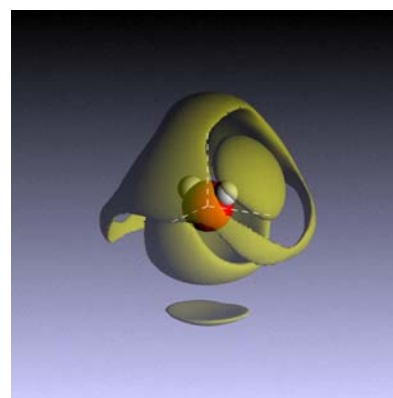


ディビジョン番号	11
ディビジョン名	電気化学

大項目	4. 電気化学計測／電気化学反応
中項目	4-2. 電気化学反応
小項目	4-2-6. 溶液化学

#### 概要（200字以内）

電解質溶液論は、溶液中のイオンの構造－活性相関を明らかにし、電池開発の指針を与える。各種計測法の発展や計算機シミュレーションや統計力学理論の進展により、電解質溶液バルクのみならず、界面近傍の溶液構造が分子レベルで明らかになってきた。今後数年以内に第3世代のX線・中性子散乱施設が世界各地で建設され、広い時間・空間分解能で溶液の構造とダイナミクスが明らかになるので溶液化学の研究が飛躍的に発展する。



中性子回折から得られた液体水の3次元構造

#### 現状と最前線

溶液化学は、電解質溶液論の源流をアレニウスの電離説にみることができるように、電気化学、とりわけ、電池など電気化学的蓄電・発電デバイスの開発と密接に関係し発展してきた。特に、ストークスやネルンスト、アインシュタイン、ワルデンによるイオン移動に関する業績は未だその効力を失ってははいない。しかしながら、溶液物性に対する従来のマクロな古典的取り扱いから、現在では、電解質溶液の構造とダイナミクスを分子レベルで明らかにすることにより溶液の物性や機能を理解する研究が主流であり、実験・理論いずれも分子論に立脚した電解質溶液論がその主流を占めている。<sup>(1)</sup>

電池など蓄電・発電デバイス開発では、イオンの拡散や並進運動のダイナミクスが電流の大きさを直接支配するため、その理解が重要となる。実験的には核磁気緩和法や中性子非弾性散乱法などによりイオンや溶媒の自己拡散係数の直接決定が報告され蓄積されている。一方、理論的な取り扱いは、分子動力学シミュレーションが主流を占めるものの、統計力学液体論に基づく積分方程式理論も拡散方程式と組み合わせられ進展が目覚ましい。また、ダイナミクスを支配するイオンの溶媒和構造も広域X線吸収端微細構造(EXAFS)法や中性子・X線回折実験の時間・空間分解能の向上や理論計算と組み合わせた解析法の発展など目を見張るものがある。3年後に大規模中性子施設J-PARCが稼動すれば溶液の精密構造解析が可能になるであろう。

電極表面、すなわち、固体-電解質溶液界面の解明は、実験的困難さによりやや遅れた感は否めないものの、イオン移動ボルタンメトリーのような電気化学計測法が発展している。さらに、表面増感振動分光や非線形分光、X線・中性子反射率法の進展により分子レベルで固液界面の構造観測が可能になっている。このような実験手法や計算機の進展に伴い、電気二重層や種々の電極材料・表面処理・触媒系など不均一系の溶液に対する二体ポテンシャルの検証が可能となり、理論や計算機シミュレーションの溶液研究も進展している。

新規電解質材料として、室温で液体である一連の有機電解質がイオン液体として注目されている。<sup>(2)</sup> イオン液体は、イオンからなる塩であり、熱・化学安定性に優れ、不揮発性や難燃性・引火性という安全で環境に優しい基礎物性を併せ持つため、高安全性を有する電気化学的蓄電・発電デバイスへの応用が期待されている。実際、次世代燃料電池やリチウムイオン2次電池、色素増感太陽電池などへの応用が盛んに研究され、大容量電気二重層キャパシタは、すでに実用化に成功し上市している。一方、イオン液体を液体や熔融塩、電解質溶液として、従来の分子性液体や金属熔融塩とどこが異なり、何が類似しているのかといった問題は、未だ理解されていないのが実状である。電池電解質としての基礎物性は評価されつつあるものの、イオン移動ダイナミクスや溶媒和構造に関する理解は殆ど進んでいない。文部科学省科学研究費補助金による特定領域研究に採択され、イオン液体の基礎科学研究の促進が計られているものの、基礎科学の点で欧米に比べ優位にたっているとは言いがたい。

最後に、この分野におけるわが国の研究レベルについて述べるならば、基礎・応用ともに高いレベルにあるものの、圧倒的優位ともいえないであろう。特に、基礎科学における研究資金不足や施設老朽化、またそれらに誘発される若い世代の研究者減少など、むしろ、研究レベルの維持確保、更には、研究レベルの一層の向上へ向けた基盤的研究インフラ整備など長中期的対策が望まれる。

(1) 「溶液の分子論的描像」 日本化学会編 季刊化学総説 No. 25 1995

(2) “Electrochemical Aspects of Ionic Liquids”, H. Ohno Ed., Wiley, 2005

#### 将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

各種計測法の時間・空間分解能の向上・統計力学的理論に基づく解析手法の確立  
理論的取り扱いにおける粗視化手法の開発・高信頼性分子ポテンシャル開発

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

固液界面の選択的計測法の確立(Spring-8, J-PARCにおけるビームライン整備)  
統計力学理論と拡散方程式の融合

#### キーワード

イオン移動ダイナミクス・イオン溶媒和・固液界面・イオン液体

(執筆者：山口敏男・梅林泰宏)