

学 位 論 文 題 名

濃厚電解質溶液のガラス化と動的性質

学位論文内容の要旨

近年固体状態で高い導電性を示すイオン伝導性固体電解質の研究において、異方性を持たず、取扱い易い非晶質電解質が注目されており、より優れた特性を持つ物質の探求が問題となっている。これらの系の電気伝導の担体はイオンであるため、イオン周辺の分子の運動状態及びイオンと周辺分子との相互作用が、導電性に大きく影響する。一般に温度が高いほど伝導度は大きくなるが、特に高分子固体電解質では、分子運動が活発になるガラス転移温度以上の温度で高イオン伝導性を示す。

一方、電解質溶液は固体電解質に比べて高い伝導性を示し、広く利用されている。溶液は微視的には均一な混合物ではなく、溶媒分子のある特定の部分とイオンとの溶媒和相互作用によって局所的な構造を有している。本論文では非水溶媒の電解質溶液である、硝酸リチウム (LiNO_3) - 1,3-ジアミノプロパン (DAP) 溶液を研究対象とした。1,3-DAP は分子の両端にアミノ基を持つ二座配位子で極性が大きく、イオン性の物質を容易に溶かすことができる。また、 Li^+ イオンは極性の大きな溶媒に強く溶媒和されることが知られている。本系では、室温で塩の濃度が 40 モル%という高濃度の電解質溶液となる。その濃厚電解質溶液の粘性は大きく、1,3-DAP 分子の両端で Li^+ イオンに配位した構造のネットワーク形成を示唆している。このような溶媒分子と溶質による自己集合性のネットワークを形成する溶液は今までに例がなく、これを急冷することによって容易に形成される電解質濃度の大きいガラスの性質は非常に興味深い。

本論文では、まず示差走査熱量計 (DSC) を用いた熱分析によって、各組成でのガラス転移温度と、ガラス転移にともなう比熱の変化を測定した。硝酸リチウム 15 モル%以上の高濃度溶液でガラス転移が確認された。ガラス転移温度は硝酸リチウム 30 モル%までは塩濃度の増加とともに徐々に大きくなり、それ以上ではほぼ一定の値が得られた。比熱変化の値が小さいことから、液体状態でネットワーク構造 (中距離構造) が安定であることがわかった。比熱変化の値は硝酸リチウム 30 モル%付近に極大値を持ち、ネットワーク形成による運動の遅化を示した。ガラス転移温度と結晶化温度の差は硝酸リチウム 25 及び 40 モル%付近で大きく、比較的安定なガラスとなることがわかった。

磁場勾配下の NMR スピンエコー法によって液体状態での Li^+ イオンの拡散係数を測定した。硝酸リチウム濃度の増加とともに Li^+ イオンの拡散係数は小さくなった。硝酸リチウム濃度の大きい溶液では拡散係数の温度依存性はアレニウス則で表されるが、低濃度溶液ではアレニウス則からのずれが見られた。溶媒分子の拡散係数や電気伝導度の値と比較することによって Li^+ イオンがネットワークの構成要素に含まれていることがわかった。また Li^+ イオンが電気伝導の主な担体であり、ネットワークの隙間部分にあると考えられる硝酸イオンの易動度は小さいことがわかった。

NMR によって ^7Li 縦磁化の緩和挙動を測定した。縦磁化の緩和挙動は指数関数で表され、緩和速度 (緩和時間の逆数) が定義された。硝酸リチウム 10 モル%以下の低濃度溶液では緩和速度の温度依存性はアレニウス則で表されるが、15 モル%以上の溶液では緩和速度の温度依存性に極大値が見られた。極大値は濃度が大きいほど高温側で見られた。硝酸リチウム 25 及び 40 モル%溶液について 3 種類の周波数で測定を行い、結果を比較した。測定周波数によって、緩和速度に極大値の見られる温度は異なっていた。これより求めた系の運動の相関時間の概算値は、温度の低下とともに大きくなることがわかった。さらに、本系と類似の系から溶媒和イオンの構造を推測し、運動を回転運動モデルで表して、 Li^+ イオン位置での電場勾配値と回転運動の相関時間を導出した。電場勾配値は硝酸リチウム 30 モル%付近から濃度依存性が大きくなり、硝酸イオンの直接配位が示唆された。相関時間は低温側と高温側でそれぞれ異なったパラメーターを持つアレニウス式で表された。活性化エネルギーの濃度依存性は低温側ではほぼ一定、高温側では硝酸リチウム 30 モル%まで塩濃度とともに増加したが、それ以上ではほぼ一定となった。

