

多元系卓上型 NMR によるイオン液体の自己拡散係数の測定

Posted at June 10, 2021 by Mauricio

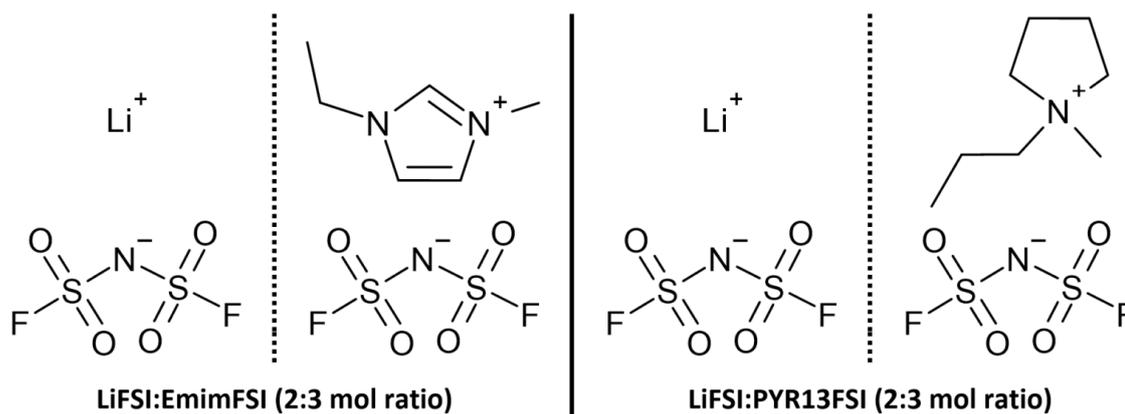
はじめに

イオン性液体は様々な分野での役割を担っていますが、最も研究されているものの1つが、リチウムイオン電池の電解質としての利用です。リチウムイオンの移動度は、エネルギー輸送において考慮すべき重要なパラメータであり、その結果、イオン性液体を電解質として利用する際の処方に影響を与えます。あらゆる化学物質の自己拡散係数は、NMR に対して共鳴する物質を含んでいれば、卓上型 NMR で測定することができます。例えば、リチウムの最も豊富な同位体 (92%) である ${}^7\text{Li}$ の場合であり、卓上型 NMR によるリチウムベースのイオン性液体の研究を容易にしている。

PFGSTE (Pulsed Field Gradients STimulated Echo) と呼ばれるパルス配列を用いて、2種類のイオン性液体試料の自己拡散係数を測定した：

- i) リチウムビス (フルオロスルホニル) イミド：1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス (フルオロスルホニル) イミド (2 : 3mol 比)
- ii) リチウムビス (フルオロスルホニル) イミド：N-プロピル-N-メチルピロリジニウムビス (フルオロスルホニル) イミド (2 : 3mol 比)

これら 2つの製剤の成分を図 1 に示します。



いずれのイオン液体にも、 ${}^1\text{H}$, ${}^{19}\text{F}$, ${}^7\text{Li}$ の 3つの核が含まれています。これらのサンプルに含まれるアニオンとカチオンには、いずれか 1つの活性核しか含まれていないため、異なる化学種間で信号が重複することはなく、各イオンの自己拡散係数の測定は非常に簡単になります。2つのイオン性液体のモル比は同じで、1つのカチオンの組成が異なるだけである。そのため、本研究では、これらのカチオンがイオン移動度全体に及ぼす影響を明らかにした。

