

鳥取県環境学術研究等振興事業費補助金研究実績報告書

研究期間（ 3年目/ 3年間）

研究者 又は 研究代表者	氏名	(ふりがな) のかみ としき 野上 敏材
	所属研究機関 部局・職	鳥取大学大学院工学研究科・准教授 電話番号 0857-31-5179 電子メール tnokami@chem.tottori-u.ac.jp
研究課題名	(環境部門) レドックスフロー電池の高容量を目指した多機能電解液の開発	
研究結果	<p>①低粘度かつ熱的及び電気化学的に安定なイオン液体の開発 改良したクロロメチル化反応を利用して、窒素原子上のアルキル側鎖中にヘテロ原子（酸素、硫黄）を有するイオン液体の合成を行った。得られたイオン液体について、熱分析、粘度測定、電気化学測定を行った。</p> <p>②レドックス活性を有するイオン液体の開発 クロコネートアニオンを有するイオン液体の開発を目指し、カチオンとしてアンモニウム塩を有するイオン液体を探索した。また、得られたイオン液体の熱分析ならびに電気化学測定を実施した。</p>	
研究成果	<p>①低粘度かつ熱的及び電気化学的に安定なイオン液体の開発 種々の新規イオン液体を合成し、粘度、熱的安定性、電気化学的安定性を評価した結果、アンモニウム塩（カチオン）の窒素原子から1炭素介した位置にある酸素原子が粘度に大きな影響を与え、酸素原子が無い場合に比べて顕著な粘度低下をもたらすことを明らかにした。</p> <p>②レドックス活性を有するイオン液体の開発 クロコネートとアンモニウム塩のヒドロキシドとの中和反応によるイオン液体合成を検討し、50℃付近の融点を示すイオン液体の合成に成功した。また、サイクリックボルタメトリーによるレドックス活性評価を行い、-0.5 V vs Ag/Ag<sup>+</sup>以上の電位で二段階の可逆な酸化還元挙動を確認することが出来た。</p>	
次年度研究計画	<p>低粘度イオン液体の開発 本事業は今年度にて最終年度を迎えるが、今後の予定として、次年度は室温から0℃付近の温度領域でも液体となるイオン液体を開発する。具体的な検討項目としては、カチオンのヘテロ原子上の置換基を種々検討することで、上記の数値目標を満たすイオン液体を探索する。また、カチオン側が同じ構造を有し、アニオンとしてTFSAなどを有するイオン液体との混合イオン液体についても粘度ならびに化学的安定性を評価し、レドックスフロー電池への応用を検討する。</p>	
報告責任者	所属・職 氏名	研究・国際協力部研究協力課・課員・朝野弘昭 0857-31-5494 ken-jyosei@adm.tottori-u.ac.jp

注1) 表題には、環境部門、地域部門、北東アジア学術交流部門のいずれかを記載すること。

2) 「研究期間（ 年目/ 年間）」及び「次年度研究計画」は、環境部門のみ記載すること。

3) 研究者の知的財産権などに関する内容等で、非公開としたい部分は、罫線で囲うなど明確にし、その理由を記すこと。

4) 研究実績のサマリーを併せて提出すること。

## レドックスフロー電池の高容量化を目指した多機能電解液の開発

鳥取大学大学院工学研究科 化学・応用生物工学専攻 准教授 野上 敏材

研究の最終年度となった平成 27 年度は多機能電解液として利用を検討しているイオン液体の基礎的物性の評価と活物質と電解質の機能を兼ね備えた新規イオン液体の合成と機能評価を行った。

### 1. アルキル側鎖中にヘテロ原子を含むイオン液体の合成と物性評価

イオン液体には高い熱的ならびに電気化学的安定性といった特徴があり、二次電池用電解液として有用であると考えられる<sup>1</sup>。一般的にカチオン側は芳香族アンモニウム塩よりも脂肪族アンモニウム塩から構成されるイオン液体の方がさらに電気化学的に安定である<sup>2</sup>。これまでにイオン液体を電解質に適用することで高容量リチウム二次電池負極として知られるケイ素のサイクル特性が向上することが坂口研究室（鳥取大学）との共同研究により明らかになっている<sup>3</sup>。さらにイオン液体のカチオン側鎖へのエーテル基導入により、初期充放電容量が増大することを見出している。これらの背景から側鎖にヘテロ原子を含むイオン液体を系統的に合成し、その物性評価を行った。

