

令和 5 年 6 月 1 9 日現在

機関番号： 8 2 6 2 6

研究種目： 研究活動スタート支援

研究期間： 2021 ~ 2022

課題番号： 2 1 K 2 0 5 6 4

研究課題名（和文）フッ化物系深共晶溶媒の創製とフッ化物シャトル電池への応用

研究課題名（英文）Exploration of fluoride-based deep eutectic solvents and their application to fluoride shuttle batteries

研究代表者

山本 大樹（Yamamoto, Hiroki）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究員

研究者番号： 9 0 9 0 9 7 6 4

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、フッ化物シャトル電池等の電気化学デバイスへ適用可能なF-濃度が高い電解液として、尿素化合物を用いたフッ化物系深共晶溶媒（F-DES）を創製した。カチオンとして1-メチル-1-プロピルピロリジニウム（Pyrr1,3）、水素結合供与体（HBD）として1,3-ジメチル尿素（1,3-DMU）を検討した。F-に対してモル比2の1,3-DMUを用いることで、20℃で3.3Mの高いF-濃度を有する液体を得ることができた。HBDをアルコールのエチレングリコールとしたF-DESと比較して、電気化学的酸化耐性が高いことが示唆する結果を得られ、尿素化合物を用いたF-DESの優れた特性を示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フッ化物系深共晶溶媒（F-DES）はフッ化物の取り扱いの難しさや適用可能な材料の制限などからこれまでほとんど合成されておらず、DESの合成化学的な点や探索の新しい潮流という点で発展に寄与する成果を上げることができた。これまでDESでは臭化物や塩化物を中心として組み合わせ探索が進められてきたため、フッ化物の知見が得られることで、融点低減や物理化学的な相互作用について系統的な考察が可能になると期待される。また、F-濃度の高い電解液という点でもその調整に新しい設計指針を与えるものであり、今後更なる組み合わせ探索や電気化学的应用、フッ素化剤等の応用へと広がることが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, fluoride-based deep eutectic solvents (F-DESS) were fabricated using urea derivative compounds as electrolytes with high F-concentrations applicable to electrochemical devices such as fluoride shuttle batteries. 1-methyl-1-propylpyrrolidinium (Pyrr1,3) as a cation and 1,3-dimethylurea (1,3-DMU) as a hydrogen bond donor (HBD) were investigated. A liquid having a high F- concentration of 3.3 M at 20 °C was obtained by using 1,3-DMU with a molar ratio of 2 to F- . It was suggested that electrochemical oxidation resistance was higher for F-DES composed of urea compounds as HBDs compared with one composed of ethylene glycol of an alcohol.

研究分野： フッ素化学

キーワード： 深共晶溶媒 電解液 フッ化物 フッ素 アミド化合物 水素結合

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

電気自動車の普及が期待される中、車載用として十分なエネルギー密度を有する、現行のリチウムイオン電池に代わる原理の蓄電池が求められている。フッ化物シャトル電池（Fluoride Shuttle Battery: FSB）は、F⁻を電荷担体とする次世代蓄電池で、多価金属との多電子反応の利用により、現行のリチウムイオン電池の数倍の高エネルギー密度化の可能性があるとして期待されている。FSB の大きな課題として、有機溶媒やイオン液体へのフッ化物塩の非常に低い溶解度がある。アニオンアクセプターと呼ばれる添加剤により、溶解度やサイクル特性等が改善されているが（*J. Power Sources*, 496 (2021) 229828.）、更なる改善には何らかのブレイクスルーが必要である。

深共晶溶媒（Deep Eutectic Solvent: DES）は一般に、水素結合の受容体（Hydrogen Bonding Acceptor: HBA）の塩と供与体（Hydrogen Bonding Donor: HBD）から成り、低コストでイオン液体と類似の難燃性や優れたイオン伝導性といった特性を有する材料として知られる。HBD との水素結合により HBA のカチオン-アニオン間のクーロン力が弱まり、単体より大幅に低融点化して室温付近で液体となり、塩を高濃度に含有することも特長に挙げられる。

一般に HBA としては、Cl⁻や Br⁻といったハロゲン化物のアニオンと、嵩高い 4 級アンモニウムの有機カチオンから成る塩が用いられ、HBD としては、水素結合供与基として水酸基（OH）やアミド基（-CO-NH-）を有するアルコール、アミドなどが用いられる。塩化物系について、アルコールよりもアミドの HBD を用いたときの方が電気化学窓が広いことが知られており、アミド化合物を HBD とした方が電気化学的応用について有望であると期待される。

