

# 熊谷研究助成表彰報告書

(令和3年度 助成分)

令和 5年 3月29日

公益財団法人 熊谷科学技術振興財団 御中

代表研究者・所属機関名

千葉大学

所属学部学科・所属部課室・役職

大学院理学研究院化学研究部門・准教授

氏名 城田 秀明

貴財団より助成を受けました件につき下記の通り最終報告致します。

## 1. 研究テーマ及び期間

研究テーマ

ハロゲン化物有機塩型深共晶溶媒による高電導電解液の開発：ハロゲン化物アニオンの検討

期間

令和4年3月－令和5年3月

## 2. 共同研究者名

氏名

所属機関・職名

森山克彦

千葉大学大学院理学研究院化学研究部門・准教授

(研究協力者)

矢嶋慎吾

千葉大学理学部化学科・学部4年生

## 3. 成果の概要

本研究期間では、特に1-エチル-3-メチルイミダゾリウム塩に注目し、塩化物、臭化物、ヨウ化物について、これらの有機物とヨウ素の組成モル比が異なる混合物(1:1-1:5)の相状態(特に液体である深共晶溶媒になるかどうか)、電導度、密度、粘度、表面張力、接触角(ガラス基板)についての物性を298 Kで評価し、異なる三つのアニオンの影響を検討した。

・相状態：塩化物が最もヨウ素比が少ない混合物(モル比：1:1-1:3)で液体になり、ヨウ化物が最もヨウ素比が多い混合物(モル比：1:2-1:4)で液体となった。液体になったものについて示差走査熱量計(DSC)を用いた測定を行ったところ、塩化物の混合物はガラスになりやすく、ヨウ化物の混合物は結晶化しやすいことが分かった。ガラス転移を示すものについては有機物塩のアニオンやヨウ素との混合モル比に依存するものの約195-185 Kの間であり、融点は約260-300 Kの範囲であった。

・電導度：電導度はヨウ化物の混合物が塩化物や臭化物と比べかなり高い電導度を示した。最も高いものは約70 mS/cmに達した。塩化物と臭化物の深共晶溶媒については、ほぼ同じ電導度であり、ヨウ素とのモル比に依存するがおよそ20 mS/cm程度であった。また、いずれの系もヨウ素のモル比が高くなるほど高くなった。

・密度と粘度：密度はヨウ化物の深共晶溶媒が最も高く、塩化物のものが最も低かった。また、ヨウ素のモル比が高くなるほど、密度も高くなった。一方で、粘度については、同じモル比で比較し

た場合、ヨウ化物のものが最も低くなり、塩化物のものが最も高くなった。これらの深共晶溶媒の粘度は、イオン液体など比較して低く、ヨウ化物のものは約15-20 cP、塩化物、臭化物のものは約15-30 cPとなった。

・電導度と粘度の比較(Waldenプロットによる考察)：モル電導度と粘度の関係はWaldenプロット(モル電導度対粘度の逆数)でしばしば考察される。KCl水溶液の関係と比較することで、良導電体か貧導電体かを理解できる。得られた実験データに基づいたWaldenプロットを図1に示す。図1から、ヨウ化物の深共晶溶媒はKCl水溶液よりも高いモル電導度を示すことが明らかとなった。。このことから、ヨウ化物の深共晶溶媒はヨウ素イオンとポリヨウ素イオンが関係するイオンホッピング機構(Grotthuss機構)で電導していることが示唆された。一方で、塩化物と臭化物の深共晶溶媒については、おおよそKCl水溶液の関係と一致していた。塩化物と臭化物の深共晶溶媒についてもポリヨウ素イオンが存在することが予想されるため、電気伝導のメカニズムが拡散的な機構とイオンホッピング機構と両方が働いている可能性がある。

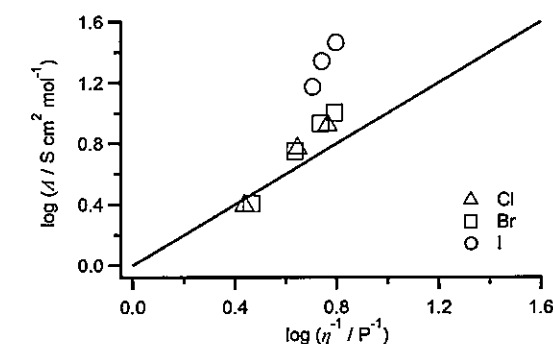


図1. 本深共晶溶媒のモル電導度と粘度の逆数の関係。黒線はKCl水溶液(理想的な拡散機構)。

・表面張力：表面張力については、三種類のアニオンの異なる塩から成る深共晶溶媒においてあまり大きな違いは見られなかった(おおよそ57-63 mN/m)。しかしながら、ヨウ素のモル比については若干の依存性が見られ、ヨウ素のモル比が高くなるほど表面張力が高くなることが明らかとなった。

・接触角：本深共晶溶媒を実験している間に、保存しているサンプル管中においてガラスへの張り付き方が異なるということが確認されたので、シリケートガラスに対する接触角(濡れ特性)の評価を行った。基板に対する濡れ特性の評価は、電極への接触評価と共に電池設計にも重要な知見となる。シリケートガラスへの接触角は、同じヨウ素とのモル比で比較した場合、ヨウ化物の深共晶溶媒のものが最も大きく(最も高いもので55°)、塩化物の深共晶溶媒が最も小さくなった(最も高いもので37°)。また、ヨウ素のモル比が大きくなるほど接触角は大きくなることも明らかとなった。

・他のカチオンの有機物塩の相状態と電導度：本研究では1-エチル-3-メチルイミダゾリウム塩以外にも、有機物塩について電導度に注目して検討を行った。1-ブチル-1-メチルピロリジニウム塩については、ヨウ化物が最も広いヨウ素のモル比(1:2-1:4)で液体となった。電導度に関してはヨウ化物が20-35 mS/cm程度の電導度を示すものの、塩化物、臭化物については約10 mS/cm程度であった。一方で、ヨウ素のモル比依存性については、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム塩の深共晶溶媒と同様、ヨウ素量が多くなるほど電導度が高くなった。生体に含まれる塩であるコロニウム塩(塩化コリン)についても検討を行い、これは臭化物が最も広いヨウ素に対するモル比(1:1-1:2)で液体となった。塩化物とヨウ化物の混合物は、非常に狭い範囲でのみしか液体とならなかった。また、電導度については1-ブチル-1-メチルピロリジニウム塩の結果と同様であった。これらのことから、電導度に関しては、かなり一般的にヨウ化物が最も高くなることが明らかとなった。

## 4. 研究成果の発表状況(予定を含む)

学会発表

イミダゾリウムハロゲン化物塩とヨウ素を用いた深共晶溶媒の液体物性評価

矢嶋慎吾、森山克彦、城田秀明

日本化学会第103春季年会(野田市)ポスター発表(P1-3am-14)

論文発表

今後、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム塩の系については、より細かい組成比で詳細な相図を決定し、液体物性のデータを増やした後、論文発表を行う予定(約半年-1年後を目途)。また、異なるカチオンの有機物塩については、カチオンの化学構造と液体物性の関係を明らかにした後に、論文としてまとめる(1-2年後を目途)。