

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620008

研究課題名(和文)水素結合を用いたデカップル系イオン伝導体の研究

研究課題名(英文)Decoupling of ionic transport by hydrogen bonds

研究代表者

河村 純一(Kawamura, Junichi)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：50142683

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：有機分子とリチウム塩の熔融状態から過冷却液体・ガラス状態に至るまでのリチウムイオン伝導度におよぼす水素結合の影響について、イオン伝導度と核磁気共鳴(NMR)による検討を行った。通常、リチウムイオンは有機分子中の酸素に配位結合するため、ガラス状態では運動が凍結してイオン伝導性を示さないが、酸素位を水素結合でつなぐ事により過剰なリチウムイオンはガラス状態でも移動しやすくなる。一方で、水素結合の解離によるプロトン伝導も発現し、両者が競合する。この現象は、トレハロース・水・ヨウ化リチウムからなる三元系で明瞭に観察され、また水素結合を含む様々な高分子電解質でも見られる事が分かった。

研究成果の概要(英文)：Ionic transport in organic liquids containing lithium halides is measured by impedance spectroscopy and pulsed field gradient nuclear magnetic resonance (pfg-NMR) in the supercooled liquid and glassy states. Effect of the hydrogen-bond is mainly investigated. Lithium ion is usually coordinated strongly by oxygen sites in organic or water molecules which inhibits the translational motion of lithium ions in glassy state. However when appropriate amount of hydrogen bonds are introduced between the oxygen sites the remaining lithium ions start to move and contribute to their ionic conduction. This effect is typically seen in trehalose-water-lithium iodide system, however is also seen in other liquid and polymers containing hydrogen bonds.

研究分野：物理化学

キーワード：リチウム電池 過冷却液体 ガラス転移 デカップリング 水素結合 高分子固体電解質 イオン伝導

1. 研究開始当初の背景

過冷却液体とガラスのイオン伝導に関する基礎的な研究は、1960年代から綿々と続いているが、1970年代の固体高分子電解質と1980年代の超イオン伝導ガラスの発見により、リチウムイオン電池や燃料電池の開発に大きく貢献することとなった。その過程で、液体のイオン伝導度と粘性率とを結びつけるストークス・アインシュタイン則が10桁以上も破れ、ガラス転移温度でも極めて高いイオン伝導度を示す物質群が注目され、構造緩和と伝導度緩和が分離する「デカップル系(decoupled system)」と名付けられた(図1) [1, 2]。

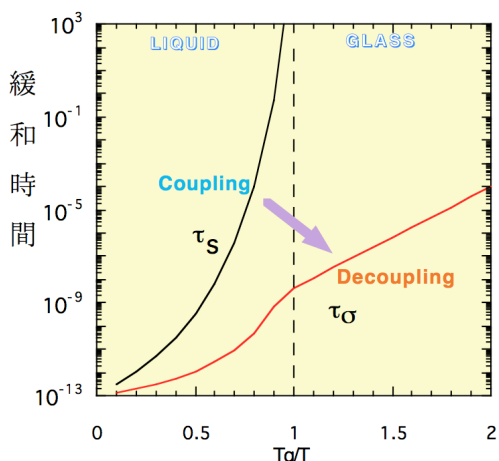


図1 過冷却・ガラス転移領域での構造緩和時間  $\tau_s$  と、イオン伝導の緩和時間  $\tau_\sigma$  の温度依存性。デカップル系では、 $\tau_\sigma$  が  $\tau_s$  から分離しガラス領域でも高いイオン伝導度が実現する。

この概念は、ガラス転移の  $\alpha, \beta$  緩和やモード結合理論などとも関連づけられ、過冷却液体・ガラスのダイナミクスを理解する上で重要なキーワードとなってきた。

特に、本研究代表者らは、デカップル概念の適用を様々な物質で検証し、過剰自由体積理論や結合ランジュヴァン方程式理論などで解析し、共有結合とイオン結合の競合という視点を提案してきた [3]。

ところが、最近、プロトン伝導性ポリマーとリチウムイオン伝導性ポリマーの両者を導電率やNMR測定している過程で、ある種の物質では、プロトンとリチウムイオンが競合し、プロトンは水素結合ネットワーク骨格を形成して動かなくなる一方で、リチウムイオンが動き出すという現象を見いだした。同様な現象は、より単純な水・トレハロース・ヨウ化リチウムからなるガラス形成液体でも観測され、これは、水素結合とイオン(配位)結合との競合による、新しいタイプのデカップル系であると推測し、本研究を企画するに至った。