硝酸リチウム 40 モル%溶液について、ガラス状態から液体状態にいたるまでの広い温度範囲で、広い周波数における交流伝導度を測定した。ガラス及び過冷却液体状態では電気伝導度値は極めて小さく、また周波数依存性を示すことから、イオンの運動が強く束縛されていることがわかった。交流伝導度の周波数依存性をべき乗則で表し、イオン伝導の相関時間を導出した。ガラス転移温度以上の温度での直流伝導度とイオン伝導の相関時間は共通の係数を持つ非アレニウス型の VTF 式で表せることを示した。ガラス転移温度以下ではともに VTF 式からはずれ、アレニウス則で表されることがわかった。

硝酸リチウム 25 及び 40 モル%溶液及び純粋溶媒について、液体状態での中性子準弾性散乱のスペクトル幅から溶媒分子の拡散係数を求めた。純粋溶媒の拡散係数が得られ、濃厚溶液中の拡散係数はこの方法では測定できない程度に小さいことがわかった。また、中性子弾性散乱強度をガラス状態を含んだ広い温度領域で測定し、溶媒分子の平均自乗変位の大きさを見積った。低温のガラス状態では結晶固体と同様な振動運動的な挙動が見られたが、ガラス転移温度よりもやや下の温度から、運動の空間的スケールが増大し、液体的な性質が現れることがわかった。

動的性質の活性化エネルギーは硝酸リチウム 30 モル%以下では塩濃度とともに増加するが、それ以上では一定または、減少傾向にある。これはネットワーク構造が硝酸リチウム 30 モル%程度で変化するためと考えられる。このネットワークは、溶媒分子の配位によって配位数 4 の Li^+ イオンを全て橋架けしてつなぐことのできる硝酸リチウムと 1,3-DAP の比率が 1:2 の組成、つまり硝酸リチウム 33 モル%付近で完成すると考えられる。

ガラス転移は液体が冷却して分子運動が緩慢になり、ついに凍結状態になるためにおこることが知られている。本論文では、二種類の実験の結果から分子運動を定量的に表わす相関時間を導出した。これらを比較すると、NMR 緩和実験によって得られた溶媒和イオンの回転相関時間は、イオン伝導の相関時間を VTF 式で近似した外挿値に非常に近いことがわかった。このことから、本系はイオンの運動が周囲の分子に強く影響されるカップリング系であり、電気伝導の担体であるイオンがガラスネットワーク中に含まれていることがわかる。

最後に、これらを総合して、本系では Li^+ イオンと 1,3-DAP 分子によるネットワークが形成されるために容易にガラス化すること、イオンが周囲の分子に強く束縛されたカップリング系のガラスであるため、ガラス転移温度付近では電気伝導度が小さいことを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 村 義 男

副 査 教 授 井 川 駿 一

副 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 日 夏 幸 雄

学 位 論 文 題 名

濃厚電解質溶液のガラス化と動的性質

容易にガラスを形成する液体には、ケイ酸塩系あるいは高分子化合物のような共有結合性のネットワーク構造をとるものが多いこと知られている。一方、比較的低分子の有機化合物系、あるいは熔融塩系のいくつかはガラス化することが、注目されている。本研究では、イオン性化合物と有機溶媒との2成分系である硝酸リチウム-1,3-ジアミノプロパン (LiNO_3 -1,3-DAP)系が、容易にガラス化することを見出し、液体、過冷却液体、ガラスのそれぞれの状態における、イオンと溶媒分子の動的性質を調べている。溶媒和したイオンを含むガラス形成系は、水溶液系を除きほとんど研究されていない。このような新しいタイプのガラス形成液体系の性質を明かにした点で、本論文は新規な内容を含んでいる。

