

4 V 級 Li イオン電池構築のための 超濃厚水系電解液

近年、Li イオン電池をはじめとする電気化学蓄電デバイス開発における“電解質”の重要性が高まっている。既存の Li イオン電池 (LIB) は、4 V 以上の広い電位窓を確保するために有機溶媒 (主にカーボネート系溶媒) を用いた有機電解液を電解質として使用している。しかしながら、揮発性・可燃性の有機溶媒が組み込まれた LIB は安全面に本質的な問題を抱えており、最近、安全で安価な“水”を溶媒として用いた水系電解液の研究開発が急速に進展している。

水系 LIB 研究は、1994 年に適切な電極材料を選択することで可逆的に作動することが報告されているが¹⁾、水の電気化学安定性が極めて低く (電位窓: 1.23 V)、適用可能な電極 (活物質) 材料が著しく限定されることが普遍的課題として挙げられていた。Suo らは最近、水溶液中の Li 塩濃度を超濃厚化 (=21 mol kg⁻¹) することで実効電位窓が拡大 (水の電気化学的安定性が増加) し、3 V 級水系 LIB を構築できることを報告した²⁾。この超濃厚水系電解液 (“water-in-salt”) の確立以降、2 種類の Li 塩を溶解した “water-in-bisalt”³⁾ や 2 種 Li 塩の共晶点に微量水を加えた “hydrate melt”⁴⁾ など、様々な技術改善が報告された。最近では、ポリエチレンオキシドとフッ素化エーテルからなる疎水性ゲルをコーティングしたグラファイト負極と超濃厚水系電解液を組み合わせることで、負極での水の還元分解を大幅に抑制した 4 V 級水系 LIB も報告されている^{5),6)}。このような高電圧作動が可能な水系 LIB の本質は、超濃厚化による水溶液の物性・構造の特異的変化にある。超濃厚電解液中ではすべての水分子が Li イオンに水和しており、バルク中に遊離の水分子は存在しない。すなわち、(1) 電気化学的に不安定な遊離の水分子が消失すること、(2) Li イオンに結合した水分子は HOMO/LUMO 軌道共にエネルギー準位が低下し、酸化・還元安定性が向上する (電位窓が広がる) ことが重要因子の一つとして挙げられている⁴⁾。今後、分子論に立脚した電極反応機構の解明が期待される。

- 1) W. Li, J. R. Dahn, D. S. Wainwright : *Science*, **264**, 1115 (1994).
- 2) L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, K. Xu : *Science*, **350**, 938 (2015).
- 3) L. Suo, O. Borodin, W. Sun, X. Fan, C. Yang, F. Wang, T. Gao, Z. Ma, M. Schroeder, A. von Cresce, S. M. Russell, M.

Armand, A. Angell, K. Xu, C. Wang : *Angew. Chem., Int. Ed.*, **55**, 7136 (2016).

- 4) Y. Yamada, K. Usui, K. Sodeyama, S. Ko, Y. Tateyama, A. Yamada : *Nat. Energy*, **1**, 16129 (2016).
- 5) C. Yang, J. Chen, T. Qing, X. Fan, W. Sun, A. Cresce, M. S. Ding, O. Borodin, J. Vatamanu, M. A. Schroeder, N. Eidson, C. Wang, K. Xu : *Joule*, **1**, 122 (2017).
- 6) C. Yang, J. Chen, X. Ji, T. P. Pollard, X. Lü, C.-J. Sun, S. Hou, Q. Liu, C. Liu, T. Qing, Y. Wang, O. Borodin, Y. Ren, K. Xu, C. Wang : *Nature*, **569**, 245 (2019).

(山口大学大学院創成科学研究科 藤井健太)

低濃度アミノ酸の窒素同位体比分析法の発展

すべての生物はタンパク質の最小単位としてアミノ酸を利用する。アミノ酸に含まれる窒素原子のほとんどは質量数が 14 (¹⁴N) であるが、質量数が 15 の安定同位体 (¹⁵N) がわずかに存在する。アミノ酸中の ¹⁵N 存在比 (窒素同位体比の千分偏差: $\delta^{15}\text{N}$) は生合成や代謝過程の違いを強く反映する¹⁾。そのため、アミノ酸の $\delta^{15}\text{N}$ は生物内や生態系におけるアミノ酸の合成・吸収・消費を評価するための高精度な指標になる²⁾。

アミノ酸の $\delta^{15}\text{N}$ 測定はガスクロマトグラフィー/同位体比質量分析法 (GC/IRMS) を用いて実施されてきた。この方法により、多くのアミノ酸の $\delta^{15}\text{N}$ が測定できる。しかし、この分析法には「微量成分の GC 分離」が課題として残されていた。GC/IRMS による $\delta^{15}\text{N}$ の正確な測定には、対象成分のベースライン分離が必要条件となる。天然試料中のアミノ酸濃度は一定ではなく、一部の必須アミノ酸 (e.g. メチオニン) は低濃度である。そのため、他の高濃度成分の干渉により正確な分離が難しい場合があった。

Ishikawa らは二つのアプローチで GC 分離の問題を解決し、メチオニンの $\delta^{15}\text{N}$ 測定を達成している³⁾。一つ目は、GC カラムの選択である。著者らは、異なる液相の GC カラムを連結させることで、単一の GC カラムでは達成できなかったメチオニンの高分離に成功している。二つ目は、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) によるアミノ酸精製である。先行研究によって、多孔質グラファイトカラムを用いたイオンペア HPLC は分離時に窒素の同位体分別が伴わないことが確認されている⁴⁾。この HPLC 法でメチオニンを「切り出す」ことで、高濃度なアミノ酸との分離と GC/IRMS でのメチオニンの $\delta^{15}\text{N}$ 測定を達成している。これらの分析法による生物試料の測定結果をとりまとめることで、メチオニンとフェニルアラニンの $\delta^{15}\text{N}$ の差が対象生物の栄養源を特定する指標になることを報告している。