2. 研究の目的

本研究の目的は、最近、申請者らが偶然発見した、プロトン・リチウム間の競合によるリチウムイオンのガラスネットワークからのデカップリングという仮説を、比較的単純でガラス形成能が高く広い過冷却液体状態が得られる「水・トレハロース・ヨウ化リチウム系」を用いて検証し、更に、他の系にも発展展開するための基本指針を得る事になる。これにより、ガラス中のイオン移動を促進する新たな可能性を探り、リチウムイオン電池材料、燃料電池材料はもとより、さらには食品保存や生物体内でのイオン移動など様々な現象の理解に寄与するものである。

3. 研究の方法

上記の萌芽的な発見を出発点に、水・トレハロース・リチウム塩からなる融体・ガラスを種々の濃度で作製し、ガラス転移温度、イオン伝導度、NMR拡散係数、粘性を測定する。特に、NMRにより構成イオンの拡散係数・緩和時間を分離計測する。これにより、水素結合とイオン配位結合との競合によるデカップルという、上記仮説の妥当性を検証し、新しいタイプのイオン伝導体群の可能性を示す。

4. 研究成果

従来、リチウムイオン伝導性のガラスとしては、無機の酸化物や硫化物ガラスの他に、高分子電解質や有機無機複合体などが開発されてきたが、リチウムイオンを溶解するためには、何らかの配位結合を導入する。例えば有機鎖中のエーテル酸素やカルボニル基あるいは、水分子の酸素など孤立電子対からの配位結合によりリチウムイオンは安定化される。その結果、低温度で溶液が過冷却液体・ガラスへと転移する過程で、リチウムイオンは高分子鎖や水分子の作るネットワークに取り込まれて凍結し、ガラス状態では移動する事ができなくなる [1, 2]。これが、ガラス転移とイオン伝導の関係では良く知られた事実であり、リチウム電池の低温特性の改善や全固体リチウムイオン電池の開発において大きな壁となっている。

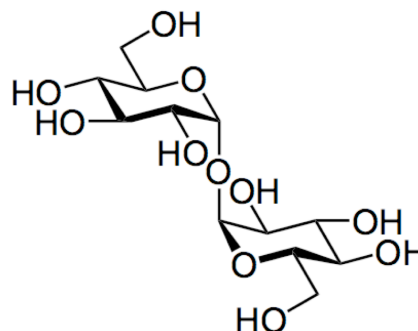


図2 トレハロースの分子構造

トレハロース(図2)は、生物界に大量に見ら

れる二糖類の低分子でありながら、OH 基を 8 個も持ち、水分子と強く水素結合して、ガラス化し易い事で知られる。そのため、食品の低温保存用や調整剤として広く使われると共に、砂漠の生物の乾燥耐力や冷凍冬眠などの視点からも研究されている。

本研究では、トレハロースと水分子とが比較的強い水素結合を形成する事に着目し、従来、水分子に強く結合してガラス状態では運動が凍結すると言われる、ヨウ化リチウム・水系にトレハロースを添加することで、リチウムイオンに配位する水分子を引き離してトレハロース・水系のネットワークを構築し、反対にリチウムイオンを解放して伝導度を高めようという作業仮説を立てて実験を行った。

### 実験

安定な過冷却液体状態の試料を得るために、種々の組成比で LiI-H<sub>2</sub>O-トレハロースの混合溶液を作成しガラス化領域を探索した。ガラス形成領域は図 3 のようになり。A-E からは H<sub>2</sub>O-LiI 濃度を一定とし、トレハロース濃度を増加させている。E-G は LiI 濃度依存性を調べた。それぞれの組成と DSC で決定したガラス転移温度を表 1 に示す。

