

論 文

テトラエチレンオキシド-オルガノシロキ酸共重合体/
過塩素酸リチウム複合体の線形・非線形導電スペクトル

田 實 佳 郎*

(1996年12月13日受理)

Linear and Nonlinear Conductivity Spectra of Tetraethylene
Oxide-Organosiloxane Copolymer/LiClO₄ Complex

Yoshiro TAJITSU*

(Received December 13, 1996)

The frequency dependence of linear to third-order nonlinear complex conductivities at different temperatures in tetraethylene oxide-organosiloxane copolymers was measured. A characteristic conduction relaxation phenomenon was observed in the spectra, which suggested the existence of different ion conduction mechanisms between the high and low-frequency regions. We also found that the ratio of linear to nonlinear conductivities was closely related to the elementary process of ionic transport. Furthermore, the ratio obtained from nonlinear measurements allowed an estimate of the important parameters which characterized ionic transport in ion-conducting polymers, such as the hopping distance of ion or the size of a connected cluster of the site capable of the ion hopping, without the need for any additional assumptions.

1. まえがき

最近、イオン導電性高分子の研究は急速に発展し、その研究成果は、基礎応用を問わず多くの注目を集めている¹⁾。その中で、誘電スペクトロスコーピーの手法を駆使した研究は、イオン易動に関する有益な情報を与えてきた¹⁾。しかしながら、その測定のおおくは印加電界に電流が比例する領域すなわち線形領域に限られていた。われわれは、従来の線形領域の導電スペクトルの研究を、非線形領域にまで拡張した。そして、非線形導電スペクトルの手法が導電機構解明に大変有効であることを示した²⁾。一方、イオン導電性高分子のイオン電導機構の研究のためのモデル物質は、本来のイオン導電性を把握するために、導電性が高いこと、吸水性が低いこと、高次構造が単純(例えば完全な非晶性)であることがあげられる。これらの諸要件を我々が合成した新規なシロキ酸系の共重合体とLiClO₄との複合体³⁾は良く満たす。本論文では、イオン電導機構について詳細な情報を得るために、このシロキ酸系共重合体の複合体を用

いて、非線形導電スペクトルの実験を行った。その結果を報告する。

2. 実 験

実験に用いた試料は既報の方法³⁾で合成した tetraethylene oxide-organosiloxane copolymer (TEOS) をベースに LiClO₄ を加えた複合体 ([Li⁺]/[O]=0.02) である。図1に TEOS の構造式を示す。合成した TEOS は散漫な X-ray 散乱しか示さず、非晶性の高分子であることを確認した。また、図2にレオログラフ((株)東洋精機製)を用いて測定した TEOS の複素弾性率 $C^* = C' + jC''$ (測定周波数 10 Hz) の測定結果を示す。約 70°C に大きな緩和が存在する。これは、ガラス転移の存在を示唆する。測定には、既にわれわれが報告した複素線形及び非線形導電率 $\sigma_n^* = \sigma_n' + j\sigma_n''$ ($n=1, 3, 5, \dots$) が周波数域 10 mHz~1 MHz で測定可能なシステム²⁾を使用した。電極としては Li 電極を使用し、測定は Ar 雰囲気中で行った。

3. 実験結果

図3に得られた複素線形導電スペクトル $\sigma_1^* = \sigma_1' + j\sigma_1''$ の代表例を示す。 σ_1' と σ_1'' とともに低周波数域では一定値を示し、周波数が増大するに従い増大する。また、温度の減少とともにスペクトルは低周波数側にシフトしていき、約

キーワード：非線形導電性、スペクトル、シロキ酸共重合体、イオン電導性

* 山形大学工学部物質工学科 (992 山形県米沢市城南 4-3-16)

Department of Materials Science and Engineering,
Faculty of Engineering, Yamagata University, 4-3-6,
Jonan, Yonezawa, Yamagata 992, Japan

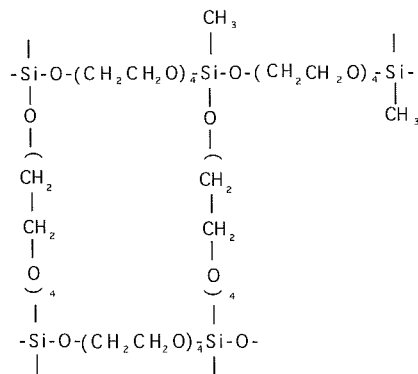


図1 TEOS構造式
Fig. 1 Structural formula of tetraethylene oxide-organo-siloxane copolymers (TEOS).

