

課題番号・装置名 14601・C2-3-1 iNSE  
課題名 リチウムイオン電解液の構造緩和

上記実験課題に関して、9月8日から24日にかけて、米国NISTの中性子研究センターにおいて中性子スピンエコー分光器NGA-NSEを用いて実験を行った。NISTにおける課題番号は19362、課題名はStructure relaxation of Li-ion propylene carbonate solutionである。実験は、8日～11日は吉田、18～24日は山口が担当し、また、全実験日程を通じてNISTに所属する共同研究者のDr. A. Faraone、Dr. M. Nagaoの協力を受けた。

測定試料はヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)の重水素化プロピレンカーボネート(d-PC)溶液であり、測定濃度は0(純溶媒)、1、2、3 mol/kgとした。測定温度は、純溶媒は170～298K、1 mol/kgでは220～298K、2 mol/kgでは250～310K、3 mol/kgでは250～320Kの間で、各濃度で7～9点の温度での測定を行った。用いた中性子の波長は5 Åであり、分解能の補正は同濃度、10Kで行った。

Fig. 1に298Kにおける各濃度での干渉性散乱パターンを示す。純溶媒では $q = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ に単一のピークが見られるのみであるが、リチウム塩の添加により、純溶媒で見られたピークが高波数シフトすると共に、 $q = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ に新たな構造が出現することが明らかとなった。

中間散乱関数の測定は、純溶媒にも存在する構造( $q = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ )と塩の添加によって新たに出現した構造( $q = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ )の二波数で行った。298Kにおける結果をFig. 2に示す。純溶媒では構造因子のピークである $q = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ の緩和が $q = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ のものより遅くなるというde Gennes narrowingが明瞭に観測されたが、塩の添加により両波数での緩和時間の相対関係は逆転した。

以上より、本実験で測定したリチウム塩溶液においては、塩濃度の増加と共に、緩和の遅い中距離構造が発達することが明らかとなった。この構造をもたらす遅いダイナミクスは、濃厚塩溶液の粘度の増加、イオン移動度の低下と関係する可能性があり、電解液設計の実用上も興味深い。今後の研究では、この構造の微視的起源や、輸送物性との関係についての探求を行う予定である。

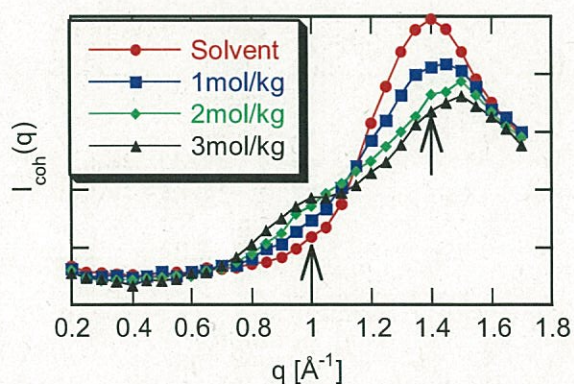


Fig. 1. Coherent diffraction patterns at 298K. The arrows indicate the wavevectors at which spin echo was measured.

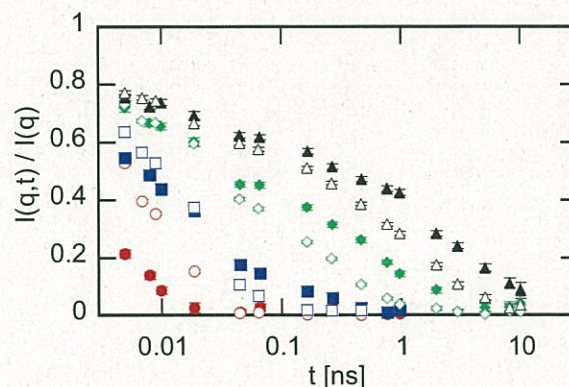


Fig. 2. Intermediate scattering functions at 298K. The filled and open symbols show the relaxation functions at  $q = 1.0$  and  $1.4 \text{ \AA}^{-1}$ , respectively.