今回検討したイオン液体の構造を Figure 1 に、リニアスイープボルタムメトリー(LSV)による電位窓の測定を行った結果を Figure 2 に示す。その結果、イオン液体の側鎖に酸素原子が増える、あるいはイオン液体 **BM** と **MB** との比較から酸素原子がカチオン性の窒素原子から遠ざかると酸化電位が 0.5 V 低下し（酸化され易くなりわずかではあるが還元もされにくくなる）、粘度に関しては窒素原子に近い酸素原子が粘度低下に寄与が大きいことが分かった。坂口研究室でのサイクリックボルタメトリー(CV)による電析実験では、粘度が低下すると電流密度が増加する傾向にあり、酸素原子のリチウムイオンへの配位に加えて、粘度がバルク中のリチウムイオン移動に与える影響が大きいことが分かった。なお、熱的安定性に関してはヘテロ原子の無いイオン液体の方が高い傾向にあることも分かり、今後のイオン液体開発において貴重なデータを得ることが出来た。

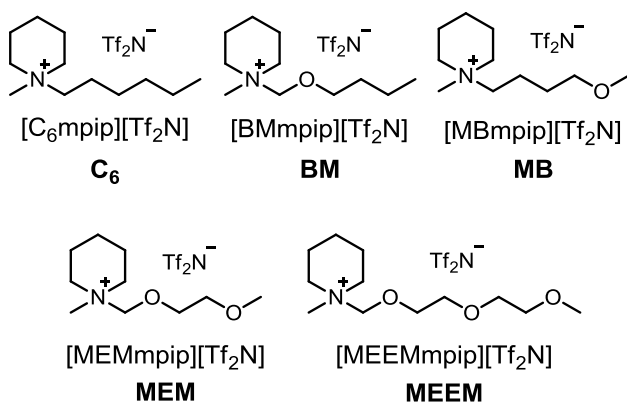


Figure 1. イオン液体の構造

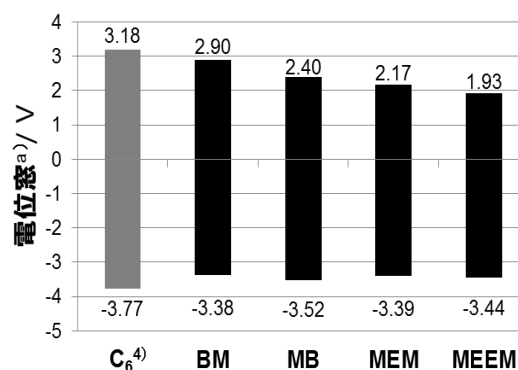


Figure 2. 電位窓<sup>a)</sup>(参照極: Ag/Ag<sup>+</sup>)  
a) 100 μA 流れた際の電位

## 2. クロコネートを対アニオンに有するアンモニウム系イオン液体の合成および電気化学的評価

イオン液体は難揮発性、広い電位窓、高イオン伝導性という特徴を有することから、二次電池の電解液への利用に向けて開発研究が盛んに行われている。その応用の一つとしてレドックスフロー電池が挙げられる<sup>5</sup>。現行のバナジウムイオンを用いた水系電解液レドックスフロー電池は実用レベルに達しているものの、セル電圧が低いためエネルギー密度が低いという問題点がある。しかし、非水系溶媒であるイオン液体を用いることで、より高電位で充放電可能なレドックスフロー電池の開発も期待できる。

以上の背景を踏まえ、我々は低分子量かつ多段階の可逆的なレドックスが可能であるクロコネ酸ジアニオン（クロコネート）に注目し、クロコネートを対アニオンに有するアンモニウム系イオン液体の合成および電気化学的評価を行うことにした。目的のイオン液体 $[N_{221MOM}][C_5O_5]$ は対応するアンモニウム塩のクロライドアニオンをイオン交換樹脂によりヒドロキシアニオンへと交換し、続くクロコネ酸との中和反応により収率 90%で得られた。得られたイオン液体 $[N_{221MOM}][C_5O_5]$ は室温付近では固体であり、得られた単結晶については X 線単結晶構造解析によって、その構造を確認することも出来た (Figure 3)。その構造から、クロコネートアニオン同士に  $\pi$  スタッキングなどの相互作用は無く、カチオン（アンモニウムイオン）二分子が密に充填されることで、クロコネートアニオン同士を隔てていることが分かった。従って、室温付近でも液体となるようにするためにはアンモニウムイオンのパッキングを乱すような分子設計が必要であることが示唆された。また、イオン液体 $[N_{221MOM}][C_5O_5]$ についてサイクリックボルタメトリーを測定したところ、2 電子の可逆なレドックスに対応する 2 つの酸化還元波を確認することができた。