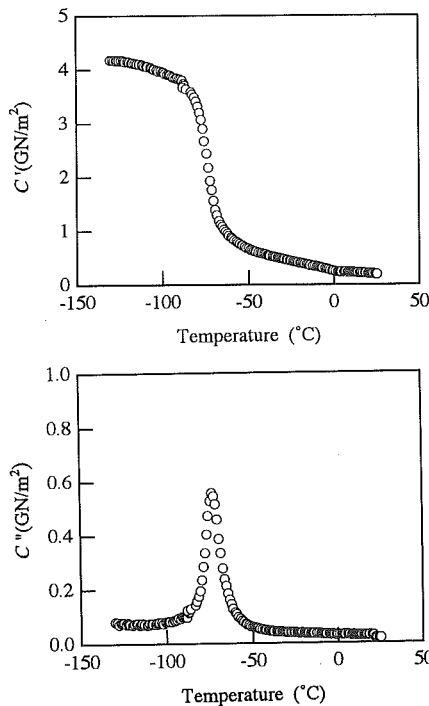


図2 TEOS弾性率 $C_1^* = C_1' + jC_1''$
Fig. 2 Temperature dependence of elastic constant $C_1^* = C_1' + jC_1''$ at frequency 10 Hz for TEOS.

70°C前後のガラス転移点付近で σ_1^* の大きさが急激に小さくなっている。3次の非線形複素導電スペクトル $\sigma_3^* = \sigma_3' + j\sigma_3''$ はこれに対してより複雑な形状を示した。図4に σ_3^* の測定例を示す。 σ_3^* は σ_3' が負のピーク、 σ_3'' が正及び負のピークを含む特徴的なスペクトルを示す。やはり、温度の減少とともに、 σ_3^* も急激に減少し低周波側にシフトしている。われわれは観測した複雑な線形及び非線形の緩和スペクトルを統一的に再現する導電緩和関数 $\sigma_{nrelax}^{(2)}$ を見いだすことを試みた。その結果、次式を得た。

$$\sigma_{nrelax} = \Delta\sigma_n \frac{j\omega\tau_n}{(1 + (j\omega\tau_n)^{\beta_n})^{\alpha_n}} \quad (n=1, 3, \dots) \quad (1)$$

ここで、緩和強度 $\Delta\sigma_n$ 、緩和時間 τ_n 、緩和時間の分布を表す指数 α_n, β_n である。図5、図6に(1)式を用いて、それぞれ

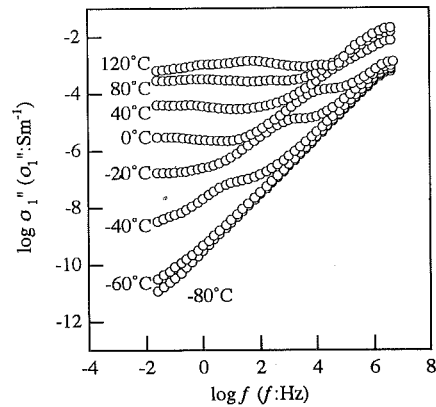
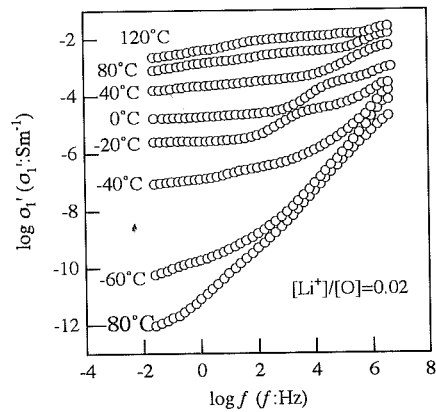


図3 線形複素導電率 $\sigma_1^* = \sigma_1' + j\sigma_1''$
Fig. 3 Frequency spectra of the real and imaginary components of the linear conductivity for TEOS.

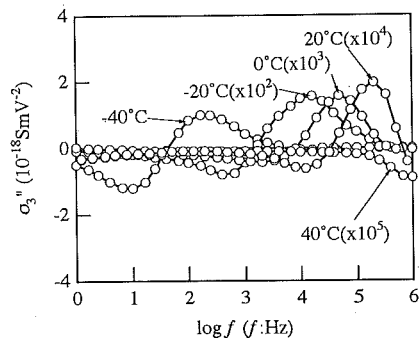
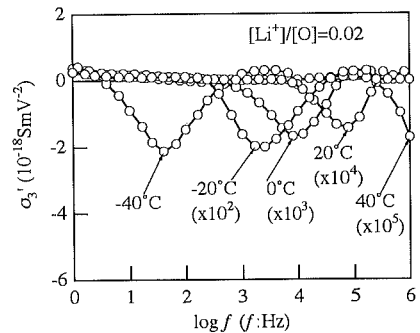


図4 3次の非線形複素導電率 $\sigma_3^* = \sigma_3' + j\sigma_3''$
Fig. 4 Frequency spectra of the third-order nonlinear conductivity for TEOS.