しかし、フッ化物塩の DES（F-DES）については、これまでほとんど報告例がない。これは、F⁻の強い塩基性により、嵩高い有機カチオンの β 位水素の脱離反応である、Hofmann 脱離反応が起こるため、HBA に適用できるフッ化物塩がほとんど安定に存在しないからである。このため F-DES を得るには、他のハロゲン化物系とは異なる合成方法が必要である。アルコールを HBD とした場合の報告例があり（*J. Phys. Chem. Lett.*, 9 (2018) 6662.）、エチレングリコール（EG）存在下超脱水メタノール中で、有機カチオンである 1-メチル-3-エチルイミダゾリウムブロミドを AgF によってフッ素化すると、生成した F⁻とエチレングリコールの OH 基とが水素結合することでその塩基性が弱められ、カチオンの分解を抑制し、F-DES を得ることができる。一方で、アミド化合物を HBD とした場合については、合成を主張する研究例はあるものの（*Chem. Commun.*, (2003) 70., *ChemistrySelect*, 5 (2020) 12697.）、合成方法が述べられていなかったり水和物を原料としていると考えられたりといった問題があった。そこで本研究では、アミド系化合物を用いた F-DES を合成し、電池を含めたその電気化学的応用への可能性を検討した。

2. 研究の目的

上記のような背景のもと本研究の目的は、アミド系化合物のうち N-H 基を 1 分子中に複数個有する尿素系化合物を用いたフッ化物系 DES の合成方法を開発し、二次電池への応用を見据えたその熱的・物理化学的・電気化学的特性を評価することである。尿素化合物としては、N-H 基の分子中の個数がそれぞれ、4, 3, 2, 2 個でその位置が異なる、尿素、メチル尿素（MU）、1,1-ジメチル尿素（1,1-DMU）、1,3-ジメチル尿素（1,3-DMU）の 4 種類を検討した。カチオンについては、まず β 水素を持たないことから安定なフッ化物塩として知られるテトラメチルアンモニウム（TMA）フルオリドを用いて融点低減に有効な尿素系化合物を検討した。そして嵩高い構造を有するが優れた電気化学的・物理化学的特性を示す 1-メチル-1-プロピルピロリジニウム（Pyr1,3）カチオンと検討した尿素化合物を組み合わせて F-DES の合成し、その物性を評価した。

3. 研究の方法

本研究では、尿素系化合物を用いた F-DES の合成と評価にあたり、以下の課題を設定して検討した。

- (1) TMA カチオンを用いた融点低減に有効な尿素化合物の絞り込みと他ハロゲン化物イオンを用いた場合との融点挙動の比較

尿素化合物のうち、融点低減に有効な N-H 基の位置や個数を調べるために、フッ化物塩が入手可能な TMA カチオンを用いて検討を行った。

また、フッ化物における融点低減の挙動を塩化物、臭化物と比較することで、アニオンのサイズが融点低減に与える影響を調べた。

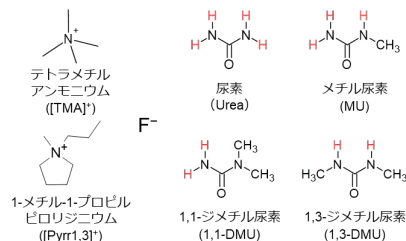


図 1. 本研究で検討した、カチオンと HBD

- (2) Pyr1,3 カチオンと尿素化合物を用いた F-DES の合成と物理化学的特性の評価

Pyr1,3 カチオンと (1) で絞り込んだ尿素系化合物を用いて F-DES を合成し、熱的・物理化学的・電気化学的挙動について評価した。

このとき、HBD としてアルコールのエチレングリコール（EG）を用いた場合につい

でも同様に合成し、アルコールの場合との比較も行う。

4. 研究成果

(1) TMA カチオンを用いた融点低減に有効な尿素化合物の絞り込みと他ハロゲン化物イオンを用いた場合との融点挙動の比較

合成は、[TMA]X (X=F, Cl, Br) と尿素、MU、1,1-DMU、1,3-DMU を混合して超脱水メタノールに溶解させ、真空排気によってメタノールを除去することで行った。DSC 測定はAl1 パンを用いて $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の走査速度で行った。

