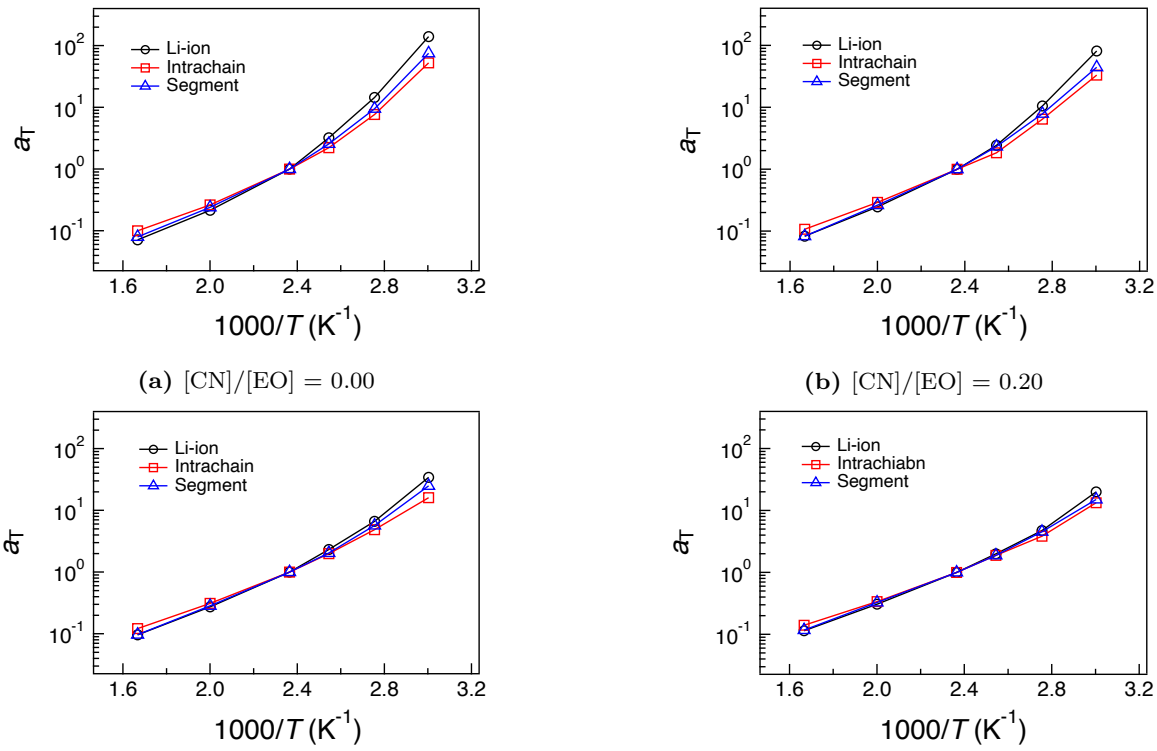



**図 5.25**　Intrachain MSD（1D）のマスターカーブ




**(a)** [CN]/[EO] = 0.00

**(b)** [CN]/[EO] = 0.20

**(c)** [CN]/[EO] = 0.46

**(d)** [CN]/[EO] = 0.79

**図 5.26**　Li-ion MSD，Intrachain MSD，Segment MSD のシフトファクターの温度依存性

シフトファクター $a_T$ は，MSD の種類に関わらず $T_g$ 付近で非 Arrhenius 的な温度依存性を示し，温度が $T_g$ より十分に高い場合は Arrhenius 的な温度依存性を示した．また，高温側では Li-ion MSD と Segment MSD の $a_T$ がほとんど重なっており，Intrachain MSD の $a_T$ は他の MSD とは少しずれた．

$423 \leq T \leq 600$K でのシフトファクター $a_T$ を Arrhenius の式でフィッティングして活性化エネルギー $E_a$ を見積もると，図 5.27 のようになった．いずれの拡散過程の活性化エネルギーも同程度の値をとっており，[CN]/[EO] = 0.00 については前項で評価したセグメント緩和の活性化エネルギー（28 kJ/mol）とも近い値を示した．値を厳密に比較すると，Li-ion MSD と Segment MSD の活性化エネルギーはいずれの組成でもほとんど同値であり，Intrachain MSD の活性化エネルギーは Li-ion MSD よりも 2〜3 kJ/mol 程度低い値をとった．

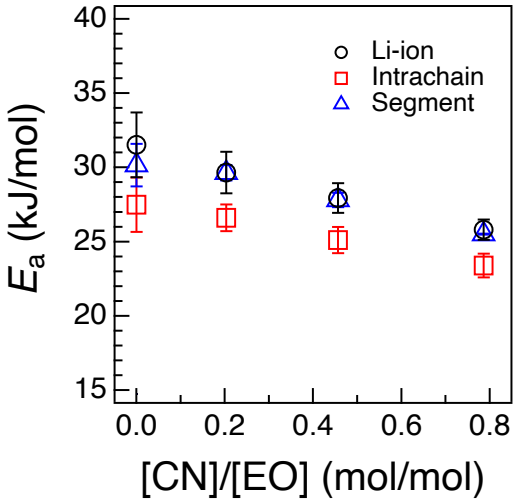



**図 5.27**　リチウムイオンの拡散と鎖内ホッピング，エーテル酸素の拡散の活性化エネルギーの比較．エラーバーはそれぞれのフィッティングの誤差である．

### 5.5.2　鎖間ホッピングが起こる長時間域でのイオンの拡散

図 5.10 ではシミュレーション温度を高くした時にリチウムイオンの通常拡散が見られた．この通常拡散の領域を対数スケールで傾き 1 となる直線でフィットすると，以下の式によってリチウムイオンの拡散係数 $D_{Li}$ が求まる．

$$D_{Li} = \lim_{\Delta \to \infty} \frac{\mathrm{MSD}(\Delta)}{6\Delta} \tag{5.15}$$

リチウムイオンの拡散係数 $D_{Li}$ とイオン伝導度 $\sigma_{dc}$ は (1.1) で繋がっているため，Li-ion MSD が通常拡散に遷移する時間や遷移した後の Li-ion MSD の大きさは，電解質のリチウムイオン伝導に関する重要な情報である．ここでは，Li-ion MSD の通常拡散と各拡散過程の関係を調べ，リチウムイオンの拡散係数と深く関係している拡散過程を明らかにする．

#### MSD と鎖内ホッピング時間の関係

200 ns のシミュレーションで通常拡散が見られた 1000 K の [CN]/[EO] = 0.00 について Segment MSD と Li-ion MSD を並べると，図 5.28 のようになった．Li-ion MSD は短時間域で Segment MSD(6

O/seg.) と共に異常拡散 (LMSD $\sim \Delta^{1/2}$) を見せており，長時間域では Segment MSD(6 O/seg.) と分離して通常拡散 (LMSD $\sim \Delta^{1}$) に遷移した．また，Segment MSD(6 O/seg.) も Segment MSD(182 O/seg.) と重なるタイミングで通常拡散に遷移した．このグラフ中に表 5.6 に示した鎖間ホッピング時間 $\tau_{\mathrm{inter}}$ を線で引くと，Li-ion MSD が通常拡散へと遷移する時間と一致しているように見える．

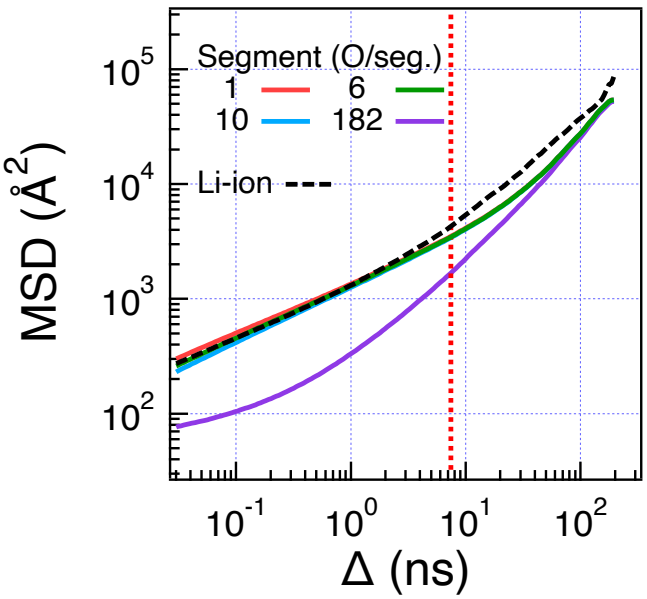
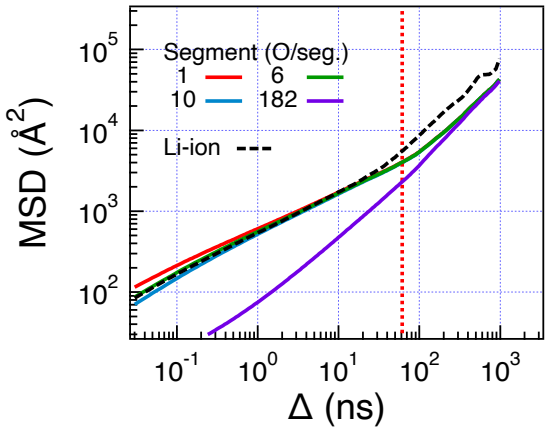
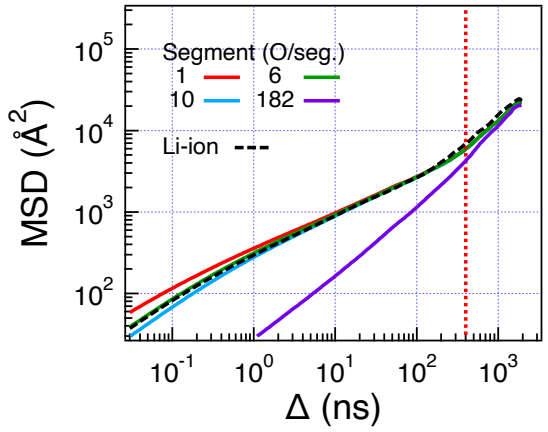



