

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：17201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750019

研究課題名(和文) 電場下におけるイオン液体中の金属イオン溶媒和構造の解明

研究課題名(英文) Solvation Structure of Metal Ions in Ionic Liquids under Electric Field

研究代表者

梅木 辰也 (UMEKI, TATSUYA)

佐賀大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：00384735

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：ルイス塩基性カチオンからなるイオン液体中におけるリチウムイオンの溶媒和構造を種々の原子核のNMR化学シフト測定により調べた。イオン液体溶液中におけるリチウムイオンはイオン液体構成アニオンとルイス塩基性カチオンの両方と相互作用することを見出した。また、イオン液体中におけるリチウムイオンの縦緩和時間と自己拡散係数を決定した。分子間相互作用の観点からリチウムイオンのダイナミクスについて考察した。

研究成果の概要(英文)：We studied solvation structure of Li<sup>+</sup> in ionic liquid composed of Lewis-basic cation by NMR chemical shifts of various nuclei. In the ionic liquid solution, Li<sup>+</sup> interacts with both cation and anion. Moreover, we determined longitudinal relaxation times and self-diffusion coefficients in the ionic liquid solutions. The dynamics of Li<sup>+</sup> in the ionic liquid solutions were discussed in terms of interionic interactions.

研究分野：物理化学

キーワード：イオン液体 NMR 溶媒和構造 ダイナミクス リチウム電解液

## 1. 研究開始当初の背景

イオン液体は室温付近以下に融点を持つカチオンとアニオンのみからなる電解質であり、多くのイオン液体は有機溶媒より高い熱的安定性と低い揮発性を有する。そのため、有機溶媒の代替溶媒としてイオン液体を用いた応用研究が広範に展開されている。これまでに、イオン液体を電解質溶媒に用いたLi<sup>+</sup>電池が従来のカーボネート系有機溶媒のものに比べて同等の電池性能を示すことが明らかとされており、これはアミド系アニオンによって形成される電解質溶液と電極表面の間の安定界面に起因していると考えられている。そのため、アミド系アニオンは電池用媒体のイオン液体構成アニオンやLi<sup>+</sup>電解質の対アニオンとして必要不可欠となっている。近年、これらのデバイス研究を背景として、イミダゾリウム系カチオンなどからなるイオン液体を電解質溶媒としたLi<sup>+</sup>溶液の溶液構造研究が精力的に進められており、アミド系アニオンのビス(トリフルオロメタンスルフォニル)アミド(TFSA<sup>-</sup>)のスルフォニル酸素原子がLi<sup>+</sup>と相互作用して多座配位することが明らかとされている。一方のイオン液体構成カチオンは溶液中に数 mol dm<sup>-3</sup> 程度存在するにも関わらず、Li<sup>+</sup>と直接的に相互作用しないと考えられており、Li<sup>+</sup>伝導におけるカチオンの役割は未だ明らかとなっていない。

## 2. 研究の目的

これまでのLi<sup>+</sup>溶液の構造研究で扱われたイオン液体構成カチオンの多くは、1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムなどルイス酸性(電子受容性)からルイス中性の性質を有する。したがって、この研究では、第三級アミンの窒素原子によってルイス塩基性(電子供与性)を示す1-アルキル-4-アザ-1-アゾニアピシクロ[2.2.2]オクタンに着目した。本研究では、1-オクチル-4-アザ-1-アゾニアピシクロ[2.2.2]オクタン(C<sub>8</sub>dabco<sup>+</sup>)をカチオンとするイオン液体(C<sub>8</sub>dabcoTFSA)中におけるLi<sup>+</sup>の溶媒和構造とダイナミクスを、種々の原子核に対する一次元NMRスペクトル、自己拡散係数、縦緩和時間の測定により調べた。それらの結果をルイス中性な1-オクチル-3-メチルイミダゾリウム(C<sub>8</sub>mim<sup>+</sup>)をカチオンとするイオン液体(C<sub>8</sub>mimTFSA)溶液の結果と比較し、Li<sup>+</sup>の溶媒和構造とダイナミクス

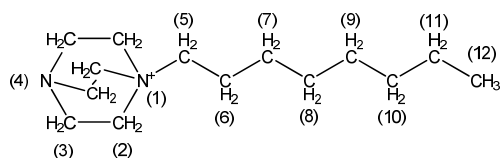


Figure 1 Molecular structure of C<sub>8</sub>dabco<sup>+</sup> with the position-numbers in the parentheses according to the IUPAC numeration.