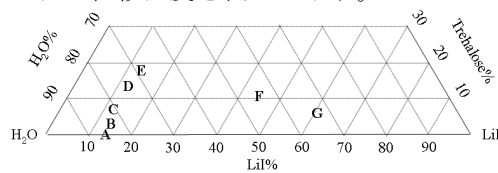


Fig. 1 Part of Trehalose-H<sub>2</sub>O-LiI ternary phase diagram

図 3 トレハロース・水・LiI 系のガラス形成域と測定範囲

LiI : H <sub>2</sub> O : Trehalose	T <sub>g</sub> (°C)
A 14.3 : 85.7 : 0	-130.0
B 15.7 : 83.3 : 1.0	-119.2
C 12.5 : 81.1 : 6.4	-68.6
D 13.0 : 74.0 : 13.0	-45.6
E 14.0 : 68.4 : 17.7	-8.6
F 46.0 : 43.4 : 10.7	-9.4
G 61.4 : 32.8 : 5.8	2.0

Table.1 Composition (mole ratio) of the samples and Glass transition temperatures.

表 1 トレハロース・水・LiI 系のガラス転移温度

このようにして得られた、ガラス形成液体について、インピーダンス法によりイオン伝導度の温度依存性を測定した(図 4)。

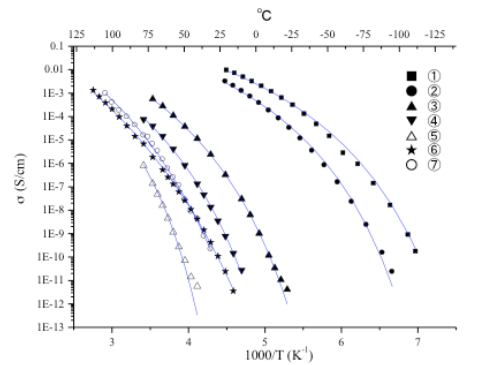


Fig.2 Temperature dependence of conductivity in LiI-H<sub>2</sub>O-Trehalose compounds

図 4 トレハロース・水・LiI 系液体のイオン伝導度の温度依存性。①-⑦は A-G に対応。

この結果を表 1 のガラス転移温度でスケールすると、図 5 のように、ヨウ化リチウム濃度の高い系では、ガラス転移温度においても 10<sup>-6</sup> S/cm を越えるイオン伝導度を持つ事が分かる。また、ヨウ化リチウムを含まない水・トレハロース液体やヨウ化リチウム濃度が低い系では、イオン伝導度は T<sub>g</sub> で 10<sup>-10</sup> S/cm 以下という通常のカップル系ガラスになる事が分かる。

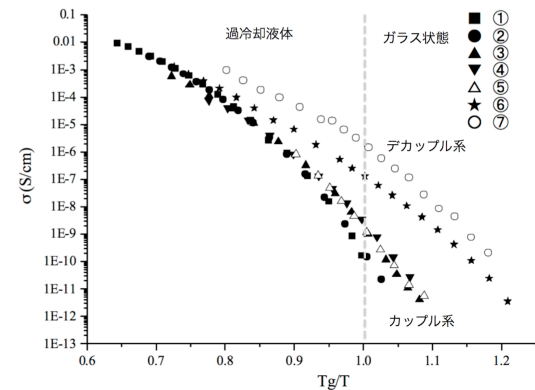


図 5 トレハロース・水・ヨウ化リチウム系の過冷却液体からガラス転移領域におけるイオン伝導度。

これらのイオン伝導度の温度依存性は、ガラス形成液体で良く知られた、式 1 の Vogel-Tummann-Fulcher (VTF) 式に良く従う。図 4 には、式 1 による fitting 結果も示している。

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (1)$$

イオン伝導度の向上が、水溶液中のプロトンによるものかリチウムイオンによるもので有ることを確認するために、NMR により 1H 核と 7Li のパルス磁場勾配 NMR により、それぞれの拡散係数を測定した。測定された、リチウムの拡散係数はイオン伝導度から Nernst-Einstein の式で見積もった値と良く一致した。また、1H -NMR からは水分子とト

レハロース分子の拡散係数を分離して測定できた。その結果、トレハロースは拡散係数が一番小さく、水分子は最も大きく、リチウムイオンはその中間になるが、トレハロース量を増やすと水分子の拡散係数が低下し、相対的にリチウムイオンの拡散係数が増加する事が分かった(図 6)。図 6 には、最も顕著な LiI-H<sub>2</sub>O-トレハロース(23.4:71.0:5.6)の系の拡散係数の温度依存性を示す。