図2に異なるアニオン、尿素化合物を用いて合成した混合体のDSC測定の結果を示す。アニオンの影響について、MU、1,1-DMU、1,3-DMUの3種類において、Br⁻、Cl⁻、F⁻とアニオンサイズが小さくなるにつれて融解温度が低くなる傾向が見られた。アニオンサイズが小さいほど尿素化合物との水素結合が強くなるため、融点降下の効果も大きくなったものと考えられる。尿素について詳細は不明だが、臭化物と塩化物では同様の傾向が見られるため、フッ化物において錯体が存在していることが可能性として考えられる。これらの組み合わせのうち、フッ化物とMUまたは1,3-DMUを用いた場合に、融点は確認されなかったもののガラス転移が見られたことから、室温で液体が含まれることが示された。1,1-DMUと1,3-DMUの結果の違いからもわかるように、異なる窒素原子にN-H基が存在する方が融点としては低減しやすいものと考えられる。

また、1,3-DMUを用いた場合の水素結合についても赤外分光法(IR)を用いて評価した。[TMA]Fと組み合わせた場合、1,3-DMUの 3300cm^{-1} 付近にみられるN-H伸縮振動に帰属されるバンドが、低波数側にシフトしたことがわかった。臭化物や塩化物の場合は、固体であることが理由の一つである可能性もあるが、そういったシフトは確認されず、N-H基とFが強く水素結合することが示された。このシフトは、Fとの水素結合によりN-H結合が弱くなっていることを反映していると考えられる。さらにフッ化物の場合は、 1700cm^{-1} 付近のC=O伸縮振動に帰属されるバンドの高波数シフトも確認された。これは、元の1,3-DMU中ではC=O結合と水素結合していたN-H基がFと水素結合するようになったことで、C=O結合が強くなったことを反映しているものと考えられる。

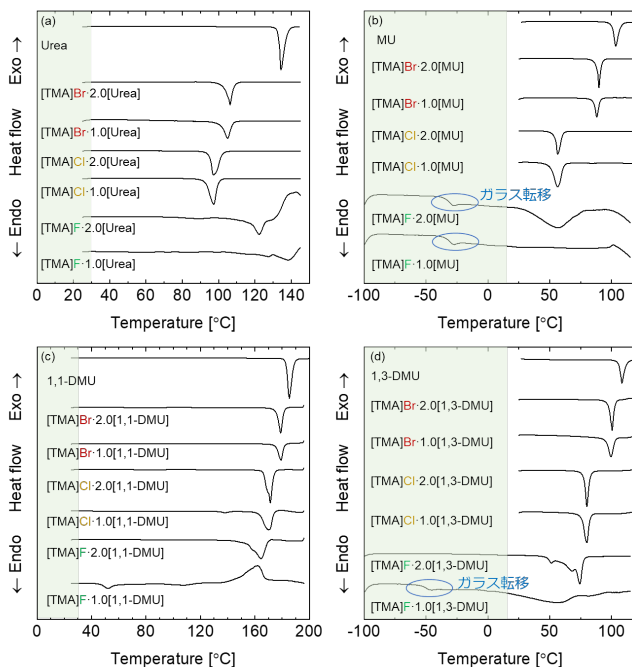


図2. [TMA]X·*n*HBD (X=F, Cl, Br, *n*=1.0, 2.0, HBD=尿素、MU、1,1-DMU、1,3-DMU) のDSC測定結果

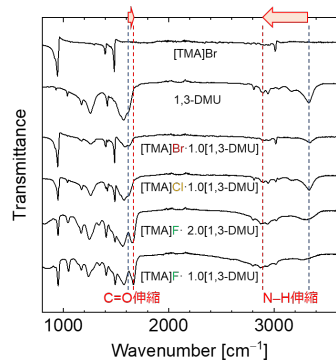


図3. [TMA]X·*n*[1,3-DMU] (X=F, Cl, Br, *n*=1.0, 2.0)、[TMA]Br、1,3-DMUのIRスペクトル

(2) Pyr1,3カチオンと尿素化合物を用いたF-DESの合成と物理化学的特性の評価

1,3-DMUを用いてPyr1,3カチオンから成るF-DESの合成を行った。また比較として、尿素とアルコールのEGを用いても同様に合成を行った。

[Pyr1,3]BrとAgFを超脱水メタノール中で所定のモル比で混合し、30分室温で反応後、HBD(尿素、1,3-DMU、またはEG)を追加してさらに2時間反応させた。反応後、沈殿物を濾過により取り除き、濾液を室温で1-2日ほど真空引きすることでメタノールを除去した。比較のHBDを加えない場合は、反応時間を2時間としてHBDの追加無しで合成した。比較の臭化物についても、AgFを加えずに同様に合成した。

