不揮発性ポリマーゲル電解質の開発

大野 弘 幸*

Development of Non-Volatile Gel Type Polymer Electrolytes

Hiroyuki OHNO (Department of Biotechnology, Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan)

Ionic liquids, room temperature molten salts, were coupled with polymer matrices to prepare gel type polymer electrolytes. The obtained films exhibited high ionic conductivity and excellent thermal stability. Since ionic liquids are non-volatile, they are used as inflammable electrolyte membrane. Performance of these gel type polymer electrolytes should deeply depend on the characteristics of the applied ionic liquids. Accordingly, some basic and advanced studies on these ionic liquids were also summarized. Well-designed ionic liquids and polymers were mixed to examine the basic characteristics such as thermal stability, ionic conductivity, etc. Some applications with these gel type polymer electrolytes were also briefly introduced.

Key Words : Ionic liquid, Gel, Non-volatility, Polymer electrolyte, Ion conduction

1. はじめに

ゲルは液体の性質を固体フィルム(膜)などで再現させる上で極めて有用である。電池などのイオニクスデバイスにおいては、電解質溶液を薄膜化することが装置の小型・軽量化に大きく寄与するため、古くから様々な研究が行われている。ゲル化により取り扱いは格段に向上し、電解質溶液の使用量の減少、液漏れ防止、容器の簡略化なども含め、コスト低下に寄与している。しかしながら、電解質溶液は有機溶媒と支持電解質(塩)の混合物であるため、溶媒の蒸発を防ぐことができず、密閉容器の使用が依然として不可欠である。そこで、蒸気圧の低い(沸点の高い)溶媒を使用することになるが、塩を溶解、解離させるためには高極性であることが望ましく、かつ電流値を大きくするために低粘性であることが要求される。その他にも幅広い電位を印加できること(広い電位窓)などいくつかの要件を満たす液体が望まれている。しかし、現実にはそのような溶媒はなかなか無く、性質の異なる極性有機溶媒を混合して諸物性をできるだけ達成させるようにしている。

このような状況において、近年見出されたイオン液体と呼ばれる室温で熔融状態の塩が、新規な不揮発性電解質溶液として大いに注目されるようになったことは容易に理解できる。本稿では、まず不揮発性電解液として期待されているイオン液体について解説する。ついでそれらの展開研究について一端を紹介する。また、イオン液体をゲル化し

て、不揮発性ポリマーゲル型電解質を作出する方法とそれらの利用についても紹介する。

2. イオン液体¹⁻³⁾

イオン液体は、室温で液体の塩の総称で、室温熔融塩、常温熔融塩、イオン性液体、イオン性流体とも呼ばれる。NaCl(食塩)に代表される無機塩は、500~1000℃という高温で熔融する。イオン半径が比較的大きく静電的相互作用が弱いため、結晶化が抑制されているイオン液体は、室温付近にまで融点が低下するので、特別に加熱することなく液体として取り扱うことができる。イオン液体の代表的な例をFig. 1に示した。

多くのイオン液体は有機カチオンとその対アニオンの組み合わせから構成される。有機カチオンは、アンモニウム、ホスホニウムなどの脂肪族カチオンか、イミダゾリウム、ピリジニウムなどの芳香族カチオンが用いられている。一方、アニオン構造は、図にも示したように、BF₄⁻、PF₆⁻、bis(trifluoromethanesulfonyl)imide など、フッ素を有する

*東京農工大学大学院共生科学技術研究部・ナノ未来科学研究拠点(〒184-8588 東京都小金井市中町2-24)教授、工博。昭和56年、早稲田大学大学院理工学研究科博士後期課程修了。専門は、導電性高分子、分子集合、生物電気化学。日本化学会、高分子学会、理事。

Fig.1 Comparison of ordinary salt (NaCl) and typical ionic liquid

Fig.2 Characteristics of ionic liquids

Fig.3 Zwitterionic Liquid

アニオンが多用される。これは、ハロゲン元素の強い電子吸引性により負電荷の非局在化が促され、上述のイオン間相互作用が弱まる結果、融点が大きく低下するためである。もちろん、他のアニオンを用いることでもイオン液体を作成することは可能である。