既存の分析法では $\delta^{15}\text{N}$ 測定の対象にできなかったアミノ酸が、異なる GC カラムの連結や HPLC 精製によって可能になりつつある。特に、HPLC による精製法は元素分析/安定同位体質量分析法 (EA/IRMS) と

の組み合わせでも、特定の分子をターゲットにした同位体分析が可能である。これらの方法がますます利用されることで、新たな分析種の同位体分析と多分野研究の新展開⁵⁾が期待できる。

- 1) Y. Chikaraishi, N. O. Ogawa, Y. Kashiyama, Y. Takano, H. Suga, A. Tomitani, H. Miyashita, H. Kitazato, N. Ohkouchi : *Limnol. Oceanogr.-Meth* 7, **2009**, 740.
- 2) Ohkouchi, Y. Chikaraishi, H. G. Close, B. Fry, T. Larsen, D. J. Madigan, M. D. McCarthy, K. W. McMahon, T. Nagata, Y. I. Naito, N. O. Ogawa, B. N. Popp, S. Steffan, Y. Takano, I. Tayasu, A. S. J. Wyatt, Y. T. Yamaguchi, Y. Yokoyama : *Org. Geochem.*, **113**, 150 (2017).
- 3) N. F. Ishikawa, Y. Chikaraishi, Y. Takano, Y. Sasaki, Y. Takizawa, M. Tsuchiya, I. Tayasu, T. Nagata, N. Ohkouchi : *Limnol. Oceanogr.-Meth.* 16, 2018, 607.
- 4) Y. Takano, Y. Chikaraishi, N. Ohkouchi : *Int. J. Mass Spectrom.*, **379**, 16 (2015).
- 5) K. Jaouena, M. P. Richardsb, A. Le Cabeca, F. Welkera, W. Rendud , J.-J. Hublina, M. Soressif, S. Talamo : *PNAS*, **116**, 4928 (2019).

〔産業技術総合研究所地質調査情報総合センター〕
風呂田郷史

●——温度でポリマーを分離する技術とその応用

一般的にポリマーは様々な構造（配列や分岐、末端構造など）を有する複雑な混合物である。こうしたポリマーの構造は材料物性に大きく影響することが知られている。複雑なポリマー構造をコントロールし、狙った材料物性を発現させるためには、ポリマーの分析技術が必要不可欠である。

近年、様々なポリマーの分析法が開発されているが、混合物であるポリマーを分析する場合、まずは分離分析が基本となる。そのため今回はポリマーの分離分析法の一つである温度勾配相互作用クロマトグラフィー（Temperature Gradient Interaction Chromatography, TGIC）に着目した。ポリマーが対象のLCでは分離時

の温度をコントロールすることで、サイズ排除モード、吸着モード、臨界吸着モード（サイズ排除モードと吸着モードが相殺されるモード）の三つのモードでポリマーを分離することが可能である。TGICは、臨界吸着点付近で温度を変化させることにより、分子量に依存した分離を可能にする。Chang氏は恒温槽とプレヒーティングカラムを用いることで、巧みにTGICの温度制御を行っているため、一般的にポリマーの分子量分析に用いられるサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）よりも分離を向上させることに成功している¹⁾。またTGICは溶離液組成が一定であるため、SECの検出器として用いられる光散乱検出器や粘度計を使用できる²⁾。そのためTGICで分離されたポリマーに対して絶対分子量測定や分岐の分析など、より詳細な構造解析が可能になっている。更にTGICを多次元LCに応用する研究もある。一次元目にTGIC、二次元目に臨界吸着モードというように異なる分離モードを組み合わせることで、13種のスチレン-ブタジエンブロックコポリマー（ポリスチレンとポリブタジエンが結合したポリマー）の完全分離に成功した例もある³⁾。このようにTGICは優れた分離分析法であり、かつ使用できる検出器の幅も広いと、ポリマーの分析には非常に有用である。ただTGICは溶離条件の検討など複雑な部分が多く、汎用的に使用することは現状難しい。引き続き今後の技術動向に注目したい。

ポリマーの分析技術の向上と連動してポリマー合成技術が成長すれば、狙った通りのポリマーを作り、思い描いた物性を材料に付与できる日が来るかもしれない。そんな日を想像するとワクワクする。

- 1) T. Chang, H. C. Lee, W. Lee, S. Park, C. Ko : *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 2188 (1999).
- 2) H. Lee, J. Yang, T. Chang : *Polymer.*, **112**, 71 (2017).
- 3) S. Lee, H. Choi, T. Chang, B. Staal : *Anal. Chem.*, **90**, 6259 (2018).

〔日産化学株式会社 川島光善〕

原稿募集

トピックス欄の原稿を募集しています

内容：読者の関心をひくような新しい分析化学・分析技術の研究を短くまとめたもの。

執筆上の注意：1) 1000字以内（図は1枚500字に換算）とする。2) 新分析法の説明には簡単な原理図などを積極的に採り入れる。3) 中心となる文献は原則として2年以内のものとし、出所を明記する。

なお、執筆者自身の文献を主として紹介する

ことは御遠慮ください。又、二重投稿は避けてください。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記をお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2
五反田サンハイツ 304号

(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会
〔電話：03-3490-3537〕