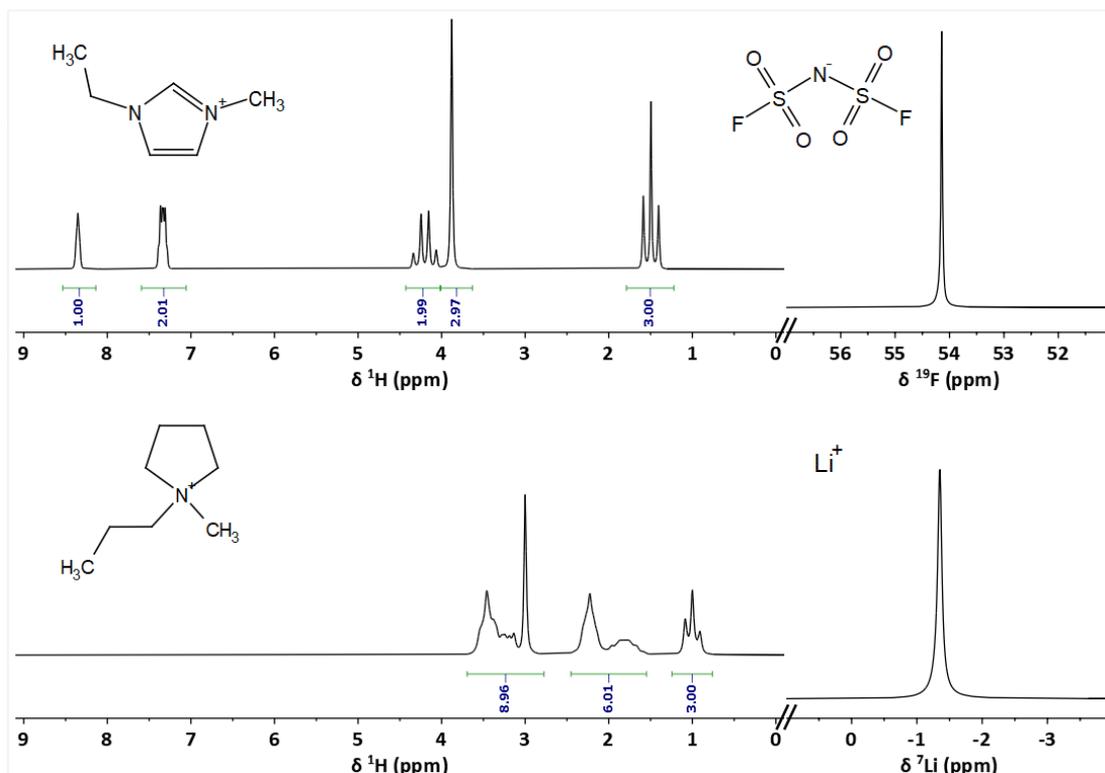


図2. 測定に用いた4つの化学種の1D NMR スペクトル。Emimの ^1H NMR (左上), PYR13の ^1H NMR (左下), FSIの ^{19}F NMR (右上), リチウムカチオンの ^7Li NMR (右下)。

2つの異なるカチオン(イミダゾリウムとピロリジニウム)には、それぞれ異なる ^1H NMR シグナルがあり、これを利用して各分子の拡散係数を決定することができる。2つのイオン性液体では、 ^{19}F NMR で54ppm 付近にビス(フルオロスルホニル)イミド(2つの等価なフッ素)の特異なシングレットが、 ^7Li NMR では-1ppm 付近にリチウムカチオンの特異なシングレットが観測された。これらのシグナルの T_1 を測定したところ、LiFSI:EmimFSIでは300~800ms、LiFSI:PYR13FSIでは200~500msの範囲に収まっていた。 T_1 の値が短いことと、 ^1H NMRの線幅が広いことから、LiFSI:PYR13FSIの粘度がLiFSI:EmimFSIよりも高いことがすでに示唆されています。

自己拡散係数を測定するため、スピンソルブには最大0.2T/mの磁場勾配を発生させることができる勾配コイルが搭載されている。このコイルは、図3に示したPFGSTEパルス配列が前提条件となります。