れ線形及び非線形導電スペクトルの曲線あてはめをした結果を示す。図中の○は実験data、実線は計算結果を示す。

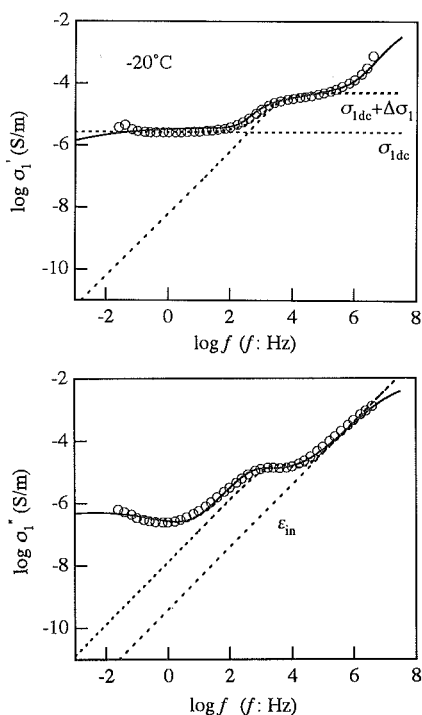


図 5 線形導電スペクトルと曲線あてはめの結果
 Fig. 5 Comparison of observed (circles) and fitted (solid lines) frequency spectra of the linear conductivity for TEOS.

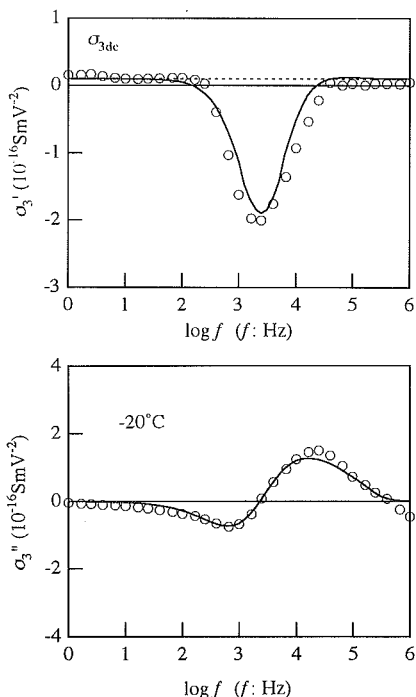


図 6 3 次の非線形導電スペクトルと曲線あてはめの結果
 Fig. 6 Comparison of observed (circles) and fitted (solid lines) frequency spectra of the third-order nonlinear conductivity for TEOS.

実際、図 5 に示したように σ_1^* は、線形の直流導電率 σ_{1dc} 及び誘電率 ϵ_{in} を考慮した

$$\sigma_1^* = \sigma_{1dc} + \sigma_{nrelax} + j\omega\epsilon_{in} \quad (2)$$

を用いると良く再現できる。また、3 次の非線形導電スペクトルにおいても、図 6 に示すように、 σ_3^* の正負のピークを含めて良く再現できることがわかる。以上のように(1)式は線形及び非線形の複雑な導電スペクトルを忠実に再現していることがわかる。すなわち導電緩和は、周波数の減少とともに、 $\sigma_{1dc} + \Delta\sigma_1$ から σ_{1dc} への導電率の減少を引き起こす。(1)式は基本的に線形の誘電緩和関数と同じである。これに対応する誘電緩和強度 $\Delta\epsilon_1 = \tau_1\Delta\sigma_1/\epsilon_0$ (ϵ_0 : 真空の誘電率) は 100 を大きく超える。このことはイオン易動が大きな誘電分極を伴っていることを示している。

4. 考 察

前章で示した導電緩和現象の存在は、2 種類の導電機構がイオン導電性高分子の中で存在すること²⁾を示唆し、以下のモデルを推測させる。導電率が $\sigma_{1dc} + \Delta\sigma_1$ の値を示すような高周波の導電性には、イオンが有効な site 間を hopping するというかなり自由な運動が寄与していると思われる。この運動はある領域、domain 内で起きると考えられる。低周波域では、イオンはこれらの domain の端に到達し分極を形成し、そして近接 domain 間の hopping が律則となり、低導電率 (σ_{1dc}) を生ずる。(2)式の $n \geq 3$ 以上の非線形導電スペクトルの場合も非線形誘電緩和現象²⁾の存在を示しており、導電現象と大きな誘電緩和現象が同時に起きていることを強く示唆している。