**図 5.28**　[CN]/[EO] = 0.00, 1000 K での Segment MSD と Li-ion MSD．赤色の点線は鎖間ホッピング時間である．

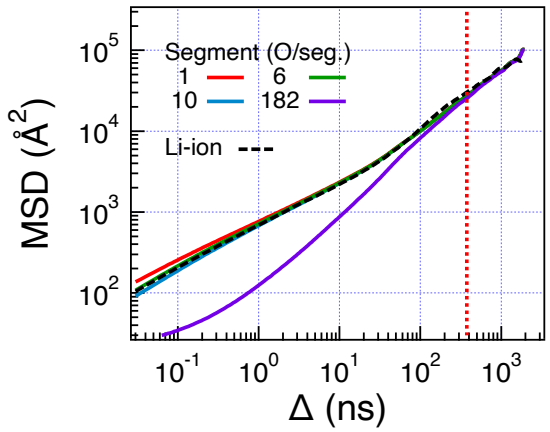
他の温度に設定した [CN]/[EO] = 0.00, 0.79 について，数 $\mu$s 程度の長時間シミュレーションを行い，同様に Li-ion MSD と Segment MSD，$\tau_{\mathrm{inter}}$ を計算した結果を図 5.29 に示した．いずれの条件でも，Li-ion MSD と Segment MSD(6 O/seg.) は短時間側で時間の 1/2 乗に比例する異常拡散を見せ，長時間側で時間の 1 乗に比例する通常拡散を見せた．[CN]/[EO]=0.00 の 700 K では Li-ion MSD と Segment MSD(6 O/seg.) の通常拡散領域が明確に分離しているが，同じ組成の 600 K ではその差がわずかになっている．また，[CN][EO]=0.79 では両者はほとんど重なっている．この時の $\tau_{\mathrm{inter}}$(赤色の点線) に注目すると，[CN]/[EO]=0.00 の 750 K では Li-ion MSD が通常拡散し始める時間が $\tau_{\mathrm{inter}}$ と一致しているように見えるが，[CN]/[EO]=0.79 では両者は関係していないように見える．



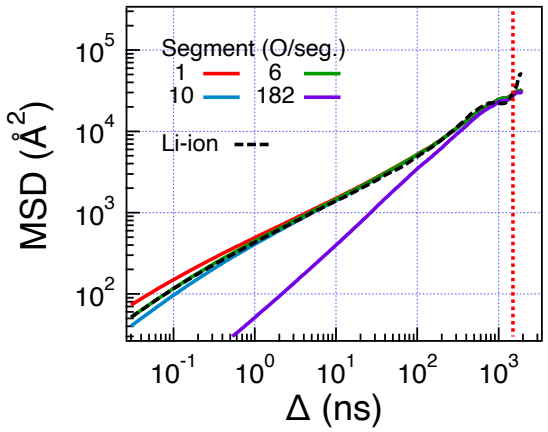

**(a)** [CN]/[EO] = 0.00, 750 K,
シミュレーション時間 1 $\mu$s, システム数 5




**(b)** [CN]/[EO] = 0.00, 600 K,
シミュレーション時間 2 $\mu$s, システム数 6



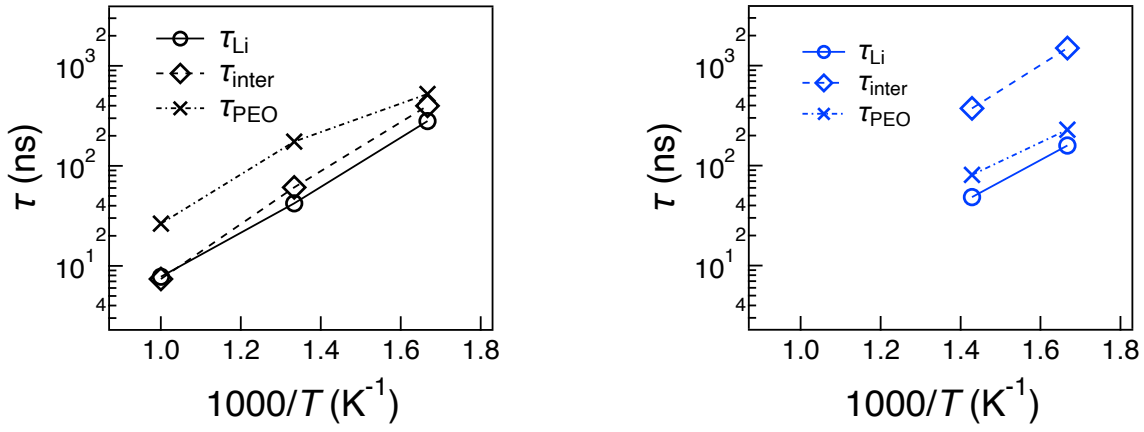

**(c)** [CN]/[EO] = 0.79, 700 K,
シミュレーション時間 2 $\mu$s, システム数 3




**(d)** [CN]/[EO] = 0.79, 600 K,
シミュレーション時間 2 $\mu$s, システム数 3

**図 5.29** 1000 K より低い温度での Li-ion MSD と Segment MSD の関係．赤色の点線は鎖間ホッピング時間 $\tau_{\mathrm{inter}}$ である．計算コストの都合でシステム数は少なくしている．

それぞれの条件において，リチウムイオンと PEO 鎖が通常拡散を始める時間を求める．対数でプロットした Li-ion MSD と Segment MSD(6 O/seg.) の異常拡散領域を通常の一次式 ($\log \mathrm{MSD} = a + b \log \Delta$) で，Li-ion MSD と Segment MSD(182 O/seg.) 通常拡散領域を傾き 1 の一次式 ($\log \mathrm{MSD} = a + \log \Delta$) でフィットして，二つの直線の交点にあたる時間をそれぞれリチウムイオン伝導時間 $\tau_{\mathrm{Li}}$，PEO 鎖の拡散時間 $\tau_{\mathrm{PEO}}$ とした．求めた $\tau_{\mathrm{Li}}$，$\tau_{\mathrm{PEO}}$ と鎖間ホッピング時間 $\tau_{\mathrm{inter}}$ を比較すると図 5.30 のようになった．また，通常拡散領域のフィッティングからリチウムイオンの拡散係数 $D_{\mathrm{Li}}$ と PEO 鎖の拡散係数 $D_{\mathrm{PEO}}$ を求めると，図 5.31 のようになった．




**(a)** [CN]/[EO]=0.00　　**(b)** [CN]/[EO]=0.79

**図 5.30**　リチウムイオン伝導時間 $\tau_{\mathrm{Li}}$，鎖間ホッピング時間 $\tau_{\mathrm{inter}}$，PEO 鎖の拡散時間 $\tau_{\mathrm{PEO}}$ の比較．

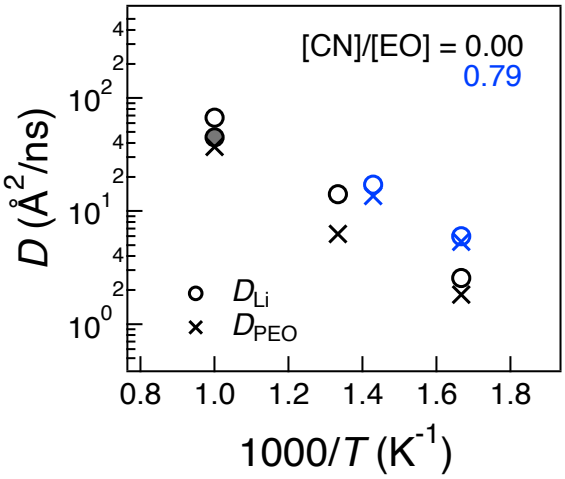



**図 5.31**　[CN]/[EO]=0.00, 0.79 におけるリチウムイオン (○) と PEO(×) の拡散係数．灰色の丸は PEO の重合度が 600 のシステムにおけるリチウムイオンの拡散係数．

本研究で扱っている PEO の分子量は，高分子としては低めの $M_{\mathrm{w}} = 8000$ であるために，$\tau_{\mathrm{Li}}$ と $\tau_{\mathrm{PEO}}$ が比較的分離していた [CN]/[EO]=0.00 についても，PEO 鎖の拡散係数 $D_{\mathrm{PEO}}$ がリチウムイオンの拡散係数と近い値を示していた．そのため，リチウムイオンの拡散係数 $D_{\mathrm{Li}}$ は PEO の重心の通常拡散の影響も受けていると考えられる．そこで，PEO 鎖がほとんど拡散しない状況での $D_{\mathrm{Li}}$ を知るために PEO の重合度を大きくして，重合度 600 の PEO とリチウムイオン一つずつからなるシステムについても追加でシミュレーションを行った (図 5.32)．平衡化は 1000 K，100 ns の NPT 計算によって行った．その結果，Segment MSD はシミュレーション時間全域で異常拡散を見せたが，Li-ion MSD は PEO の重合度が 182 の時と同程度の時間で Segment MSD(6 O/seg.) と分離して通常拡散へと遷移した．合計 2000 ns の観測を行った時の鎖間ホッピング回数は 218 回であったため，鎖間ホッピング時間は $\tau_{\mathrm{inter}} \approx 9.2$ (ns) と計算できる．従って，本シミュレーションにおいては鎖間ホッピング時間 $\tau_{\mathrm{inter}}$ は PEO の分子量にはほとんど依存していない．このシステムの $D_{\mathrm{Li}}$ を求めた結果を図 5.31 に一緒に示した．分子量 600 の時の $D_{\mathrm{Li}}$ が純粋な鎖間ホッピングによるイオンの拡散を反映しているものとして扱うと，分子量 182 の時

の $D_{\mathrm{Li}} = 67$ Å$^2$/ns は，PEO 鎖の拡散係数 $D_{\mathrm{PEO}} = 37$ Å$^2$/ns と分子量 600 の時の $D_{\mathrm{Li}} = 45$ Å$^2$/ns の和と同程度であるため，リチウムイオンの拡散係数には鎖間ホッピングと PEO 鎖の拡散が関係していると考えられる．