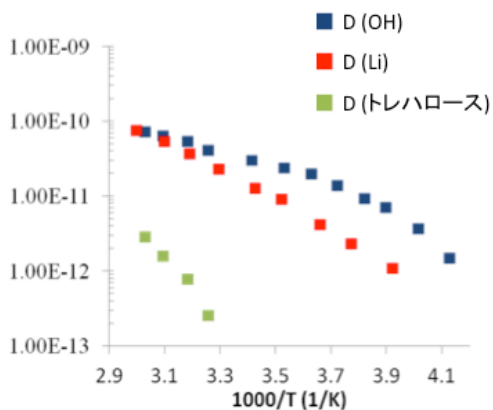


図 6 LiI-H<sub>2</sub>O-トレハロース(23.4:71.0:5.6)の系の拡散係数

一方、過冷却液体からガラス化領域でのイオンダイナミクスについては、旧来の自由体積理論や過剰エントロピー理論などに代わって、Gotze らのモード結合理論(MCT)などが登場し注目を浴びてきたが、実験値やコンピュータシミュレーションの結果と合わない等の幾つかの問題点が指摘され、理論上の理想的 MCT と言われてきた。ところが、近年、徳山らにより、Gotze らの MCT の弱点が克服され、実験値を定量的に解析できる新しい TMCT 理論が提唱されている[4]。本研究でも、TMCT によるマスターカーブで実験値を解析すると、VTF 式と同様に良く fitting できる事が分かった [5]。

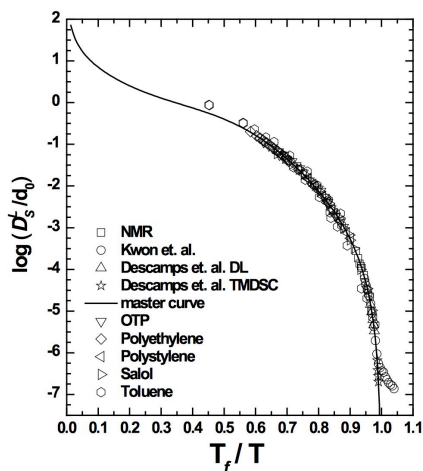


図 7 トレハロースの拡散係数と誘電緩和に対する TMCT マスターカーブによる fitting 結果。他のガラス形成液体も載せている [5]

## 要約

有機分子とリチウム塩の熔融状態から過冷却液体・ガラス状態に至るまでのリチウムイオン伝導度におよぼす水素結合の影響について、イオン伝導度と核磁気共鳴(NMR)による検討を行った。

通常、リチウムイオンは有機分子中の酸素に配位結合するため、ガラス状態では運動が凍結してイオン伝導性を示さないが、酸素位を水素結合でつなぐ事により過剰なリチウムイオンはガラス状態でも移動しやすくなる。

一方で、水素結合の解離によるプロトン伝導も発現し、両者が競合する。この現象は、トレハロース・水・ヨウ化リチウムからなる三元系で明瞭に観察され、また水素結合を含む様々な高分子電解質でも見られる事が分かった。

## 参考文献

- [1] C.A. Angell, "dynamic processes in ionic glasses", Chemical Reviews, 90, (1990) 523-542.
- [2] Mizuno, F., Belieres, J.-P., Kuwata, N., Pradel, A., Ribes, M., Angell, C.A., Journal of Non-Crystalline Solids, 352, (2006) 5147-5155.
- [3] J. Kawamura and M. Shimoji, Mater. Chem. Phys., 23, (1989) 99.
- [4] M. Tokuyama, Physica A, 395(2014) 31.
- [5] Kwon, Hyun-Joung, Reiji Takekawa, Junichi Kawamura and Michio Tokuyama, AIP Conf. Proc. 1518, (2013) 503.