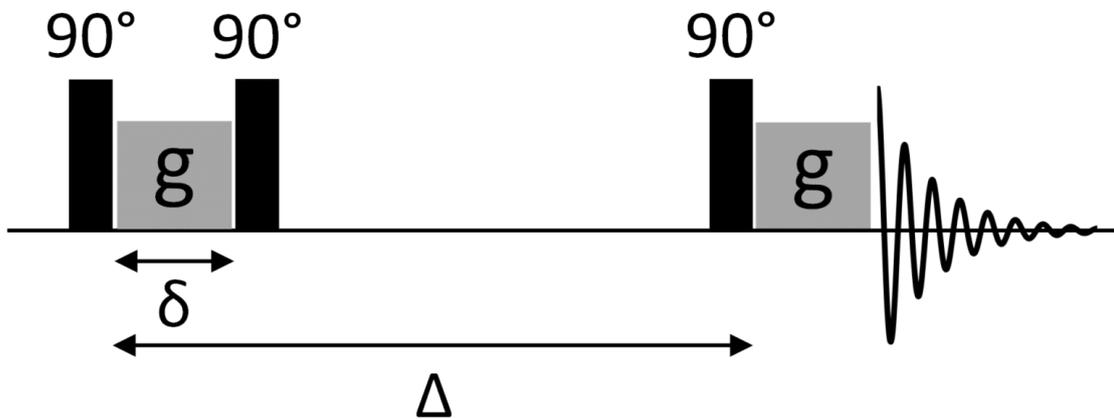
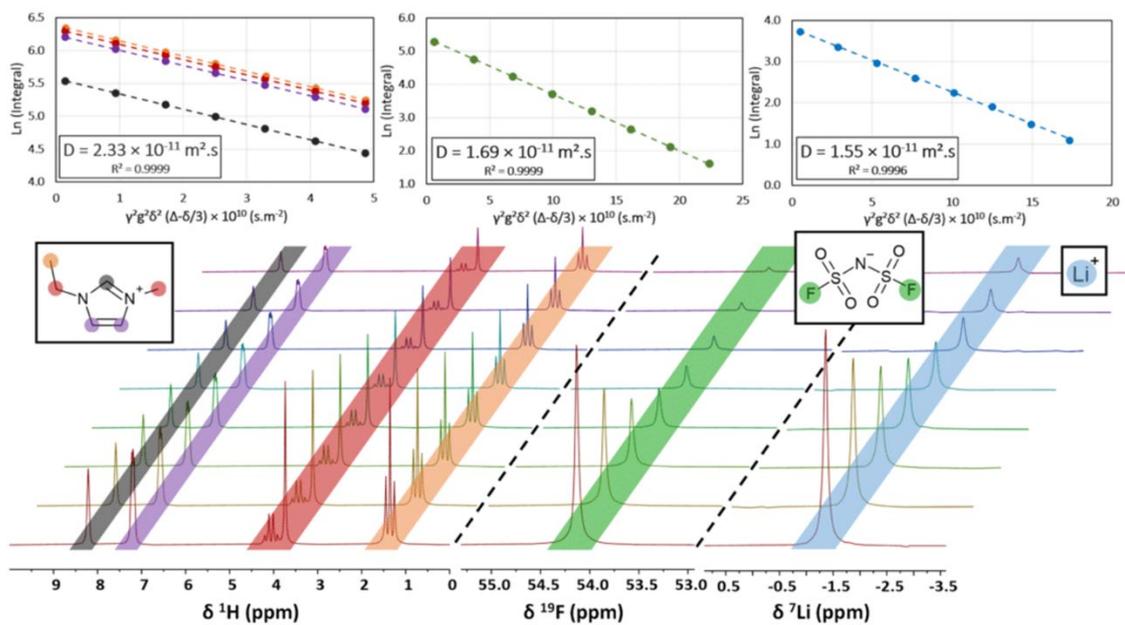


図 3. PFGSTE パルスシーケンスのスキーム。「g」と書かれた灰色の箱は、 δ の時間だけ磁場勾配パルスである。 Δ は 1つ目のグラジエントパルスの開始から 2つ目のパルスの開始までの時間をカウントしたものです

拡散係数を測定するために、このパルス配列を磁場勾配の強さを変えながら繰り返す必要があります。収集された一連のスペクトルは、次の式で表されるように、勾配の強さが増すにつれて減衰する信号を示します。

