

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
千葉大学 大学院理学研究院 化学研究部門	准教授	城田 秀明

研究テーマ

新しいタイプの高電導性深共晶溶媒を利用した電解液の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

本研究では、不揮発性であるために難燃性を示す安全性の高い深共晶溶媒の高電導性のメカニズムの解明を行い、その知見に基づいて、電池などへの電解液に応用可能な真に力量ある深共晶溶媒を開発することを目的としました。

近年、スマートフォン、ノートパソコン、電気自動車など大容量電池の需要が増えています。また、携帯音楽プレイヤー、航空機などに用いられているリチウムイオンバッテリーの発火事故がニュースで度々報じられ、世間を騒がせています。一方で、揮発性有機溶媒による大気汚染や温室効果ガスの要因といった環境に関する意識もまた、社会で高まっています。このような社会的背景から、環境に配慮し、安全性が高く、電導効率の高い電解液が社会から強く望まれています。

深共晶溶媒とは、複数の固体の物質をある組成で混合するだけで融点が大きく低下する物質をいい、中には室温で液体になるものもあります。典型的なものとして塩化コリンと尿素の1:2混合物が挙げられます(図1)。このような有機物から成る室温で液体状態の深共晶溶媒は英国のA. P. Abbottらによって2001年に初めて実現されました。まだ歴史の浅い液体であるため、研究は十分に進んでいません。しかしながら、幾つか興味深い性質を示すことが知られています。例えば、深共晶溶媒は常温常圧下で引火しないため(図2)、安全性が高い物質といえます。また、塩を含む深共晶溶媒は電導性も示すため、電池・電解液への応用が非常に期待されています。しかしながら、通常の深共晶溶媒の粘度は低いものでも100 cP程度(水の約100倍程度)であるため、電解液の電気伝導度としてはかなり低くなるという根本的な問題点がありました(深共晶溶媒は一般に粘度が高く、粘度が高いとイオンが拡散しにくくなるため、電気伝導が低下します)。

極最近、報告者のグループでイミダゾリウムヨウ化物塩(室温で固体)とヨウ素のある組成での混合物が室温で液体となる物質(深共晶溶媒)が非常に高電導度であることを見出しました。本研究ではこの物質について、

(i) なぜこのような低融点(室温で液体状態)を示すのか、

(ii) どのようなメカニズムで高い電気伝導度を示すのか、

という疑問を明らかにすることを学術的な目的としました。また、ここで得られた新しい知見に基づいて、

(iii) 深共晶溶媒を利用した実用的に力量ある電解液を開発し、その設計指針を構築すること、を応用的な目的として研究を行いました。

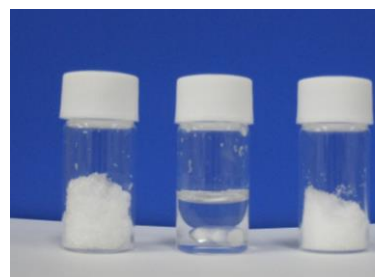


図1. 塩化コリン(左)と尿素(右)の1:2混合溶液(中央)。混合物は室温で液体になります。

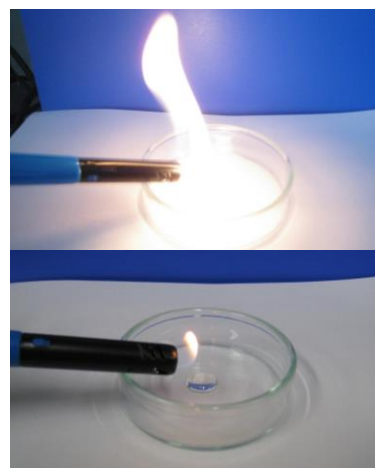


図2. エタノールは簡単に引火しますが(上図)、塩化コリンと尿素の低温共晶融液は難燃性です(下図)。

2. 研究成果および考察

本研究では、具体的な化合物として 1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムヨウ化物塩を主なターゲットとして、アルキル基の影響（メチル，エチル，ドデシル（単体は室温で固体），および参照物として単体は室温で液体となるブチルとヘキシル）について特に注目しました。また、アリル基の影響についても検討を行いました（室温で固体の 1-アリル-3-メチルイミダゾリウムヨウ化物と室温で液体（参照）の 1-アリル-3-エチルイミダゾリウムヨウ化物）。これらのヨウ化物有機塩とヨウ素の混合比による相状態と電導度の検討を行いました。また、ヨウ素の状態を理解するために、1-アリル-3-エチルイミダゾリウムヨウ化物とヨウ素の混合物におけるラマン分光測定を行いました。以下に各項目について説明します。

