

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：13903
研究種目：基盤研究(C)
研究期間：2012～2014
課題番号：24550046
研究課題名(和文) リチウム電池を支えるメソイオン液体の開発

研究課題名(英文) Mesoionic liquids for Lithium Batteries

研究代表者

平下 恒久 (Hirashita, Tsunehisa)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50345948

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：1,3-ジアルキルテトラゾリウム系メソイオンは、窒素4原子と炭素1原子から構成される複素5員環化合物で、環内には正電荷、環外原子に負電荷を有する分極によって分子内塩となっている。低級アルキル鎖を直接窒素上に有するテトラゾリウムメソイオンが室温で液体となり、バッテリー電解液の候補として期待できる。1あるいは3位に多様なアルキル基を有するメソイオン液体の合成に成功し、それらの電気化学的な性質について評価した。

研究成果の概要(英文)：Mesoionic 1,3-dialkyltetrazolium-5-olates are heteroaromatic compounds consisting of 1,2,3,4-tetrazole-ring system. The ring is positively charged, balanced by the negative charge on the exocyclic oxygen atom. Tetrazolium-5-olates with lower alkyl chains are found to be liquid at room temperature, some of which are considered to be new candidates for electrolyte. A variety of side chains were successfully introduced to the 1- and 3-positions on tetrazolium-5-olates and their electrochemical properties were examined.

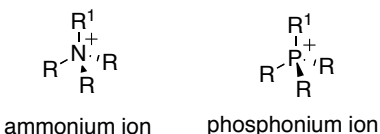
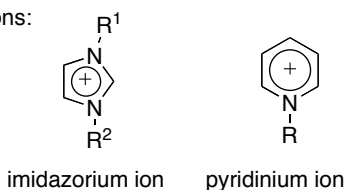
研究分野：有機合成化学

キーワード：メソイオン 溶媒

1. 研究開始当初の背景

(1) イオン液体はイオンのみから構成される化合物で(図1)、蒸気圧が高く、実験者への暴露がない、燃えにくいなどの利点があるが、そのため逆に実質的に蒸留による精製がきわめて困難であり、対イオンの交換の可能性、水分の除去などが容易ではないなど、使用後の精製が困難であるという問題点が指摘されている。またカチオンとアニオンの2つのイオンから構成されているイオン液体は、それ自体で極めて高いイオン伝導度を示すものの、目的イオンとともにイオン液体を構成するイオン自体も電位勾配にそって移動する問題もある。カチオンとアニオンを結ぶことで電荷を中和し移動の問題は解決できるが、それらは室温で固体となる。(図2)

cations:



anions:

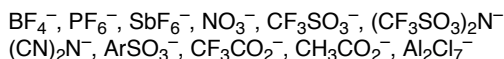


図1 イオン液体の構成要素：主にカチオンとアニオンの組み合わせかたによって種々の物性を生み出すことができる。

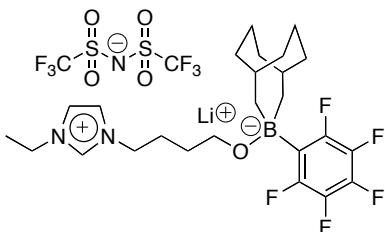
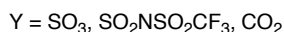
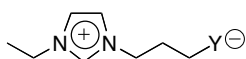
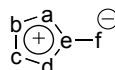


図2 双性イオン液体：カチオンとアニオンを連結させ、溶媒自身の移動をさける。しかし、室温で固体となり、利用にあたっては他の溶媒に希釈する必要がある。

(2) メソイオンは分子内にカチオン中心とアニオン中心をもちながら分子全体では中性の双性イオンのヘテロ芳香族化合物である。これまでに種々のメソイオンが合成されているが、これを液体として利用するアイデア