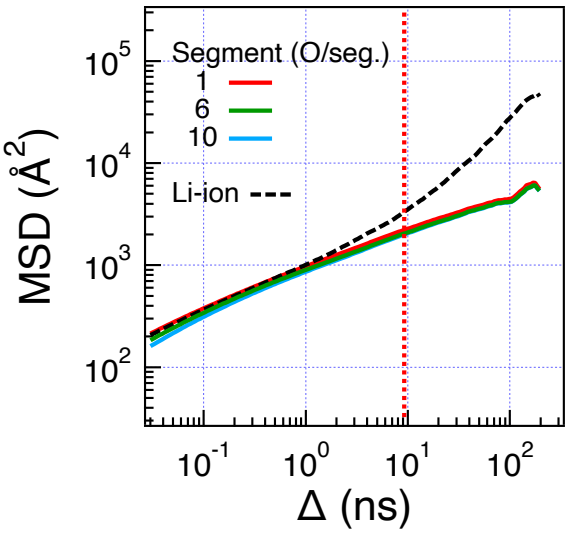



**図 5.32**　重合度 600 の PEO から成る [CN]/[EO] = 0.00 の 1000 K での Segment MSD と Li-ion MSD．赤色の点線は鎖間ホッピング時間である．

## 5.6　考察

### 5.6.1　リチウムイオンの伝導を支配する拡散過程

図 5.30 と図 5.31 において，[CN]/[EO]=0.00 の高温側では鎖間ホッピングが PEO の通常拡散よりも有意に早い時間で起こっており（$\tau_{\mathrm{inter}} < \tau_{\mathrm{PEO}}$），$D_{\mathrm{Li}}$ は $D_{\mathrm{PEO}}$ の倍程度の値をとっているため，この時のリチウムイオンの拡散係数 $D_{\mathrm{Li}}$ は鎖間ホッピングと PEO 鎖の拡散の両方の影響を受けていると考えられる．より低温側になると，$\tau_{\mathrm{inter}}$ が $\tau_{\mathrm{PEO}}$ よりも温度に強く依存しているために，600 K で両者はほとんど同じ値をとった．この時の $D_{\mathrm{Li}}$ と $D_{\mathrm{PEO}}$ の差は小さくなっているため，[CN]/[EO]=0.00 の低温側の $D_{\mathrm{Li}}$ は，PEO 鎖の拡散の影響をより強く受けていると考えられる．

また，SN の添加によって PEO 鎖の拡散係数 $D_{\mathrm{PEO}}$ が向上した（$\tau_{\mathrm{PEO}}$ が小さくなった）[CN]/[EO]=0.79 については，700 K，600 K ともに $\tau_{\mathrm{inter}}$が$\tau_{\mathrm{PEO}}$ よりも数桁大きくなった．この時の $D_{\mathrm{Li}}$ は，$D_{\mathrm{PEO}}$ と同程度の値をとっており，リチウムイオンの拡散係数 $D_{\mathrm{Li}}$ は PEO 鎖の拡散に支配されていると考えられる．

以上より，PEO 系電解質中のリチウムイオン伝導に直接寄与しているのは鎖間ホッピングと PEO 鎖の拡散の二者であり，それぞれの発現する時間のコントラストが大きい場合は片方の拡散過程がリチウムイオンの伝導を支配すると考えられる．また，SN などの低分子の添加によって PEO 鎖の拡散性が変わる場合，PEO の重合度によってはリチウムイオンの伝導を支配する拡散過程が添加量によって異なる可能性がある．

本研究ではシミュレーションや実験での扱いやすさを考慮して分子量 8000 程度の PEO を主に用いた

が，一般的な SPE は，分子量数万や数十万程度の高分子を用いたほとんど流動しない物質である．従って，一般的な PEO 系電解質においては，PEO 鎖の拡散によるイオン伝導はほとんど起こらず，鎖間ホッピング時間 $\tau_{\mathrm{inter}}$ がリチウムイオンの伝導を支配していると考えられる．

### 5.6.2 ガラス転移温度 $T_{\mathrm{g}}$ 付近でのリチウムイオン伝導機構の予想

本研究のシミュレーションでは鎖間ホッピングの定量化に成功したが，粗視化度の低いシミュレーションで鎖間ホッピングを十分に起こして定量評価するためには，実験よりも遥かに高い温度で計算する必要があった．しかし，$T_{\mathrm{g}}$ から高温側に大きく離れると，見ている物理量の温度依存性が Arrhenius 型でも VFT 型でも，Arrhenius プロット上では直線的なプロットとなってしまう．そのため，本シミュレーションの結果からは，$\tau_{\mathrm{inter}}$ が室温や $T_{\mathrm{g}}$ 付近においてどのような温度依存性を見せるかわからない．ここでは，$\tau_{\mathrm{inter}}$ の温度依存性が単純な Arrhenius 型である場合について，$\tau_{\mathrm{inter}}$ と $\tau_{\mathrm{PEO}}$ の関係から $T_{\mathrm{g}}$ 付近で起こり得るイオン伝導機構を想定する．

この時の $\tau_{\mathrm{inter}}$ は，$T_{\mathrm{g}}$ 付近でも直線的な温度依存性を見せる．一方で，PEO の拡散時間 $\tau_{\mathrm{PEO}}$ の温度依存性は VFT の式に従い，$T_{\mathrm{g}}$ 付近で強い温度依存性を示すと考えられる．（$\tau_{\mathrm{PEO}}$ は一般的には高分子の終端緩和時間と呼ばれる量と同程度のものであり，この緩和は VFT 型の温度依存性を示す [61].）よって，高温極限のシミュレーションでは $\tau_{\mathrm{inter}}$ の温度依存性の方が強い温度依存性を見せていたが，$T_{\mathrm{g}}$ 付近では温度依存性の強さが逆転し，$\tau_{\mathrm{inter}}$ と $\tau_{\mathrm{PEO}}$ の間には図 5.33 のような関係が想定される．リチウムイオンの伝導時間 $\tau_{\mathrm{Li}}$ は，$\tau_{\mathrm{inter}}$ と $\tau_{\mathrm{PEO}}$ のうちの小さい方に従うため，この場合は高温極限と低温極限では鎖間ホッピングによるリチウムイオン伝導が行われ，中間の温度領域では PEO の重心拡散によるリチウムイオン伝導が行われることとなる．また，$\tau_{\mathrm{PEO}}$ は PEO の分子量に依存して変化するため，分子量が充分に大きければ全ての温度領域で鎖間ホッピングによるイオン伝導が行われ，分子量が充分に小さければほぼ全ての温度領域で PEO 鎖の拡散によるイオン伝導が行われると考えられる．

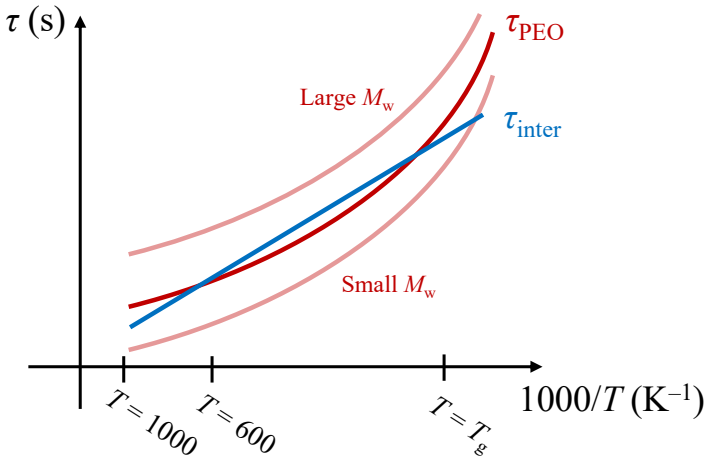


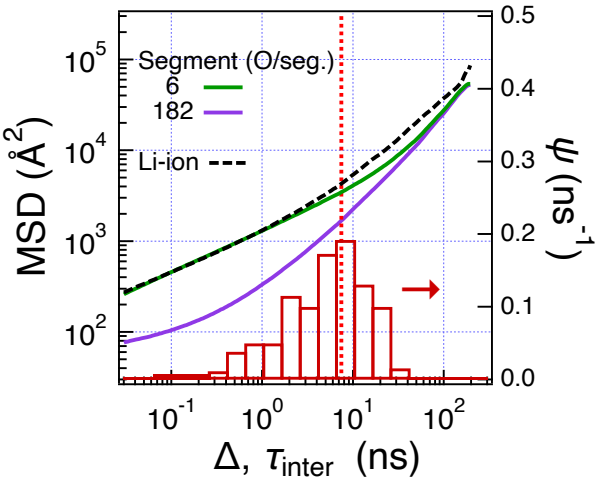

**図 5.33** 鎖間ホッピング時間 $\tau_{\mathrm{inter}}$ の温度依存性が Arrhenius 型であると仮定した時の，$\tau_{\mathrm{inter}}$ と $\tau_{\mathrm{PEO}}$ の関係

以上の議論はあくまで予想だが，時間をかけて数ヶ月や数年規模のシミュレーションを行えば，$T_{\mathrm{g}}$ から数十度高い温度での $\tau_{\mathrm{inter}}$ の温度依存性を知ることができると思われる．実際の $\tau_{\mathrm{inter}}$ の温度依存性が

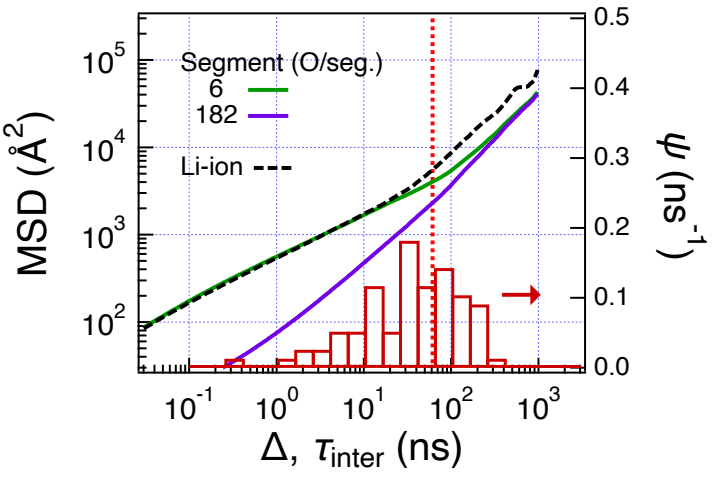
Arrhenius 型か VFT 型か知るだけでも，鎖間ホッピングの起源について考察するための良い手がかりとなるだろう．

### 5.6.3　鎖間ホッピング時間の分布

鎖間ホッピングが 100 回程度またはそれ以上観測された条件については，鎖間ホッピングの時間幅を一つ一つ計算して分布を評価した．前節で各種 MSD と鎖内ホッピング時間の関係をプロットしたグラフに，鎖間ホッピングの時間幅の分布関数 $\psi(\tau_{\mathrm{inter}})$ を追加すると図 5.34，図 5.35 のようになった．




**(a)** $T = 1000$ K




**(b)** $T = 750$ K

**図 5.34**　PEO の重合度が 182 の時の [CN]/[EO]=0.00 における鎖間ホッピング時間 $\tau_{\mathrm{inter}}$ の分布と Li-ion MSD, Segment MSD の関係．赤色の棒グラフが $\tau_{\mathrm{inter}}$ の分布，赤色の点線が $\tau_{\mathrm{inter}}$ の数平均 $\langle\tau_{\mathrm{inter}}\rangle_{\mathrm{n}}$(前節で $\tau_{\mathrm{inter}}$ として示していたもの) である．