論文は8章から成っている。第1章では、ガラス形成液体系の一般的な性質とイオン伝導性ガラスの特質について述べ、本研究の意義と目的を明かにしている。第2章では、熱分析(DSC)法により、上記の系が塩濃度15から40モル%までの濃度範囲でガラス化することを示し、またガラス転移点での比熱の変化量を測定している。第3章では、この系の液体状態について、リチウムイオンの拡散係数をNMRのスピンエコー法を用いて測定した結果について報告している。拡散係数は塩濃度とともに急激に減少した。リチウムイオンの易動度から計算した電気伝導度が、実測値とよく一致することから、この系では電気伝導が主としてリチウムイオンによることを示している。

第4章では、液体および過冷却液体状態でのリチウムイオン(^7Li)のNMRの縦緩和速度を、組成と温度の関数として測定した結果が述べられている。測定された緩和緩和速度より四重極相互作用の寄与を分離し、イオンの周りの環境の揺動運動を溶媒和イオンの回転ブラウン運動としたときの、運動の相関時間と核の位置での電場勾配の組成依存性を算出した。電場勾配は、塩濃度30モル%付近から急激に濃度依存性が大きくなり、硝酸イオンの直接配位が示唆された。相関時間の温度依存性は高温側で非Arrhenius型のVogel-Tammann-Fulcher(VTF)式で表された。

第5章では、硝酸リチウム40モル%溶液について、ガラスから液体状態に至る広い温度範囲での交流伝導度の測定結果を報告している。ガラスおよび過冷却液体では伝導度の値は小さく、周波数依存性が大きい。交流伝導度の周波数依存性をべき乗則であらわし、イオン伝導の相関時間を見積り、この値がVTF式で表されることを示した。

第6章では、硝酸リチウム25、40モル%溶液、および純溶媒にたいする中性子準弾性散乱の測定の結果を報告している。液体状態でのスペクトルの線幅から、溶媒分子の拡散係数を求めた。塩濃度とともに拡散係数の値は急激に減少した。さらに中性子の弾性散乱強度から、溶媒分子の平均自乗変位の大きさを見積もった。低温のガラス状態では、結晶固体と同様の振動運動的挙動が観測されたが、ガラス転移温度よりやや下の温度から、平均自乗変位の値は大きく増加し、液体的な性質が表われることが見い出された。

第7章では、以上に挙げた、種々の実験から得られた結果を総合して議論している。すなわち、電気伝導度、拡散係数、NMR緩和の相関時間などの動的性質は、共通のパラメータをもつ非Arrhenius型のVTF式で表されること、および電気伝導度とNMRの相関時間の温度、組成依存性の類似性もつことから、リチウムイオンが溶媒分子と強く結合し、ネットワークを作っていることを結論している。このネットワークは LiNO_3 と1,3-DAPの化学量論組成が1:2(33モル%)で完成すると考えられる。最後に第8章では、これらの結果をまとめて、本 LiNO_3 -1,3-DAP系では、 Li^+ イオンが溶媒分子の両端で橋かけのネットワークを作り、イオンが強く束縛されたカップリング系ガラスが形成されることを示し、この新しいタイプのガラス形成系の特徴を明かにした。

以上のように、林 博和提出の学位論文は、新しいタイプのカップリング系ガラス形成液体のガラス化現象と動的性質について重要な知見をもたらしている。学位論文の一部はすでに国際誌3報に掲載され、注目されている。よって審査委員一同は、申請者が博士(理学)を受けるに十分な資格を有するものと認める。