・イミダゾリウムヨウ化物塩とヨウ素の比に対する相状態

図3に例として、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヨウ化物塩とヨウ素を1:3で混合した場合を示します。図3のように、混合物は液体となっていることが分かります。固体のイミダゾリウムヨウ化物塩について、イミダゾリウムヨウ化物塩とヨウ素の比に対する相状態を室温で調べたところ、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヨウ化物塩についてはヨウ素との比において1:2~1:4の混合物が、1-ドデシル-3-メチルイミダゾリウムヨウ化物塩については1:3~1:4の混合物が、1,3-ジメチルイミダゾリウムヨウ化物塩については1:1.5の混合物についてのみが、液体状態となりました。また、1-アリル-3-メチルイミダゾリウムヨウ化物塩については、1:2~1:4の混合物が液体となりました。いずれの系も、イミダゾリウムヨウ化物塩とヨウ素の比が小さすぎても大きすぎても液体にならないことが分かりました。また、このタイプの深共晶溶媒の相状態は、イミダゾリウムカチオンの置換基に大きく依存することが分かりました。しかも、1-アルキル-3-メチルイミダゾリウム系については単純にアルキル基の長さに対して単調的に相状態が決まるわけではないことが示されました。この特徴は、イオン液体の相状態におけるものと類似した性質である可能性があります。この点を明らかにするためには、融点・ガラス転移温度を明らかにする必要があります。示差走査熱量計での測定を試みましたが、測定のためのセル（アルミパン）に対して本深共晶溶媒は腐食性を示したため、本研究期間において検討するまでには至りませんでした（下記「3. 将来展望」で言及）。

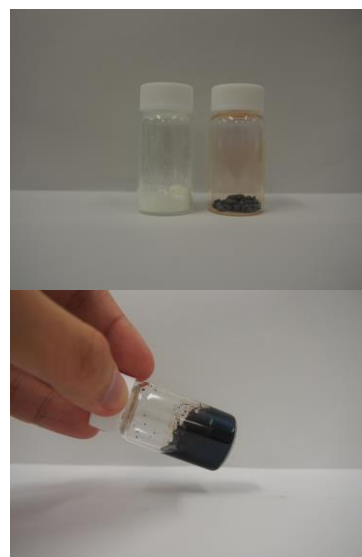


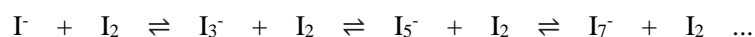
図 3. 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムのヨウ化物塩（上図左，融点は約 86 度）とヨウ素（上図右，融点は約 114 度）は両者とも室温で固体。しかしながら、両者を混ぜると室温下でも液体になります（下図）。

・電導度

本研究で調べたイミダゾリウムヨウ化物塩とヨウ素の混合物による深共晶溶媒において、電導度を測定したところ、最も電導度の高いものは 60 mS/cm を示すことが分かりました。この値は、電池に実装されている典型的な有機電解液の電導度（約 10 mS/cm）よりも十分に大きいものです。参考サンプルである室温で液体状態を示す 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヨウ化物塩や 1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムヨウ化物塩とヨウ素の混合溶液と比べても、深共晶溶媒となる 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヨウ化物塩とヨウ素の混合物の方が高い電導度を示すことが分かりました。また、1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムヨウ化物塩とヨウ素の深共晶溶媒について、ヨウ素の割合が多くなるほど電導度が高くなる傾向を示しました。このことから、ヨウ素が本深共晶溶媒に電気伝導に大きく関わっていることが示唆されました。一方で、得られた電導度の値ですが、測定により若干ばらつき（約 20%）があるため、今後、再現性の確認が必要です。

・ラマンスペクトル

上記の電導度の結果からヨウ素が電気伝導に関わっていることが示唆されましたが、この点について、本深共晶溶媒中でヨウ素とヨウ化物アニオンにおいて以下のような平衡反応が成り立っていると仮説を立てました。



ポリヨウ化アニオンができれば、高い電気伝導を説明できるホッピング機構（いわゆるグロッサス機構）によるイオン伝導が可能になります。この仮説の検証をするためにラマン分光による測定を行い

ました。図3に示すように、本深共晶溶媒は真黒に着色しています。そのため、ラマン分光を行うための光が透過しないという問題が生じました。反射による測定も試みましたが、ポリヨウ化物アニオンの振動バンドは低振動数領域に現れるため入射光の反射の影響が強く、ラマン活性振動バンドを観測することができませんでした。