では、塩が室温で液体化することによどのような利点があるのだろうか。Fig. 2には、イオン液体のさまざまな特性をまとめた。イオン液体を形成するイオンは高い運動性を有しているため、イオン液体は非常に高いイオン伝導性を示すことができる。また、室温において液体状態であるが、蒸発しないため、有機物の液体でありながら燃えることもない。こうした性質は、イオン伝導材料として種々の電気化学的デバイスに用いるのに最適である。また、環境負荷の小さい新しい反応溶媒として、化学工業などでの利用も検討されている。次にこれらイオン液体の進化形とも言うべき、機能を意識した展開例を紹介する。

2.1 Zwitterionic Liquid⁴⁾

イオン液体を電解液として用いる場合に指摘される問題点の一つに、電位勾配下でイオン液体の構成イオンが移動してしまうことが挙げられる。電解液として用いるには目的のイオンのみを速く伝導させることが最も重要である。こうした欠点を克服するために、Fig. 3に示すZwitterionic Liquidが提案された⁴⁾。イオン液体を構成するイオン(カチオンと対アニオン)を分子鎖で繋いだ構造をしているのが特徴である。これにより、電位勾配下でも移動することのないイオン環境を与えるものと期待される。

ほとんどのZwitterionic Liquidは固体であり、このままではイオン伝導性を示すことは無い。しかし、キャリアイオンとなるリチウム塩もしくはプロトン酸を添加することによって、室温で液体化し、イオン伝導性が飛躍的に向上することが分かっている⁴⁾。この場合、添加する塩もしくは

は酸のアニオン構造が重要である。また、比較的カチオンの移動度が大きいことから、特定キャリアイオンのみを輸送できるイオン液体の設計に用いられようとしている。

2.2 Alkali metal ionic liquid⁵⁾

ほとんどのイオン液体の構成イオンは、 Li^+ や H^+ のように有用なキャリアイオンではない。イオン液体にキャリアイオンを導入する場合、目的のイオンを有する塩を添加するが、それによって系の粘性は増加し、イオン伝導度は低下する。そこで、キャリアイオンを有するイオン液体の開発が行われた。これまでに、 H^+ から一連のアルカリ金属イオンを有するイオン液体が作成されている。まだ、諸物性に改善の余地があるものの、キャリアイオンを液体化する上で有用な手法である。

2.3 Task Specific ionic liquid⁶⁾

現在のイオン液体研究に関するトレンドは、特定の機能をイオン液体に持たせるものである。これにより、機能性溶媒としての利用も可能になる。この分野をいち早く拓いたのは米国のDavisであり、イオン液体の有機カチオン構造中に機能性官能基を導入することで、機能付与に成功している。詳細は略すが、機能席の導入は、イオン液体の物性低下を引き起こすため、満足する諸物性をもつイオン液体を作成することが容易でないことを付け加えておく。

3. イオン液体のゲル化

ここまでは、イオン液体の基本的な知見について説明してきた。もちろん、イオン液体そのものを電解液として用いる展開も行われているが、イオン液体としてよりも、ゲル化によって固体電解質としたほうが好ましい場合が多い。イオン液体のゲル化による高分子電解質を作成するために、多種のホストポリマーとイオン液体の組み合わせからゲル電解質が作成されている。

3.1 ポリマーとの混合

Fig. 4 に示した Nafion[®], P(VdF-HFP) などのフッ素系高分子が、ゲル化におけるホストポリマーとして、多く利用される。これらフッ素系高分子は、リチウム電池や高分子固体電解質型燃料電池のセパレーターなどに使用されている素材のため、より実際のデータを得やすい。例えば、P(VdF-HFP) をホストポリマーとして用いた場合、イオン液体自身のイオン伝導度を低下させることなく、室温で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の値を示すゲル型高分子電解質が得られている⁷⁾。また、酸型の Nafion[®] との組み合わせにより、イオン液体自身のイオン伝導度よりも高い値を示すゲル型高分子電解質が作成されるという⁸⁾。これは、系中に存在する H^+ がイオン液体を媒体として伝導することに起因している。このゲル型高分子電解質のイオン伝導度は、室温から約 200°C の間で連続的に測定されており、広い温度範囲で安定な系であることが分かる⁸⁾。

