

イオン液体から溶媒和イオン液体：特異な輸送特性と電気化学反応

横浜国大院工 渡邊正義

**From Ionic Liquid to Solvate Ionic Liquid:
Unique Transport Properties and Electrochemical Reactions**

Masayoshi Watanabe

Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University, Japan

【Abstract】 Certain molten solvates of Li salts can be regarded as solvate ionic liquids. A typical example is equimolar mixtures of glymes (G3: triglyme and G4: tetraglyme) and Li[TFSA]([TFSA]=[NTf₂]) ([Li(glyme)][TFSA]). The amount of free glyme estimated by Raman spectroscopy, emf measurements of concentration cell, and MD simulation was less than a few percent in [Li(glyme)][TFSA]⁻, and thereby could be regarded as solvate ionic liquids. Unlike conventional electrolytes, the solvation of Li⁺ by the glyme forms stable and discrete solvate ions ([Li(glyme)]⁺) in the solvate ionic liquids. This anomalous Li⁺ solvation had a great impact on the electrolyte properties and electrode reactions. In this presentation, unique transport properties and electrochemical reactions in the solvate ionic liquids will be highlighted.

【序】 イオン液体 (IL) は室温付近に融点を有する塩であり、イオンのみからなる液体である。現在 IL は、化学反応、触媒反応、分離・抽出・精製、溶解・分散などに用いられている有機溶媒を代替する可能性を有するため、広く化学の関連分野で注目されている。さらに、IL を電解質として用いることは、安全性に優れた将来の電気化学デバイスを実現するための有力な手法として期待されている。

最も一般的なイオン液体は aprotic IL であるが、近年この範疇に入らない、活性プロトンをもつ protic IL、溶媒和イオン（錯イオン）を構成イオンとする溶媒和イオン液体(solvate IL)、そして融点の低い inorganic IL なども、イオン液体の機能化の観点から研究が活発になって来ている。演者らは、Li⁺などの金属イオンを伝導する IL に関し、電気化学デバイスへの展開を視野に入れて研究を続けて来た。研究初期には、aprotic IL にリチウム塩を溶解した系、リチウムイオン液体の創製などを試みてきたが、最近では溶媒和 Li⁺イオンを構成イオンとする solvate IL の物性と電気化学的応用に焦点を当てている。本講演では、solvate IL の生成、物性、電気化学特性を紹介したい。

【結果・考察】 我々はグライム類 (G3: triglyme; G4: tetraglyme) と Li[TFSA]([TFSA]=[NTf₂])との等モル混合液から成る溶融錯体が長寿命で安定な溶媒和イオンを構成イオンとする典型的な溶媒和 IL ([Li(glyme)][TFSA])として振る舞うことを報告した。しかし、構成リチウム塩のアニオンのルイス塩基性を変化させるとその挙動は大幅に変化し、溶媒和 IL と考えられる系から単なる濃厚電解質溶液に分類される例まで幅広く変化することを見出した。Fig. 1(a) にアニオン種の異なるリチウム塩と G3 および G4 の等モル混合液中のフリーなグライム量をラマン分光で定量した結果を示す。アニオンの種類によってフリーグライム量は大きく異なり、ルイス塩基性の

低い[TFSA]のようなアニオンの場合、フリーグライム量は無視できる程であるのに対し、ルイス塩基性の高い[TFA]=[CF₃CO₂]⁻などのアニオンでは、系中のグライムは殆どがLi⁺に配位していないフリーグライムであることが分かった。さらに、このフリーグライム量を、PFG-NMRで測定したグライムとLi⁺の拡散係数の比(D_G/D_{Li})に対してプロットすると (Fig. 1(b)),フリーグライム量が0に近づくと、この比も1に近づき、solvate IL 中ではNMRの時間尺で安定な錯イオンを形成し、共同的な拡散が起こっていることが分かった。このような solvate IL の形成は、電気化学的なグライム活量の見積もり、MDシミュレーションなどからも支持された。リチウム塩とグライム混合系では、Li⁺に対するグライムとアニオンの配位競争が起き、前者が優勢のとき solvate IL が形成されると結論される。

得られた solvate IL は種々の興味深い物性を示す。Fig. 2 に[Li(G3)₁][TFSA]の最安定構造を示すが、G3 がクラウンエーテル状にLi⁺に配位、さらにTFSAのOが配位した5配位構造となっている。結晶ラマンと液体ラマンの相似性から液体中でも基本的にこのような構造を保持していると考えている。さらに solvate IL では興味深い特性が見出されている。グライムのHOMOレベルが、フリーなときより低下し(Fig. 2)、電解質としての酸化安定性が增大するといった結果である。このため、本 solvate IL はLiCoO₂のような4V級のカソード材料に適合する電解質となり得ることが分かった。また、界面電気化学反応が進行しLi⁺の消費・供給が起こる場合には、従来のStokes型ではない輸送現象が起こっていることも見出した(Fig. 2)。

講演では、本 solvate IL の特異な溶解性とこれを利用したLi-S電池電解質への展開、グラファイトの反応の話題も紹介したい。

【参考文献】 [1] M. Watanabe *et al.*, *Chem. Rev.*, **117**, 7190-7239 (2017) and references therein.

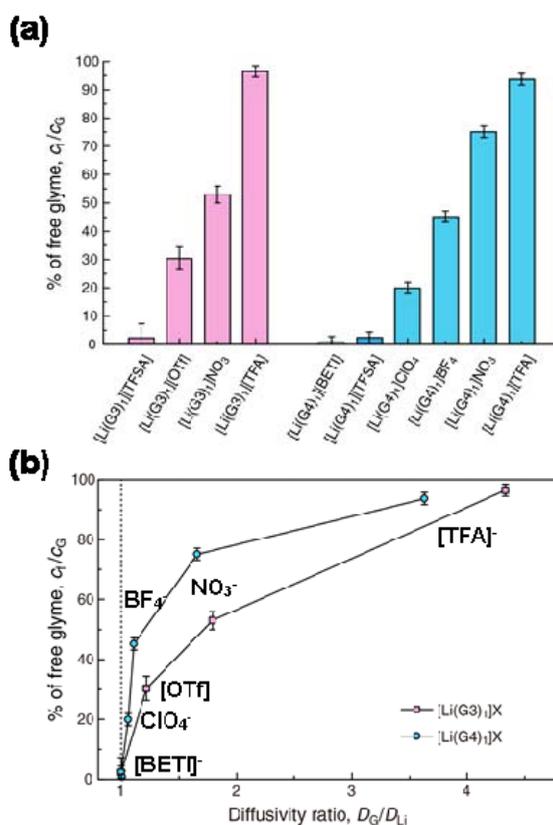


Fig. 1. (a): Amount of free glyme determined by Raman spectroscopy for one-to-one mixtures between glymes (G3 and G4) and different lithium salts. (b): The amount of free glyme approaches zero when diffusivity ratios (D_G/D_{Li}) between the glyme molecules and Li⁺ approach unity.



Fig. 2. The most probable structure of [Li(G3)₁][TFSA] ([TFSA] = [N(SO₂CF₃)₂]⁻) and the highest occupied molecular orbital (HOMO) energy level lowering of G3 in the probable structure, estimated by *ab initio* molecular orbital calculations, and schematic representation of ligand exchange conduction mode typically seen when electrochemical reactions occur at the electrode-electrolyte interfaces.