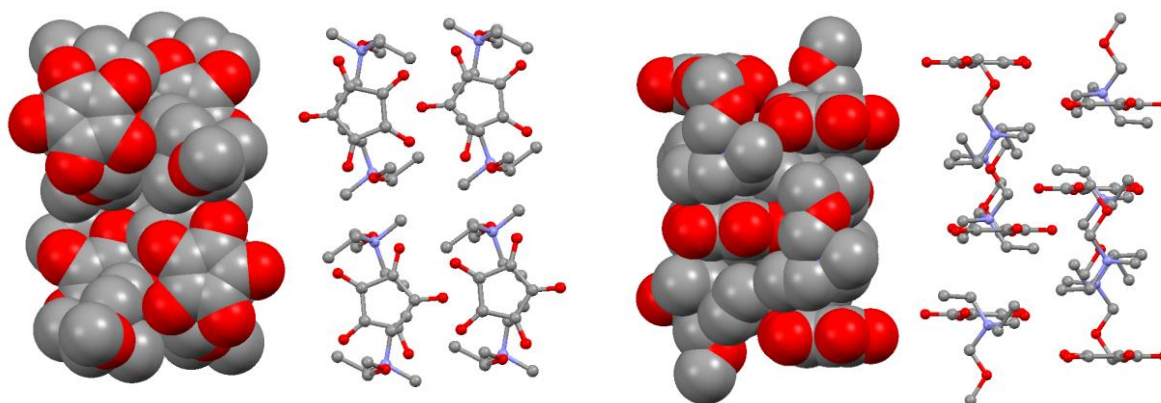
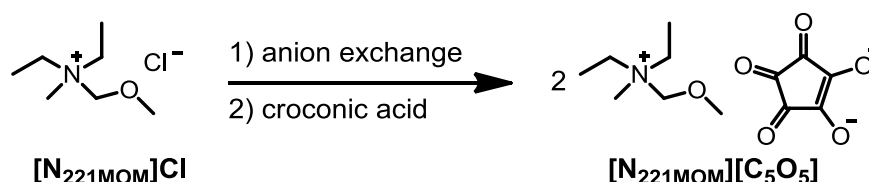


Figure 3.  $[N_{221MOM}][C_5O_5]$ の X 線単結晶構造解析

## 研究実績概要 (3 年目/3 年間)

以上、本研究では 3 年間に渡って、フロー合成法を用いたイオン液体の効率的合成法の開拓に始まり<sup>6</sup>、合成したイオン液体の物性評価ならびに新規イオン液体の開発<sup>7</sup>まで幅広い検討を実施することが出来た。なお、本年度実績概要の後半部分については日本化学会第 96 春季年会にて共同研究者の半田が口頭発表を行った。最後に、研究を実施するにあたりご支援頂いた鳥取県と関係各位に深謝する。

### 【参考文献】

- 1) Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. et al., *Chem. Commun.* **1992**, 13, 965.
- 2) Sakaebe, H. et al., *Electrochem. Commun.* **2003**, 5, 594.
- 3) Shimizu, M. et al., *J. Electrochem. Soc.* **2014**, 161, 1765.
- 4) 平成 26 年度鳥取大学大学院工学研究科修士論文（松本訓伸）
- 5) Ejigu, A.; Greatorex-Davies, P. A.; Walsh, D. A. *Electrochem. Commun.* **2015**, 54, 55.
- 6) Nokami, T.; Matsumoto, K.; Itoh, T.-a.; Fukaya, Y.; Itoh, T. *Org. Process Res. Dev.* **2014**, 18, 1367.
- 7) 特願：2014-156541