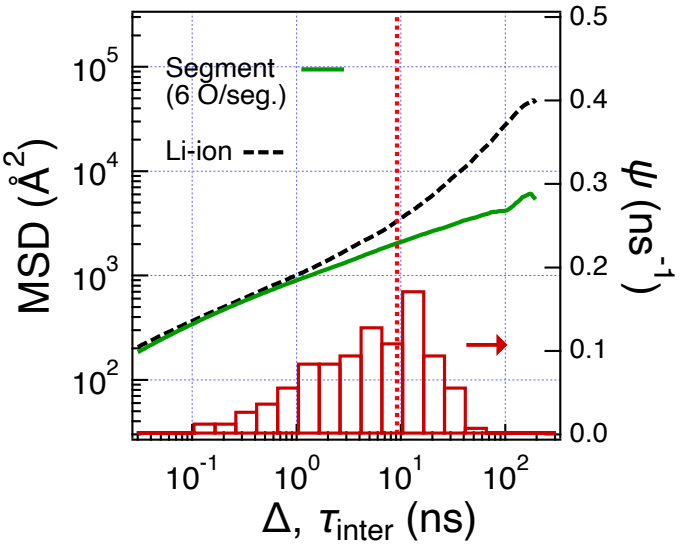



**図 5.35** PEO の重合度が 600 の時の [CN]/[EO]=0.00, $T = 1000$ K における鎖間ホッピング時間 $\tau_{\mathrm{inter}}$ の分布と Li-ion MSD, Segment MSD の関係.

$\psi(\tau_{\mathrm{inter}})$ は広い分布を示しており，Li-ion MSD が Segment MSD(6 O/seg.) から分離した後，徐々に通常拡散へ遷移していく挙動と整合性がある．また，この分布関数は対数プロットにおいて左右非対称であり，短時間側により広い分布を持っている．この分布は，高分子の局所緩和の緩和時間分布をよく再現する KWW 型と似ている．本シミュレーションで観測できた鎖間ホッピングは数百回程度であり，分布関数のフィッティングから厳密な議論を行うのは難しいが，大規模にシミュレーションを行って鎖間ホッピングの観測回数を現段階よりも 1, 2 桁程度多くできれば，$\psi(\tau_{\mathrm{inter}})$ についての詳細な議論が可能となるだろう．$\psi(\tau_{\mathrm{inter}})$ の形が KWW 型であることが真であるならば，リチウムイオンの拡散係数を支配している鎖間ホッピングが PEO 鎖の局所運動と深いつながりを持っていると考えることができる．

# 第 6 章

# 結言：PEO/LiTFSI/SN 電解質のイオン伝導機構

本研究の実験では，PEO/LiTFSI 電解質のイオン伝導度 $\sigma_{\mathrm{dc}}$ は SN の添加によって向上し，その温度依存性はセグメント緩和時間 $\tau_{\mathrm{seg}}$ の温度依存性と似ていた．イオン伝導度とセグメント緩和時間の関係を詳細に見るために Walden plot を作成すると，いずれの組成でも両者の間には強い依存性が見られたが，完全には一致していなかった．この挙動の差は緩和時間分布の温度依存性が組成によって異なることに起因すると考察したが，[EO]/[Li] = 9.8, $w_{\mathrm{SN}} = 0.1, 0.2, 0.3$ については，緩和時間や分布がおおよそ一致している状況でもモルイオン伝導度 $\Lambda$ に差があった．従って，PEO/LiTFSI 電解質に SN を加えるとセグメント運動の加速によるイオン伝導の向上のほかに，別の拡散過程の変化によってもイオン伝導度が向上していると考えられる．

本研究のシミュレーションから，重合度 600 のような十分に大きい分子量の PEO からなる電解質では，リチウムイオンの通常拡散（リチウムイオン伝導）が鎖間ホッピングの発現によって実現することを示唆する結果が得られた．また，本実験で扱ったような分子量 8000 程度の PEO を含む電解質では，SN の添加による粘度低下（PEO 鎖の拡散性の向上）に伴って，リチウムイオン伝導が PEO 鎖の拡散に支配され始めることを示唆する結果が得られた．鎖間ホッピングが発現する時間間隔を鎖間ホッピング時間 $\tau_{\mathrm{inter}}$ として特徴付けて，温度依存性から活性化エネルギーを見積もると，PEO 鎖のセグメント緩和の活性化エネルギーとは異なる値が得られた．これらの結果から，リチウムイオンの伝導そのものはセグメント緩和時間と直接関係していないと考えられる．

先行研究では PEO の拡散性が無視できるほど大きい分子量の PEO($M_{\mathrm{w}} > 5 \times 10^6$[10]，$M_{\mathrm{w}} = 4 \times 10^5$[12]) を用いているが，イオン伝導度はセグメント緩和時間と似た温度依存性を見せている．鎖間ホッピングによるリチウムイオン伝導が，セグメント緩和時間とは異なる温度依存性を示したことを踏まえると，イオン伝導度の大部分を占めている TFSI アニオンの伝導がセグメント緩和時間に強く依存していると考えられる．つまり，本研究の実験で評価したイオン伝導度は，鎖間ホッピングや PEO 鎖の拡散に由来するリチウムイオン伝導と，セグメント運動に起因するアニオン伝導がそれぞれ異なる温度依存性を持ってイオン伝導度に寄与していると考えられる．実験で見られた Walden plot の冪挙動の組成依存性について，4 章ではセグメント緩和時間の分布と平均時間の取り方によるものと考えたが，シミュレーションの結果も踏まえると，セグメント緩和時間とは異なる温度依存性を持ったリチウムイオン伝導の寄与の大きさが組成によって変わっている可能性もある．

以上より，分子量 $M_{\mathrm{w}} = 8000$ の PEO/LiTFSI 電解質に SN を添加した時のイオン伝導度の向上につ

いては，セグメント緩和の加速に伴うアニオン伝導度の向上と，PEO の重心拡散の促進に伴うリチウムイオン伝導度の向上が寄与していると考えられる．実験で見られた SN とリチウムイオンの配位が鎖間ホッピング時間 $\tau_{\mathrm{inter}}$ を短縮し，リチウムイオン伝導度に追加で寄与している可能性もあるが，シミュレーションの技術的な問題によって，リチウムイオンの配位状態と $\tau_{\mathrm{inter}}$ の関係までは明らかにできなかった．

# 参考文献


[1] P. V. Wright. *Br. Polym. J.*, Vol. 7, p. 319, 1975.

[2] M. Armand, J. M. Chabagno, and M. J. Duclot. *Fast Ion Transport in Solids*. Elsevier, 1979.

[3] A. Bakker, S. Gejji, J. Lindgren, and K. Hermansson. *Polymer*, Vol. 36, p. 4371, 1995.

[4] G. Mao, M.-L. Saboungi, D. L. Price, M. B. Armand, and W. S. Howells. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 84, p. 5536, 2000.

[5] M. A. Webb, Y. Jung, D. M. Pesko, B. M. Savoie, U. Yamamoto, G. W. Coates, N. P. Balsara, Z.-G. Wang, and T. F. Miller III. *ACS Cent. Sci.*, Vol. 1, p. 198, 2015.

[6] O. Borodin and G. D. Smith. *Macromolecules*, Vol. 39, p. 1620, 2006.

[7] Y. Matsumiya, A. Uno, and H. Watanabe. *Macromolecules*, Vol. 44, p. 4355, 2011.

[8] 松下裕秀, 佐藤尚弘, 金谷利治, 伊藤耕三, 渡辺宏, 田中敬二, 下村武史, 井上正志. 高分子の構造と物性. 講談社, 2013.

[9] Y. Wang, F. Fan, A. L. Agapov, T. Saito, J. Yang, X. Yu, K. Hong, J. Mays, and A. P. Sokolov. *Polymer*, Vol. 55, p. 4067, 2014.

[10] N. K. Karan, D. K. Pradhan, R. Thomas, B. Natesan, and R. S. Katiyar. *Solid State Ionics*, Vol. 179, p. 689, 2008.

[11] S. Das and A. Ghosh. *Electrochim. Acta*, Vol. 171, p. 59, 2015.

[12] S. Das and A. Ghosh. *AIP Advances*, Vol. 5, p. 027125, 2015.

[13] L.-Z. Fan, X.-L. Wang, F. Long, and X. Wang. *Solid State Ionics*, Vol. 179, p. 1772, 2008.

[14] L.-Z. Fan and J. Maier. *Electrochem. Commun.*, Vol. 8, p. 1753, 2006.

[15] L.-Z. Fan, Y.-S. Hu, A. J. Bhattacharyya, and J. Maier. *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 17, p. 2800, 2007.

[16] J. W. Fergus. *J. Power Sources*, Vol. 195, p. 4554, 2010.

[17] S. Srivastava, J. L. Schaefer, Z. Yang, Z. Tu, and L. A. Archer. *Adv. Mater.*, Vol. 26, p. 201, 2014.

[18] P. V. Wright. *Electrochim. Acta*, Vol. 43, p. 1137, 1998.

[19] K. Murata, S. Izuchi, and Y. Yoshihisa. *Electrochim. Acta*, Vol. 45, p. 1501, 2000.

[20] C. P. Fonseca and S. Neves. *J. Power Sources*, Vol. 104, p. 85, 2002.

[21] M. Singh, O. Odusanya, G. M. Wilmes, H. B. Eitouni, E. D. Gomez, A. J. Patel, V. L. Chen, M. J. Park, P. Fragouli, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, D. Cookson, and N. P. Balsara. *Macromolecules*, Vol. 40, p. 4578, 2007.

[22] J. Newman and K. E. Thomas-Alyea. *Electrochemical Systems 3rd Edition*. Wiley-Interscience,

2004.

[23] H. Vogel. *Z. Phys.*, Vol. 22, p. 645, 1921.

[24] G. S. Fulcher. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 8, p. 339, 1925.

[25] G. Tamman and W. Hesse. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, Vol. 156, p. 245, 1926.

[26] K. Yoshida, H. Manabe, Y. Takahashi, and T. Furukawa. *Electrochim. Acta*, Vol. 57, p. 139, 2011.