スに対するルイス塩基性カチオンの影響について議論した。本研究に用いたC<sub>8</sub>dabco<sup>+</sup>の構造をFigure 1に示した。

## 3. 研究の方法

## 試料調製

Yoshizawa-Fujitaらの合成法をもとに、C<sub>8</sub>dabcoTFSAを調製した。1,4-ジアザピシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)と1-ブロモオクタンをそれぞれ酢酸エチルに溶かし、DABCO溶液に1-ブロモオクタン溶液を滴下した。得られた粗結晶の臭化物塩を2-プロパノールを用いて再結晶した。その臭化物塩の結晶とカリウムビス(トリフルオロメタンスルフォニル)アミドをそれぞれ蒸留水に溶かし、臭化物塩の水溶液にカリウム塩の水溶液を滴下しながら攪拌して目的のイオン液体C<sub>8</sub>dabcoTFSAを得た。減圧乾燥させたC<sub>8</sub>dabcoTFSAの水分量は73 ppmであった。また、蛍光X線測定により、Br<sup>-</sup>が検出下限濃度以下であることを確認した。比較試料であるC<sub>8</sub>mimTFSAは、1-メチルイミダゾール、1-ブロモオクタン、ビス(トリフルオロメタンスルフォニル)アミドを用いて調製した。減圧乾燥させたC<sub>8</sub>dabcoTFSAの水分量は70 ppmであった。Li<sup>+</sup>溶液の調製は、リチウムビス(トリフルオロメタンスルフォニル)アミド(LiTFSA)を用いて、目的のLi<sup>+</sup>モル分率(x<sub>Li</sub>)になるように重量法で行った。

## NMR測定

純粋なイオン液体(x<sub>Li</sub> = 0)とx<sub>Li</sub> = 0.1のLi<sup>+</sup>溶液について、<sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, <sup>19</sup>Fの一次元スペクトルを外部基準法により測定し、それらのスペクトルに対して体積磁化率補正を行った。また、<sup>7</sup>Liの縦緩和時間(T<sub>1,Li</sub>)を磁場強度の異なる二台のNMR装置で測定し、イオン液体中におけるLi<sup>+</sup>の相関時間(τ<sub>c,Li</sub>)を決定した。さらに、核種<sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F, <sup>7</sup>Liのパルス磁場勾配NMR測定によりそれぞれカチオン(C<sub>8</sub>dabco<sup>+</sup>, C<sub>8</sub>mim<sup>+</sup>)、TFSA<sup>-</sup>、Li<sup>+</sup>の自己拡散係数(D<sub>cation</sub>, D<sub>anion</sub>, D<sub>Li</sub>)を得た。測定は全て温度313.2 Kで行った。

## 4. 研究成果

## 溶媒和構造

Figures 2-4には、純粋なC<sub>8</sub>dabcoTFSAとC<sub>8</sub>dabcoTFSAを溶媒としたx<sub>Li</sub> = 0.1のLi<sup>+</sup>溶液の<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N NMRスペクトルを示した。二次元NMRスペクトル(<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMQC, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC, <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N HMBC)により、C<sub>8</sub>dabco<sup>+</sup>分子のNMRピークを帰属した。Li<sup>+</sup>溶解にともない、C<sub>8</sub>dabco<sup>+</sup>の<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>Nピークはどれも僅かに低磁場シフトした。特に、C<sub>8</sub>dabco<sup>+</sup>分子内の4位の三級窒素原子(δ = ~-373 ppm)のピークシフトは、1位の四級窒素原子(δ = ~-332 ppm)のピークシフトより大きかった。このことから、Li<sup>+</sup>はC<sub>8</sub>dabco<sup>+</sup>分子内の4位の三級窒素原子と相互作用していると考えられる。一方、Li<sup>+</sup>溶解に

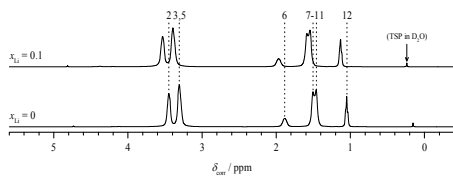


Figure 2  $^1\text{H}$  NMR spectra of  $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  solutions at  $x_{\text{Li}} = 0$  and 0.1.

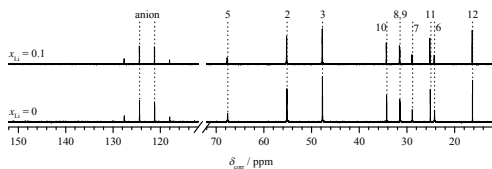


Figure 3  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of  $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  solutions at  $x_{\text{Li}} = 0$  and 0.1.