アはこれまでになかった。申請者らはイオン液体とのアナロジーから、メソイオンの室温液体化が実現できればその特異な分極構造から興味深い特性を発現するのではないかと、とりわけ電解液として利用した場合に、電氣的に中性のために電場で移動することなく電解質の移動をサポートする都合のよい不揮発性の溶媒になるのではないかと考えた。



a-f : 炭素原子やヘテロ原子
またはそれらによる原子団

図3 メソイオン化合物。6π電子を有する複素五員環化合物で共有結合構造や単一の極性構造では十分に表現することが出来ない。

(3) 一般的にメソイオン化合物の融点は高いが(図4)、環上の置換基を低級化すれば融点降下が期待できる。検討の結果テトラゾリウム環に直接アルキル鎖を導入することに成功し1-ブチル-3-メチルテトラゾリウム-5-オレート(BMTO)が合成できた(図5)。このメソイオンは室温で低粘性の液体であった。BMTOやその類縁体1-エチル-3-メチルテトラゾリウム-5-オレート(EMTO)あるいは環外酸素を硫黄にした1-ブチル-3-メチルテトラゾリウム-5-チオレート(EMTS)などについてリチウムイオン導電率を測定したところ、EMTOが最も高く、イオン液体よりも高い性能を示すことを明らかにした。しかし、実用化レベルの1 mS/cmには達していない。

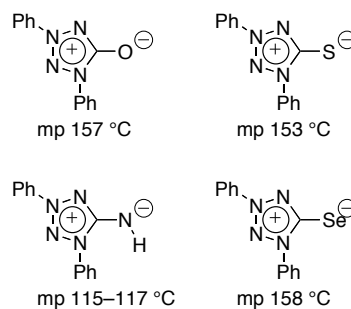


図4 種々のテトラゾリウム系メソイオン化合物。結晶性のよい化合物で融点は比較的高い。

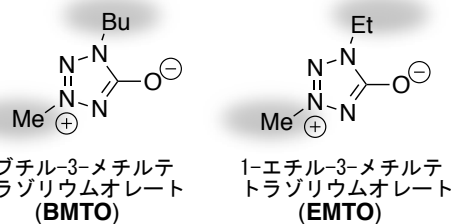


図5 室温で液体のメソイオン(寄与の大きい極限構造式の一つをしめす。)

2. 研究の目的

本研究ではオレートを基盤としたメソイオン液体をリチウム電池の電解液として利用すべく、リチウムイオン導電率 1 mS/cm を目指して多様なオレート群の合成を行い、実用化に耐えうる性能の発現に必要な構造上の条件を見出すことを目的とする。合成上の具体的なターゲットは1位ならびに3位の窒素置換基への選択的な官能基導入方法、環外アニオン性原子の変換方法の開発である。

3. 研究の方法

本研究では 1,3-ジアルキルテトラゾリウムオレートの1位と3位に官能基化されたアルキル鎖を導入し、新たなメソイオン液体を開発する。具体的には、

(1) ジアルキルテトラゾリウムオレートはアルキルイソチオシアネート (RNCS) から合成している (図6)。そこで、種々の官能基をもつイソチオシアネートを予め合成し、これからテトラゾリウムオレートの合成を図る。

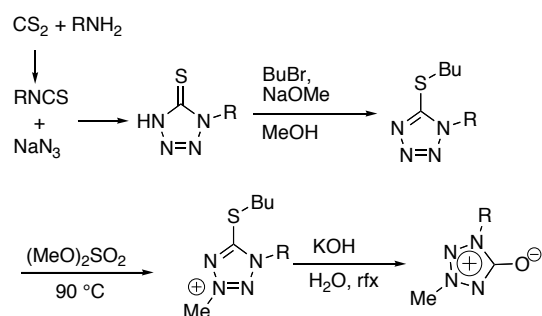


図6 合成経路1

(2) 申請者はごく最近第2級アルコールによって効率よく3位窒素にアルキル鎖を導入できることを発見したので (図7)、この手法を種々のアルコールに適用するとともに、選択的アルキル化の機構について検討する。この手法を利用して、1*H*-テトラゾール-5-チオールに対する第2級アルコールの酸触媒によるアルキル化を行い、従来法では達成できなかった3位窒素に多様なアルキル鎖を有するチオレートを作成する。