ポリマーと混合するイオン液体の種類を変えることで、特定の機能をゲルに持たせることも可能である。前述した Zwitterionic Liquid とフッ素系高分子、P(VdF-HFP) を混合することで、フィルム状のゲル電解質が作成されている (Fig. 5, 左)。得られたフィルムは、Zwitterionic liquid 単体よりも熱的な安定性が向上している⁹⁾。MacFarlane らは、リチウム塩構造を有する高分子電解質と Zwitterionic Liquid を混合してゲル化することで、リチウムイオン伝導性を有するゲル電解質を作成した¹⁰⁾。ゲル中において長距離移動可能なキャリアイオンは、事実上リチウムイオンしか存在しないため、リチウムイオン電池用の固体電解質として有効であろう。

生体由来高分子をホストポリマーとするゲル型電解質も作成されている。イオン液体の対アニオンが塩化物イオン (Cl^-) や臭化物イオン (Br^-) である場合には、グルコースやシクロデキストリン、アガロースなどを溶解でき、アガロースを溶解後、冷却することでゲルが得られている¹¹⁾。DNA は生物の遺伝情報を保持する生体高分子であるが、

優れた性質を有した機能性材料としての側面もある。一方、DNA とイオン液体を組み合わせるとフィルム状のゲルが得られる (Fig. 5, 右)。このフィルムは、成分であるイオン液体の性質を反映して、良好なイオン伝導性を示す¹²⁾。これらは生分解性のゲルとしても注目されている。

ゲル化を目的とした研究ではないものの、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)ゴムがイオン液体と相溶することも分かっている¹³⁾。我々は、天然ゴム/イオン液体複合体の作成を試みており、適度なイオン伝導性を有する弾性材料の設計につなげている。

このように、イオン液体を成分とするポリマーゲルを作成する場合に重要となるのは、各ホストポリマーとイオン液体の相溶性である。系統的にイオン液体の構造と溶解特性に関して議論した研究は無いが、極性分子を溶解し、非極性分子とは相溶しにくいことが経験的に知られている。Winterton らは、アルキル鎖長とアニオン構造がそれぞれ異なる三種のイオン液体に対して、17 種類の高分子を 5 wt% 溶解させ、イオン液体と高分子の相溶性を評価している¹⁴⁾。その結果、比較的親水性のイオン液体は、ポリスチレンなど、極性の低い官能基を有する高分子などとは、相溶しにくいことが確認されている。一方、疎水性のイオン液体はポリアクリル酸などの極性官能基を有する高分子とは相溶しなかった。今後、イオン液体を成分とするゲルの開発を進めていくためには、イオン液体とホストポリマーとの相溶性などの相性を詳細に検討する必要があるだろう。

3.2 イオンゲル

各種モノマーのラジカル重合をイオン液体中で行い、高分子網目の中にイオン液体を閉じ込めたようなゲルを得る方法もある。Fig. 6 に、それぞれのゲル化法の違いを模式的に示した。似ているようであるが、物性は大きく異なることがある。

Watanabe らは、上記の方法で作成したゲルをイオンゲル¹⁵⁾と総称し、マトリックスポリマーをイオン液体と単

Fig.4 Typical perfluoropolymers as a scaffold of gels

Fig.5 Photographs of Zwitterionic Liquid gel(left) and DNA gel(right)

Fig.6 Scheme for the preparation of two different ionic liquid gels

Fig.7 Structure of gelators

純に混合した系と区別している³⁾。2-Hydroxyethyl methacrylateを用いた場合に、透明で自立性の高分子フィルムが得られている。工業的には、ビニルモノマー/イオン液体混合物を電気化学デバイスに注入し、その場で光もしくは熱など種々の方法で重合することにより、ゲル電解質を作成することができる。この方法は、従来の作成プロセスと同じ工程が利用でき、加えて電解質と電極との接着性を改善できる効果もある。

3.3 低分子ゲル化剤

ここまでは、高分子化合物を用いてイオン液体を含有するゲルを作成した研究に関して説明してきた。これに対して、Kimizukaらは自己集合性の低分子化合物を用いてイオン液体のゲル化を行っている^{3, 11, 16)}。有機溶媒の低分子ゲル化剤としても用いられる化合物A (Fig.7)をイオン液体に溶解させたところ、0.5 wt%という少量であってもゲル化でき、100℃以上でもゲル状態を保持できる。また、糖脂質Bもイオン液体のゲル化剤として働くことも分かっている。ただし、イオン液体分子中にエーテル構造があることや対アニオン種が臭化物イオン(Br⁻)であることなど、いくつかの要件を満たす必要がある。また、Hanabusaらもアミノ酸を成分とするゲル化剤を用いてイオン液体をゲル化させ、種々のゲル型電解質を作成している³⁾。

4. 不揮発性ポリマーゲル電解質の応用範囲

不揮発性ポリマーゲル電解質は、リチウムイオン伝導体や燃料電池¹⁷⁾などの電解質材料として展開が期待されているが、その他にも様々な展開が試みられている。ここでは、イオン液体を成分とするゲル電解質を用いることで有利になるような応用に絞って紹介する。

4.1 色素増感太陽電池

色素増感太陽電池は有機材料から構成されるため、シリコン系太陽電池よりもコスト面で有利なことが期待され

る。イオン液体は電荷移動の場としてだけでなく、ヨウ素アニオンの供給源としても働くことが期待できるため、古くからこのデバイスへの展開が検討されていた³⁾。Grätzelらは、1-methyl-3-propylimidazolium iodideを成分とし、前述のP(VdF-HFP)でゲル化することで、系の固相化を図っている¹⁷⁾。作成された色素増感太陽電池はゲル化によって性能が低下することではなく、変換効率も5.4%に達している。彼等はこのほかにも多種類のイオン液体を用いて色素増感太陽電池を試作し、基礎特性を評価・比較している。

4.2 アクチュエーター

導電性高分子を用いたアクチュエーターは、多くの研究がなされている。これまでに検討されていたアクチュエーターは電解質溶液中のみで駆動させることができたが、導電性高分子及び電解液の電気分解や蒸発などによりシステムの寿命が短くなるため、使用条件が大きく制限されていた。こうした性能改善の要求から、蒸発しないイオン液体を用いることが検討されてきたのは必然であろう。イオン液体を用いることにより、溶液中でのみ作動が確認できていたアクチュエーターが空気中においても安定に作動できるようになる。

Wallanceらは、プラチナとポリピロール層を表面に有するP(VdF)にビニルモノマーとイオン液体を浸潤させ、それらの重合により得られたゲル電解質のアクチュエーター性能を評価している¹⁸⁾。電解液に有機溶媒を用いた場合よりも電位窓が広く、また反応速度が若干小さいものの、充分な屈曲性を示した。また、3600サイクルまで連続して駆動できることも明らかになっている。この分野は今後急速に進展すると予想できる。

4.3 可塑剤

ゲル電解質としての応用ではないが、高分子材料にイオン液体を添加することで性能向上を狙った研究がある。高

分子材料の柔軟性を向上するため、工業的に可塑剤が用いられているのは周知の通りである。高分子の可塑剤には、ジオクチルフタレート (DOP) が繁用されるが、人体への影響が問題視されている。Scott らは、可塑剤としてのイオン液体の可能性を探るため、ポリメチルメタクリレート (PMMA) に添加した。その結果、イオン液体含有量が増加するにつれて、PMMA のガラス転移温度が単調に低下し、添加量と弾性率の関係も DOP を用いた場合と同程度であった。また、高温領域での可塑剤の蒸発が抑えられることから、熱的安定性の向上も確認されている¹⁹⁾。このような利用は、耐熱性可塑剤としての可能性を拓くものである。

5. 今後の展望

イオン液体は基本的には“塩”であるため、分子性液体と異なる特性を有しており、従来の液体の欠点を克服する新しい液体として期待されている。もちろん極性と粘度など改善すべき特性も多いが、分子性液体には無い機能を発現させる可能性に希望が持たれている。不揮発性はイオン液体の長所のひとつであり、これを成分とするゲルは開放系で安定な湿式ゲルを与える。不揮発性は安全性に通じることから、実社会で利用される可能性は極めて高い。今後はこの特徴を基礎とし、イオン伝導性や特定イオンの選択輸送能などの改善を通じ、“実用的な”イオン液体を設計し、ゲル化させることにより、電解質だけではなく、ゲル状の反応場や各種機能発現の場として汎用されるであろう。また、今日では予想されないような展開の可能性も高く、多方面で利用されうる材料として大きな飛躍が期待される。

引用文献

- 1) Wilkes, J. S., Zaworotko, M. J.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 965 (1992)
- 2) Bonhôte, P., Dias, A., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K.,

Grätzel, M.: *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996)

- 3) a) "Ionsei Ekitai-Kaihatsu no Saizensen to Mirai", Ohno, H. Ed, CMC, Tokyo, (2003)
b) Ohno, H. Ed., *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, John Wiley, New York (2005)
- 4) Yoshizawa, M., Hirao, M., I-Akita, K., Ohno, H.: *J. Mater. Chem.*, **11**, 1057 (2001)
- 5) Ogihara, W., Yoshizawa, M., Ohno, H.: *Chem. Lett.*, 880 (2002)
- 6) Cole, A. C., Jensen, J. L., Ntai, I., Tran, K. L. T., Weaver, K. J., Forbes, D. C., Davis, Jr., J. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5962 (2002), Davis, Jr., J. H.: *Chem. Lett.*, **33**, 1072 (2004)
- 7) Fuller, J., Breda, A. C., Carlin, R. T.: *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L67 (1997), Fuller, J., Breda, A. C., Carlin, R. T.: *J. Electroanal. Chem.*, **459**, 29 (1998)
- 8) Doyle, M., Choi, S. K., Proulx, G.: *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 34 (2000)
- 9) Ohno, H., Yoshizawa, M., Ogihara, W.: *Electrochim. Acta*, **48**, 2079 (2003)
- 10) Tiyaipiboonchaiya, C., Pringle, J. M., Sun, J., Byrne, N., Howlett, P. C., MacFarlane, D. R., Forsyth, M.: *Nature Mater.*, **3**, 29 (2004)
- 11) Kimizuka, N., Nakashima, T.: *Langmuir*, **17**, 6759 (2001)
- 12) Ohno, H., Nishimura, N.: *J. Electrochem. Soc.*, **148**, E168 (2001); Nishimura, N., Ohno, H.: *J. Mater. Chem.*, **12**, 2299 (2002)
- 13) Muller, L. A., Dupont, J., de Souza, R. F.: *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 409 (1998), de Souza, R. F., Rech, V., Dupont, J.: *Adv. Synth. Catal.*, **344**, 153 (2002)
- 14) Snedden, P., Cooper, A. I., Scott, K., Winterton, N.: *Macromolecules*, **36**, 4549 (2003)
- 15) Noda, A., Watanabe, M.: *Electrochim. Acta*, **45**, 1265 (2000)
- 16) Ikeda, A., Sonoda, K., Ayabe, M., Tamaru, S., Nakashima, T., Kimizuka, N., Shinkai, S.: *Chem. Lett.*, 1154 (2001)
- 17) Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Exnar, I., Grätzel, M.: *Chem. Commun.*, 2972 (2002)
- 18) Zhou, D., Spinks, G. M., Wallance, G. G., Tiyaipiboonchaiya, C., MacFarlane, D. R., Forsyth, M., Sun, J.: *Electrochim. Acta*, **48**, 2355 (2003)
- 19) Scott, M. P., Brazel, C. S., Benton, M. G., Mays, J. W., Holbrey, J. D., Rogers, R. D.: *Chem. Commun.*, **13**, 1370 (2002); Scott, M. P., Rahman, M., Brazel, C. S.: *Eur. Polym. J.*, **39**, 1947 (2003)

日本語表記参考文献

- 3) a) 大野弘幸監修「イオン性液体－開発の最前線と未来－」シーエムシー出版, 東京, (2003)

*

*

*

*

*