図4に尿素または1,3-DMUを用いて合成した場合のIRスペクトルを示す。図4(a)について、HBDを加えない場合、 $1200\text{--}1400\text{cm}^{-1}$ に原料の[Pyr1,3]Brには存在しないバンドが見られ、カチオンの分解による不純物が含まれていることが示唆された。このバンドは、尿素をカチオンに対して1等量入れると強度が弱くなり、2等量加えたところで消失した。これより尿素を2等量ほど加えることでFが安定化され、カチオンの分解が抑制されたものと考えられる。しか

し、TMA カチオンを用いた場合と同様に、Pyrr1,3 カチオンを用いた場合も尿素を HBD とすると生成物は固体となり、十分に融点が低減しなかった。一方で 1,3-DMU を 2 等量分用いて同様に F-DES を合成すると、室温で液体の生成物を得ることができた。IR スペクトル中に $1200\text{--}1400\text{cm}^{-1}$ の不純物のバンドも存在しないことから、1,3-DMU を使うことで F-DES を得ることがわかった。TMA を用いた場合と同様に、1,3-DMU の 3300cm^{-1} 付近の N-H 伸縮振動に帰属されるバンドの低波数シフトと、 1700cm^{-1} 付近の C=O 伸縮振動に帰属されるバンドの高波数シフトも見られ、N-H 基と F の間で水素結合が形成されていることが確認された。また、 20°C での密度測定からはモル濃度が $3.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ と求められ、高い F 濃度を有することもわかった。

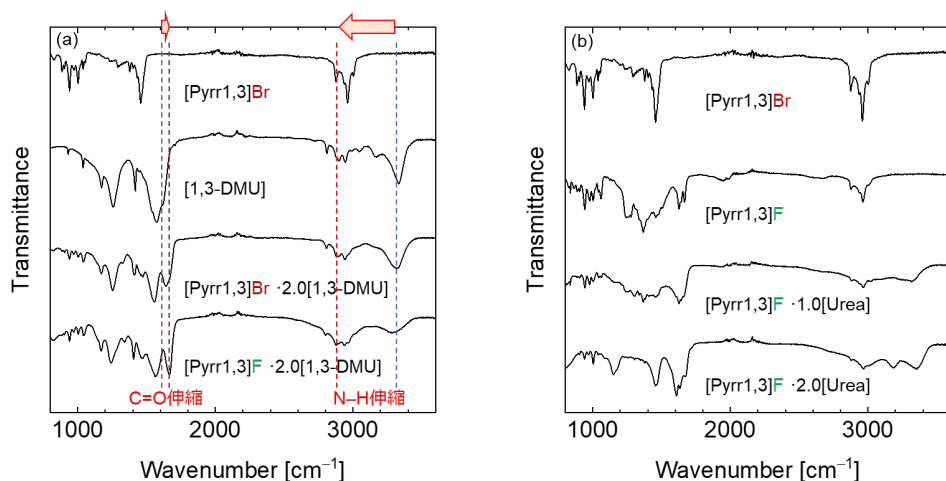


図 4. $[\text{Pyrr1,3}]\text{X}\cdot n[\text{HBD}]$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Br}, n=1.0, 2.0$, $\text{HBD}=\text{尿素}, 1,3\text{-DMU}$)、 $[\text{Pyrr1,3}]\text{Br}$ 、 $1,3\text{-DMU}$ の IR スペクトル