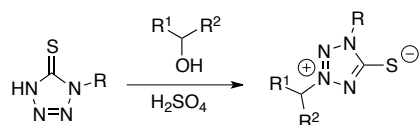


図7 合成経路2

(3) 上記方法によって直接メソイオンであるチオレートが合成できるので、チオレートからオレートに変換する手法を開発し (図8)、先の検討と併せて多様なオレート群を用意する。これらの実用電池の電解液として足る電気化学的性質あるいは化学的安定性について評価を行う。

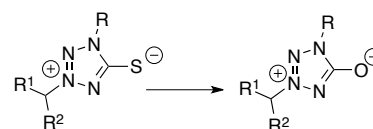


図8 チオレートの変換

4. 研究成果

本研究では溶媒量の供給にたる、つまり高収率でまた副生成物との分離が容易な反応が求められる。以下の3種の反応は、数十グラムスケールまで適用可能であった。

(1) 置換基を有するイソチオシアネートを原料とする反応で、1位に2重結合、エーテルを有する置換基を導入できた (図9)。

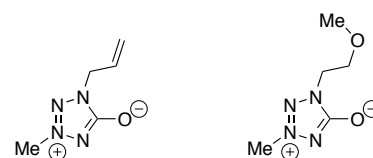


図9 室温で液体となる新規メソイオン液体

(2) 3位のアルキル鎖は従来第1級に限られていたが、第2級のアルキル鎖を第2級のアルコールと硫酸によって効率的に導入できた。反応条件によっては、架橋体 A も生成することをみいだした (図10)。

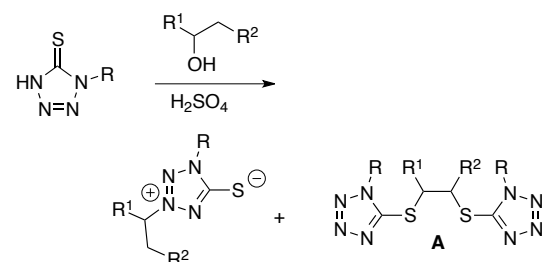


図10 室温で液体となる新規メソイオン液体

(3) 合成したチオレートの硫黄原子をアルキル化し、続く加水分解によってオレートに変換する方法を見出した。アルキル化剤の種類によっては分解反応も併発することもみいだした。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 5件)

- (2) 村上卓・庄司卓生・平下恒久・荒木修喜, 日本化学会第93春季年会, 1,3-ジアルキルテトラゾリウム-5-チオレート合成における反応機構の解明, 3F2-06, 平成25年3月24日, 立命館大学(滋賀県・草津市).
- (3) 村上卓・平下恒久・荒木修喜, 第43回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, テトラゾリウムチオレート系メソイオン化合物の合成と熱分解反応, 1P31, 平成24年11月10日, 名古屋工業大学(愛知県・名古屋市).
- (4) 村上卓・庄司卓生・平下恒久・荒木修喜, 日本化学会第94春季年会, 1,3-ジアルキルテトラゾリウム-5-チオレート系メソイオンの合成, 1A3-40, 平成26年3月27日, 名古屋大学(愛知県・名古屋市).
- (5) 土井章弘・山下幸宣・平下恒久・荒木修喜, 日本化学会第95春季年会, オルト位にイソプロピル基もしくはエチニル基を有する1,3-ジフェニルテトラゾリウム-5-チオレートの光化学反応, 1G3-0, 平成27年3月26日, 日本大学(千葉県・船橋市).
- (6) 松川裕太・平下恒久・荒木修喜, 日本化学会第95春季年会, 1,3-ジフェニルテトラゾリウム-5-ヒドロキシルアミドの反応, 1G3-02, 平成27年3月26日, 日本大学(千葉県・船橋市).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平下 恒久 (HIRASHITA, Tsunehisa)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 50345948