

# イオン液体を用いた 次世代電池電解質の溶液化学

SATテクノロジー・ショーケース2019

## ■ はじめに

イオン液体はイオンのみからなり、室温で液体の物質群であり、難燃性、不揮発性といった特徴をもち、i)非プロトン性、ii)プロトン性、iii)無機およびiv)溶媒和(キレート)イオン液体の4種類に分類される<sup>1)</sup>。イオン液体はイオン伝導性を有することから、それを利用した電池やキャパシタの開発が盛んに行われている。イオン伝導性は、それらの電流特性と密接に関係しており、高いイオン伝導性が望まれている。こうして開発された新たなイオン液体は従来の希薄電解質溶液では見られない、特異的なイオン伝導性をもつことが見出されつつある。溶液中のイオン伝導は古くから調べられており、1874年にKohlraushはイオン独立移動の法則を見出した。1884年にはArrheniusの電離説が提唱された。Waldenは1905年に、溶液中の溶質の極限モルイオン導電率と溶液の粘性率の積が、温度や溶質によらず一定であるというWalden則を経験的に見出した。これは流体力学におけるStokes式で理論的に導くことができ、Stokes則として知られている。Stokes則は溶質-溶媒間相互作用を摩擦として表現して、イオン伝導に巨視的な流体力学を適用したにすぎず、水溶液でさえ破綻する。しかし、Walden則やStokes則に基づくイオン伝導性の分類は、見通しが良く、今もなお有用な基本則として用いられている。本研究は、イオン液体で見られる新たなイオン伝導とそのダイナミクスについて研究を行った。

## ■ 活動

### 1. 擬プロトン性イオン液体

プロトン性イオン液体は酸と塩基の等量混合で得ることが出来る。最近、われわれはN-メチルイミダゾールC<sub>1</sub>Imと酢酸CH<sub>3</sub>COOHの等量混合液体が有意な電気伝導性を示すにも関わらず、液体中には、電気的中性分子しか存在しないことを明らかにした<sup>2)</sup>。われわれはこのような液体を擬プロトン性イオン液体と呼び、特異的伝導機構が働いていることを提案している。イオン伝導機構判定には磁場勾配NMRを用いた自己拡散係数の測定が有用である。図1にC<sub>1</sub>Im-CH<sub>3</sub>COOH系擬プロトン性イオン液体の<sup>1</sup>Hの自己拡散係数(D)を示す。C<sub>1</sub>Imの窒素上とCH<sub>3</sub>COOHの水酸基酸素間で化学交換されている水素のDはC<sub>1</sub>Imのイミダゾール環水素のそれよりも僅かに小さく、CH<sub>3</sub>COOHのメチル基とほぼ同程度であった。これは拡散のタイムスケールでプロトンがCH<sub>3</sub>COOHに局在化することを示している。しかし、この液体は有意なイオン導電率をもつことから、特異的プロトン伝導が働いていると考えられる。

2. リチウム-グライム錯体系溶媒和(キレート)イオン液体  
溶媒和イオン液体(SIL)は溶媒和されたイオンとその対イオンからなる。渡邊らは、鎖状オリゴエーテルCH<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>であるトリグライムやテトラグライム(n=3, 4)とリチウム塩の等量混合物は室温で液体であり、リチウム電池電解質として有用であると報告した<sup>3)</sup>。また電極近傍でグライム類の耐酸化性が向上することから、電極近傍でリチウムイオンがグライム類と交換しながら輸送されるドミノ式リチウム伝導を提案している<sup>4)</sup>。溶液中の輸送特性には回転が重要な役割を果たし、これは双極子の再配向としてDRSスペクトルに現れる。われわれは、リチウム-グライム錯体系SIL中のイオン伝導を分子論に立脚して明らかにすることを目的として、誘電緩和分光(DRS)実験を行った。リチウム-グライム錯体系SILのDRSスペクトルで観測された最も遅い緩和過程がイオン伝導率および粘性率と良好な直線関係を示し、この緩和過程がイオン伝導率と粘性を支配することを明らかにした。

## ■ 関連情報等(特許関係、施設)

1) C. A. Angell, Y. Ansari, Z. Zhao, *Faraday Discuss.*, 2012, 154, 9-27. 2) H. Doi, X. Song, B. Minofar, R. Kanzaki, T. Takamuku, Y. Umebayashi, *Chem. Eur. J.*, 2013, 19, 11522-11526. 3) T. Tamura, K. Yoshida, T. Hachida, M. Tsuchiya, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *Chem. Lett.*, 2010, 39, 753-755. 4) K. Yoshida, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 13121-13129.

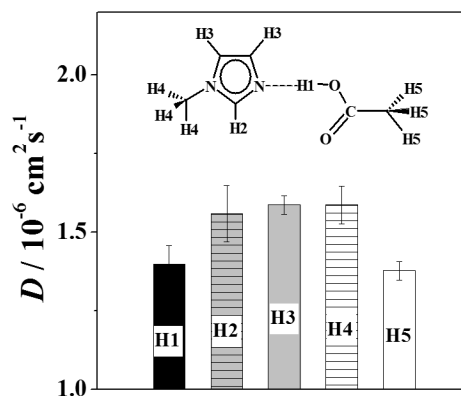


図1. C<sub>1</sub>Im-CH<sub>3</sub>COOH 等量混合液体の<sup>1</sup>H自己拡散係数

代表発表者 渡辺 日香里(わたなべ ひかり)  
所属 新潟大学大学院  
自然科学研究科数理物質科学専攻  
問合せ先 〒950-2181 新潟市西区五十嵐2の町 8050  
TEL: 025-262-7323 FAX: 025-262-7323  
f17j002c@mail.cc.niigata-u.ac.jp

■キーワード: (1)溶液化学  
(2)イオン液体  
(3)イオン伝導  
■共同研究者: 梅林 泰宏 (新潟大院自然)