[27] L. Edman, A. Ferry, and G. Orädd. *Phys. Rev. E*, Vol. 65, p. 042803.

[28] R. Tao and T. Fujinami. *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 35, p. 163, 2005.

[29] M. Echeverri, N. Kim, and T. Kyu. *Macromolecules*, Vol. 45, p. 6068, 2012.

[30] 谷村吉隆. 化学物理入門　経路積分法と非平衡統計力学. サイエンス社, 2002.

[31] Y. Shen, G.-H. Deng, C. Ge, Y. Tian, G. Wu, X. Yang, J. Zheng, and K. Yuan. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 18, p. 14867, 2016.

[32] M. Castriota, T. Caruso, R. G. Agostino, E. Cazzanelli, W. A. Henderson, and S. Passerini. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 109, p. 92, 2005.

[33] N. Ikeda, A. Ishikawa, and K. Fujii. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 24, p. 9626, 2022.

[34] 錦田晃一, 岩本令吉. 赤外法による材料分析. 講談社, 1986.

[35] T. Fujiyama, K. Tokumaru, and T. Shimanouchi. *Spectrochimica Acta*, Vol. 20, p. 415, 1964.

[36] T. Yoshihara, H. Tadokoro, and S. Murahashi. *J. Chem. Phys.*, Vol. 41, p. 2902, 1964.

[37] I. Rey, J. C. Lasségues, J. Grondin, and L. Servant. *Electrochimica Acta*, Vol. 43, p. 1505, 1998.

[38] I. Rey, P. Johansson, J. Lindgren, J. C. Lasségues, J. Grondin, and L. Servant. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 102, p. 3249, 1998.

[39] M. Goldstein and G. P. Johari. *J. Chem. Phys.*, Vol. 53, p. 2372, 1970.

[40] N. G. McCrum, B. E. Read, and G. Williams. *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*. Dover, 1967.

[41] F. Kremer and A. Schönhals. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer, 2003.

[42] 花井哲也. 不均質構造と誘電率. 吉岡書店, 2000.

[43] T. Mitani. *JEMEA Bulletin*, Vol. 3, p. 7, 2017.

[44] S. Das and A. J. Bhattacharyya. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 115, p. 2148, 2011.

[45] D. Fragiadakis, S. Dou, R. H. Colby, and J. Runt. *J. Chem. Phys.*, Vol. 130, , 2009.

[46] M. Wübbenhorst and J. van Turnhout. *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 305, p. 40, 2002.

[47] G. Williams and D. C. Watts. *Trans Faraday Soc.*, Vol. 66, p. 80, 1970.

[48] G. Williams, D. C. Watts, S. B. Dev, and A. M. North. *Trans Faraday Soc.*, Vol. 67, p. 1323, 1970.

[49] Y. Kawasaki, H. Watanabe, and T. Uneyama. *J. Soc. Rheol. Japan*, Vol. 39, p. 127, 2011.

[50] X. Jin, S. Zang, and J. Runt. *Polymer*, Vol. 43, p. 6247, 2002.

[51] P. Walden. *Z. Phys. Chem.*, Vol. 55, p. 207, 1906.

[52] J. Motomatsu, H. Kodama, T. Furukawa, and Y. Tominaga. *Polym. Adv. Thechnol.*, Vol. 28, p. 362, 2016.

[53] H. Ohno. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. Wiley, 2005.

[54] J. Han, R. H. Gee, and R. H. Boyd. *Macromolecules*, Vol. 27, p. 7781, 1994.

[55] J. M. Stubbs, J. J. Potoff, and J. I. Siepmann. *J. Phys.Chem. B*, Vol. 108, p. 17596, 2004.

[56] C. D. Wick, J. M. Stubbs, N. Rai, and J. I. Siepmann. *J. Phys.Chem. B*, Vol. 109, p. 18974, 2005.

[57] J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, and D. A. Case. *J. Comput. Chem.*, Vol. 25, p. 1157, 2004.

[58] H. Wu and C. D. Wick. *Macromolecules*, Vol. 43, p. 3502, 2010.

[59] J. Han, R. H. Gee, and R. H. Boyd. *Macromolecules*, Vol. 27, p. 7781, 1994.

[60] J. des Cloizeaux and G. Jannink. *Polymers in Solution: Their Modelling and Structure*. Clarendon Press, 1990.

[61] C. M. Roland, K. L. Ngai, P. G. Santangelo, XH. Qiu, M. D. Ediger, and D. J. Plazek. *Macromolecules*, Vol. 34, p. 6159, 2001.