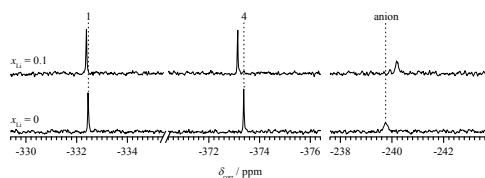


Figure 4  $^{15}\text{N}$  NMR spectra of  $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  solutions at  $x_{\text{Li}} = 0$  and 0.1.

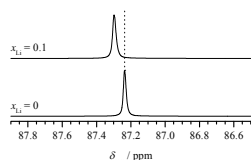


Figure 5  $^{19}\text{F}$  NMR spectra of  $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  solutions at  $x_{\text{Li}} = 0$  and 0.1.

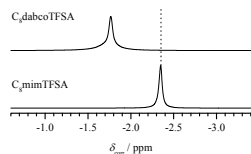


Figure 6  $^7\text{Li}$  NMR spectra of  $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  and  $\text{C}_8\text{mimTFSA}$  solutions at  $x_{\text{Li}} = 0.1$ .

ともなう  $\text{C}_8\text{mim}^+$  の  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  ピークシフトはほとんど観測されなかった。

Figure 4 に見られるように、 $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  溶液中における  $\text{TFSA}^-$  の  $^{15}\text{N}$  ピークは高磁場側にシフトした。 $\text{C}_8\text{mimTFSA}$  溶液中における  $\text{TFSA}^-$  の  $^{15}\text{N}$  ピークも高磁場側にシフトしたが、その変化は  $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  溶液よりも大きかった。どちらの系でも観測された  $\text{TFSA}^-$  の  $^{15}\text{N}$  ピークの高磁場側シフトは  $\text{TFSA}^-$  が  $\text{Li}^+$  と相互作用していることを示しており、その変化の違いは  $\text{TFSA}^-$  のスルホン基酸素原子と  $\text{Li}^+$  との相互作用の強さの

違いにあると考えられる。 $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  溶液中の  $\text{Li}^+-\text{TFSA}^-$  間相互作用は  $\text{C}_8\text{mimTFSA}$  溶液中のそれに比べて弱く、これは  $\text{Li}^+-\text{C}_8\text{dabco}^+$  間相互作用によって  $\text{Li}^+-\text{TFSA}^-$  間相互作用が阻害されていることを示している。

Figure 5 には  $\text{Li}^+$  溶解にともなう  $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  の  $\text{TFSA}^-$  の  $^{19}\text{F}$  NMR スペクトル変化を示した。 $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  溶液の  $^{19}\text{F}$  ピークは低磁場側にシフトした。一方、 $\text{C}_8\text{mimTFSA}$  溶液の  $\text{TFSA}^-$  の  $^{19}\text{F}$  ピークは、 $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  溶液の結果と異なり、高磁場側にシフトした。 $^{19}\text{F}$  ピークシフトは  $\text{TFSA}^-$  のトリフルオロメチル基とイオン液体構成カチオンの間の相互作用の変化に起因する。 $\text{C}_8\text{mimTFSA}$  溶液の高磁場シフトは、 $\text{C}_8\text{mim}^+-\text{TFSA}^-$  間相互作用が  $\text{Li}^+-\text{TFSA}^-$  間相互作用の発現によって弱化したことを示している。一方、 $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  溶液の  $\text{C}_8\text{dabco}^+-\text{TFSA}^-$  間相互作用は  $\text{Li}^+-\text{C}_8\text{dabco}^+$  間相互作用の発現によって強化され、これは  $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  溶液中におけるイオン種の複合化に起因すると考えられる。

Figure 6 には、 $x_{\text{Li}} = 0.1$  における  $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  溶液と  $\text{C}_8\text{mimTFSA}$  溶液の  $^7\text{Li}$  NMR スペクトルを示した。 $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  溶液中の  $^7\text{Li}$  ピークは  $\text{C}_8\text{mimTFSA}$  に比べ低磁場側に観測された。これは、 $\text{Li}^+$  溶媒和に対するイオン液体構成カチオンの影響を表しており、 $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  溶液中の  $\text{Li}^+$  は  $\text{C}_8\text{mimTFSA}$  溶液中に比べて強く溶媒和されていることを示している。以上の NMR 化学シフトの結果より、 $\text{Li}^+$  とイオン液体構成イオンの間の相互作用は  $\text{C}_8\text{mim}^+ < \text{TFSA}^- < \text{C}_8\text{dabco}^+$  の順序で強く、ルイス塩基性カチオンは  $\text{Li}^+$  と強く相互作用すると推察される。