## 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 6 件)

- [1] Arunkumar Doraia, Reiji Takekawa, Nithya Hellar, Naoaki Kuwata and Junichi Kawamura, "PGSE NMR Studies on Room Temperature Ionic Liquids CNMIM TFSI", Proceedings of the 14th Asian Conference on Solid State Ionics (ACSSI 2014), 235-243. [査読無]
- [2] N. Rajeswari, S. Selvasekarapandian, S. Asath Bahadur, J. Kawamura and S. R. S. Prabakaran, "Fabrication of Lithium Polymer Battery Based on PVA: PVP: Li X (X=C104-, NO3-) Polymer Blend Electrolyte", Proceedings of the 14th Asian Conference on Solid State Ionics (ACSSI 2014), (2014) 63-71. [査読無]
- [3] Kwon, Hyun-Joung, Reiji Takekawa, Junichi Kawamura and Michio Tokuyama, "Study of diffusion coefficient of anhydrous trehalose glasses by using PFG-NMR spectroscopy", AIP Conf. Proc. , 1518, (2013) 503-506. [査読有]

[4] S. Sivadevi, S. Selvasekarapandian, S. Karthikeyan, N. Vijaya, F. Kingslin Mary Genova, C. Sanjeeviraja, H. Nithya, Iwai Junichi Kawamura, "Proton-Conducting Polymer Electrolyte Based on PVA-PAN Blend Polymer Doped with  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ", Int. J. Electroact. Mater., 1, (2013)64-70. [査読有]

[5] D. Inbavalli S. Selvasekarapandian, C. Sanjeeviraja, R. Baskaran, Junichi Kawamura, Yoshitake Masuda, "Structural, Thermal, Morphological and Electrical Conductivity Analysis of Proton Conducting Tri Block Copolymer P(VdCl-Co-AN-Co-MMA) Based Electrolytes", Int. J. Electroact. Mater., 1, (2013)71-78. [査読有]

[6] N. Rajeswari, S. Selvasekarapandian, S. Karthikeyan, C. Sanjeeviraja, Y. Iwai, J. Kawamura, "Structural, vibrational, thermal, and electrical properties of PVA/PVP biodegradable polymer blend electrolyte with  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ", Ionics, 19, (2013)1105-1113. [査読有]

[学会発表] (計 4 件)

[1] Nithya Hellar, Naoaki Kuwata and Junichi Kawamura, Arunkumar Dorai, Reiji Takekawa, "PGSE NMR Studies on Room Temperature Ionic Liquids CnMIM TFSI"

14th Asian Conference on Solid State Ionics (ACSSI-2014, National University of Singapore) 2014.6.24.

[2] N. Rajeswari, S. Selvasekarapandian, S. Asath Bahadur, J. Kawamura and S. R. S. Prabaharan, "Fabrication of Lithium Polymer Battery Based on PVA: PVP: Li X ( $\text{X}=\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) Polymer Blend Electrolyte", 14th Asian Conference on Solid State Ionics (ACSSI-2014) (National University of Singapore) 2014.6.24.

[3] N. Rajeswari, S. Selvasekarapandian, S. Karthikeyan, J. Kawamura, Y. Iwai, C. Sanjeeviraja, S. Asath Bahadur, "EFFECT OF Li SALT ON ION CONDUCTIVITY AND VIBRATIONAL CHARACTERISTICS IN SOLID POLYMER BLEND ELECTROLYTE",

The 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19) (2013.6.2~7, Kyoto) .

[4] N. Vijaya, S. Selvasekarapandian, H. Nithya, J. Malathi, Y. Iwai, J. Kawamura, "PROTON CONDUCTING POLYMER ELECTROLYTES BASED ON POLY (N-VINYL PYRROLIDONE) WITH VARIOUS AMMONIUM SALTS", The 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19) (2013.6.7, Kyoto)

[図書] (計 3 件)

[1] Adams, Stefan, Junichi Kawamura, (Eds.), "Proceedings of the 14th Asian Conference on Solid State Ionics (ACSSI 2014), Research Publishing, Singapore", (2014) 1-762.

[2] Miwa Murakami, Yoshiki Iwai, Junichi Kawamura, "Nuclear Magnetic Resonance Study of Lithium-Ion Batteries", Nanoscale Technology for Advanced Lithium Batteries, Nanostructure Science and Technology, Springer, (2014)143-165.

[3] 河村純一, 2013: "NMRによるリチウムイオン電池の計測", 河村純一, "リチウムイオン2次電池の革新技術と次世代2次電池の最新技術", 技術教育出版社, (2013)115-157.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

[http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/kawamura/index\\_j.html](http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/kawamura/index_j.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河村 純一 (Kawamura Junichi)  
東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号: 50142683