# 付録 A

# 分光測定のスペクトル

## A.1 赤外スペクトル

実験で調製した全ての PEO/LiTFSI/SN 電解質について，測定した波数域全域の赤外スペクトルを以下に示す．

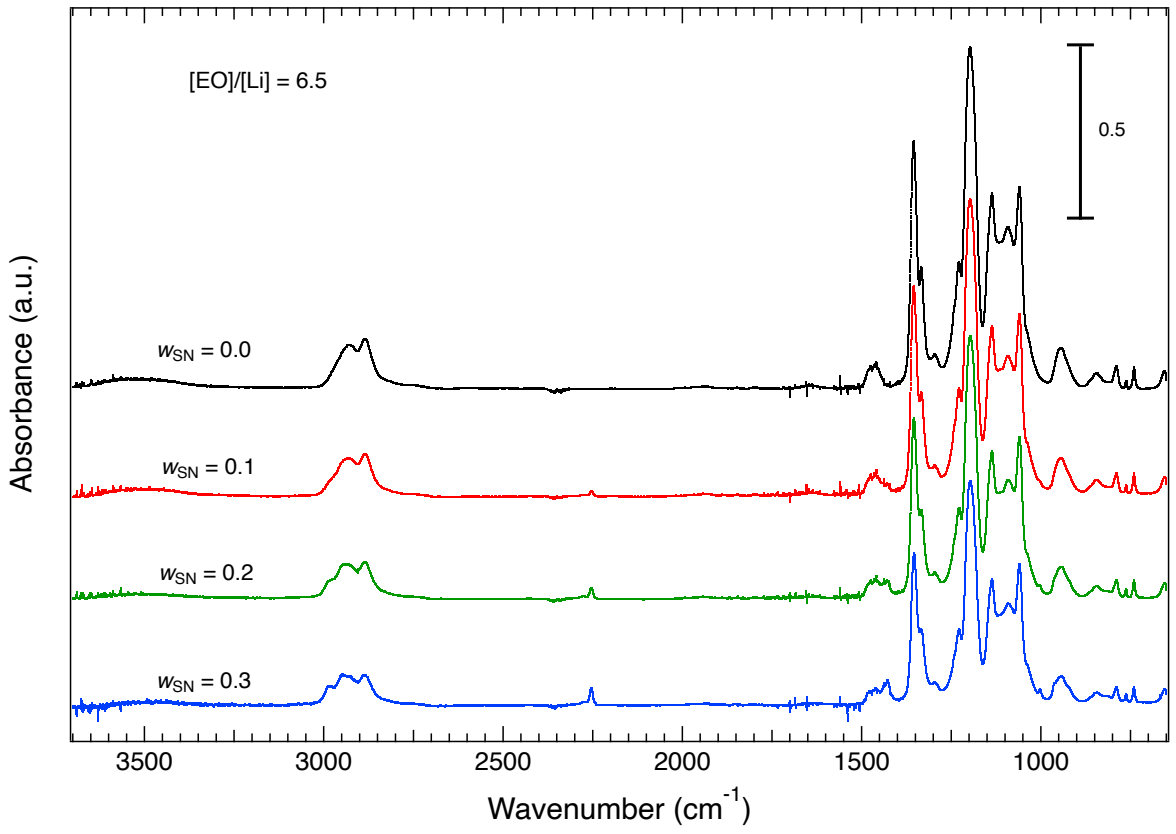



**図 A.1** [EO]/[Li] = 6.5 の PEO/LiTFSI/SN 電解質の測定した波数域全域 (680〜3700 cm$^{-1}$) の赤外スペクトル．

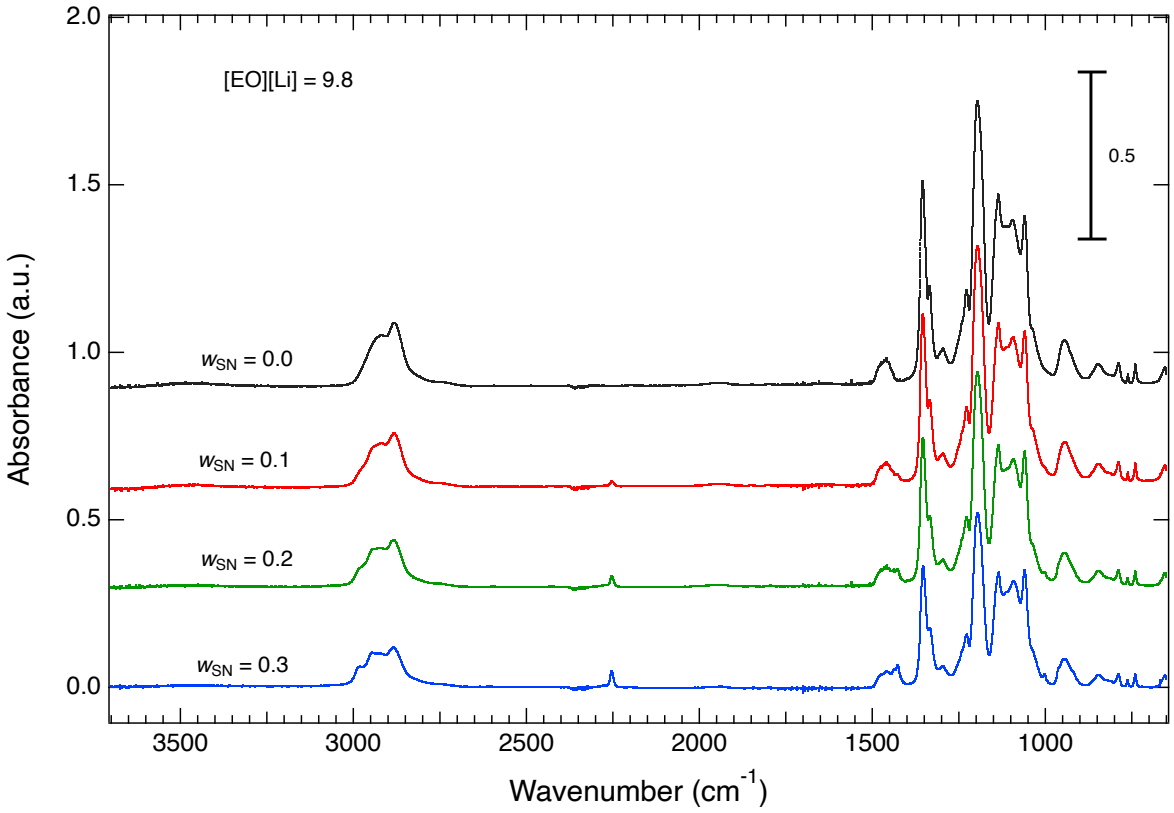



**図 A.2** [EO]/[Li] = 9.8 の PEO/LiTFSI/SN 電解質の測定した波数域全域 (680〜3700 cm$^{-1}$) の赤外スペクトル.

## A.2　ラマンスペクトル

実験で調製した全ての PEO/LiTFSI/SN 電解質について，測定した波数域全域のラマンスペクトルを以下に示す．

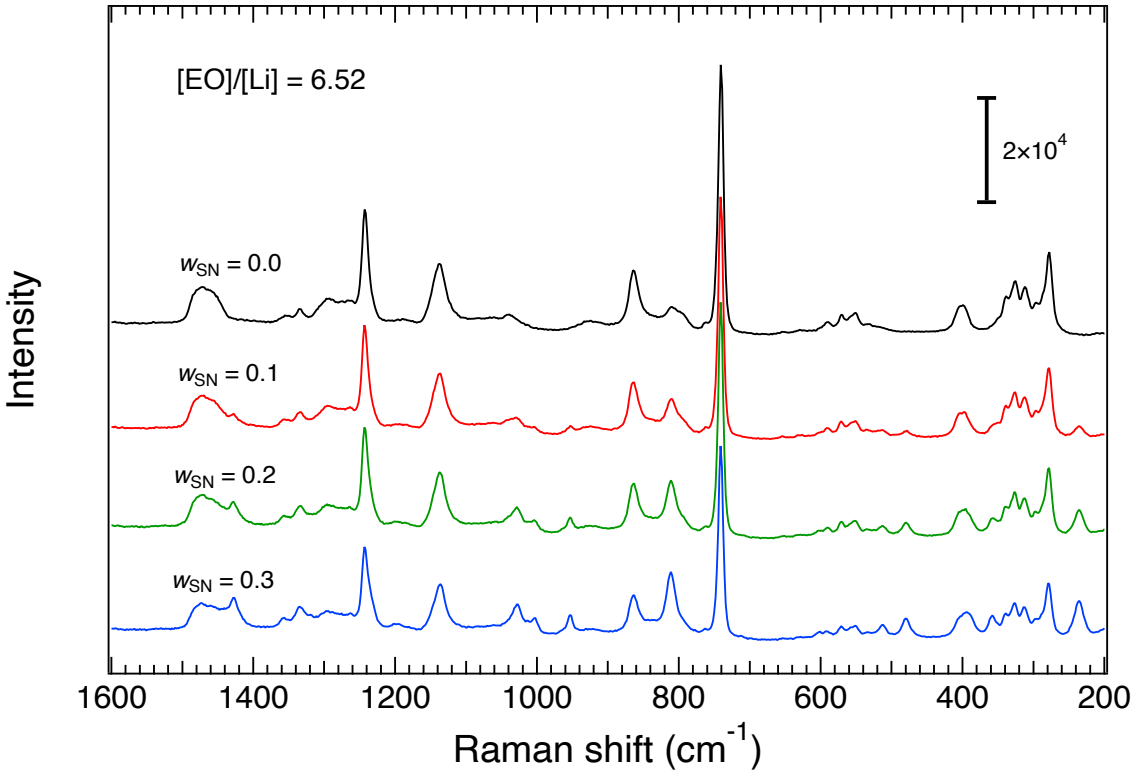



**図 A.3**　[EO]/[Li] = 6.5 の PEO/LiTFSI/SN 電解質の測定した波数域全域 (200〜1600 $\mathrm{cm}^{-1}$) のラマンスペクトル．

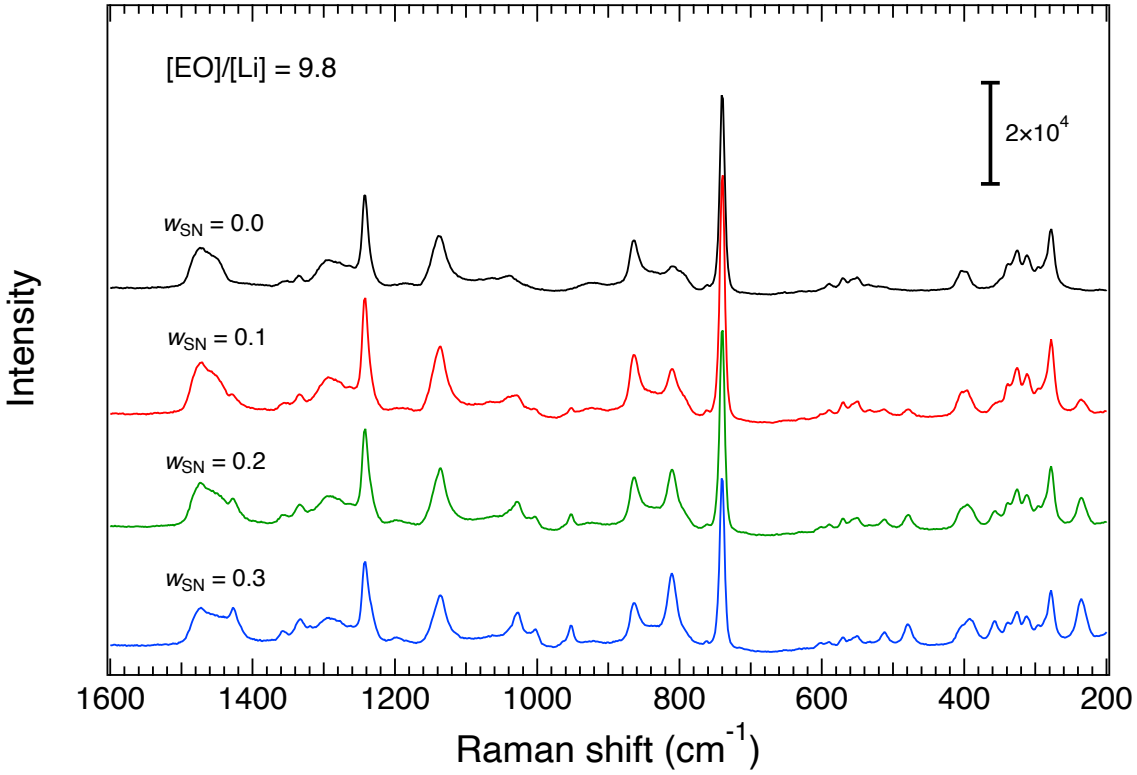



**図 A.4** [EO]/[Li] = 9.8 の PEO/LiTFSI/SN 電解質の測定した波数域全域 (200〜1600 $\mathrm{cm}^{-1}$) のラマンスペクトル.

# 付録 B

# 誘電緩和測定のスペクトル

4 章で示すことができなかった組成の PEO/LiTFSI/SN 電解質について，セグメント緩和が見られた温度領域と室温での誘電緩和スペクトルを以下に示す．右側を誘電率スペクトル ($\varepsilon'$)，左側を誘電損失スペクトル ($\varepsilon''$) として，それぞれの組成について示した．