## ダイナミクス

Table 1 には、磁場強度の異なる二台の NMR 装置で測定した  $T_{1,\text{Li}}$  と、それらの  $T_{1,\text{Li}}$  の値から決定した  $\tau_{\text{c,Li}}$  を示した。 $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  溶液中の  $\tau_{\text{c,Li}}$  は  $\text{C}_8\text{mimTFSA}$  溶液中の値より長かった。これは、 $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  溶液中の  $\text{Li}^+$  のジャンプ運動に要する時間が  $\text{C}_8\text{mimTFSA}$  溶液中に比べて長いことを示しており、 $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  溶液中の  $\text{Li}^+-\text{C}_8\text{dabco}^+$  間相互作用や  $\text{Li}^+-\text{TFSA}^-$  間相互作用が  $\text{C}_8\text{mimTFSA}$  溶液中の  $\text{Li}^+-\text{TFSA}^-$  間相互作用より強いことを意味する。

Table 2 には、純粋な  $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  と  $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  を溶媒とした  $x_{\text{Li}} = 0.1$  の  $\text{Li}^+$  溶液の  $D_{\text{cation}}$ ,  $D_{\text{anion}}$ ,  $D_{\text{Li}}$  を示した。また、各イオンの拡散種を球形と仮定して、これら自己拡散係数とその粘性率から Stoke-Einstein 式を用いて各イオンの拡散種の流体力学半径 ( $r_{\text{cation}}$ ,  $r_{\text{anion}}$ ,  $r_{\text{Li}}$ ) を求めた。その結果も Table 2 に示した。 $D_{\text{cation}}$  と  $D_{\text{anion}}$  は  $\text{Li}^+$  溶解によって大きく減少したが、

Table 1  ${}^7\text{Li}$  longitudinal relaxation times ( $T_{1,\text{Li}}$ ) and correlation times ( $\tau_{c,\text{Li}}$ ) of  $\text{Li}^+$  in  $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  and  $\text{C}_8\text{mimTFSA}$  solutions with  $\text{LiTFSA}$  at  $x_{\text{Li}} = 0.1$ .

	$T_{1,\text{Li}} / \text{s}$		$\tau_{c,\text{Li}} / \text{ns}$
	9.4 T	14.1 T	
$\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$	0.353	0.588	0.719
$\text{C}_8\text{mimTFSA}$	0.371	0.548	0.490

Table 2 Self-diffusion coefficients ( $D_{\text{cation}}$ ,  $D_{\text{anion}}$ ,  $D_{\text{Li}}$ ) and hydrodynamic radii of  $\text{C}_8\text{dabco}^+$  ( $r_{\text{cation}}$ ),  $\text{TFSA}^-$  ( $r_{\text{anion}}$ ), and  $\text{Li}^+$  ( $r_{\text{Li}}$ ) in  $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  solutions with  $\text{LiTFSA}$  at  $x_{\text{Li}} = 0$  and 0.1.

$x_{\text{Li}}$	0	0.1
$D_{\text{cation}} / 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	3.4	1.9
$D_{\text{anion}} / 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	3.7	1.9
$D_{\text{Li}} / 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	–	0.22
$r_{\text{cation}} / \text{nm}$	0.24	0.22
$r_{\text{anion}} / \text{nm}$	0.22	0.22
$r_{\text{Li}} / \text{nm}$	–	1.9

$r_{\text{cation}}$  と  $r_{\text{anion}}$  に対する  $\text{Li}^+$  溶解の効果はほとんど見られなかった。 $\text{C}_8\text{mimTFSA}$  溶液についても同様の結果が得られた。これらの結果から、 $\text{Li}^+$  溶解にともなう  $D_{\text{cation}}$  と  $D_{\text{anion}}$  の減少は、 $\text{Li}^+$  溶解にともなう溶液粘性の増加に起因すると考えられる。