結論・結果



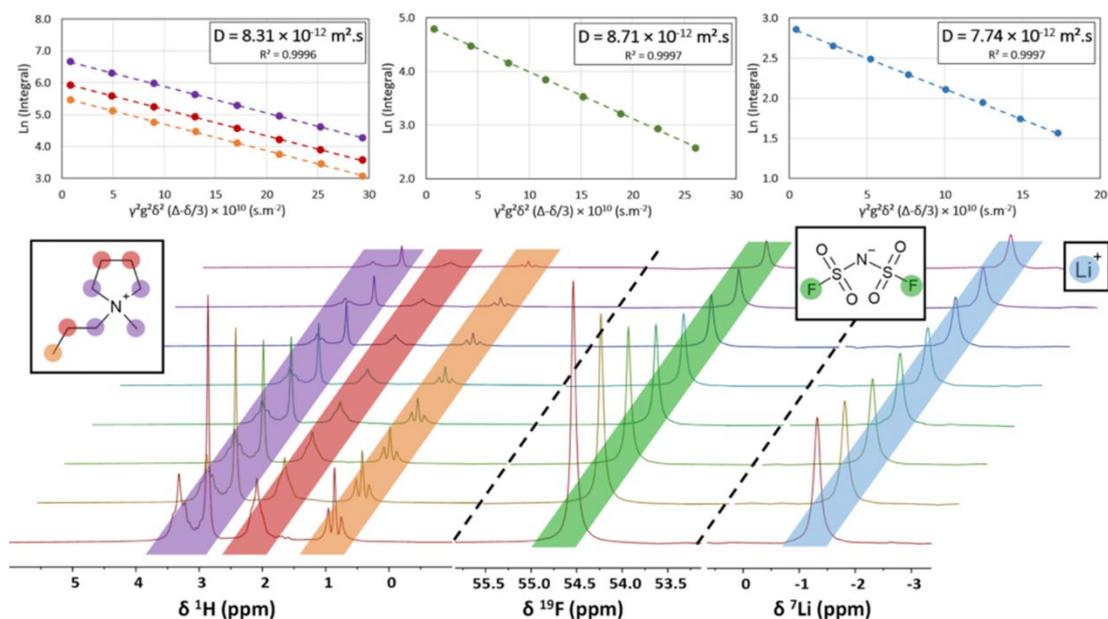


図 4. 2つのイオン性液体 LiFSI: EmimFSI(上)と LiFSI: PYR13FSI(下)の拡散係数測定のためにまとめられた NMR データ(スペクトルとフィットテーブル)

図 4 は、この拡散係数研究の結果をまとめたものです。NMR 信号の減衰に対して、直線への帰属は非常に高く、相関係数は 0.999 を超えています。これは、NMR による測定精度の高さを示すものです。同じ分子の異なる ^1H 信号をフィットさせると、同じ結果(平行線)が得られました。LiFSI:EmimFSI の拡散係数(3つの核/分子で約 $2.10 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)は、LiFSI:PYR13FSI で測定した拡散係数(3つの核で約 $8.10 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)よりも高く、イオンの移動度が高いことが確認されました。同じイオン性液体の中でも、異なる分子間の拡散係数の違いも評価できます。どちらのイオン性液体でも、リチウムカチオンは他の分子よりもわずかに低い拡散係数を示しています。

結論

今回の研究では、イオン液体中に存在するさまざまなカチオンの拡散係数を測定するため卓上型 NMR の能力を示しました。Spinsolve は複数核での測定機能が備わっているため、試料中に溶解しているさまざまな分子の移動度を調べることができます。この研究では、 ^1H 、 ^{19}F 、 ^7Li NMR による分析を行い、すべての PFGSTE 実験を約 3 分で実行することができました。この方法は、 ^{31}P などの他の核を含むイオン液体の研究にも簡単に応用できます。スピンソルブソフトウェアのユーザーに優しい方法で測定を選択するだけ、核から核への切り替えの際に全自動で測定できます。イオン液体の処方が分子移動度に与える影響(イオンの性質、濃度比など)を調べるのに大きな可能性を秘めています。