そこで深共晶溶媒ではありませんが、単体で液体状態を示す1-アシル-3-エチルイミダゾリウムヨウ化物塩にヨウ素を添加した溶液(ラマンスペクトルが得られる程度の濃度)についてラマン分光測定実験を行いました。その結果を図4に示します。ラマンスペクトルにおいて、1-アシル-3-エチルイミダゾリウムヨウ化物塩と比べると、ヨウ素を含む混合溶液では約110 cm^{-1} にはっきりとしたバンドが、約150 cm^{-1} には小さくブロードなバンドが確認されました。量子化学計算の結果と比較し、それぞれ、 I_3^- および I_5^- によるものと帰属しました。つまり、本混合溶液において、上記に示したような平衡反応が起こっていると結論できません(I_1 が1に対して I_2 が0.7でも I_5^- 由来と考えられるバンドが観測されている)。本イミダゾリウムヨウ化物塩(単体が室温で固体)とヨウ素から成る深共晶溶媒においても同様の挙動を示すことが想定され、この系の高い電気伝導がポリヨウ化物アニオンによるものであると考えられます。

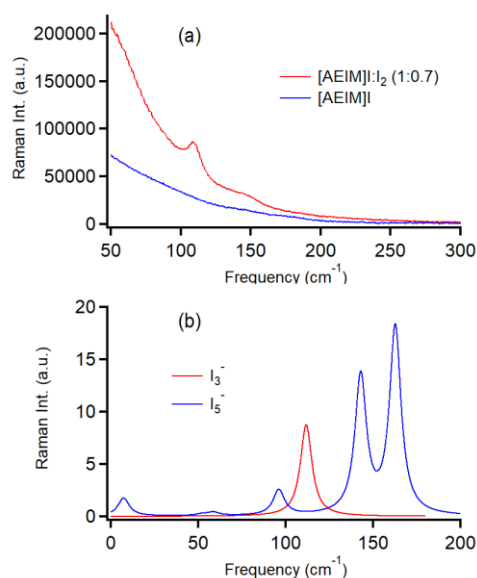


図4. (a) 1-アシル-3-エチルイミダゾリウムヨウ化物塩とヨウ素の1:0.7混合溶液(赤)と1-アシル-3-エチルイミダゾリウムヨウ化物塩(青)。(b) 量子化学計算による I_3^- (赤)と I_5^- (青)のラマンスペクトル。

3. 将来展望

本研究で注目したイミダゾリウムヨウ化物塩とヨウ素から成る深共晶溶媒について、非常に高い電導度を示すことが分かりました。測定値の再現性の確認が必要ではあるものの、最も高いものは約60 mS/cm に達しました。参考サンプルのラマンスペクトルの測定から、その高い電気伝導の由来はポリヨウ化物アニオンであることが強く示唆されました。一方で、本深共晶溶媒において融点・ガラス転移温度を決定することは、本系が室温で液体となる要因を探る上でカギとなると考えられます。現在、融点・ガラス転移温度を決定するために、示差走査熱量計のセル(アルミパン)について、別の素材やアルミパンの表面処理などについて検討することにしていきます。また、今回はイミダゾリウムヨウ化物塩に注目しましたが、令和4年6月現在、他の有機ヨウ化物塩や塩化物・臭素化物塩についての検討にも展開していきます。今後より広い基礎的知見が得られると思います。

本研究で検討したイミダゾリウムヨウ化物塩とヨウ素から成る深共晶溶媒は非常に高い電導度を示すため、高性能の電解液として非常に高いポテンシャルを持っていると考えられます。深共晶溶媒は、常温常圧下でほとんど蒸気圧を示さないため引火しにくいという利点もあり、安全性の高い電解液として期待できます。本研究で得られた基礎的な知見に基づいて、今後、電池への応用を指向した研究を行っていきたいと考えています。将来的には、安全な高性能電池をとおして社会に貢献したいと考えています。

4. 研究発表

- ・特許出願「電解質組成物、非水電解質及び電解質組成物の製造方法」、城田秀明、他4名、特願2021-119676。
- ・”Easy Preparable Deep Eutectic Solvents Having High Electrical Conductivity”執筆中。

5. 謝辞

本研究課題を支援していただいた八洲環境技術振興財団に厚く御礼申し上げます。尚、本研究課題を行うにあたり、本研究室の学生(曹夢珺、清水柊子、森啓洋)の協力を得ました。