$x_{\text{Li}} = 0.1$  における  $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  溶液の各イオン種の自己拡散係数は  $D_{\text{Li}} < D_{\text{anion}} \approx D_{\text{cation}}$  で、 $\text{C}_8\text{mimTFSA}$  溶液は  $D_{\text{Li}} < D_{\text{anion}} < D_{\text{cation}}$  であった。また、Stoke-Einstein 式から求めた  $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  溶液の流体力学半径は  $r_{\text{anion}} \approx r_{\text{cation}} < r_{\text{Li}}$  で、 $\text{C}_8\text{mimTFSA}$  溶液は  $r_{\text{cation}} < r_{\text{anion}} < r_{\text{Li}}$  であった。どちらのイオン液体溶液中においても  $r_{\text{Li}}$  は  $r_{\text{cation}}$  や  $r_{\text{anion}}$  より大きかった。これは、 $\text{Li}^+$  の拡散種のサイズがイオン液体構成イオン ( $\text{C}_8\text{dabco}^+$ ,  $\text{C}_8\text{mim}^+$ ,  $\text{TFSA}^-$ ) の拡散種のサイズよりも大きいことを示しており、 $\text{Li}^+$ - $\text{C}_8\text{dabco}^+$  間相互作用や  $\text{Li}^+$ - $\text{TFSA}^-$  間相互作用によって  $\text{Li}^+$  は  $\text{C}_8\text{dabco}^+$  や  $\text{TFSA}^-$  と複合体を形成していることが考えられる。以上の  $\text{Li}^+$  ダイナミクスの結果より、 $\text{C}_8\text{dabcoTFSA}$  溶液中における  $\text{Li}^+$  は、 $\text{Li}^+$ - $\text{C}_8\text{dabco}^+$  間相互作用と  $\text{Li}^+$ - $\text{TFSA}^-$  間相互作用によって形成される  $\text{Li}^+$ - $\text{C}_8\text{dabco}^+$ - $\text{TFSA}^-$  複合体として拡散しており、また  $\text{Li}^+$  はその複合体の内部をジャンプ運動していると推察される。

本研究によって明らかとなった

$\text{Li}^+$ - $\text{C}_8\text{dabco}^+$  間相互作用とその  $\text{Li}^+$  ダイナミクスに対する効果は、 $\text{Li}^+$  二次電池用電解質媒体での利用を目指したイオン液体構成カチオンの分子構造の最適化に役立つものと期待される。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計3件)

T. Umecky, T. Takamuku, T. Matsumoto, E. Kawai, M. Takagi, and T. Funazukuri, "Effects of Dissolved Water on  $\text{Li}^+$  Solvation in 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Ionic Liquid Studied by NMR", Journal of Physical Chemistry B, 査読有, 2013, vol.117, no.50, pp.16219–16226. DOI: 10.1021/jp409324k

T. Umecky, T. Takamuku, R. Kanzaki, M. Takagi, E. Kawai, T. Matsumoto, and T. Funazukuri, "Role of Water in Complexation of 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane (18-Crown-6) with  $\text{Li}^+$  and  $\text{K}^+$  in 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Ionic Liquid", Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 査読有, 2014, vol.80, no.3-4, pp.401–407. DOI:10.1007/s10847-014-0427-1

T. Umecky, K. Suga, E. Masaki, T. Takamuku, T. Makino, and M. Kanakubo, "Solvation Structure and Dynamics of  $\text{Li}^+$  in Lewis-basic Ionic Liquid of 1-Octyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octane Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide", submitted.

(学会発表)(計5件)

T. Umecky, T. Takamuku, M. Takagi, E. Kawai, T. Matsumoto, and T. Funazukuri, "Water Concentration Dependences of NMR Longitudinal Relaxation Times and Self-diffusion Coefficients of Lithium Ion in Hydrophobic Ionic Liquid", 33rd International Conference on Solution Chemistry, 2013年7月, Kyoto, Japan

T. Umecky, T. Takamuku, M. Takagi, E. Kawai, T. Matsumoto, and T. Funazukuri, "Influence of Water Dissolution on Lithium Ion Solvation in 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Ionic Liquid", EMLG/JMLG Annual Meeting 2013 (Invited Lecture for Young Scientist), 2013年9月, Lille, France

正木 瑛二, 菅 謙太, 梅木 辰也, 高椋

利幸, 牧野 貴至, 金久保 光央,  
"1-octyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octane  
系および 1-octyl-3-methylimidazolium 系イ  
オン液体中におけるリチウムイオンの溶媒  
和と拡散挙動", 第 51 回化学関連支部合同九  
州大会, 2014 年 6 月, 北九州国際会議場 (福  
岡)

T. Umecky, K. Suga, E. Masaki, T.  
Takamuku, T. Makino, and M. Kanakubo,  
"Solvation of Li<sup>+</sup> in Lewis-basic Ionic  
Liquid of  
1-Octyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octane  
Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide",  
EMLG/JMLG Annual Meeting 2014, 2014  
年 9 月, Roma, Italy

梅木 辰也, "疎水性イオン液体中におけ  
る Li<sup>+</sup>溶媒和構造と 18-クラウン-6 錯形成平  
衡に及ぼす水の影響", 第 3 回錯体化学若手  
の会九州・沖縄支部勉強会 (招待講演), 2014  
年 11 月, 九州大学 (福岡)

〔その他〕

ホームページ

<http://solution.chem.saga-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

梅木 辰也 (UMEKI TATSUYA)

佐賀大学・工学系研究科・助教

研究者番号: 00384735

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし