

# イオン液体：二次電池・省エネデバイスの開発に貢献する第3の液体

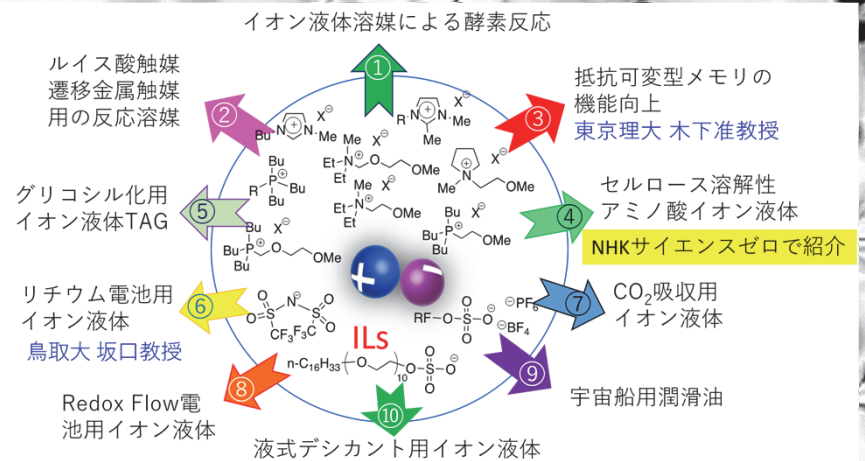
工学部 化学バイオ系学科 名誉教授 伊藤敏幸・教授 野上敏材

## はじめに：

イオン液体はこの30年ほどで急速な進歩と注目を集めた第3の液体です。塩でありながら、液体であり熱にも強く用途に応じた物性をデザインできるのも大きな魅力です。そのイオン液体から広がる研究のフロンティアは現在も拡大を続けていると言っても過言ではありません。

我々はイオン液体をいち早く酵素反応をはじめとする合成反応に展開しました。また、イオン液体を用いたバイオマスの分離や炭酸ガスの吸収、最近では除湿のための液式デシカントへの利用も検討しています。

人類が限りある資源やエネルギーを有効利用する上で、イオン液体が活躍できるフィールドは無限にあります。さらに抵抗可変メモリ的一种である Conducting Bridge Random Access Memory (CB-RAM) といった電子デバイスにも有効であることが明らかになってきました。我々はイオン液体の有用性と可能性を信じ、日々研究に取り組んでいます。



イオン液体から広がる物質・エネルギー科学研究のフロンティア

## 研究概要：

- ・イオン液体の電解質としての可能性に着目し、ケイ素負極やナトリウムイオンを電荷キャリアに用いた次世代二次電池の開発に取り組んでいます。
- ・次世代メモリとして注目されるCB-RAM用の動作電圧の低減や動作回数の向上を目的としたイオン液体の開発に取り組んでいます。
- ・省エネ型除湿機として期待される液式デシカント用イオン液体を開発しています。
- ・イオン液体中の酵素反応に関するパイオニアであり、酵素をイオン液体でコーティングすることで、酵素活性や選択性の制御にも取り組んできました。

### 【最近の主な研究成果】

- ・イオン液体の側鎖に酸素原子を導入することで物性が変化すること、特に導入位置の影響について詳細な検討を行い、粘度や熱的安定性に対する効果を明らかにしました（参考論文1）。
- ・CB-RAMに用いるイオン液体に対して銅-グライム塩を添加することで、セット電圧（高抵抗状態から低抵抗状態へに移る際に要する電圧）の低電圧化と均一化に成功しました（参考論文2）。
- ・従来の液式デシカント用塩化リチウム水溶液と比較するとイオン液体の高い吸湿性と低い金属腐食性から将来的にイオン液体へと置き換えられる可能性が示された（参考論文3）。
- ・アルキルPEG硫酸アニオンと様々なカチオンとを組合わせたイオン液体でリパーゼのコーティングを行い2年間に渡ってリサイクルして反応を実施しました（参考論文4）。

## 【1. 二次電池電解液への展開】

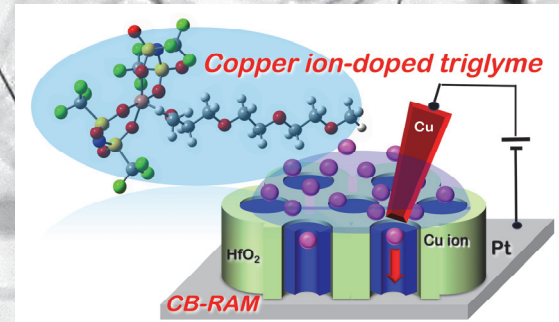
イオン液体の導電性・難燃性といった特徴は二次電池電解液への応用を検討する上での大きなモチベーションになっています。その一方で、数多くの研究グループが参入している競争の激しい研究分野でもあります。そこで我々は坂口教授（鳥取大学）らとの共同で、次世代の電池活物質として期待されるケイ素負極や枯渇や価格変動の心配がないナトリウムイオンを電荷キャリアに用いた二次電池へのイオン液体の利用を検討してきました。また、これまでに合成してきたイオン液体の効果を見極め、新規イオン液体の設計指針を得るためにも、酸素などのヘテロ原子がイオン液体の物性に与える影響の解明は不可欠です。今回の検討では置換位置の異なるイオン液体を全て合成し、正電荷を有するアンモニウムカチオンの窒素原子からの距離が近すぎても（熱的安定性が低下）、遠すぎても（粘度が上昇）好ましくないことを明らかにしました。二次電池用イオン液体として、あらゆる要求性能を高いレベルで満たすような新規イオン液体の開発にチャレンジしています。



## 【2. CR-RAMへの展開】

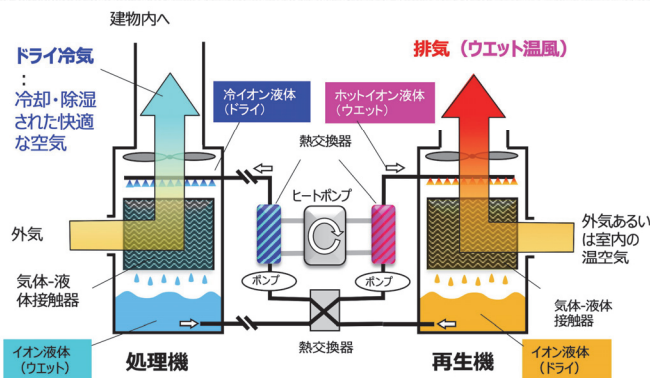
CB-RAMはフィラメントと呼ばれる原子レベルでの細線がナノ細孔内部で形成・切断されるプロセスが繰り返されて、低抵抗・高抵抗状態を実現しています。安定かつ低い動作電圧で繰り返し動作することが求められています。フィラメントの形成には水分子などの寄与も示唆されています。そこで我々はイオン液体を添加して評価を行い、イオン液体やイオン液体に加えた金属イオンがポジティブな効果（動作電圧の低下と均一化）をもたらすことを見出してきました。これはイオン液体などを添加したウェットな電子デバイスの有効性を示唆する画期的な成果の一つです。

現在は木下准教授（東京理大）や産総研とも協力して、より実際のデバイスに近い状態での評価を実施すべく準備を開始しています。



銅探針を用いたCB-RAM評価系の模式図

## 【3. 液式デシカントへの展開】



液式デシカントにより除湿する仕組み

冷房温度の28℃設定などが省エネの観点から呼びかけられて久しいですが、その鍵は除湿が握ると言っても過言ではありません。イオン液体で効率的な除湿と吸湿後の繰り返し再生や装置配管の防食が同時に達成出来れば、全ての除湿機が液式デシカントに置き換わるかもしれません。

そこで我々はイオン液体の吸湿性を逆手に取り、イオン液体を用いた液式デシカントの開発に着手しました。その結果、イオン液体 $[P_{4441}][DMPO_4]$ が従来の塩化リチウム水溶液が抱えている腐食の問題を解決しつつ、高い吸湿性能を満たす液式デシカント用イオン液体として有用であることを見出しました。現在、さらに高性能で腐食性の無いイオン液体の開発に取り組んでいます。

## 【4. 酵素反応への展開】

我々はイオン液体中での酵素反応のパイオニアであり、イオン液体を溶媒に用いることで酵素の回収再利用といった従来のイオン液体中での反応のメリットに加えて、通常の有機溶媒であれば不可能な減圧条件下での酵素反応を実施しています。また最近ではイオン液体を酵素（リパーゼ）にコーティングすることで、活性の保持だけでなく活性の向上も実現しており、2年間に渡る長期繰り返し再利用も達成しています。

## 【謝辞】

文部科学省特別研究プロジェクトや科学研究費補助金などによるご支援を受けて研究を実施することが出来ました。各方面からのご支援に対し、この場をお借りして厚くお礼申し上げます。なお、二次電池用イオン液体の開発は坂口教授（鳥取大学）らとの共同研究であり、CB-RAM用イオン液体の開発は木下准教授（東京理科大学、元鳥取大）らとの共同研究、液式デシカントの開発は中部電力との共同研究です。また、レドックスフロー電池用イオン液体の開発は京都技術科学センター・鳥取県環境学術研究等振興事業・加藤科学振興会から研究助成に心から感謝申し上げます。

## 【参考論文】

- (1) Nokami, Toshiki; Yamashita, Takuya; Komura, Takuro; Handa, Naoyuki; Shimizu, Masahiro; Yamaguchi, Kazuya; Domi, Yasuhiro; Usui, Hiroyuki; Sakaguchi Hiroki; Itoh, Toshiyuki, Ether Oxygen Atom Effects in Alkyl Side Chains on Physical Properties of Piperidinium Ionic Liquids, *Faraday Discussions* 206, 523-534, 2018
- (2) Yamaoka, Hiroki; Yamashita, Takuya; Harada, Akinori; Sakaguchi, Atsushi; Kinoshita, Kentaro; Kishida, Satoru; Hayase, Shuichi; Nokami, Toshiki; Itoh, Toshiyuki, Significantly Improved Performance of a Conducting-bridge Random Access Memory (CB-RAM) Device Using Copper Containing Glyme Salt, *Chemistry Letters*, 46, 12, 1832-1835, 2017
- (3) Watanabe, Haruki; Komura, Takuro; Matsumoto, Ryo; Ito, Kenta; Nakayama, Hiroshi; Nokami, Toshiki; Itoh, Toshiyuki, Design of Ionic Liquids as Liquid Desiccant for an Air Conditioning System, *Green Energy & Environment*, 4, 2, 139-145, 2019
- (4) Nishihara, Takashi; Shiomi, Ayaka; Kadotani, Shiho; Nokami, Toshiki; Itoh, Toshiyuki, Enhanced activity and remarkable improved stability of a Burkholderia cepacia lipase by the coating with a triazoliumalkyl-PEG sulfate ionic liquid, *Green Chemistry*, 19, 21, 5250-5256, 2017