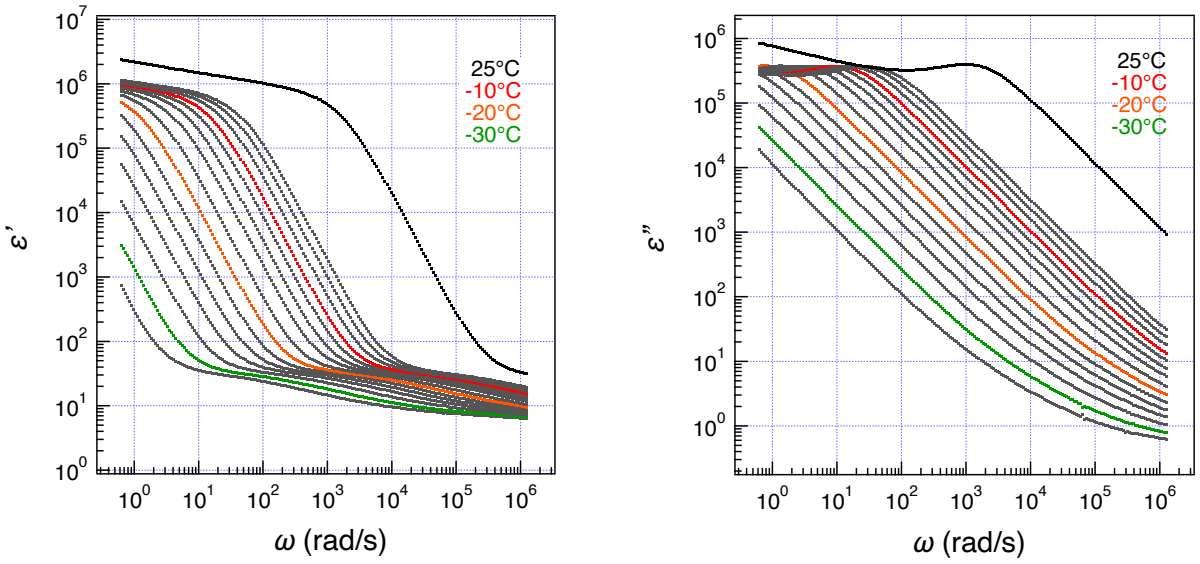



**図 B.1**　[EO]/[Li] = 9.8, $w_{SN}$ = 0.1 の −32 ℃〜−4 ℃ (2 ℃刻み) と，25 ℃での誘電スペクトル．

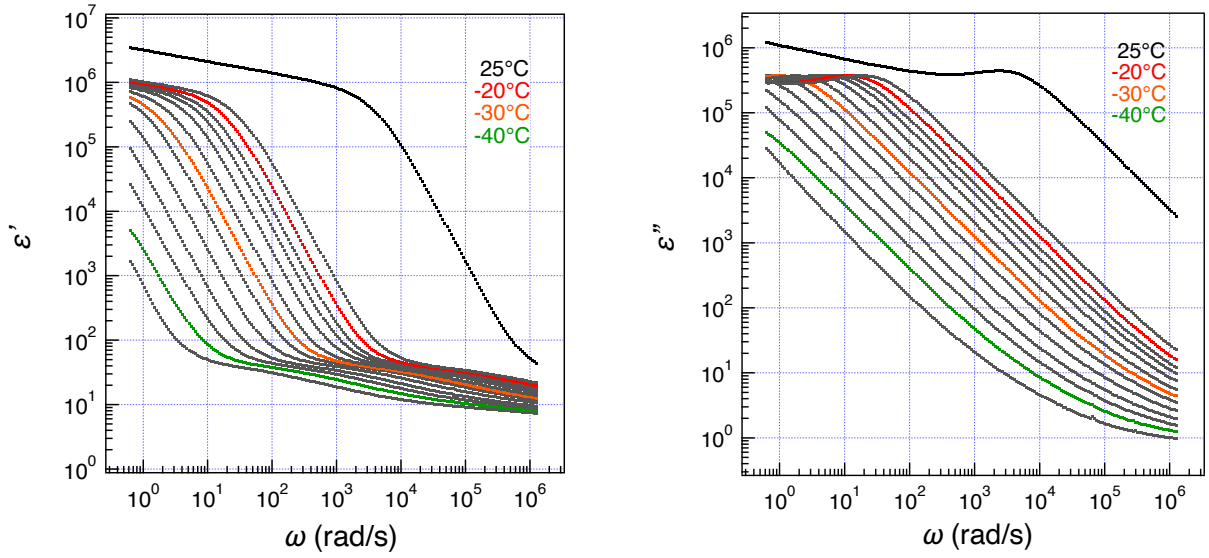



**図 B.2** [EO]/[Li] = 9.8, $w_{SN}$ = 0.2 の −42 ℃〜−18 ℃ (2 ℃刻み) と，25 ℃での誘電スペクトル.

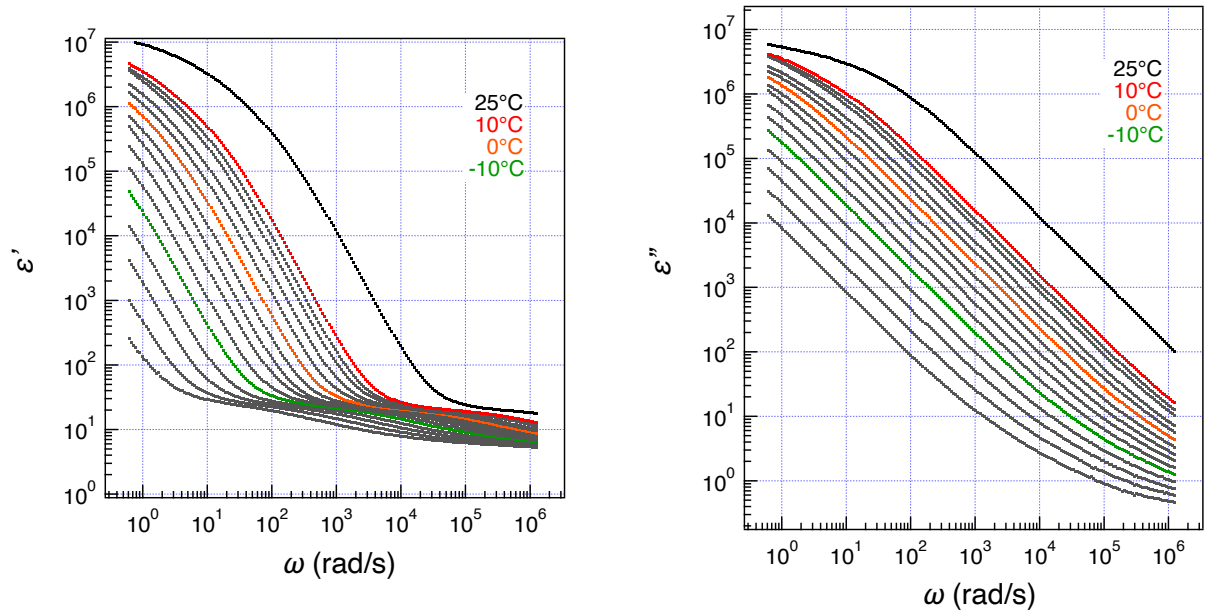



**図 B.3** [EO]/[Li] = 6.5, $w_{SN}$ = 0.0 の −18 ℃〜10 ℃ (2 ℃刻み) と，25 ℃での誘電スペクトル.

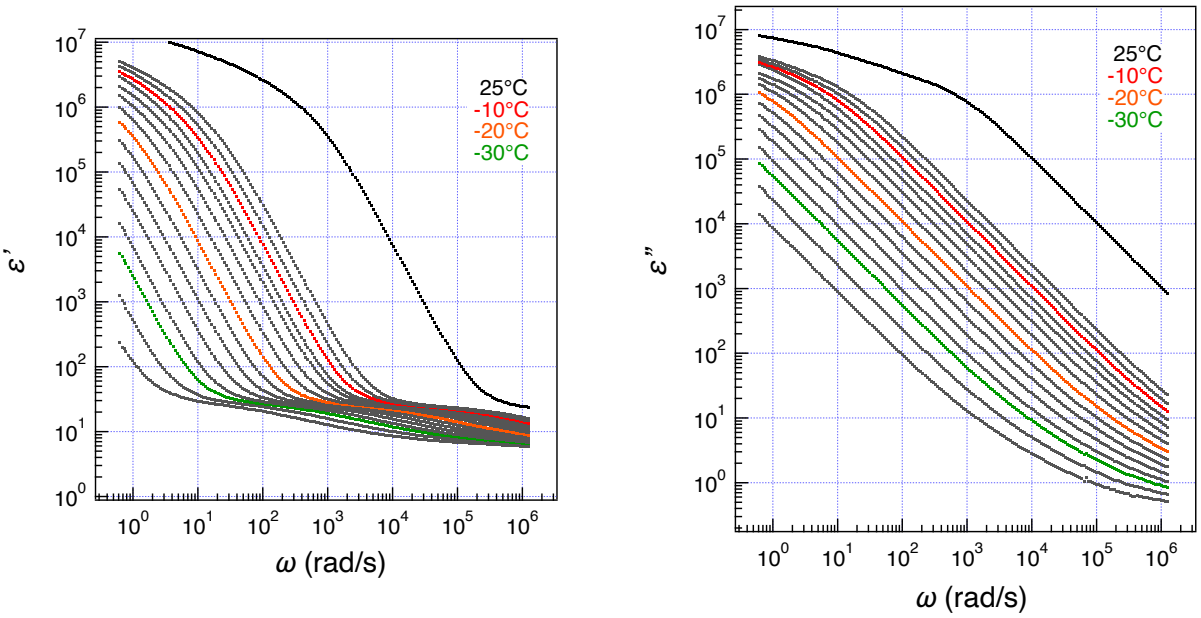



**図 B.4**　[EO]/[Li] = 6.5, $w_{SN}$ = 0.1 の −34 ℃〜−6 ℃ (2 ℃刻み) と，25 ℃での誘電スペクトル．

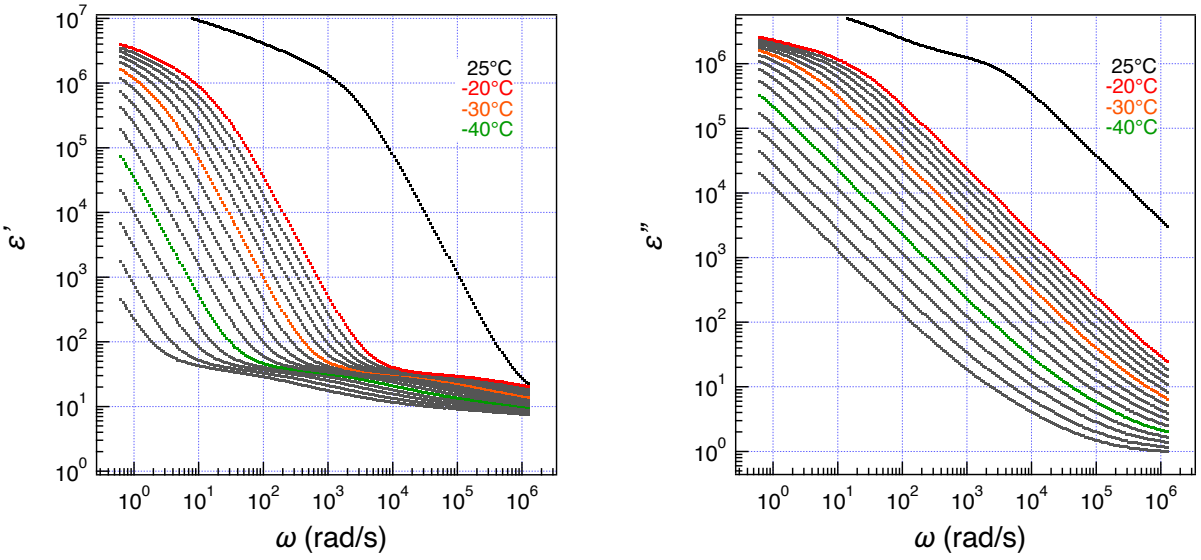



**図 B.5**　[EO]/[Li] = 6.5, $w_{SN}$ = 0.2 の −48 ℃〜−20 ℃ (2 ℃刻み) と，25 ℃での誘電スペクトル．

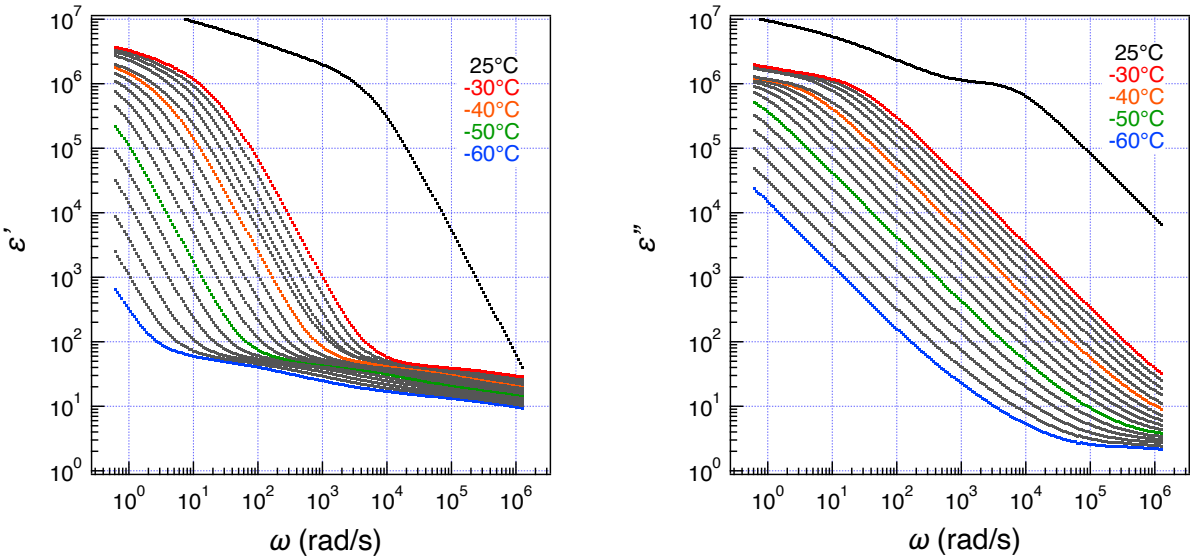



**図 B.6**　[EO]/[Li] = 6.5, $w_{SN}$ = 0.3 の −60 ℃〜−30 ℃ (2 ℃刻み) と，25 ℃での誘電スペクトル.

# 付録 C

# United Atom MD の LAMMPS インプットファイル

第 5 章の MD シミュレーションでのインプットファイルの例を以下に示す.