得られた $[\text{Pyrr1,3}]\text{F}\cdot 2.0[1,3\text{-DMU}]$ の電気化学特性を調べるために、作用極を白金ディスク電極、対極を白金線、疑似参照極を銀線として、 $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ でリニアスイープボルタムメトリー (LSV) を行った。図 5 に示すように、電位を卑な方向に掃引すると、 -0.1V 付近から還元電流が確認され、Ag の析出が起きていると考えられた。 $[\text{Pyrr1,3}]\text{F}\cdot 2.0[\text{EG}]$ を用いた場合はこうした還元電流は確認されなかったことから、HBD として 1,3-DMU を用いる場合、合成の過程で AgF から生成した AgBr の一部がメタノールに溶解し、濾過では除去できないことがわかった。これは、1,3-DMU 中の 2 個 N のローンペアが Ag^+ に配位することによるものと考えられ、アンモニア水に臭化銀や塩化銀が錯体を形成して溶解する現象と同様に解釈することができる。これより 1,3-DMU を始めとする、アミド系化合物を用いた F-DES を合成する際は、アルコールを用いる場合とは異なり、 AgF に依らない合成法の開発が必要であると考えられる。一方で、酸化側の

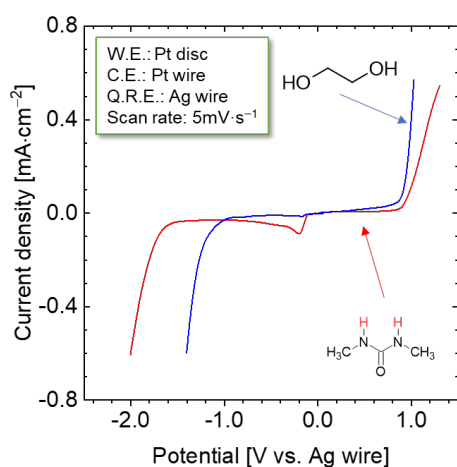


図 5. $[\text{Pyrr1,3}]\text{F}\cdot 2.0[\text{HBD}]$ ($\text{HBD} = 1,3\text{-DMU}, \text{EG}$) の LSV

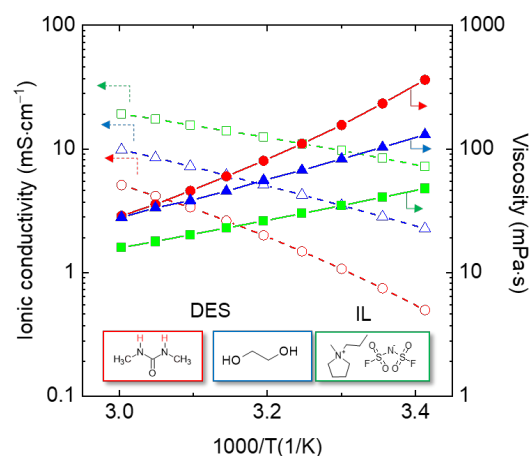


図 6. $[\text{Pyrr1,3}]\text{F}\cdot 2.0[\text{HBD}]$ ($\text{HBD} = 1,3\text{-DMU}, \text{EG}$)、 $[\text{Pyrr1,3}][\text{FSA}]$ の粘度、イオン伝導率

電気化学的安定性について、疑似参照極を用いているため詳細な電位の比較はできないが、EGを用いたときに比較的低い電位から徐々に流れ始める酸化電流が、1,3-DMUを用いた場合には見られないことから、アミド化合物を用いた方が酸化耐性が高いと考えられる。最後に、得られた電解液の粘度、イオン伝導率測定を行うと、図6に示すようにEGを使用した場合よりも1,3-DMUを用いた方が低イオン伝導率・高粘度であることがわかった。これらはいずれも[Pyrr1,3]カチオンとビス(フルオロスルホニル)アミド(FSA)アニオンからなるイオン液体(IL)よりも低イオン伝導率・高粘度であり、これはF⁻のイオン半径が小さいためにクーロン相互作用が大きくなるためだと考えられる(*J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 18450.)。

これらの研究から、アミド系化合物を用いることで電気化学的により安定性の高いF-DESを構築できることがわかった。輸送特性についてもアミド化合物のうちN-H基の数が1個のものを検討する等により改善ができると期待される。一方でアミド化合物を用いたF-DESを合成する場合、アルコール系と同様の合成手法が適用できないため、適切な合成法の開発が必要だということも分かった。今後異なるフッ素化剤や前駆体を検討して適切な合成法を開発することで、種々のカチオンとHBDの組み合わせの探索やフッ素化剤や電気化学的な応用に関する研究が進展することが期待される。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1 . 発表者名 山本大樹、吉井一記、鹿野昌弘
2 . 発表標題 アミド系水素結合供与体を用いたフッ化物系深共晶溶媒の物理化学的・電気化学的特性
3 . 学会等名 電気化学会第90回大会
4 . 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6 . 研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7 . 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------