イオン易動が様々な hopping タイプを示す場合について得られる電流 I は、厳密に計算されている^{1,2,4)}。特に最近ではイオン導電性高分子の電導機構については dynamic percolation theory が分子鎖のセグメント運動を基にした dynamics を反映したモデルとして注目を集めており¹⁾、ポリエチレンオキシド系高分子については非線形性を含めて解析が成功している²⁾。ただその扱いは煩雑を極める上に、解析には詳細な構造の情報が必要である。またここで取り上げた新規な導電性高分子³⁾のような構造研究が進展中の場合には難しい¹⁾。通常、構造面の情報が少ない場合、hopping 理論⁴⁾を用いる。これは、hopping 理論が、キャリアーが site 間を hopping で移動するという形で展開されるために、構造の情報をすべて site や bond で置き換え得るという利点による。ここでは通常の例に倣い hopping 理論を用いるが、より一般的に解析するために、イオンの hopping が近接 site 間のみならず許されるという単純なモデルではなく、エネルギー的に低い位置へも hopping が許されるより一般的な hopping モデル、variable range hopping model (VRHM)⁴⁾を取り上げる。

$$I = 2eNaP_0 \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right) \sinh\left(\frac{eaE}{2kT}\right) \quad (3)$$

ここで平均 hopping 距離 a , 印加電界 E , 絶対温度 T , 極限的な hopping 確率 P_0 , 素電荷 e , キャリアーの数密度 N , Boltzmann 定数 k , site 間の活性化エネルギー ΔU である。 I を形式的に E で展開すると,

$$I = \sigma_1 E + \sigma_3 E^3 + \dots \quad (4)$$

$$\sigma_1 = \frac{1}{kT} e^2 a^2 P_0 N \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right) \quad (5)$$

$$\sigma_3 = \frac{1}{24k^3 T^3} e^4 a^4 P_0 N \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right) \quad (6)$$

を得る。ここで、図3に示したような線形複素導電スペクトルから(5)式を用いて a の評価を試みても、未知の定数が多くて何らかの仮定を導入しなければ、不可能である。ところで、 σ_1 と σ_3 の比は

$$\frac{\sigma_3}{\sigma_1} = \frac{e^2 a^2}{24k^2 T^2} \quad (7)$$

となる²⁾。(7)式を用い、 σ_1 と σ_3 の値が実験的に評価ができれば、何らかの仮定を導入せずに、一義的に実験値のみで、 a の値を求めることが可能になる。ここでは、実験より得た高周波側及び低周波側の極限値の σ_1 と σ_3 を用いて、 a の評価を行い、 $a=4$ nm と $a=80$ nm を得た。前者の値は隣接した hopping site 間の距離に関係し、後者はイオンが自由に移動できる domain の平均サイズに対応していると考えられる。一方、イオン導電性高分子、TEOS は、先に述べたように散漫な X-ray 散乱を示すことから完全な非晶性高分子であるといえる。しかしながら、非線形導電率の測定結果から、イオン電導の過程に大きな役割を果たしているミクロな不均質構造がこの高分子に存在していることが指摘される。

5. 結 論

線形だけでなく非線形複素導電率の測定が可能な新しい実験システムを確立した。このシステムを使い TEOS の線形及び3次の非線形複素導電率の周波数依存性を測定した。観測した線形及び非線形導電スペクトルは、緩和現象を伴い複雑な周波数依存性を示す。これらのスペクトルを統一的に再現できる新しい経験式を見いだした。従来、イオン易動に関するモデルの基本的な定数、例えば hopping 距離などを求める場合、実験値以外に何らかの仮定が必要であった。これに対して、今回、われわれは、測定した非線形導電率の値を使うことで、イオン易動に関わる基本的な hopping 距離を評価できた。

様々なイオン導電性高分子を提供頂いた早稲田大学の上野幸彦博士に深く感謝致します。有益なご助言を頂いた理化学研究所伊達宗宏前任研究員、山形大学大東弘二教授に感謝致します。また、実験上のお手伝いを頂いた早稲田大学大学院生鈴木賢剛氏にお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) J.R. MacCallum and C.A. Vincent, ed.: *Polymer Electrolyte Reviews-2*, Elsevier Appl. Sci., London and New York (1989)
- 2) Y. Tajitsu: *J. Mater. Sci.*, **31** (1996) 2081
- 3) Y. Ueno, Y. Tajitsu and T. Furukawa: *Polymer*, **33** (1992) 665
- 4) N.F. Mott and E.A. Davis: *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd ed., Clarendon, London (1979)