**平衡化時のインプットファイル**

ソフトウェア Wimmostar で出力した PEO や SN の粒子座標ファイル（mol2 ファイル）を自前のプログラムで LAMMPS の data ファイルに変換し，以下のようにエネルギー極小化と長時間の平衡化を行った.

```
log             log.equil
units           real
atom_style      full
boundary        p p p
box             tilt large
pair_style      lj/cut/coul/long 14 14
pair_modify     mix arithmetic
special_bonds   charmm
bond_style      harmonic
angle_style     harmonic
dihedral_style  fourier
read_data       datafilename
neighbor        2.0 bin
neigh_modify    delay 0
kspace_style    pppm 1e-5
kspace_modify   order 4
minimize        1e-4 1e-6 5000 1000000

reset_timestep  0
velocity        all create 1000.0 random
fix             1 all npt temp 1000.0 1000.0 100. tchain 3 iso 1.0 1.0 1000. pchain 3
fix             2 all momentum 50 linear 1 1 1
thermo_style    custom step time temp etotal density lx
thermo          100000
timestep        1.0
run             50000000 upto
write_data      equil_1000K.data
unfix           1

fix             1 all npt temp 750.0 750.0 100. tchain 3 iso 1.0 1.0 1000. pchain 3
```

```
run             100000000 upto
write_data      equil_750K.data
unfix           1
...
```

“datafilename”には計算対象の data ファイルが入る．また, 初速を与える velocity コマンドの “random” は linux の “echo $RANDOM”で出力した乱数が入る．1000 K, 50 ns の計算による高分子形態の平衡化を行った後に，目的の温度まで冷却して data ファイル “equil_○○ K.data”を生成する．

**ガラス転移温度評価時のインプットファイル**

平衡化後の data ファイルに対して，自前のプログラムでリチウムイオンの座標をランダムに出力し，既存の粒子全てから 2.5 Å 以上離れている座標を採用した．data ファイルの中に粒子 (リチウムイオン) を一つ追加して，以下のようにエネルギー極小化と 10 ns の平衡化を行った後，30 K/5 ns の降温によるシステムの比容積変化を評価した．

```
log             log.tglass
units           real
atom_style      full
boundary        p p p
box             tilt large
pair_style      lj/cut/coul/long 14 14
pair_modify     mix arithmetic
special_bonds   charmm
bond_style      harmonic
angle_style     harmonic
dihedral_style  fourier
read_data       datafilename
neighbor        2.0 bin
neigh_modify    delay 0
kspace_style    pppm 1e-5
kspace_modify   order 4
minimize        1e-4 1e-6 5000 100000

reset_timestep  0
velocity        all create 500.0 random
fix             1 all npt temp 500.0 500.0 100. tchain 3 iso 1.0 1.0 1000. pchain 3
fix             2 all momentum 50 linear 1 1 1
thermo_style    custom step density temp
thermo          1000
timestep        1.0
run             10000000 upto
unfix           1

reset_timestep  0
fix             1 all npt temp 450.0 450.0 100. tchain 3 iso 1.0 1.0 1000. pchain 3
run             5000000 upto
write_data      450.data
unfix           1

reset_timestep  0
fix             1 all npt temp 420.0 420.0 100. tchain 3 iso 1.0 1.0 1000. pchain 3
run             5000000 upto
unfix           1
```

```
reset_timestep  0
fix             1 all npt temp 390.0 390.0 100. tchain 3 iso 1.0 1.0 1000. pchain 3
run             5000000 upto
unfix           1
...

reset_timestep  0
fix             1 all npt temp 120.0 120.0 100. tchain 3 iso 1.0 1.0 1000. pchain 3
run             5000000 upto
unfix           1

reset_timestep  0
fix             1 all npt temp 90.0 90.0 100. tchain 3 iso 1.0 1.0 1000. pchain 3
run             5000000 upto
```

**シミュレーションのインプットファイル**

平衡化後の data ファイルに対して，自前のプログラムでリチウムイオンの座標をランダムに出力し，既存の粒子全てから 2.5 Å 以上離れている座標を採用した．data ファイルの中に粒子 (リチウムイオン) を一つ追加して，以下のようにエネルギー極小化と 10 ns の平衡化を行った後，シミュレーションを行った．

```
log             log.equil
units           real
atom_style      full
boundary        p p p
box             tilt large
pair_style      lj/cut/coul/long 14 14
pair_modify     mix arithmetic
special_bonds   charmm
bond_style      harmonic
angle_style     harmonic
dihedral_style  fourier
read_data       datafilename
neighbor        2.0 bin
neigh_modify    delay 0
kspace_style    pppm 1e-5
kspace_modify   order 4
minimize        1e-4 1e-6 5000 100000

reset_timestep  0
thermo_style    custom step time temp etotal density lx
thermo          100000
velocity        all create simtemperature.0 random
fix             1 all npt temp simtemperature.0 simtemperature.0 100. tchain 3 iso
    1.0 1.0 1000. pchain 3
fix             2 all momentum 50 linear 1 1 1
timestep        1.0
run             10000000
write_data      equil.data

reset_timestep  0
log             log.main
group           coord type 3 4 7
group           Lithium type 7
dump            1 coord custom 1000 Licoord.dump id type xs ys zs ix iy iz
dump_modify     1 sort id
```

```
dump            2 Lithium custom 1000 xyz_Li.dump xs ys zs ix iy iz
compute         rdf1 coord rdf 500 7 3 7 4 cutoff 10.0
fix             4 coord ave/time 1 10000000 200000000 c_rdf1[*] file Licoord.rdf mode
     vector
restart         50000000 restart.*
timestep        1.0
run             200000000 upto
write_data      final.data
```

“simtemperature”にはシミュレーションを行う温度が入る．dump については，“Licoord.dump”では Ether Index や Segment MSD，ユニット間距離の計算のためにエーテル酸素やシアノ基の窒素等の座標を出力し，“xyz_Li.dump”では Li-ionMSD の計算のためにリチウムイオンの座標を出力している．

**セグメント緩和評価時のインプットファイル**

```
log             log.equil
units           real
atom_style      full
boundary        p p p
box             tilt large
pair_style      lj/cut/coul/long 14 14
pair_modify     mix arithmetic
special_bonds   charmm
bond_style      harmonic
angle_style     harmonic
dihedral_style  fourier
read_data       datafilename
neighbor        2.0 bin
neigh_modify    delay 0
kspace_style    pppm 1e-5
kspace_modify   order 4
thermo_style    custom step time temp etotal density lx
thermo          100000
velocity        all create simtemperature.0 random
fix             1 all npt temp simtemperature.0 simtemperature.0 100. tchain 3 iso
    1.0 1.0 1000. pchain 3
fix             2 all momentum 50 linear 1 1 1
timestep        1.0
run             10000000 upto

reset_timestep  0
log             log.main
group           peo type 1 3
dump            1 peo custom 40 peo_chain.dump id type xs ys zs ix iy iz
dump_modify     1 sort id
restart         50000000 restart.*
timestep        1.0
run             20000000 upto
write_data      final.data
```

“peo_chain.dump”に出力しているのはシミュレーション中の炭化水素基とエーテル酸素の座標であり，出力間隔は緩和時間を予測して適切な値に設定した．

# 謝辞

修士論文を提出するにあたり，お世話になった方々にお礼申し上げます．

指導教員の増渕教授には，ラボノートの取り方や見やすい発表資料の作り方などの基本的なことから，高分子物性についての専門的な知識まで，幅広くご指導いただきました．また，研究室の方針である，「学生が興味を持ったことについて自由に研究を進められる環境」は非常に素晴らしく，配属時から卒業まで多くの刺激を味わいながら，研究を楽しむことができました．深く感謝申し上げます．畝山准教授には，測定環境の整備において工具のご提供やご助言等をいただき，３年間で非常に多くの実験に取り組むことができました．また，シミュレーションでは高分子の緩和現象や鎖間ホッピングなどを追うためにかなりの計算コストを要しましたが，本研究のために計算機のリソースを快く分けて下さり，お陰様でイオン伝導について深く研究することができました．誠にありがとうございました．土肥助教は，固体高分子電解質という大変面白い研究対象を私にご紹介下さり，私が地に足をつけて研究を進められるようにサポートしてくださいました．実験やシミュレーションの結果が多く，解釈について迷いが出た時には，朝から晩までいかなる時でも私の話に付き合ってくださいました．深く感謝いたします．石田研究員には，元々専門とされていた分野が私の研究内容とは若干異なっていたにも関わらず，進捗報告や学会の要旨，予稿などに多くの貴重なご意見をいただきました．誠にありがとうございました．本修士論文の副査をご担当いただいた横井講師には，分野の異なる私の研究内容や修論発表のスライドについて，客観的かつ本質的なご意見を多くいただきました．大変ありがとうございました．

私の研究や就活等が軌道に乗らなかった時には同期の皆さんが心の拠り所になってくれました．また，先輩や後輩の皆さんとは互いの研究について議論して，多くの知識を身につけることができました．誠にありがとうございました．

最後になりましたが，ここまで私のことを支え続けてくれた家族に心より感謝します．ありがとうございました．